

**ФУНДАМЕНТАЛЬНЫЕ
ПРОБЛЕМЫ
СОВРЕМЕННОГО
МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЯ**

Научный журнал
Издается с января 2004 г.

Том 19

Декабрь 2022 г.

№ 4

Фундаментальные проблемы современного материаловедения

том 19 №4 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: <https://ojs.altstu.ru/index.php/fpsm>

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 materialovedenia (Basic Problems of Material Science (BPMS) Vol. 19 No.4 (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
Pyshnograi 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
<https://ojs.altstu.ru/index.php/fpsm>, 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

- Н.А. Попова, А.А. Клопотов, Е.Л. Никоненко, Л.И. Тришкина, Т.В. Черкасова, Г.Г. Волокитин, О.М. Лоскутов, В.И. Бородин, А.И. Потехаев*
Механизмы упрочнения и особенности стадийности деформации в высокомарганцевой аустенитной стали Гадфильда.....423
- И.С. Луценко, А.В. Маркидонов, П.В. Захаров, М.Д. Старостенков*
Оценка влияния точечных дефектов на фононный спектр кристалла и возможность возбуждения нелинейных мод.....437
- С.А. Гынгазов, И.П. Васильев, В.А. Болтуева*
Влияние добавки углерода на уплотнение порошков частично стабилизированного диоксида циркония при прессовании и спекании.....445
- В.А. Старенченко, Я.Д. Липатникова, Ю.В. Соловьева, Н.Н. Белов, Л.А. Валуйская, И.Г. Вовнова*
Токовая неустойчивость упрочнения микроэлемента деформационной среды как причина формирования бегающей шейки.....454
- Насрат Азизулах, Азими Нелаб, В.А. Плотников, С.В. Макаров*
Лазерный метод получения углеродных алмазоподобных тонких пленок.....463
- Н.А. Попова, В.Е. Громов, Ю.Ф. Иванов, А.А. Юрьев, И.А. Панченко, В.Е. Кормышев, Р.В. Кузнецов, Ю.А. Шлярова*
Оценка механизмов упрочнения рельсовой стали при сжатии.....470

РАЗДЕЛ 2. МЕТАЛЛОВЕДЕНИЕ И ТЕРМИЧЕСКАЯ ОБРАБОТКА МЕТАЛЛОВ И СПЛАВОВ

- Н.А. Лугинин, А.Ю. Ерошенко, Е.В. Легостаева, Ю. Шмидт, А.И. Толмачев, П.В. Уваркин, Ю.П. Шаркеев*
Влияние интенсивной пластической деформации экструзией на микроструктуру и физико-механические свойства биорезорбируемых магниевых сплавов Mg-Y-Nd и Mg-Ca.....481
- А.А. Рагазин, Е.В. Арышенский, В.Ю. Арышенский, А.М. Дриц, С.В. Коновалов*
Исследование распада пересыщенного твердого раствора в новых высокомагниевого сплавах экономнолегированных малыми скандиевыми добавками.....491
- С.Э. Буцыкин, В.А. Клименов, И.Л. Стрелкова, М.А. Елкин, Д.Д. Семейкина, М.С. Слободян*
Управление скоростью кристаллизации в условиях контактной точечной сварки при синтезе сплава Ti-Au.....501

А.А. Бурков, А.Ю. Быцура

Коррозионные свойства и трибологическое поведение покрытий из карбида вольфрама с алюминидной матрицей на нержавеющей стали AISI304.....509

**И.А. Зорин, А.М. Дриц, Е.В. Арышенский, С.В. Коновалов,
Ф.В. Гречников, В.С. Комаров**

Влияние переходных металлов на микроструктурную композицию алюминиевых сплавов в литом состоянии.....520

Е.Ю. Классман, Э.В. Галиева, В.А. Валитов, Р.Я. Лутфуллин

Всесторонняя изотермическая ковка никелевых и титановых сплавов.....532

Ю.Ф. Иванов, Г.Ю. Юшков

Структура и свойства покрытия бора, нанесенного методом магнетронного распыления и модифицированного электронным пучком.....539

В.Н. Корнопольцев, С.А. Лысых, А.С. Милонов

Повышение пластичности боридного покрытия на низкоуглеродистой стали.....546

CONTENTS

SECTION 1. CONDENSED MATTER PHYSICS

- N.A. Popova, A.A. Klopotov, E.L. Nikonenko, L.I. Trishkina, T.V. Cherkasova, G.G. Volokitin, O.V. Loskutov, V.I. Borodin, A.I. Potekaev*
Strengthening mechanisms and specifics of strain stages in high-manganese austenitic hadfield steel.....423
- I.S. Lutsenko, A.V. Markidonov, P.V. Zakharov, M.D. Starostenkov*
Evaluation of the effect of point defects on the phonon spectrum of a crystal and the possibility of excitation of nonlinear modes.....437
- S.A. Ghyngazov, I.P. Vasil'ev, V.A. Boltueva*
Influence of the additive carbon on the compaction of powders of partially stabilized zirconia dioxide during pressing and sintering.....445
- V.A. Starenchenko, Y.D. Lipatnikova, Yu.V. Solov'eva, N.N. Belov, L.A. Valyiskaya, I.G. Vovnova*
Current instability of hardening of deformable medium microelement as a reason of neck propagation.....454
- Nasrat Azizullah, Azimi Nelab, V.A. Plotnikov, S.V. Makarov*
Laser method for producing carbon diamond-like thin films.....463
- N.A. Popova, V.E. Gromov, Yu.F. Ivanov, A.A. Yuriev, I.A. Panchenko, V.E. Kormyshev, R.V. Kuznetsov, Yu.A. Shliarova*
Evaluation of the mechanisms of compression hardening of rail steel.....470

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

- N.A. Luginin, A.Yu. Eroshenko, E.V. Legostaeva, Ju. Schmidt, A.I. Tolmachev, P.V. Uvarkin, Yu.P. Sharkeev*
Influence of intensive plastic deforms by extrusion on microstructure and physico-mechanical properties of Mg-Y-Nd and Mg-Ca alloys.....481
- A.A. Ragazin, E.V. Aryshenskii, V.Yu. Aryshenskii, A.M. Drits, S.V. Konovalov*
Studies of supersaturated solid solution decomposition in new magnesium rich aluminum alloys with minor scandium additions.....491
- S.E. Butsykin, V.A. Klimenov, I.L. Strelkova, M.A. Elkin, D.D. Semeykina, M.S. Slobodyan*
Control of the solidification rate in the synthesis of Ti–Au alloys under resistance spot welding conditions.....501

A.A. Burkov, A.Y. Bytsura

Corrosion properties and tribological behavior of tungsten carbide coatings with alumide matrix on SS AISI304.....509

**I.A. Zorin, A.M. Drits, E.V. Aryshenskii, S.V. Kononov,
F.V. Grechnikov, V.S. Komarov**

Effect of transition metals on as-cast aluminum alloys microstructure composition.....520

E.Yu. Klassman, E.V. Galieva, V.A. Valitov, R.Ya. Lutfullin

Multiple isothermal forging of alloys based on nickel and titanium.....532

Yu.F. Ivanov, G.Yu. Yushkov

Structure and properties of boron coating deposited by magnetron sputtering and modified by electron beam.....539

V.N. Kornopoltsev, S.A. Lysykh, A.S. Milonov

Increasing the plasticity of boride coating on low carbon steel.....546

РАЗДЕЛ 1. ФИЗИКА КОНДЕНСИРОВАННОГО СОСТОЯНИЯ

Научная статья

1.3.8. Физика конденсированного состояния (физико-математические науки)

УДК 669.35:539.214

doi: 10.25712/ASTU.1811-1416.2022.04.001

МЕХАНИЗМЫ УПРОЧНЕНИЯ И ОСОБЕННОСТИ СТАДИЙНОСТИ ДЕФОРМАЦИИ В ВЫСОКОМАРГАНЦЕВОЙ АУСТЕНИТНОЙ СТАЛИ ГАДФИЛЬДА

Наталья Анатольевна Попова^{1†}, Анатолий Анатольевич Клопотов²,
Елена Леонидовна Никоненко³, Людмила Ильинична Тришкина⁴,
Татьяна Викторовна Черкасова⁵, Геннадий Георгиевич Волокитин⁶,
Олег Михайлович Лоскутов⁷, Владислав Иванович Бородин⁸,
Александр Иванович Потехаев⁹

^{1, 2, 3, 4, 5, 6, 7} Томский государственный архитектурно-строительный университет, пл. Соляная, 2, 634003, Томск, Россия

^{3, 5} Национальный исследовательский Томский политехнический университет, ул. Ленина 30, 634050, Томск, Россия

^{8, 9} Национальный исследовательский Томский государственный университет, ул. Ленина 36, 634050, Томск, Россия

¹ natalya-popova-44@mail.ru[†], <https://orcid.org/0000-0001-8823-4562>

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

³ vilatomsk@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-0396-9541>

⁴ trishkina.53@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-2724-0691>

⁵ cherkasova_tv@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0001-5330-9093>

⁶ vgg-tomsk@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-6004-8693>

⁷ lom58@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-8509-4899>

⁸ v.borodin@gtt.gazprom.ru, <https://orcid.org/0000-0002-4111-4712>

⁹ potekhaev@spti.tsu.ru, <https://orcid.org/0000-0002-7102-0207>

Аннотация. В работе представлены исследования деформационного воздействия на высокомарганцевую аустенитную сталь Гадфильда. Получены зависимости напряжения течения и коэффициента деформационного упрочнения от степени пластической деформации при одноосном растяжении. Выявлено, что линейная стадия II деформационного упрочнения при $\epsilon \sim 5\%$ разделяется на две подстадии, отличающиеся типом дислокационных субструктур и значениями коэффициентов деформационного упрочнения. Установлено, что изменение коэффициента деформационного упрочнения коррелирует с моментом включения процессов двойникования и началом перехода дислокационной субструктуры из одного типа в другой. Определены количественные параметры: объемная доля материала, охваченного скольжением и двойникованием, объемные доли материала, где двойникование развивается по одной, двум и трем системам. Установлено, что наиболее интенсивно двойникование развивается в интервале $\epsilon = 5-20\%$. Показано, что вовлечение в процессе деформирования дефектов различного типа (микродвойников и дислокаций) не зависит от способа пластической деформации (растяжение, прокатка). Установлена роль кристаллографической текстуры, которая проявляется в повышении фактора Шмида при образовании микродвойников, поскольку микродвойникование влечет за собой ориентационное разупрочнение и облегчает процесс скольжения. Выявлено в отдельных зернах наличие минимальных и даже нулевых значений фактора Шмида при двойниковании. В этих зернах движущей силой двойникования являются внутренние поля напряжений, возникновение которых обусловлено несовместностью деформации соседних зерен.

Ключевые слова: сталь Гадфильда, деформация растяжением, напряжение, коэффициент деформационного упрочнения, микродвойники, скалярная плотность дислокаций, избыточная плотность дислокаций, плотность микродвойников, кривизна-кручение кристаллической решетки.

Благодарности: Работа выполнена в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (тема № FEMN-2020-0004). Результаты были получены с использованием оборудования в Наноцентре Национального Исследовательского Томского политехнического университета.

Для цитирования: Попова Н.А., Клопотов А.А., Никоненко Е.Л., Тришкина Л.И., Черкасова Т.В., Волокитин Г.Г., Лоскутов О.М., Бородин В.И., Потехаев А.И. Механизмы упрочнения и особенности стадийности деформации в высокомарганцевой аустенитной стали Гадфильда // Фундаментальные проблемы современного материаловедения. 2022. Т. 19, № 4. С. 423–436. doi: 10.25712/ASTU.1811-1416.2022.04.001.

Original article

STRENGTHENING MECHANISMS AND SPECIFICS OF STRAIN STAGES IN HIGH-MANGANESE AUSTENITIC HADFIELD STEEL**Nataliy A. Popova^{1†}, Anatoly A. Klopotov², Elena L. Nikonenko³, Lyudmila I. Trishkina⁴, Tatyana V. Cherkasova⁵, Gennady G. Volokitin⁶, Oleg M. Loskutov⁷, Vladislav I. Borodin⁸, Alexander I. Potekaev⁹**^{1, 2, 3, 4, 5, 6, 7} Tomsk State University of Architecture and Building, Solyanaya Sq., 2, Tomsk, 634003, Russia^{3, 5} National Research Tomsk Polytechnic University, ave. Lenin, 30, 634003, Tomsk, Russia^{8, 9} National Research Tomsk State University, ave. Lenin, 36, 634003, Tomsk, Russia¹ natalya-popova-44@mail.ru[†], <https://orcid.org/0000-0001-8823-4562>² klopotovaa@tsuab.ru, <https://orcid.org/0000-0002-3690-0436>³ vilatomsk@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-0396-9541>⁴ trishkina.53@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-2724-0691>⁵ cherkasova_tv@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0001-5330-9093>⁶ vgg-tomsk@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-6004-8693>⁷ lom58@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-8509-4899>⁸ v.borodin@gtt.gazprom.ru, <https://orcid.org/0000-0002-4111-4712>⁹ potekaev@spti.tsu.ru, <https://orcid.org/0000-0002-7102-0207>

Abstract. The paper presents studies of deformation effects on high manganese austenitic Hadfield steel. The dependences of flow stress and strain-hardening coefficient on the degree of plastic deformation under uniaxial tension have been obtained. It has been revealed that linear stage II of strain-hardening at ~5% can be divided into two substages that differ by the type of dislocation substructures and values of the strain-hardening coefficients. It is established that the change in the strain-hardening coefficient correlates with the moment of twinning and the beginning of the transition of dislocation substructures from one type to another. Quantitative parameters were determined: volume fraction of material covered by sliding and twinning, volume fraction of material where twinning develops by one, two and three systems. It was established that twinning develops most intensively in the interval $\varepsilon = 5-20\%$. It is shown that the involvement in the deformation process of defects of various types (micro twins and dislocations) does not depend on the method of plastic deformation (stretching, rolling). The role of crystallographic texture is established. It is manifested in the increase of Schmid factor during the formation of micro twins, as micro twinning leads to orientational softening and facilitates the slip process. Some grains are found to have minimal or even zero Schmid factors during twinning. The driving force of twinning in these grains is the internal stress fields whose occurrence is due to the incompatibility of deformation of neighboring grains.

Keywords: Hadfield steel, tensile strain, stress, strain-hardening factor, microtwinning, scalar dislocation density, excessive dislocation density, microtwinning density, curvature-twist of crystal lattice.

Acknowledgments: The research was carried out within the state assignment of Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation (theme No. FEMN-2020-0004). The results were obtained using equipment at the Nanocenter of the National Research Tomsk Polytechnic University.

For citation: Popova, N. A., Klopotov, A. A., Nikonenko, E. L., Trishkina, L. I., Cherkasova, T. V., Volokitin, G. G., Loskutov, O. V., Borodin, V. I. & Potekaev, A. I. (2022). Strengthening mechanisms and specifics of strain stages in high-manganese austenitic hadfield steel. *Fundamental'nye problemy sovremennoy materialovedeniya (Basic Problems of Material Science (BPMS))*, 4(19), 423–436. (In Russ.). doi: 10.25712/ASTU.1811-1416.2022.04.001.

Введение

В 1882 году Роберт Гадфильд создал аустенитную сталь, обладающую уникальным сочетанием механических свойств. Эту сталь в честь металлурга, создавшего ее, называют сталью Гадфильда. Сталь Гадфильда в настоящее время широко используется в разных отраслях промышленности. Это связано с тем, что эта сталь обладает высокой скоростью упрочнения, прочностью и пластичностью [1-4].

Несмотря на 140-летнюю историю широкого использования стали Гадфильда в промышленности и интенсивного исследования деформационного воздействия как на механические свойства, так и на эволюцию структурно-фазовых изменений, до сих пор остаются еще до конца не выясненными механизмы, обеспечивающие высокое упрочнение стали Гадфильда. Это связано с тем, что полученные в результате многочисленных исследований экспериментальные данные однозначно свидетельст-

вуют о сложном механизме деформационных процессов в высокомарганцевой аустенитной стали Гадфильда.

В связи с этим, основной задачей настоящей работы являлось исследование структуры высокоуглеродистой марганцевой аустенитной стали с целью выявления факторов, ответственных за её деформационное упрочнение.

Материал и методика эксперимента

Для исследования механических свойств были приготовлены тонкие пластины из стали марки 110Г13 (Fe-13Mn-1.1C, мас. %) с геометрическими параметрами 140×15×1,5 мм, закаленные из температурной области 1050-1100 °С. Деформацию образцов проводили при помощи одноосного растяжения на машине «Instron». Скорость деформации $V = 10^{-3} \text{ с}^{-1}$. Также проводили деформацию плоских образцов прокаткой при комнатной температуре.

Истинное напряжение на деформационной кривой получено при помощи соотношения $\sigma_{\text{true}} = (1+\epsilon)\sigma$ и $\epsilon_{\text{true}} = \ln(1+\epsilon)$, где σ – инженерное напряжение, ϵ – инженерная деформация [5]. Коэффициент деформационного упрочнения $\theta = d\sigma_{\text{true}}/d\epsilon_{\text{true}}$ определяли в результате дифференцирования деформационной кривой в координатах « $\sigma_{\text{true}} - \epsilon_{\text{true}}$ ».

Затем из продеформированных образцов стали Гадфильда при помощи электроэрозионной резки и последующей элетрополировки были приготовлены фольги для исследования методом просвечивающей дифракционной электронной микроскопии (ПЭМ). Для этого был использован электронный микроскоп ЭМ-125К, снабженный гониометрической приставкой. Исследование дислокационных структур проводили по ПЭМ-изображениям. Для количественного описания дислокационных субструктур проводили измерения следующих параметров: скалярной и избыточной плотности дислокаций, плотности микродвойников деформации, размера дислокационных ячеек в ячеистой субструктуре.

Скалярная плотность дислокаций измерялась по ПЭМ-изображениям, полученным в электронном микроскопе [6]. В теории дислокаций принято проводить разделение дислокаций на положительно заряженные ρ_+ и отрицательно заряженные ρ_- . Скалярная плотность дислокаций вычисляется по формуле:

$$\rho = \rho_+ + \rho_-,$$

Избыточная плотность дислокаций вычисляется при помощи формулы:

$$\rho_{\pm} = \rho_+ - \rho_-.$$

Избыточная плотность дислокаций непосредственно связана с амплитудой кривизны-кручения кристаллической решетки [6]:

$$\rho_{\pm} = \frac{1}{b} \frac{\partial \varphi}{\partial l} = \frac{\chi}{b},$$

где b – вектор Бюргерса; $\frac{\partial \varphi}{\partial l} = \chi$ – градиент кривизны-кручения или амплитуда кривизны-кручения кристаллической решетки χ , где $\partial \varphi$ – изменение угла наклона фольги в колонне микроскопа, ∂l – смещение изгибного экстинкционного контура. Ширина контура определялась согласно [7]. Изгибный экстинкционный контур, который формируется в субструктуре после деформации, представляет собой геометрическое место точек одинаковой ориентации кристаллической решетки в лабораторной системе координат. Тогда амплитуда кривизны-кручения кристаллической решетки равна [6]:

$$\chi = \frac{\partial \varphi}{\partial l} = b\rho_{\pm}.$$

Результаты и их обсуждение

Зависимости « $\sigma - \epsilon$ » и « $\theta - \epsilon$ »

В работах [8-10] для всех металлов и сплавов на кривых деформационного течения в координатах « $\sigma - \epsilon$ » в области пластической деформации установлено наличие деформационных стадий: переходной π стадии, следующая за пределом текучести и демонстрирующая либо рост, либо уменьшение коэффициента деформационного упрочнения $\theta = d\sigma/d\epsilon$. Сразу за ней следует стадия II с высоким постоянным (или почти постоянным) значением θ . Затем на кривых деформационного течения выделяют стадию III с уменьшающимся коэффициентом θ . На этой стадии, как правило, зависимость $\sigma = f(\epsilon)$ имеет параболический характер. Затем следует стадия IV с очень низким и постоянным коэффициентом θ и т.д., то есть, стадию со снижающимся либо повышающимся коэффициентом деформационного упрочнения θ сменяет стадия с почти постоянным коэффициентом [10, 11].

На рис.1 приведены кривая деформационного течения в координатах « $\sigma_{\text{true}} - \varepsilon_{\text{true}}$ » и зависимость коэффициента деформационного упрочнения $\theta = d\sigma_{\text{true}}/d\varepsilon_{\text{true}}$ от степени пластической деформации ε при одноосном растяжении образца из стали Гадфильда. На кривых $\sigma = f(\varepsilon)$ и $\theta = f(\varepsilon)$, приведенных на рис.1, согласно [12, 13], можно выделить условно три деформационные стадии. Первая стадия π – переходная, которая соответствует переходу от упругой деформации к пластической. После переходной стадии следует стадия II, которую можно разбить на две подстадии Π_1 и Π_2 с различными значениями коэффициентов деформационного упрочнения: $\theta_{\Pi_1} = 3000$ МПа и $\theta_{\Pi_2} = 2100$ МПа. Переход от стадии θ_{Π_1} к стадии θ_{Π_2} происходит в области значений пластической деформации $\sim 5\%$. Таким образом, стадийный переход от стадии Π_1 к стадии Π_2 сопровождается уменьшением коэффициента деформационного упрочнения θ (рис.1).

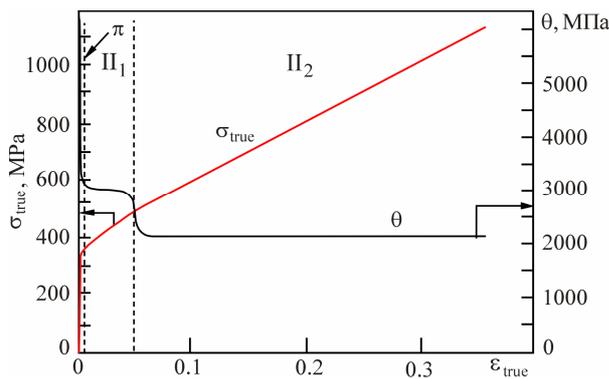


Рис.1. Зависимость напряжения течения σ_{true} и коэффициента деформационного упрочнения θ от степени пластической деформации $\varepsilon_{\text{true}}$ для аустенитной стали 110Г13, деформированной растяжением

Fig.1. Dependence of flow stress σ_{true} and strain-hardening factor θ on the degree of plastic deformation $\varepsilon_{\text{true}}$ for austenitic 1.1C-13-Mn-Fe steel, deformed by tension

В работе [3] при исследовании дислокационной структуры поликристаллов аустенитных нержавеющих сталей было установлено, что одновременно с плоскими скоплениями дислокаций наблюдаются дефекты упаковки. При развитии дислокационной структуры в ходе деформации образуются микродвойники, плотность которых с ростом деформации увеличивается. В результате рост плотности микродвойников способствует дополнительным эффектам упрочнения и, таким образом, приводит

к тому, что численное значение коэффициента θ становится высоким.

Увеличение степени пластической деформации в аустенитных сталях сопровождается ростом уровня напряжений и сменой механизма деформации от скольжения к двойникованию, которое может стать основным механизмом деформации. При этом число действующих систем двойникования может определять стадийность кривых течения и величину θ . В том случае, если двойникование будет развиваться после деформации скольжением, то тогда будет происходить конкуренция поперечного скольжения и двойникования [14, 15]. Развитие двойникования в одной системе после скольжения будет подавлять процессы поперечного скольжения и приводить к увеличению пластичности кристаллов. Этот процесс свидетельствует о пластичности, наведенной двойникованием, так называемый ПНД-эффект или TWIP-эффект. При малых степенях пластической деформации ($\varepsilon < 5\%$), когда наблюдается развитие двойникования по одной системе, то это, как правило, приводит к понижению значений коэффициента θ . Наоборот, развитие двойникования по нескольким системам способствует повышению значений коэффициента θ [16-19]. Эти значения коэффициента θ близки значениям, соответствующим в сталях с мартенситным превращением.

Представленная на рис.1 кривая течения в координатах « $\sigma_{\text{true}} - \varepsilon_{\text{true}}$ » демонстрирует продолжительную стадию II – стадию с линейным упрочнением. Стадия II в зависимости от степени пластической деформации ε может быть короткой или длинной. Как правило, её протяженность невелика – несколько процентов [11, 13, 20]. На другом классе материалов – упорядоченные сплавы с высокими значениями энергии антифазных границ, стадия II бывает достаточно протяженной (от 10 до 20 %) [21]. Такая особенность механических свойств упорядоченных сплавов, установленная в сплавах на основе ГЦК структуры, свидетельствует об их уникальности [13, 21]. Поэтому можно считать, что сталь Гадфильда обладает такими же уникальными свойствами, что и упорядоченные ГЦК сплавы, которые обладают комплексом свойств. Во-первых, стали Гадфильда обладают протяженной стадией II до $\sim 20\%$. Во-вторых, численное значение коэффициента θ достаточно высокое и достигает после начала двойникования – 2100 МПа (до двойникования коэффициент θ равен 3000 МПа). В-третьих, наблюда-

ется образование дислокационной ячеистой субструктуры. Согласно данным работ [10, 12, 22, 23], дислокационная ячеистая субструктура, которая образуется на стадии II, приводит к высоким значениям коэффициента деформационного упрочнения. Это связано с тем, что основной особенностью ячеистой субструктуры является сильное торможение сдвига, поскольку скользящие дислокации могут пересечь в ходе своего продвижения не более 5-6 стенок ячеек, после чего сдвиг затухает [10, 12, 22, 23].

Эволюция дислокационной субструктуры

На рис.2 приведено типичное ПЭМ-изображение дислокационной структуры, которое наблюдается при деформации $\varepsilon = 2\%$ одноосным растяжением стали Гадфильда. Эта дислокационная структура характеризуется наличием участков, в которых преобладают длинные дислокации, вытянутые вдоль одного или двух направлений $\langle 110 \rangle$ (рис.2а). Установлено, что с увеличением степени пластической де-

формации до $\varepsilon = 5\%$ дислокационная субструктура стали представлена распределением дислокаций, расположенных хаотическим образом, и отдельными механическими микродвойниками.

Особенностью этой дислокационной субструктуры является то, что дислокации заканчиваются на сплетениях, еще слабо выраженных на начальных степенях пластической деформации. При этом в дислокационной субструктуре появляются многочисленные петли дислокаций, переплетения вытянутых дислокаций и однослойные дефекты упаковки. Кроме того при деформации $\varepsilon = 5\%$ установлено появление слабо выраженной ячеистой дислокационной субструктуры. Стенками ячеек являются дислокационные сплетения. Еще одной особенностью дислокационной субструктуры является присутствие в разных зернах дефектов упаковки и ячеистой субструктуры. Согласно данным работы [24], ориентация этих зерен принципиально различна.

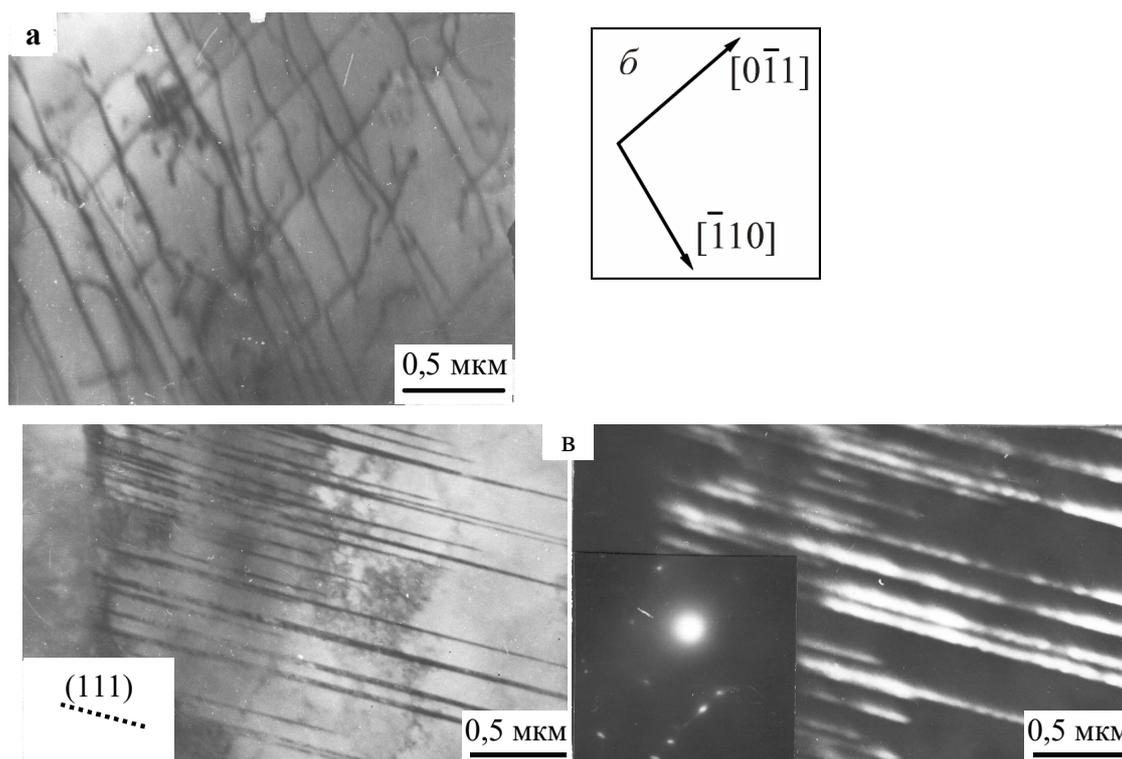


Рис.2. Электронно-микроскопическое изображение дислокационной структуры и двойников деформации при растяжении стали Гадфильда: а – дислокационная структура, $\varepsilon = 2\%$; б – схема кристаллографических направлений дислокаций; в – завершённое двойникование, $\varepsilon = 14\%$. Пунктирными линиями отмечен след габитусной плоскости (111)

Fig.2. Electron microscopic image of the dislocation structure and strain twinning during tensile strain of Hadfield steel: a – dislocation structure, $\varepsilon = 2\%$; b – scheme of crystallographic directions of dislocations; c – completed twinning, $\varepsilon = 14\%$. Dotted lines indicate the trace of the habitus plane (111)

Таким образом, при деформации $\varepsilon = 5\%$ в дислокационной субструктуре присутствуют многослойные дефекты упаковки и механические микродвойники.

Анализ ПЭМ-изображений позволил установить, что зарождение микродвойников начинается с зарождения длинных прямолинейных дислокаций, затем развиваются однослойные и далее многослойные дефекты упаковки, перерастающие в микродвойники (рис.2в). Об этом свидетельствует также и тот факт, что при деформации $\varepsilon > 5\%$, когда начинает интенсивно развиваться микродвойникование, длинные дислокации и дефекты упаковки в материале отсутствуют.

Данные ПЭМ-исследований позволили определить важные количественные параметры, характеризующие дислокационные структуры от степени пластической деформации: объемная доля материала, охваченного скольжением $P_{V_{дискл.}}$ и двойникованием $P_{V_{дв.}}$ (рис.3а); объемные доли двойникового материала, в кото-

ром двойникование развивается по одной, двум и трем системам (рис.3б). По этим зависимостям становится четко видно, что с увеличением степени пластической деформации доля материала, в котором происходит интенсивное двойникование, нарастает. Наиболее интенсивно двойникование развивается в интервале степеней деформации 5-20%.

Детальный анализ ПЭМ-изображений позволил установить, что в одном зерне могут присутствовать взаимно пересекающиеся системы микродвойников, причем доля материала, охваченного двумя и даже тремя системами двойников, со степенью деформации возрастает (рис.3б). При этом микродвойники образуют пакеты. Наблюдается хорошо выраженная тенденция увеличения числа микродвойников в пакете от степени пластической деформации: Так, среднее число микродвойников в пакете возрастает от 3-4 при $\varepsilon = 10\%$ до 6-8 при $\varepsilon \geq 20\%$.

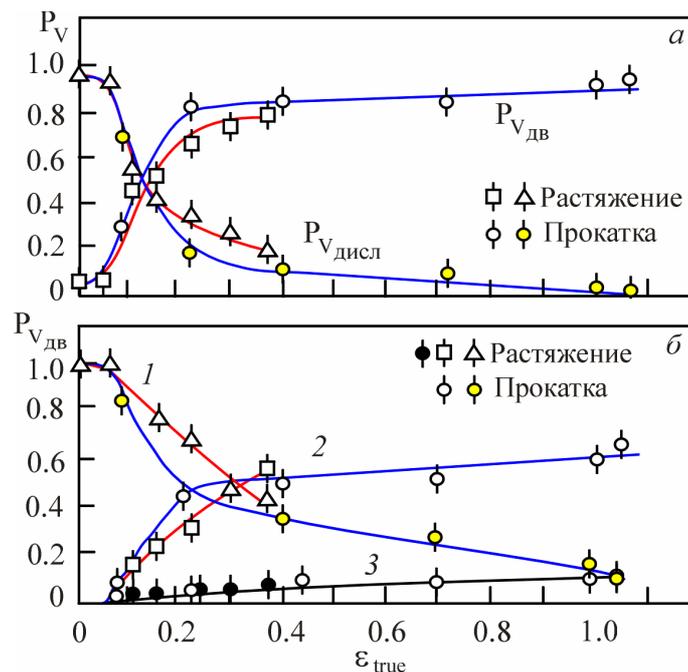


Рис.3. Влияние степени пластической деформации ε на объемную долю материала: а – охваченного скольжением $P_{V_{дискл.}}$ и двойникованием $P_{V_{дв.}}$; б – двойникового материала, в котором двойникование развивается по одной (1), двум (2) и трем (3) системам

Fig.3. Effect of the degree of plastic deformation ε on the volume fraction of the material: а – covered by sliding $P_{V_{дискл.}}$ and twinning $P_{V_{дв.}}$; б – twinned material in which twinning develops along one (1), two (2) and three (3) systems

Таким образом, линейный характер зависимости « $\sigma_{true} - \varepsilon_{true}$ » стали Гадфильда можно считать обусловлен деформацией скольжением и механическим двойникованием. При этом на-

блюдается четкая корреляция между изменениями субструктуры, включением новых механизмов деформации (а именно – двойникования) и стадиями пластического течения.

Количественные параметры дислокационной субструктуры

Для установления причин перехода от одной стадии к другой на деформационных кривых стали Гадфильда необходимо на основе анализа данных ПЭМ определить количественные параметры дислокационной субструктуры: скалярную и избыточную плотность дислокаций и плотность двойников деформации, размер дислокационных ячеек в ячеистой субструктуре. Результаты расчета выше перечисленных параметров приведены на рис.4.

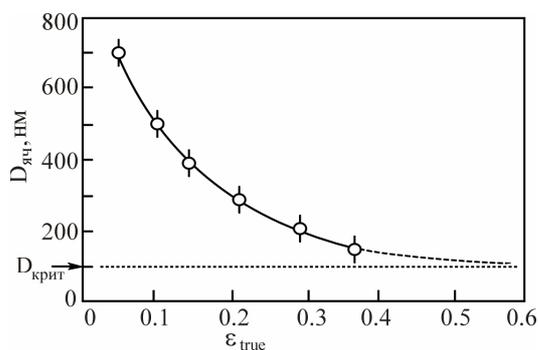


Рис.5. Зависимость размера ячеек $D_{яч}$ от степени пластической деформации ϵ для стали 110Г13

Fig.5. Dependence of cell size D_{cel} on the degree of plastic deformation ϵ for steel 1.1C-13-Mn-Fe

Из рисунка видно, что изменение способа деформирования (растяжение, прокатка) практически не влияет на плотность микродвойников и избыточную плотность дислокаций. Зависимость скалярной плотности дислокаций от степени пластической деформации до $\epsilon \approx 30\%$ имеет параболический характер. С ростом напряжения при более высоких степенях деформации происходит насыщение накопления дислокаций. При растяжении разрушение образца происходит раньше, чем достигается насыщение плотности дислокаций.

На рис.5 приведена зависимость размера дислокационных ячеек от степени пластической деформации. Видно, что с увеличением степени пластической деформации размер ячеек убывает и стремится к критическому размеру, равному 100 нм. Такой характер изменения размера ячеек от степени деформации связан с тем, что с момента включения в деформацию механического двойникования начинает интенсивно развиваться дислокационная ячеистая субструктура.

Согласно, представлениям, развиваемых в работах [25, 26], выделяют три критических размера зерен в окрестности которых происхо-

дят значительные изменения свойств поликристаллических металлов и сплавов. В нашем случае это второй критический размер зерна D_2 и он соответствует области значений порядка 50-100 нм, характерного для микроуровня. При таких размерах зерна (или субзерна) становятся бездислокационным и, как результат, внутризеренное упрочнение практически полностью исчезает. Из-за малого размера бездислокационные зерна упрочняют микрополикристалл и оказывают значительные влияния на механизмы его деформации.

Таким образом, установленное экспоненциальное уменьшение размера ячеек $D_{яч}$ (рис.5) к значениям второго критического размера зерен ~ 100 нм при высоких значениях пластических деформаций (больше 40 %) для стали 110Г13. По данным работ [25, 26] приближение размеров зерен к значениям ~ 100 нм в процессе пластической деформации позволяет сделать вывод, что зерна становятся бездислокационными. Такое изменение распределений дислокаций в поле зерен приводит к значительному уменьшению внутризеренного упрочнения.

Вклад двойников в деформацию и сопротивление скольжению

Как отмечалось ранее, момент включения двойникования в деформацию совпадает с перегибом на кривой течения, приводящим к уменьшению коэффициента деформационного упрочнения (см. рис.1), то есть, двойникование играет существенную роль в деформации стали. В связи с этим на основании экспериментально полученных данных была предпринята попытка определения вклада в деформацию микродвойников ($\epsilon_{дв}$) и дислокаций ($\epsilon_{дискл}$) в предположении аддитивности их вклада:

$$\epsilon = \epsilon_{дв} + \epsilon_{дискл},$$

$$\epsilon_{дв} = 0,5\gamma,$$

где $\gamma = \rho_{дв} \cdot d_0$, где d_0 – ширина, а $\rho_{дв}$ – плотность микродвойников. Полученный результат представлен на рис.6. Как следует из графика, вклад двойникования в деформацию значителен (до 1/3). Отсюда неудивительно столь сильное влияние появления двойникования на величину коэффициента деформационного упрочнения. Включение двойникования, как дополнительной моды пластической деформации, само по себе должно уменьшать скорость упрочнения. Однако окончательный итог влияния двойникования на коэффициент деформационного упрочнения зависит от осложнений, вно-

симых им в процесс скольжения. Рассмотрим это подробнее.

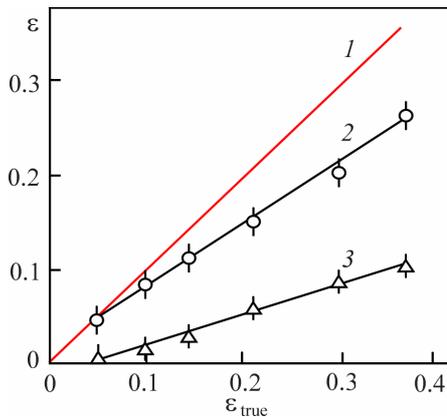


Рис.6. Вклад в общую пластическую деформацию ϵ (1) дислокаций (2) и микровойников (3) в стали 110Г13 при пластической деформации

Fig.6. Contribution to the total plastic strain ϵ (1) of dislocations (2) and microtwins (3) in 1.1C-13-Mn-Fe steel during plastic deformation

На границе микровойник – матрица нередко наблюдается «напутывание» дислокаций (рис.7а), свидетельствующее об их сильном торможении. Одновременно встречаются границы микровойников, свободные от дислокаций (рис.7б), которых существенно больше. Поэтому плотность дислокаций в участках, содержащих микровойники, ниже (рис.8). Иными словами, скольжение через микровойники идет легче, чем в матрице. Это может быть обусловлено двумя причинами: во-первых, сопротивлением движению скользящих дислокаций из-за наличия границы микровойника и, во-вторых, величиной ориентационного фактора в микровойнике. Так как скалярная плотность дислокаций, как уже сообщалось выше, в окрестности разных микровойников различна, то, по-видимому, решающим фактором будет вторая причина, т.е. величина фактора Шмида микровойника и, во-вторых, величиной ориентационного фактора в микровойнике.

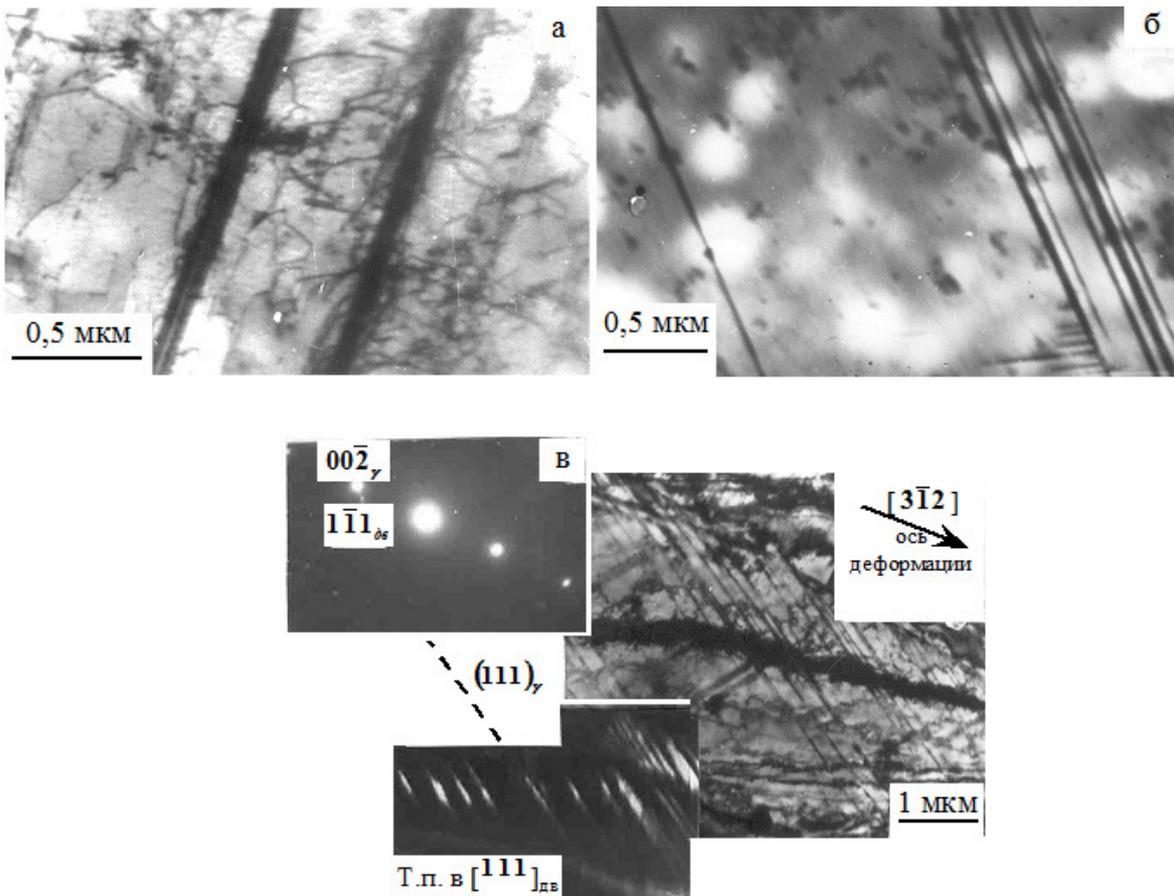


Рис.7. Микровойникование в стали 110Г13 при деформации: а – $\epsilon = 10\%$; б – $\epsilon = 14\%$; в – $\epsilon = 25\%$ (→ – ось деформации; ---- след плоскости двойникования)

Fig.7. Microtwinning in steel 110G13 at strain: а – $\epsilon = 10\%$; б – $\epsilon = 14\%$; с – $\epsilon = 25\%$ (→ – axis of deformation; ---- trace of twinning plane)

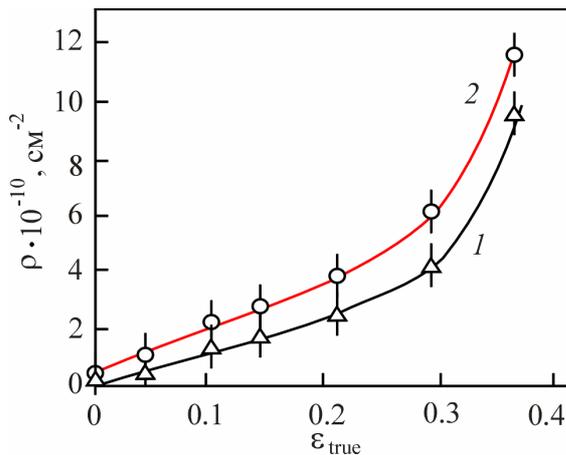


Рис.8. Изменение скалярной плотности дислокаций ρ от степени пластической деформации для стали 110Г13 в зернах, содержащих (1) и не содержащих (2) микродвойники

Fig.8. Variation of dislocation scalar density ρ from the degree of plastic deformation for 1.1C-13-Mn-Fe steel in grains containing (1) and not containing (2) microtwins

Поясним это на примере. На рис.7в приведено изображение участка образца, полученное при деформации растяжением до степени $\epsilon = 25\%$. Проведенный согласно [27] анализ показал, что двойникование развивается по плоскости $(111)_\gamma$. При этом выполняется условие параллельности плоскостей: $(130)_\gamma // (102)_{дв}$ и направлений: $[\bar{3}15]_\gamma // [\bar{4}22]_{дв}$. Ориентация оси растяжения на этом участке образца – $[3\bar{1}2]_\gamma$. Если применить графический метод с использованием сетки Вульфа, описанный в [28], то можно определить изменение кристаллографических индексов оси деформации при двойниковании. Это дает возможность рассчитать фактор Шмида (M) систем скольжения в γ -матрице и двойнике:

$$M = \cos\phi \cdot \cos\lambda,$$

где ϕ – угол между осью деформации и плоскостью скольжения, λ – угол между осью деформации и направлением скольжения. Оказалось, что при двойниковании относительно

полюса $(111)_\gamma$ индексы оси растяжения $[3\bar{1}2]_\gamma$ меняются на $[\bar{1}50]_{дв}$. Рассчитанные факторы Шмида для действующих систем скольжения в матрице и микродвойнике представлены в таблице. Из таблицы видно, что факторы Шмида в микродвойнике повышаются, т.е. механическое микродвойникование влечет за собой ориентационное разупрочнение и облегчает процесс скольжения.

Таблица. Факторы Шмида для действующих систем скольжения для участка образца, представленного на рис.7

Table. Schmid factors for valid sliding systems for the sample section shown in Fig.7

Системы скольжения	$[3\bar{1}2]_\gamma$	$[\bar{1}50]_{дв}$	
$(111)_\gamma$	$[\bar{1}10]$	0,38	0,47
	$[\bar{1}01]$	0,12	0,63
	$[0\bar{1}1]$	0,31	0,35

Проведенный анализ геометрии двойникования в конкретных зернах показал, что этот процесс развивается преимущественно по системам с наибольшим фактором Шмида (рис.9а). Однако наблюдается двойникование с минимальным (рис.9б) и даже нулевым (рис.9в) факторами Шмида. В этих случаях движущей силой двойникования, по-видимому, служат внутренние поля напряжений, возникновение которых обусловлено несовместностью деформации соседних зерен. Об этом свидетельствует наличие на изображениях изгибных экстинкционных контуров.

Полученные результаты свидетельствуют о важной роли ориентации плоскостей скольжения во вновь образовавшихся микродвойниках и факторах Шмида для двойникования. Таким образом, полученные результаты свидетельствуют о важной роли кристаллографической текстуры в физике деформационного упрочнения.

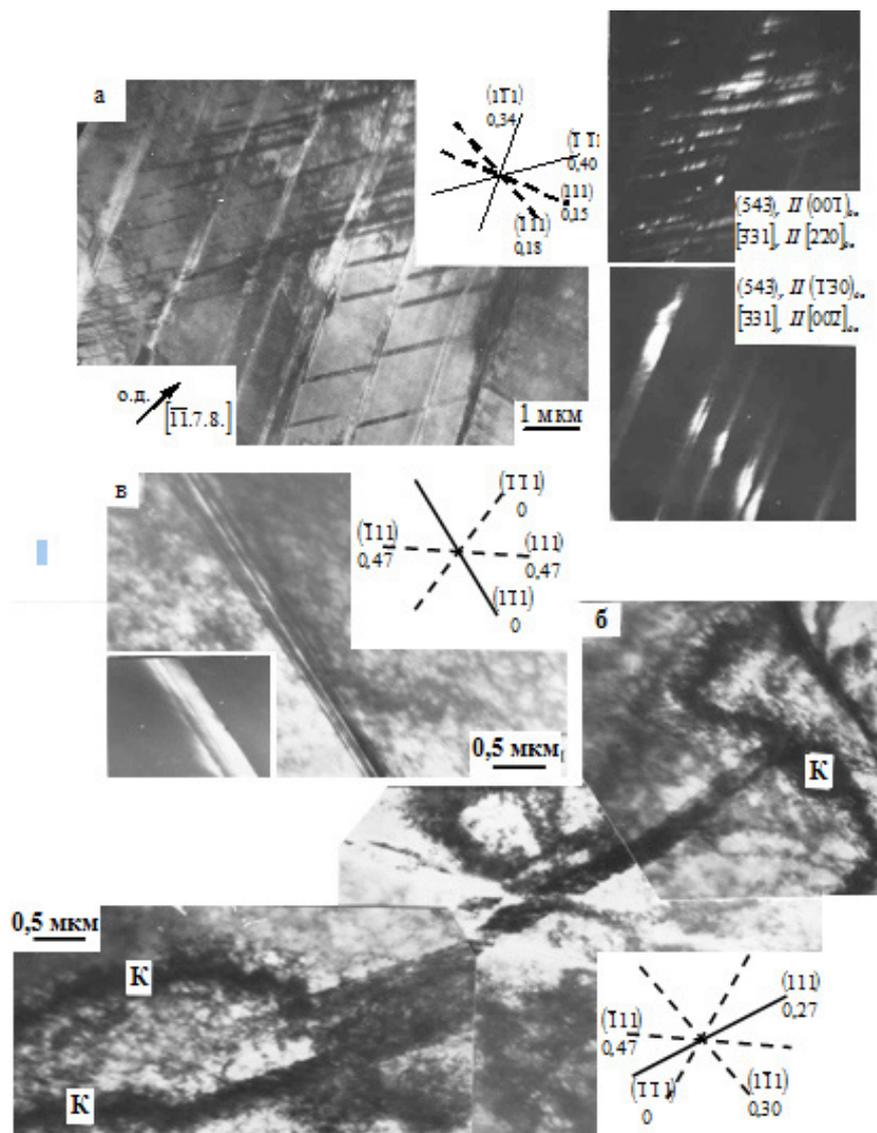


Рис.9. Сталь 110Г13 $\varepsilon = 25\%$. Деформация – растяжение (а) и сжатие (б,в) (— действующие, ---- не действующие системы двойникования, здесь же указаны значения фактора Шмида), о.д. – ось деформации; К – экстинкционный контур

Fig.9. Steel 1.1C-13-Mn-Fe $\varepsilon = 25\%$. Strain – tension (a) and compression (b,c) (— acting, ---- not acting twinning systems, here are the values of the Schmid factor), o.d. – strain axis; K – extinction contour

Заклучение

Полученные данные позволяют сделать вывод, что эволюция дефектной структуры и рост плотности микродвойников формируют деформационное упрочнение стали Гадфильда в полном соответствии с современной теорией дислокаций и двойников. Установлена продолжительная стадия II линейного деформационного упрочнения (порядка 20 %) с высоким значением коэффициента деформационного упрочнения θ . Наличие на стадии II высокого

значения θ связано образование дислокационной ячеистой субструктуры в стали Гадфильда.

Выявлена корреляция между изменением коэффициента деформационного упрочнения θ от степени деформации с началом активного процесса микродвойникования. На основе анализа данных ПЭМ показано, что местами локализации наибольших значений амплитуды кризисно-кручения кристаллической решетки являются места зарождения деформационных микродвойников.

Установлено, что плотность микродвойников и избыточная плотность дислокаций не за-

всят от способа пластической деформации (растяжение, прокатка). Накопление скалярной плотности дислокаций происходит по параболической зависимости в интервале значений пластических деформаций от 0 до 30 %, при более высоких степенях деформации происходит насыщение накопления дислокаций. При растяжении разрушение образца происходит раньше, чем достигается насыщение плотности дислокаций.

Выявлено, что в стали Гадфильда при пластической деформации выше 40 % существует критический размер зерна D , при приближении к которому в процессе деформации зерна становятся бездислокационными.

Установлена важная роль кристаллографической текстуры в физике деформационного упрочнения, которая проявляется в повышении фактора Шмида при образовании микродвойников, поскольку механическое микродвойникование влечет за собой ориентационное упрочнение и облегчает процесс скольжения. При этом процесс скольжения развивается преимущественно по системам с наибольшим фактором Шмида. В отдельных зернах обнаружены исключения, которые проявляются в минимальных и даже нулевых значениях фактора Шмида при двойниковании. В этих зернах движущей силой двойникования становятся внутренние поля напряжений, возникновение которых обусловлено несовместностью деформации в соседних зернах и отражаются в появлении на ПЭМ-изображениях изгибных экстинкционных контуров.

Список литературы

1. Avery H.S. Austenitic manganese steel // *Metals Handbook*. 1961. V. 1. P.822–840.
2. Богачев И.Н., Еголаев В.Ф. Структура и свойства железомарганцевых сплавов. М.: Металлургия, 1973. 295 с.
3. Штремель М.А., Коваленко И.А. О механизме упрочнения стали Гадфильда // *ФММ*.1987. Т. 63, Вып. 1. С. 172–180.
4. Zhang F., Chen C., Lv B., Ma H., Farabi E., Beladi H. Effect of pre-deformation mode on the microstructures and mechanical properties of Hadfield steel // *Materials Science and Engineering A*. 2019. V. 743. P. 251–258.
5. Bobbili R., Madhu V. Flow and fracture characteristics of near alpha titanium alloy // *Journal of Alloys and Compounds*. 2016. V. 684. P. 162–170.

nal of Alloys and Compounds. 2016. V. 684. P. 162–170.

6. Конева Н.А., Черкасова Т.В., Тришкина Л.И., Попова Н.А., Громов В.Е., Аксенова К.В. Дислокационная структура и дислокационные субструктуры. Электронно-микроскопические методы измерения их параметров. Новокузнецк: СибГИУ, 2019. 136 с.

7. Салтыков С.А. Стериометрическая металлография. М.: Металлургия. 1970. 376 с.

8. Зеегер А. Механизмы скольжения и упрочнения в кубических гранцентрированных и гексагональных плотноупакованных металлах // *Дислокации и механические свойства кристаллов*. М.: ИИЛ, 1960. С. 179–268.

9. Трефилов В.И., Моисеев В.Ф., Печковский Э.П. и др. Деформационное упрочнение и разрушение поликристаллических материалов. Киев: Наукова думка, 1989. 256 с.

10. Конева Н.А., Козлов Э.В. Физическая природа стадийности пластической деформации // *Изв. вузов. Физика*. 1990. Т. 33, № 2. С. 89–106.

11. Конева Н.А., Козлов Э.В. Современная картина стадий пластической деформации // *Изв. вузов. Физика*. 2004. Т. 47, № 8. С. 90–98.

12. Конева Н.А., Козлов Э.В. Физическая природа стадийности пластической деформации // *Структурные уровни пластической деформации и разрушения*. Новосибирск: Наука, 1990. С. 123–186.

13. Клопотов А.А., Потекаев А.И., Устинов А.М., Иванов Ю.Ф., Абзаев Ю.А., Кулагина В.В. Взаимосвязи между характеристиками деформационного поведения и эволюцией деформационных полей при одноосном растяжении алюминия // *Изв. вузов. Физика*. 2021. Т. 64, № 4. С. 9–15.

14. Narita N. et al. The inelastic effects due to deformation twins in Cu-Ge alloys crystals // *J. Jap. Inst. Metals*. 1978. V. 42, N 12. P. 1190–1199.

15. Miura S., Takamura J.J., Narita N. Orientation dependence of the flow stress for twinning in silver crystals // *Proceedings Inter. Conf. Strength Metals and Alloys*. Tokyo. 1968. V. 9. P. 555–562.

16. Jafarian H.R., Sahzi M., Mousaui Anijdan S.H., Eivani A.R., Park N. The influence of austenitization temperature on microstructural developments, mechanical properties, fracture mode and wear mechanism of Hadfield high manganese steel // *Journal of Materials Research and Technology*. 2021. V. 10. P. 819–831.

17. Karaman I., Schitoglu H., Chumlyakov Yu.I., Maier H.J., Kireeva I.V. Extrinsic stacking fault and twinning in Hadfield manganese steel single crystals // *Scripta Mater.* 2001. V. 44, N 2. P. 337–343.

18. Adler P.H., Olson G.B., Owen W.S. Strain hardening of Hadfield manganese Steel // *Met. Trans.* 1986. V. 17A. P. 1725–1737.

19. Жилкашинова А.М., Скаков М.К., Попова Н.А. Связь коэффициента деформационного упрочнения и пластической деформации аустенитной стали Гадфильда // *Вестник науки Сибири.* 2011. № 1 (1). С. 686–6919.

20. Конева Н.А., Тришкина Л.И., Потекаев А. И., Козлов Э. В. Структурно-фазовые превращения в слабоустойчивых состояниях металлических систем при термосиловом взаимодействии. Томск: НТЛ, 2015. 344 с.

21. Тришкина Л.И., Потекаев А.И., Клопотов А.А., Черкасова Т.В., Кулагина В.В., Медведев Н.Н. Эволюция дислокационной субструктуры при деформации упорядоченного и разупорядоченного сплава Pd_3Fe в области слабоустойчивых структурно-фазовых состояний // *Изв. вузов. Физика.* 2021. Т. 64, № 1. С. 90–96.

22. Попов Л.Е., Конева Н.А., Терешко И.В. Деформационное упрочнение упорядоченных сплавов. М.: Металлургия, 1979. 256с.

23. Конева Н.А. Природа стадий пластической деформации // *Соросовский образовательный журнал.* 1998. № 10 (35). С. 99–105.

24. Теплякова Л.А., Попова Н.А., Игнатенко Л.Н., Конева Н.А. Два пути эволюции дислокационной субструктуры в ансамбле зерен хромомарганцевой аустенитной стали с азотом // *Сплавы с эффектом памяти формы и другие перспективные материалы.* С.-Пб., 2001. С. 350–355.

25. Козлов Э.В., Попова Н.А., Конева Н.А. Размерный эффект в дислокационных субструктурах металлических материалов // *Фундаментальные проблемы современного материаловедения.* 2009. Т. 6, № 2. С. 14–24.

26. Конева Н.А., Потекаев А.И., Тришкина Л.И., Черкасова Т.В., Клопотов А.А. Роль критических размеров зерен поликристаллов мезоуровня в ходе деформации в слабоустойчивом состоянии металлов и сплавов // *Изв. вузов. Физика.* 2020. Т. 63, № 5. С. 58–64.

27. Утевский Л.М. Дифракционная электронная микроскопия в материаловедении. М.: Металлургия, 1973. 584 с.

28. Агеев Н.В., Бабарэко А.А., Эгиз И.В. Влияние механического двойникования на текстуру ГЦК металлов // *Кристаллическая структура и свойства металлических сплавов.* М.: Наука, 1978. С. 131–146.

Информация об авторах

Н. А. Попова – кандидат технических наук, старший научный сотрудник Томского государственного архитектурно-строительного университета.

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

Е. Л. Никоненко – кандидат физико-математических наук, доцент Томского государственного архитектурно-строительного университета, Национального исследовательского Томского политехнического университета.

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

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

Г. Г. Волокитин – доктор технических наук, профессор Томского государственного архитектурно-строительного университета.

О. М. Лоскутов – кандидат технических наук, доцент Томского государственного архитектурно-строительного университета.

В. И. Бородин – инженер-исследователь Национального исследовательского Томского государственного университета.

А. И. Потекаев – доктор физико-математических наук, профессор Национального исследовательского Томского государственного университета.

References

1. Avery, H. S. (1961). Austenitic manganese steel. *Metals Handbook*, (1), 822–840.

2. Bogachev, I. N. & Egolaev, V. F. (1973). Structure and properties of iron-manganese alloys. *Metallurgiya*, Moscow. P. 295.

3. Stremel, M. A. & Kovalenko, I. A. (1987). On the hardening mechanism of Hadfield steel. *Fizicheskaya mezomekhanika (physical mesomechanics)*, 63, 172–180. (In Russ.).
4. Zhang, F., Chen, C., Lv, B., Ma, H., Farabi, E. & Beladi, H. (2019) Effect of pre-deformation mode on the microstructures and mechanical properties of Hadfield steel. *Materials Science and Engineering A*, 743, 251–258.
5. Bobbili, R. & Madhu, V. (2016). Flow and fracture characteristics of near alpha titanium alloy. *Journal of Alloys and Compounds*, 684, 162–170.
6. Koneva, N. A., Cherkasova, T. V., Trishkina, L. I., Popova, N. A., Gromov, V. E. & Ak-senova, K. V. (2019). Dislocation structure and dislocation substructures. Electron microscopic methods for measuring their parameters. SibSIU, Novokuznetsk. P. 136. (In Russ.).
7. Saltykov, S. A. (1970). Steriometric metallography. Metallurgiya, Moscow. P. 376. (In Russ.).
8. Seeger, A. (1960). Slip and hardening mechanisms in cubic face-centered and hexagonal densely packed metals. Dislocations and Mechanical Properties of Crystals. IIL, Moscow. P. 179. (In Russ.).
9. Trefilov, V. I., Moiseev, V. F. & Pechkovsky, E. P. (1989). Deformation hardening and fracture of polycrystalline materials. Naukova dumka, Kiev. P. 256. (In Russ.).
10. Koneva, N. A. & Kozlov, E. V. (1990). The physical nature of plastic deformation stages. *Izvestiya vuzov. Fizika (Izvestia of universities. Physics)*, 33(2), 89–106. (In Russ.).
11. Koneva, N. A. & Kozlov, E. V. (2004). Modern picture of plastic deformation stages. *Izvestiya vuzov. Fizika (Izvestia of universities. Physics)*, 47(8), 90–98. (In Russ.).
12. Koneva, N. A. & Kozlov, E. V. (1990). Physical nature of plastic deformation stages. Structural levels of plastic deformation and fracture. Nauka, Novosibirsk. P. 186. (In Russ.).
13. Klopotov, A. A., Potekaev, A. I., Ustinov, A. M., Ivanov, Yu. F., Abzaev, Yu. A. & Kulagina, V. V. (2021). Relations between characteristics of deformation behavior and evolution of deformation fields in aluminum under uniaxial tension. *Russian Physics Journal*, 64(4), 574–581.
14. Narita, N. et al. (1978). The inelastic effects due to deformation twins in Cu-Ge alloys crystals. *J. Jap. Inst. Metals*, 42(12), 1190–1199.
15. Miura, S., Takamura, J. J. & Narita, N. (1968). Orientation dependence of the flow stress for twinning in silver crystals. *Proceedings Inter. Conf. Strength Metals and Alloys, Tokyo*, 9, 555–562.
16. Jafarian, H. R., Sahzi, M., Mousavi Anijdan, S. H., Eivani, A. R. & Park, N. (2021). The influence of austenitization temperature on microstructural developments, mechanical properties, fracture mode and wear mechanism of Hadfield high manganese steel. *Journal of Materials Research and Technology*, (10), 819–831.
17. Karaman, I., Sehitoglu, H., Chumlyakov, Yu. I., Maier, H. J. & Kireeva, I. V. (2001). Extrinsic stacking fault and twinning in Hadfield manganese steel single crystals. *Scripta Mater.*, 44(2), 337–343.
18. Adler, P. H., Olson, G. B. & Owen, W. S. (1986). Strain hardening of Hadfield manganese Steel. *Met. Trans.*, (17A), 1725–1737.
19. Zhilkashinova, A. M., Skakov, M. K. & Popova, N. A. (2011). Relation between strain-hardening factor and plastic deformation of austenitic Hadfield steel. *Vestnik nauki Sibiri (Siberian Journal of Science)*, 1(1), 686–6919. (In Russ.).
20. Koneva, N. A., Trishkina, L. I., Potekaev, A. I. & Kozlov, E. V. (2015). Structural-phase transformations in weakly stable states of metallic systems during thermal force interaction. NTL, Tomsk. P. 344. (In Russ.).
21. Trishkina, L. I., Potekaev, I. A., Klopotov, A. A., Cherkasova, T. V., Kulagina, V. V. & Medvedev, N. N. (2021). Evolution of dislocation substructure in deformed ordered and disordered Pd₃Fe alloys in lowstability state *Russian Physics Journal*, 64 (1), 104–111.
22. Popov, L. E., Koneva, N. A. & Tereshko, I. V. (1979). Deformation hardening of ordered alloys. Metallurgiya, Moscow. P. 256. (In Russ.).
23. Koneva, N. A. (1998). The nature of plastic deformation stages. *Sorosovskij obrazovatel'nyj zhurnal (Sorosov's Educational Journal)*, 10 (35), 99–105. (In Russ.).
24. Teplyakova, L. A., Popova, N. A., Ignatenko, L. N. & Koneva, N. A. (2001). Two ways of dislocation substructure evolution in grain ensemble of chromium-manganese austenitic steel with nitrogen. *Alloys with shape memory effect and other promising materials*, 350–355. (In Russ.).
25. Kozlov, E. V., Popova, N. A. & Koneva, N. A. (2009). Dimensional effect in dislocation substructures of metallic materials. *Fundamental'nye problemy sovremennogo materialovedeniya*

(*Basic Problems of Material Science (BPMS)*), 6(2), 14–24. (In Russ.).

26. Koneva, N. A., Trishkina, L. I., Cherkasova, T. V., Klopotov, A. A. & Potekaev, A. I. (2020). Critical grain size at meso-level after deformation of polycrystalline metals and alloys in low-stability state. *Russian Physics Journal*, 63(5), 773–778.

27. Utevsky, L. M. (1973). Diffraction electron microscopy in metallurgy. *Metallurgiya*, Moscow. P. 584. (In Russ.).

28. Ageev, N. V., Babareko, A. A. & Egiz, I. V. (1978). Influence of mechanical twinning on the texture of HCC metals. *Crystal structure and properties of metal alloys*. Nauka, Moscow. P. 131–146.

Information about the authors

N. A. Popova – Candidate of Physical and Mathematical Sciences, Senior Researcher, Tomsk State University of Architecture and Building.

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

E. L. Nikonenko – Candidate of Physical and Mathematical Sciences, Associate Professor of Tomsk State University of Architecture and Building; National Research Tomsk Polytechnic University.

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

T. V. Cherkasova – Associate Professor of Tomsk State University of Architecture and Building; National Research Tomsk Polytechnic University.

G. G. Volokitin – Doctor of Technical Sciences, Professor, Tomsk State University of Architecture and Building.

O. M. Loskutov – Candidate of Technical Sciences, Associate Professor of Tomsk State University of Architecture and Building.

V. I. Borodin – Research engineer, National Research Tomsk State University.

A. I. Potekaev – Doctor of Physical and Mathematical Sciences, Professor, National Research Tomsk State University.

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

Статья поступила в редакцию 14.11.2022; одобрена после рецензирования 24.11.2022; принята к публикации 29.11.2022.

The article was received by the editorial board on 14 Nov. 22; approved after reviewing 24 Nov. 22; accepted for publication 29 Nov. 22.

Научная статья

1.3.8. Физика конденсированного состояния (физико-математические науки)

УДК 538.913; 539.8

doi: 10.25712/ASTU.1811-1416.2022.04.002

ОЦЕНКА ВЛИЯНИЯ ТОЧЕЧНЫХ ДЕФЕКТОВ НА ФОНОННЫЙ СПЕКТР КРИСТАЛЛА И ВОЗМОЖНОСТЬ ВОЗБУЖДЕНИЯ НЕЛИНЕЙНЫХ МОД

Иван Сергеевич Луценко¹, Артем Владимирович Маркидонов², Павел Васильевич Захаров^{3†},
Михаил Дмитриевич Старостенков⁴

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

² Филиал Кузбасского государственного технического университета им. Т.Ф. Горбачева в г. Прокопьевске, ул. Ноградская, 19а, 653039, Прокопьевск, Россия

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

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

¹ lucenko.Iwan@yandex.ru, <https://orcid.org/0000-0002-4540-1217>

² markidonov_artem@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-4566-528X>

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

⁴ genphys@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-6326-7613>

Аннотация. Динамика решетки кристаллов определяется многими факторами, в том числе дефектами структуры и внешними условиями. В данной работе нами рассмотрено поведение плотности фононных состояний кристалла при различной концентрации точечных дефектов и температурах. Рассмотрен кристалл стехиометрии A_3B , на примере Pt_3Al , в котором возможно существования запрещенной зоны в фононном спектре кристалла. Модель представляла собой расчетную ячейку, содержащую от 10^3 до 10^5 атомов. Частицы взаимодействовали посредством многочастичного потенциала, полученного методом погруженного атома. При этом накладывались периодические граничные условия, чтобы избежать краевых и поверхностных эффектов. Далее производилось удаление нужной доли атомов Al и/или Pt с последующей релаксацией модели не менее 20 пикосекунд и нагревом до необходимой температуры. Расчет спектров кристаллов производился непосредственно с данных, полученных при расчетах, т.е. рассчитывалась частота каждого атома и весь диапазон полученных значений разбивался на 100 интервалов для определения плотности их распределения. Такой подход менее точен теоретических расчетов, однако позволяет отслеживать динамику спектра, к тому же теоретический расчет сложных конфигураций решетки с дефектами крайне затруднительны. Тем самым в работе получены качественные результаты, позволяющие оценить изменение плотности фононных состояний решетки при наличии точечных дефектов. Полученные зависимости свидетельствуют о том, что с ростом температуры и концентрации дефектов увеличивается вероятность возбуждения мод, частоты которых близки к собственным частотам дискретных бризеров в данном кристалле.

Ключевые слова: нелинейная мода, фононный спектр, молекулярная динамика, дискретный бризер, квази-бризер, моделирование, LAMMPS.

Благодарности: ИСЛ благодарит за поддержку проект РНФ № 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: Луценко И.С., Маркидонов А.В., Захаров П.В., Старостенков М.Д. Оценка влияния точечных дефектов на фононный спектр кристалла и возможность возбуждения нелинейных мод // Фундаментальные проблемы современного материаловедения. 2022. Т. 19, № 4. С. 437–444. doi: 10.25712/ASTU.1811-1416.2022.04.002.

Original article

EVALUATION OF THE EFFECT OF POINT DEFECTS ON THE PHONON SPECTRUM OF A CRYSTAL AND THE POSSIBILITY OF EXCITATION OF NONLINEAR MODES**Ivan S. Lutsenko¹, Artem V. Markidonov², Pavel V. Zakharov^{3†}, Mikhail D. Starostenkov⁴**^{1,4} I.I. Polzunov Altai State Technical University, Lenin Pr., 46, Barnaul, 656038, Russia² Branch of the T.F. Gorbachev Kuzbass State Technical University in Prokopyevsk, Nogradskaya Str., 19a, Prokopyevsk, 653039, Russia³ Peter the Great St. Petersburg Polytechnic University, Polytechnicheskaya Str., 29, St. Petersburg, 195251, Russia³ Shukshin Altai State University for Humanities and Pedagogical University, V. Korolenko Str., 53, 659333, Biysk, Russia¹ lucenko.Iwan@yandex.ru, <https://orcid.org/0000-0002-4540-1217>² markidonov_artem@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-4566-528X>³ zakharovpv1@rambler.ru[†], <https://orcid.org/0000-0002-6410-1594>⁴ genphys@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-6326-7613>

Abstract. The crystal lattice dynamics is determined by many factors, including structural defects and external conditions. In this work, we have considered the behavior of the density of phonon states of a crystal at different concentrations of point defects and temperatures. A crystal of A_3B stoichiometry is considered, using Pt_3Al as an example, in which the existence of a band gap in the phonon spectrum of the crystal is possible. The model was a computational cell containing from 10^3 to 10^5 atoms. The particles interacted by means of a many-particle potential obtained by the embedded atom method. In this case, periodic boundary conditions were imposed in order to avoid edge and surface effects. Next, the required fraction of Al and/or Pt atoms was removed, followed by relaxation of the model for at least 20 picoseconds and heating to the required temperature. The crystal spectra were calculated directly from the data obtained in the calculations, i.e. the frequency of each atom was calculated, and the entire range of the obtained values was divided into 100 intervals to determine the density of their distribution. This approach is less accurate than theoretical calculations, but it makes it possible to track the dynamics of the spectrum; moreover, the theoretical calculation of complex lattice configurations with defects is extremely difficult. Thus, qualitative results have been obtained in the work, which make it possible to estimate the change in the density of phonon states of the lattice in the presence of point defects. The dependences obtained indicate that with an increase in temperature and defect concentration, the probability of excitation of modes increases, the frequencies of which are close to the natural frequencies of discrete breathers in a given crystal.

Keywords: nonlinear mode, phonon spectrum, molecular dynamics, discrete breather, quasi-breather, modeling, LAMMPS.

Acknowledgements: ISL 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: Lutsenko, I. S., Markidonov, A. V., Zakharov, P. V. & Starostenkov, M. D. (2022). Evaluation of the effect of point defects on the phonon spectrum of a crystal and the possibility of excitation of nonlinear modes. *Fundamental'nye problemy sovremen'nogo materialovedeniya (Basic Problems of Material Science (BPMS))*, 4(19), 437–444. (In Russ.). doi: 10.25712/ASTU.1811-1416.2022.04.002.

Введение

Нелинейная динамика решеток кристаллов играет важную роль в формировании их механических свойств. Особо ярко это проявляется в системах далеких от равновесия и при интенсивных внешних воздействиях в виде потоков частиц, излучения или внешних осциллирующих полях. Нелинейные колебания узлов кристаллической решетки могут иметь различную природу. Наиболее хорошо изученными явля-

ются моды на дефектных структурах, например, на атомах замещения. В тоже время ангармонизм связей может позволить сформировать условия для существования нелинейных мод в бездефектной решетке – дискретных бризеров (ДБ) [1].

Дискретные бризеры как физические объекты были экспериментально обнаружены в различных средах. Об их существовании в реальных кристаллах на данный момент можно судить лишь по косвенным признакам, ввиду

быстрого протекания данных процессов и их микроскопических размеров. Тем не менее, являясь, по сути, динамическими дефектами, бризеры способны оказывать существенное воздействие на структуру кристалла и его физические свойства. Например, влиять на локальное расширение структуры, теплопроводность, теплоемкость и т.д. [2-6]. Говоря о дискретных бризерах, следует отметить, что выделяют относительно большое количество видов таких объектов в зависимости от топологии решетки, типа нелинейности, мерности объектов и количества вовлеченных узлов решетки. Здесь мы основное внимание сосредоточим на ДБ мягкого типа нелинейности, ядром которого является один атом легкой подрешетки кристалла. Это один из простейших случаев, однако, он наиболее вероятен к реализации в реальных системах в силу меньших ограничений, накладываемых на начальные условия.

Одним из наиболее фундаментальных вопросов является вопрос самопроизвольного зарождения в кристаллах подобных объектов. В литературе приводятся различные способы генерации колебаний сходных с ДБ. В работах [7-9] рассмотрено зарождение бризеров под действием излучения и тепловых флуктуаций. В [10] демонстрируется иная причина для образования ДБ – Ян-Теллеровское искажения решетки. При искажении квазимолекул возникает значительная нелинейность, вызывающая в свою очередь локализованные колебания нескольких частиц. Авторами замечено, что данная структура обладает значительным временем жизни, причём солитон сохраняется даже при распаде исходной квазимолекулы. О появлении бризеров при высоких температурах говорят авторы работы [11]. Одним из важнейших критериев для возможности появления бризеров они указывают наличие запрещенной зоны в фононном спектре. В этом случае возможным становится появление так называемых щелевых бризеров. Возможность их существования в кристаллах Pt_3Al уже была ранее продемонстрирована в работах [12-15]. Так же нами изучено поведение локализованных мод вблизи дефектов кристаллов, в этом смысле следует говорить о квази-бризерах [16-18].

Как известно, при достижении температуры Дебая для данной системы, в ней возбуждаются все поддерживаемые моды. В виду того, что реальные кристаллы всегда содержат топологические дефекты, способные взаимодей-

ствовать с бризерами и другими солитонами, обмениваться с ними энергией, необходимо изучить возможность спонтанного возбуждения нелинейных мод на дефектах с собственными частотами ДБ. Целью данной работы является исследование плотностей частотных спектров кристалла стехиометрии A_3B , на примере Pt_3Al , при наличии дефектов и разных температур.

Модель и методика эксперимента

Моделирование производилось методом молекулярной динамики при помощи программного пакета LAMMPS. Для описания взаимодействия был использован хорошо зарекомендовавший себя потенциал, полученный методом погруженного атома (EAM). Для исключения влияния поверхности были использованы периодические граничные условия по всем осям.

Модель представляет собой кристалл Pt_3Al , число атомов составляло от 10^3 до 10^5 частиц. Частицы взаимодействовали посредством EAM потенциала [19]. При моделировании рассматривались различные варианты точечных дефектов: вакансии, межузельные атомы и пары Френкеля, расположенные как на атомах каждой из подрешёток по отдельности, так и вместе. Концентрации дефектов варьировались так, чтобы их количество находилось в диапазоне от 1 до 30% от общего числа атомов. Моделирование проводилось при различных температурах расчётной ячейки от 150 К до 600 К. Задание нужной температуры происходило посредством придания скоростей атомам в соответствии с распределением Максвелла по скоростям. При разговоре о колебаниях атомов крайне важным является значение температуры Дебая. В работе [18] представлены зависимости данного параметра от абсолютной температуры и давления. В соответствии с приведенными данными можно говорить о том, что для нашей модели значение температуры Дебая находится в диапазоне от 400 К до 450 К. Таким образом моделирование производилось как при температурах ниже порогового значения, так и выше него.

Для анализа использовалось программное обеспечение, рассчитывающее период и частоту колебаний всех атомов по модельным данным. Расчетные значения частот были получены для всех атомов ячейки вместе и по отдельности для каждой подрешетки. Для корректно-

го анализа из экспериментальных групп были исключены граничные слои атомов, что позволило избежать обнаружения ложных мод из-за перемещения атомов с одной стороны кристалла на другую, вызванных периодическими граничными условиями.

Результаты и обсуждение

При обсуждении нелинейных мод и дискретных бризеров крайне важен фонный спектр кристалла. Для исследуемого сплава ФС содержит оптическую и акустическую ветви, между которыми расположена запрещенная частотная зона (рис.1а [20]). Распределение частот для данной модели кристалла (рис.1б) несколько отличается. Здесь приведен анализ по элементам частот сплава, видно, что оптическая ветвь формируется лёгкой подрешёткой алюминия, а акустическая тяжёлой подрешёт-

кой платины. Отсутствие ярко выраженной запрещённой зоны в модельном кристалле вполне соответствует экспериментальным данным и ряду расчетных работ [21-23]. К тому же метод снятия мгновенного слежка частот с реалистичной модели очевидно допускает наличие неучтенных частот, а также накладываются ограничение на низкочастотную часть спектра в виду размерного фактора ячейки и времени расчета частоты колебания каждого атома. Дискретные бризеры в Pt_3Al могут формироваться на атомах алюминия, при этом их частота должна находиться в щели спектра. Таким образом, если в спектре конкретного кристалла с дефектами присутствует смещение в сторону запрещенной зоны, то можно говорить о том, что данные моды на дефектах могут передать свою колебательную энергию в бездефектную часть кристалла, тем самым способствуя формированию ДБ.

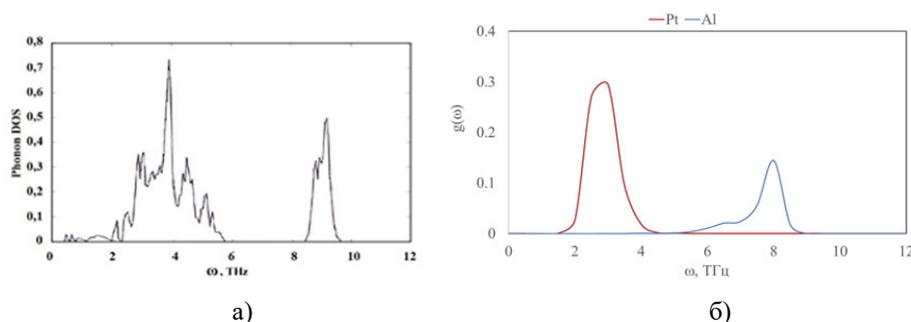


Рис.1. Плотность фонных состояний: а) рассчитанная средствами LAMMPS, который включает необходимые для этих целей процедуры, базирующиеся на преобразовании Фурье автокорреляционных функций перемещений атомов от времени [20], б) рассчитанная в рамках предложенного алгоритма при температуре 450 К

Fig.1. Density of phonon states: a) calculated by LAMMPS, which includes the procedures necessary for these purposes, based on the Fourier transform of the autocorrelation functions of atomic displacements versus time [20], b) calculated using the proposed algorithm at a temperature of 450 K

Далее рассмотрим вклад различного вида дефектов в плотность фонных состояний кристалла. Для этого будем поочередно внедрять вакансии, межузельные атомы и пары Френкеля. Рассмотрим влияние вакансий. Важно выделить, что процесс нагрева ячейки и дальнейшее ее релаксация существенно отличаются, т.к. в процессе нагрева дефекты становятся центрами локализации энергии более интенсивно. Соответственно эта накопленная энергия далее будет рассеяна по ячейке. В том числе это может приводить к формированию ДБ в бездефектной части кристалла.

На рис.2 продемонстрировано влияние процентной доли вакансий на распределение частот колебаний атомов при температуре

150 К. Так вакансии на атомах алюминия способствуют появлению колебаний в запрещенной зоне значительно больше, чем вакансии платины.

Для достижения подобного эффекта с атомами платины, их необходимо удалить в количестве не менее 15 %. Смешанные группы вакансий ожидаемо демонстрируют средние значения. Повышение температуры ячейки меняет эффект вносимый вакансиями, в этом случае вакансии алюминия вносят вклад в перестройку спектра меньший нежели платины. Одной из вероятных причин такого поведения системы является значительно возрастающая кинетическая энергия платины по сравнению с алюминием.

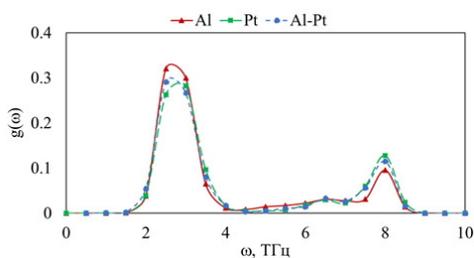


Рис.2. Распределение частот при различных конфигурациях вакансий

Fig.2. Frequency distribution for various configurations of vacancies

Рассмотрим далее роль температуры при различных концентрациях и, собственно, саму температуру, как фактор. На рис.3 показана зависимость распределения частот от температуры при концентрации вакансий 5 %. В целом наблюдается тенденция смещения частот в меньшую сторону с ростом температуры как для случая вакансий Al, так и платины. Из об-

щей картины выделяется распределение для 150K с вакансиями Al. Возможной причиной такой ситуации может быть меньшая дисторсия кристаллической решетки при низких температурах. Для вакансий, образованных удалением атомов Pt, такой ситуации не наблюдалась. В этом случае реализовывалась общая тенденция, состоящая в том, что с ростом температуры происходит смещение спектра в низкочастотную область.

Изменение концентрации вакансий (рис.4) оказывали большее влияние, нежели повышение температуры, при относительно низких концентрациях дефектов. Это наиболее ярко проявляется для Pt, т.к. удаление тяжелых атомов из узлов приводит к большим искажениям кристалла, внося существенное изменение в частотный спектр кристалла. В такой ситуации не целесообразно говорить о возможности возбуждения ДБ, т.к. решетка в этом случае серьезно искажена по всему объему.

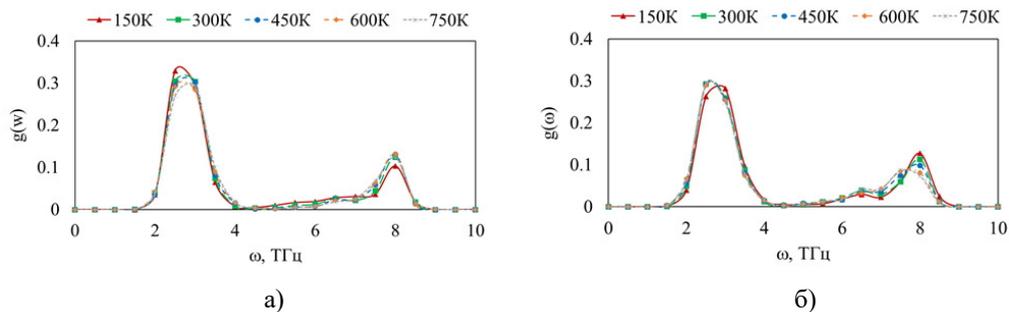


Рис.3. Распределение фононных мод в кристалле Pt_3Al при различных температурах: а) концентрация вакансий Al 5 %, б) концентрация вакансий Pt 5 %

Fig.3. The distribution of phonon modes in a Pt_3Al crystal at different temperatures: а) concentration of vacancies Al 5 %, б) concentration of vacancies Pt 5 %

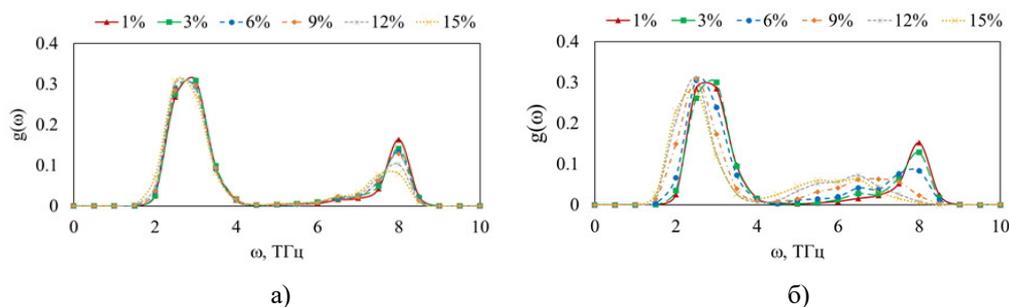


Рис.4. Распределение фононных мод в кристалле Pt_3Al при различных концентрациях вакансий при температуре 450 K: а) вакансии Al; б) вакансии Pt

Fig.4. The distribution of phonon modes in a Pt_3Al crystal at various concentrations of vacancies at a temperature of 450 K: а) Al vacancies; б) Pt vacancies

Атомы внедрения имеют отличное от вакансий влияние на фононный спектр (рис.5).

Главным образом это выражается в том, что не имеет большого различия тип внедряемых ато-

мов, они оказывают сходное воздействие. Также важно отметить, что данные дефекты способствуют смещению частот выше основного спектра. Большее влияние в случае атомов внедрения при любых температурах оказывают атомы платины.

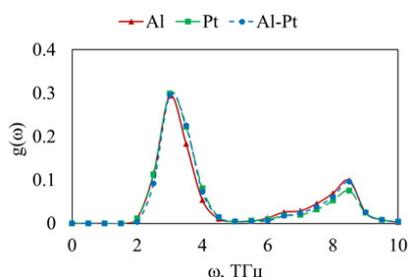


Рис.5. Распределение частот при температуре 300 К при различных атомах внедрения, концентрация внедренных атомов 5 %

Fig.5. Frequency distribution at a temperature of 300 K for various absorption atoms, the concentration of interstitial atoms is 5 %

Пары Френкеля, являясь комбинацией межузельных атомов и вакансий, оказывают на распределение частот воздействие среднее между двумя этими типами дефектов. При этом влияние пар Френкеля закономерно ниже, нежели у «чистых» дефектов, ввиду их частичной аннигиляции в процессе симуляции. Для всех видов и конфигураций дефектов увеличение температуры оказывает сходное влияние. Повышение температуры увеличивает количество атомов с низкими частотами. Таким образом, дефекты, в данном случае выступают в роли условного «конденсатора» накапливая и распределяя тепловую энергию.

Заключение

В работе методом молекулярной динамики проведено исследование распределения частот атомов кристалла Pt_3Al при различных точечных дефектах структуры и температурных режимах. Установлено, что при внедрении вакансий возможно смещение плотности фонового спектра кристалла в сторону меньших частот для акустической ветви спектра, тем самым увеличивая вероятность возбуждения колебаний на частотах из запрещенной зоны ФС идеального кристалла, и появление дискретных бризеров. Межузельные атомы при концентрациях до 5 % оказывают аналогичный эффект. Дальнейшее увеличение концентрации таких дефектов приводит к смещению также и в более высокие

частоты, тем самым уширяя оптическую ветвь. Повышение температуры в общем случае увеличивает эффект и ускоряет его проявление.

Список литературы

1. Flach S., Willis C.R. Discrete Breathers // *Phys. Rep.* 1998. V. 295. P. 181–264.
2. Korznikova E.A., Morkina A.Y., Singh M., Krittsov A.M., Kuzkin V.A., Gani V.A., Bebikhov V.A., Dmitriev S.V. Effect of discrete breathers on macroscopic properties of the Fermi-Pasta-Ulam chain // *Eur. Phys. J. B.* 2020. V. 93 P. 123.
3. Bussmann-Holder A., Bishop A.R. Inhomogeneity, local mode formation, and the breakdown of the Bloch theorem in complex charge transfer systems as a consequence of discrete breather formation // *Physical Review B.* 2004. V. 70. P. 184303.
4. Murzaev R.T., Babicheva R.I., Zhou K., Korznikova E.A., Fomin S.Y., Dubinko V.I., Dmitriev S.V. Discrete breathers in alpha-uranium // *Eur. Phys. J. B.* 2016. V. 89. P. 168.
5. Singh M., Morkina A.Y., Korznikova E.A., Dubinko V.I., Terentiev D.A., Xiong D., Naimark O.B., Gani V.A., Dmitriev S.V. Effect of Discrete Breathers on the Specific Heat of a Nonlinear Chain // *Journal of Nonlinear Science.* 2021. V. 31 P. 12.
6. Upradhyaya A., Semenova M.N., Kudreyko A., Dmitriev S.V. Chaotic discrete breathers and their effect on macroscopic properties of triangular lattice // *Chaotic discrete breathers and their effect on macroscopic properties of triangular lattice.* 2022. V. 112. P. 106541.
7. Dubinko V.I., Piazza F. On the role of disorder in catalysis driven by discrete breathers // *Letters on Materials.* 2014. N 4. P. 273–278.
8. Dubinko V.I., Dubinko A.V. Modification of reaction rates under irradiation of crystalline solids: Contribution from intrinsic localized modes // *Nuclear Inst. and Methods in Physics Research, B.* 2013. V. 303. P. 133–135.
9. Schlman L.S., Mihokova E., Scardicchio A., Facchi P. Slow Relaxation, Confinement, and Solitons // *Phys. Rev. Lett.* 2002. V. 88. P. 224101.
10. Baimova J.A., Dmitriev S.V., Zhou K. Discrete breather clusters in strained graphene // *Europhysics Letters.* 2012. V. 100. P. 36005.
11. Kistanov A.A., Dmitriev S.V. Spontaneous Excitation of Discrete Breathers in Crystals with the NaCl Structure at Elevated Temperatures // *Lattice Dynamics.* 2012. V. 54. P. 1545–1548.
12. Старостенков М.Д., Захаров П.В., Медведев Н.Н. Изучение посредством двумерной модели возможности существования нелиней-

ных локализованных колебаний на границе биметалла Pt-Al // *Фундаментальные проблемы современного материаловедения*. 2011. Т. 8, № 4 С. 40–44.

13. Starostenkov M.D., Potekaev A.I., Dmitriev S.V., Zakharov P.V., Eremin A.M., Kulagina V.V. Dynamics of discrete breathers in a Pt₃Al crystal // *Russian physics journal*. 2016. V. 58, N 9. P. 1353–1357.

14. Маркидонов А.В., Захаров П.В., Старостенков М.Д., Медведев Н.Н. Механизмы кооперативного поведения атомов в кристаллах: монография. Новокузнецк: Изд-во Филиал Кузбасского государственного технического университета им. Т.Ф. Горбачева в г. Новокузнецке, 2016. 219 с.

15. Захаров П.В., Дмитриев С.В., Старостенков М.Д., Еремин А.М., Корзникова Е.А. Стационарные квазибризеры в моноатомных металлах с ГЦК-структурой // *Журнал экспериментальной и теоретической физики*. 2017. Т. 152, № 5. С. 1073–1080.

16. Захаров П.В., Еремин А.М., Старостенков М.Д. Влияние межузельных атомов на квази-бризерные моды в кристалле стехиометрии АЗВ с морзевским взаимодействием // *Химическая физика и мезоскопия*. 2016. Т. 18, № 1. С. 114–121.

17. Захаров П.В., Еремин А.М., Манаков Н.А., Старостенков М.Д., Маркидонов А.В. Поведение квазибризерной моды в кристалле Pt₃Al при наличии точечных дефектов // *Вестник Оренбургского государственного университета*. 2015. № 9(184). С. 38–44.

18. Wei N., Zhang Ch., Hou S. Theoretical study of the elastic and thermodynamic properties of Pt₃Al with the L₁ structure under high pressure // *Condensed Matter Physics* 2015. V. 18, N 4. P. 43601.

19. Zhou X.W., Johnson R.A., Wadley H.N.G. Misfit-energy-increasing dislocations in vapor-deposited CoFe/NiFe multilayers // *Phys. Rev. B*. 2004. V. 69. P. 144113.

20. Захаров П.В., Старостенков М.Д., Корзникова Е.А., Еремин А.М., Луценко И.С., Дмитриев С.В. Возбуждение волн солитонного типа в кристаллах стехиометрии АЗВ // *Физика твёрдого тела*. 2019. Т. 61, № 11. С. 2183–2188.

21. Medvedev N.N., Starostenkov M.D., Manley M.E. Energy localization on the Al sublattice of Pt₃Al with L₁ order // *J. Appl. Phys.* 2013. N 114. P. 213506.

22. Chauke H.R., Minisini B., Drautz R., Ngueyn-Manh D. Theoretical investigation of the Pt₃Al ground state // *Intermetallics*. 2010. N 18. P. 417–421.

23. Pan Y. Insight into the Mechanical Properties and Fracture Behavior of Pt₃Al Coating by Experiment and Theoretical Simulation // *Journal of Materials Engineering and Performance* 2021. V. 30. P. 2661–2668.

Информация об авторах

И. С. Луценко – аспирант 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.

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

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

References

1. Flach, S. & Willis, C. R. (1998). Discrete Breathers. *Phys. Rep.*, 295, 181–264.

2. Korznikova, E. A., Morkina, A. Y., Singh, M., Krivtsov, A. M., Kuzkin, V. A., Gani, V. A., Bebikhov, V. A. & Dmitriev, S. V. (2020). Effect of discrete breathers on macroscopic properties of the Fermi-Pasta-Ulam chain. *Eur. Phys. J. B*, 93, 123.

3. Bussmann-Holder, A. & Bishop, A. R. (2004). Inhomogeneity, local mode formation, and the breakdown of the Bloch theorem in complex charge transfer systems as a consequence of discrete breather formation. *Physical Review B*, 70, 184303.

4. Murzaev, R. T., Babicheva, R. I., Zhou, K., Korznikova, E. A., Fomin, S. Y., Dubinko, V. I. & Dmitriev, S. V. (2016). Discrete breathers in alpha-uranium. *Eur. Phys. J. B*, 89, 168.

5. Singh, M., Morkina, A. Y., Korznikova, E. A., Dubinko, V. I., Terentiev, D. A., Xiong, D., Naimark, O. B., Gani, V. A. & Dmitriev, S. V. (2021). Effect of Discrete Breathers on the Specific Heat of a Nonlinear Chain *Journal of Nonlinear Science*, 31, 12.

6. Upadhyaya, A., Semenova, M. N., Kudreyko, A. & Dmitriev, S. V. (2022). Chaotic discrete breathers and their effect on macroscopic properties of triangular lattice. *Communications in Nonlinear Science and Numerical Simulation*, 112, 106541.

7. Dubinko, V. I. & Piazza, F. (2014). On the role of disorder in catalysis driven by discrete breathers *Letters on Materials*, 4, 273–278.
8. Dubinko, V. I. & Dubinko, A. V. (2013). Modification of reaction rates under irradiation of crystalline solids: Contribution from intrinsic localized modes. *Nuclear Inst. and Methods in Physics Research*, B, 303, 133–135.
9. Schlman, L. S., Mihokova, E., Scardicchio, A. & Facchi, P. (2002). Slow Relaxation, Confinement, and Solitons. *Phys. Rev. Lett*, 88, 224101.
10. Baimova, J. A., Dmitriev, S. V. & Zhou, K. (2012). Discrete breather clusters in strained graphene. *Europhysics Letters*, 100, 36005.
11. Kistanov, A. A. & Dmitriev, S. V. (2012). Spontaneous Excitation of Discrete Breathers in Crystals with the NaCl Structure at Elevated Temperatures. *Lattice Dynamics*, 54, 1545–1548.
12. Starostenkov, M. D., Zaharov, P. V. & Medvedev, N. N. (2011). Izuchenie posredstvom dvumernoj modeli vozmozhnosti sushchestvovaniya nelinejnyh lokalizovannyh kolebanij na granice bimetallova Pt-Al. *Fundamental'nye problemy sovremenno materialovedeniya (Basic Problems of Material Science (BPMS))*, 8(4), 40–44. (In Russ.).
13. Starostenkov, M. D., Potekaev, A. I., Dmitriev, S. V., Zakharov, P. V., Eremin, A. M. & Kulagina, V. V. (2016). Dynamics of discrete breathers in a Pt₃Al crystal. *Russian physics journal*, 58(9), 1353–1357.
14. Markidonov, A. V., Zaharov, P. V., Starostenkov, M. D. & Medvedev, N. N. (2016). Mekhanizmy kooperativnogo povedeniya atomov v kristallah: monografiya. Filial Kuzbasskogo gosudarstvennogo tekhnicheskogo universiteta im. T.F. Gorbacheva v g. Novokuznecke. P. 219. (In Russ.).
15. Zaharov, P. V., Dmitriev, S. V., Starostenkov, M. D., Eremin, A. M. & Korznikova, E. A. (2017). Stacionarnye kvazibrizery v monoatomnyh metallah s GCK-strukturaj. *Zhurnal eksperimental'noj i teoreticheskoj fiziki*, 152(5), 1073–1080. (In Russ.).
16. Zaharov, P. V., Eremin, A. M. & Starostenkov, M. D. (2016). Vliyanie mezhuzel'nyh atomov na kvazibrizernye mody v kristalle stekhiometrii A₃V s morzevskim vzaimodejstviem. *Himicheskaya fizika i mezoskopija*, 18(1), 114–121. (In Russ.).
17. Zaharov, P. V., Eremin, A. M., Manakov, N. A., Starostenkov, M. D. & Markidonov, A. V. (2015). Povedenie kvazibrizernoj mody v kristalle Pt₃Al pri nalichii tochechnyh defektov. *Vestnik Orenburgskogo gosudarstvennogo universiteta*, 9(184), 38–44. (In Russ.).
18. Wei, N., Zhang, Ch., Hou, S. (2015). Theoretical study of the elastic and thermodynamic properties of Pt₃Al with the L₁₂ structure under high pressure. *Condensed Matter Physics*, 18(4), 43601.
19. Zhou, X. W., Johnson, R. A. & Wadley, H. N. G. (2004). Misfit-energy-increasing dislocations in vapor-deposited CoFe/NiFe multilayers. *Phys. Rev. B*, 69, 144113.
20. Zaharov, P. V., Starostenkov, M. D., Korznikova, E. A., Eremin, A. M., Lutsenko, I. S. & Dmitriev, S. V. (2019). Vozbuzhdeniye voln solitonnoogo tipa v kristallakh stekhiometrii A₃B. *Fizika tvordogo tela*, 61(11), 2183–2188. (In Russ.).
21. Medvedev, N. N., Starostenkov, M. D. & Manley, M. E. (2013). Energy localization on the Al sublattice of Pt₃Al with L₁₂ order. *J. Appl. Phys.*, 114, 213506.
22. Chauke, H.R., Minisini, B., Drautz, R. & Ngueyn-Manh, D. (2010). Theoretical investigation of the Pt₃Al ground state. *Intermetallics*, 18, 417–421.
23. Pan, Y. (2021). Insight into the Mechanical Properties and Fracture Behavior of Pt₃Al Coating by Experiment and Theoretical Simulation *Journal of Materials Engineering and Performance*, 30, 2661–2668.

Information about the authors

I. S. Lutsenko – Postgraduate, 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.

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.

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

Статья поступила в редакцию 14.11.2022; одобрена после рецензирования 24.11.2022; принята к публикации 29.11.2022.

The article was received by the editorial board on 14 Nov. 22; approved after reviewing 24 Nov. 22; accepted for publication 29 Nov. 22.

Научная статья

1.3.8. Физика конденсированного состояния (физико-математические науки)

УДК 538.9; 666.3; 666.3.017; 666.3.046.4; 666.3.032.652

doi: 10.25712/ASTU.1811-1416.2022.04.003

ВЛИЯНИЕ ДОБАВКИ УГЛЕРОДА НА УПЛОТНЕНИЕ ПОРОШКОВ ЧАСТИЧНО СТАБИЛИЗИРОВАННОГО ДИОКСИДА ЦИРКОНИЯ ПРИ ПРЕССОВАНИИ И СПЕКАНИИ

Сергей Анатольевич Гынгазов^{1†}, Иван Петрович Васильев²,
Валерия Александровна Болтуева³

^{1, 2, 3} Национальный исследовательский Томский политехнический университет, пр. Ленина, 30, 634050, Томск, Россия

¹ ghyngazov@tpu.ru[†], <https://orcid.org/0000-0002-2524-9238>

² zarkvon@tpu.ru, <https://orcid.org/0000-0002-4077-7012>

³ kostenkova@tpu.ru, <https://orcid.org/0000-0001-8128-9042>

Аннотация. Циркониевая керамика обладает высокими функциональными и прочностными свойствами. Области ее применения постоянно расширяются. Использование нанопорошков позволяет получить мелкозернистую керамику с улучшенными свойствами. Диоксид циркония обладает высокой твердостью, что вызывает повышенный износ пресс-форм. Кроме того, наночастицы склонны к агломерированию, что влияет на уплотнение при компактировании и спекании. Данные проблемы можно решить путём введения микро-добавок. Одной из таких добавок является углерод. Целью настоящей работы является исследование влияния вида добавки углерода и его концентрации на параметры циркониевой керамики из порошкового сырья, полученного золь-гель и плазмохимическим методами. Методом дилатометрии была исследована усадка образцов двух типов керамики с тремя типами добавки углерода, представляющие из себя многослойные углеродные нанотрубки (МУНТ), аморфный углерод, а также аморфный углерод с присутствием МУНТ. Определено, что введение добавки не оказывает влияния на скорость усадки, и наибольшая скорость усадки образца практически не отличается от таковой для спекания керамики без добавок. Определено влияние добавки углерода на плотность и микротвёрдость керамики. Введение добавок в керамику, из порошков, полученных по золь-гель технологии, вызывает снижение плотности и микротвёрдости, в то время как плотность керамики из плазмохимических порошков увеличивается до некоторого порогового значения концентрации добавок, что справедливо для всех типов углерода, рассмотренных в данном исследовании.

Ключевые слова: частично стабилизированный диоксид циркония, добавки, углерод, многослойные углеродные нанотрубки (МУНТ), дилатометрия.

Благодарности: Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (грант №22-19-00183).

Для цитирования: Гынгазов С.А., Васильев И.П., Болтуева В.А. Влияние добавки углерода на уплотнение порошков частично стабилизированного диоксида циркония при прессовании и спекании // Фундаментальные проблемы современного материаловедения. 2022. Т. 19, № 4. С. 445–453. doi: 10.25712/ASTU.1811-1416.2022.04.003.

Original article

INFLUENCE OF THE ADDITIVE CARBON ON THE COMPACTION OF POWDERS OF PARTIALLY STABILIZED ZIRCONIA DIOXIDE DURING PRESSING AND SINTERING**Sergei A. Ghyngazov^{1†}, Ivan P. Vasil'ev², Valeria A. Boltueva³**^{1,2,3} National Research Tomsk Polytechnic University, Lenin Pr., 30, Tomsk, 634050, Russia¹ ghyngazov@tpu.ru[†], <https://orcid.org/0000-0002-2524-9238>² zarkvon@tpu.ru, <https://orcid.org/0000-0002-4077-7012>³ kostenkova@tpu.ru, <https://orcid.org/0000-0001-8128-9042>

Abstract. Zirconia ceramics has high functional and strength properties. Its fields of application are constantly expanding. The use of nanopowders makes it possible to obtain fine-grained ceramics with improved properties. Zirconium dioxide has a high hardness. This causes increased mold wear. In addition, nanoparticles are prone to agglomeration. This affects compaction during compaction and sintering. These problems can be solved by introducing microadditives. One such additive is carbon. The purpose of this work is to study the influence of the type of carbon addition and its concentration on the parameters of zirconium ceramics from powder raw materials, which is obtained by sol-gel and plasma-chemical methods. The shrinkage of samples of two types of ceramics with three types of carbon addition was studied by dilatometry. They are multiwalled carbon nanotubes (MWNTs), amorphous carbon, and also amorphous carbon with the presence of MWCNTs. We have determined that the introduction of additives does not affect the shrinkage rate, and the highest shrinkage rate of the sample is almost equal to the shrinkage rate during ceramic sintering without additives. We have determined the effect of carbon addition on the density and microhardness of ceramics. The introduction of additives into ceramics from powders obtained by sol-gel technology causes a decrease in density and microhardness. The density of ceramics from plasma-chemical powders increases to a certain threshold value of the concentration of additives. This is true for all types of carbon considered in this study.

Keywords: partially stabilized zirconia, additive, carbon, multiwalled carbon nanotubes (MWCNT), dilatometry.

Acknowledgements: The work was supported by the Russian Science Foundation (grant No. 22-19-00183).

For citation: Ghyngazov, S. A., Vasil'ev, I. P. & Boltueva, V. A. (2022). Influence of the additive carbon on the compaction of powders of partially stabilized zirconia dioxide during pressing and sintering. *Fundamental'nye problemy sovremennogo materialovedeniya (Basic Problems of Material Science (BPMS))*, 4(19), 445–453. (In Russ.). doi: 10.25712/ASTU.1811-1416.2022.04.003.

Введение

Керамические материалы в силу их высоких функциональных и прочностных свойств широко используются в технике. Процесс изготовления керамических изделий, как правило, завершается обжигом сырой заготовки при высокой температуре, что является необходимым условием получения качественной плотной керамики [1]. Высокая температура в процессе длительной изотермической выдержки обеспечивает эффективность процесса уплотнения порошковых компактов. Среди наиболее востребованных в науке и технике керамик лидирующее место занимает керамика на основе диоксида циркония [2]. Области ее применения постоянно расширяются, поэтому интерес к ней на современном этапе развития техники не только не ослабевает, но и усиливается. Частично этому способствует использование в качестве исходного сырья керамических нанопо-

рошков [3, 4]. Считается, что использование такого сырья необходимо для получения мелкозернистой керамики с новыми улучшенными свойствами [5, 6]. Способы получения керамических нанопорошков разнообразны. Наибольший интерес представляют золь-гель [7] и плазмохимический [8] методы, которые наиболее пригодны для промышленного получения порошкового сырья. В керамической технологии особая роль уделяется вопросам компактирования и спекания полученных компактов [9]. В силу высокой твердости порошков диоксида циркония металлические пресс-формы быстро выходят из строя, что затрудняет реализацию технологических процессов получения порошковых компактов. Склонность наночастиц к агломерированию [10, 11], повышенная их сорбционная способность заметно сказываются на процессах их уплотнения в компактах при компактировании и последующем спекании [12].

Часто, несмотря на наноразмерность порошка, компакты плохо компатируются, что проявляется в механическом разрушении образцов при выпрессовке, и спекаются, что препятствует получению плотной нанокерамики [10]. Традиционным и оправданным подходом для преодоления этих проблем является использование различных микродобавок, которые при введении в основную порошковую керамическую массу в малом количестве заметно влияют на все технологические аспекты компактирования [13] и спекания [14]. Работы по исследованию влияния всевозможных добавок на спекание керамики представлены в современной литературе в большом количестве [15-18]. Одной из часто используемых добавок является углерод [19-21]. Для того, чтобы использование добавки существенно не сказывалось на стоимости керамических изделий, важно использовать доступные недорогие углеродные порошки или использовать углеродные порошки, которые получатся в виде сопутствующего продукта какого-либо технологического процесса. Сам углерод очень удобен для использования в виде микродобавок. Это обусловлено тем, что его введение может решить сразу несколько задач. Это, прежде всего, облегчение процессов компактирования и извлечения компактов из пресс-форм, предотвращение повышенного износа рабочих поверхностей пресс-форм. Имеются данные [22], что в небольших количествах углерод улучшает качество процесса усадки компактов при спекании и это проявляется в получении высокоплотной керамики. Несомненным достоинством данного вида добавки является его способность покидать объем керамики на завершающей стадии спекания. В результате получаемая керамика свободна от загрязняющих примесей. Несмотря на значительное количество работ, посвященных использованию углерода в качестве микродобавок, данные о виде углеродных частиц, влиянию их концентрации на эффективность процесса спекания и качество керамики являются редкими и не системными.

Цель настоящего исследования заключается в установлении закономерностей влияния вида добавки углерода и его концентрации на характеристики циркониевой керамики и эффективность использования такого вида добавки при получении керамики из порошкового сырья, полученного золь-гель методом и методом плазмохимии.

Методическая часть

В качестве исходного сырья для получения керамики использовали коммерческий нанопорошок частично стабилизированного диоксида циркония (3 мол.% Y_2O_3) марки TZ-3Y-E (ТО-SOH, Япония) (Порошок 1) и плазмохимический порошок ПЦИ-8 (Порошок 2), произведенный на Сибирском химическом комбинате (СХК) методом разложения водных растворов азотнокислых солей циркония в плазме высокочастотного разряда. Спекаемая из Порошка 1 и Порошка 2 керамика далее обозначается как керамика Тип 1 и керамика Тип 2 соответственно. Выбор этих типов порошков обусловлен широким использованием технологий их получения в мире. Мы предполагаем, что проведение экспериментов по введению углеродных добавок в порошки, полученные разными способами, позволит выявить общие закономерности влияния углерода, которые не зависят от истории получения порошка диоксида циркония, а значит от его микроструктурных, размерных и других факторов.

В качестве добавок использовали углеродные нанотрубки, полученные в Институте катализа СО РАН (Добавка 1) [23], порошки активированного угля (Activated carbon) промышленного изготовления для медицины (Добавка 2), нанопорошки углерода, являющиеся сопутствующим продуктом при получении водорода из природного газа в СВЧ-разряде [24] (Добавка 3). Содержание добавки в образцах составляло 0,5 %, 1%, 5 % (масс.) для Добавки 1, 1 %, 5 %, 9 %, 15 %, 20 %, 25 % (масс.) для Добавки 2, 1 %, 5 % (масс.) – для Добавки 3. Выбор разных типов добавок углерода, отличающихся способом получения, также преследует цель выявить общие характерные именно для углерода закономерности влияния на процессы компактирования и спекания циркониевой керамики. Порошковые смеси подвергались механической обработке в планетарной мельнице Emax (RETSCH, Германия) в присутствии воды (масса воды равна массе порошков, масса мелющих шаров равна десятикратной массе порошков). После чего смеси выдерживали в сушильном шкафу при температуре 70 °С и просеивали через сито. Порошковые компакты в виде таблеток диаметром 9 мм и толщиной 2,5-3 мм получали с использованием лабораторного пресса ППР-10 при давлении прессования 80-200 МПа. Спекание керамики

проводили в течение часа на воздухе в печи СНОЛ 12/16 при температуре 1400 °С или в объеме dilatометра DIL402C (Netzsch, Германия) при тех же температурных режимах. Открытую пористость и плотность керамики определяли методом гидростатического взвешивания на высокоточных весах Shimadzu AUW-220D. Полную пористость керамики определяли по данным РФА и плотности, определенной экспериментально. Микроструктуру порошков и керамики определяли методом просвечивающей электронной микроскопии на микроскопе JEOL JEM – 2100F. Для определения микротвердости керамики использовали микротвердомер фирмы Zwick (Германия). Фазовый состав определяли при помощи рентгеновского дифрактометра ARL X'tra.

Экспериментальные результаты и их обсуждение

Характеристики используемых добавок.

Добавка 1 представляла собой многослойные углеродные нанотрубки (МУНТ). Согласно сведениям от производителя диаметр МУНТ примерно равен 9,4 нм. Добавка 2 (активированный уголь) согласно справочным данным представляет собой аморфный высокопористый углерод с удельной поверхностью на 1 грамм от 500 до 2200 м². Добавка 3 представляет собой смесь аморфного и кристаллического углерода с крайне низкой насыпной плотностью. Проведенный элементный анализ показал, что Добавка 3 состоит преимущественно из углерода (97,3 %) и кислорода (2,7 %). Других примесей обнаружено не было. Результаты рентгенофазового анализа (РФА) для Добавки 3 представлены на рис.1.

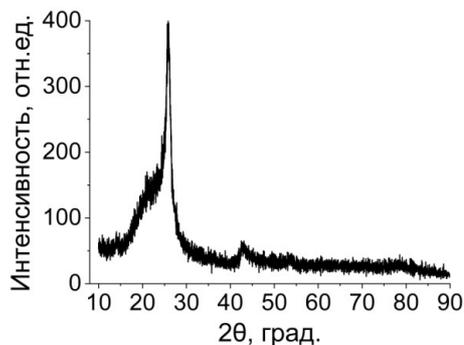


Рис.1. Дифрактограмма Добавки 3

Fig.1. X-ray diffraction pattern of Additive 3

Как видно из рис.1, помимо аморфного углерода в Добавке 3 имеется некоторое содержание кристаллической фазы. Пик на дифрактограмме (рис.1) можно объяснить наличием в массе порошка МУНТ.

Согласно данным просвечивающей электронной микроскопии (рис.2) Добавка 3 представляет собой нанопорошок со средним размером частиц не более 100 нм.

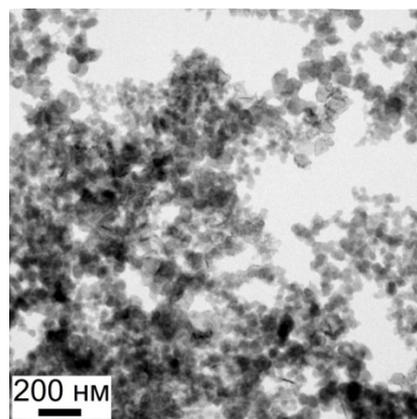


Рис.2. Просвечивающая электронная микроскопия Добавки 3

Fig.2. Transmission electron microscopy of Additive 3

Прессование порошковых компактов.

Независимо от давления прессования порошковые компакты из Порошка 1 и 2 без добавок имели дефекты в виде трещин и расслаивания образцов. Это можно связать с повышенным пристеночным трением в пресс-форме при компактировании и выпрессовке образцов. Ситуация значительно улучшается при введении в порошковые массы углеродных добавок. Образцы в широком диапазоне давлений прессования получаются бездефектными. При этом наблюдался пониженный износ внутренних поверхностей пресс-формы.

Спекание керамики. Спекание керамики Тип 1 и Тип 2 без добавок.

На рис.3 представлены кривые усадки компактов из Порошка 1 (кривая 1) и Порошка 2 (кривая 2). Рис.3 показывает, что на стадии нагрева, до начала усадки кривая спекания компакта из Порошка 1 (кривая 1) характеризуется большим линейным расширением по сравнению с кривой спекания компакта из Порошка 2 (кривая 2). На стадии активной усадки наибольшая скорость уплотнения Порошка 1, определенная из производной кривой 1 (кривая 3), наблюдается при температуре $T_{м1} = 1256$ °С.

Для Порошка 2 наибольшая скорость наблюдается при более высокой температуре $T_{M2} = 1267,5$ °С (определена из кривой 4 производной от кривой 2). Отличия в поведении кривых спекания для обоих порошков обусловлены разной технологией их получения, и соответственно структурой и морфологией исходных порошков.

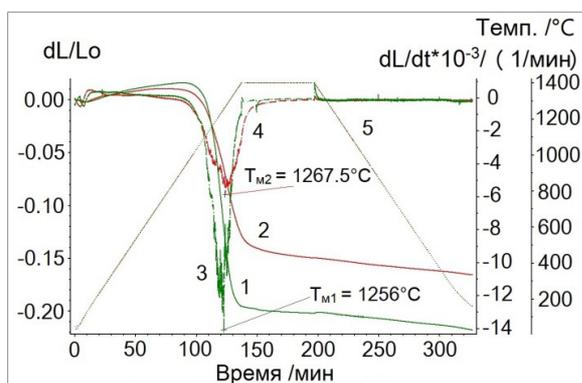


Рис.3. Кривые спекания компактов из Порошков 1 (кривая 1) и 2 (кривая 2), 3 и 4 – производные кривых 1 и 2 соответственно, 5 – температурная программа

Fig.3. Sintering curves of compacts from Powders 1 (curve 1) and 2 (curve 2), 3 and 4 are the derivatives of curves 1 and 2, respectively, 5 is the temperature program

Спекание керамики Тип 1 и Тип 2 с добавками углерода.

На рис.2 представлены кривые спекания для компактов из Порошка 1 без добавки (кривая 1) и с добавками 1 (кривая 2) и 2 (кривая 3) в количестве 1 %.

Как видно из вида кривых спекания, представленных на рис.4, введение Добавки 1 или 2 не влияет на скорость усадки. Наклон кривых в интервале температуры нагрева 1100 – 1300 °С одинаков, а наибольшая скорость усадки, независимо от типа добавки углерода и без нее приходится на температуру близкую к температуре для чистого порошка 1 (1256 °С). На кривой 2 до температуры нагрева около 500 °С наблюдается расширение образца в большей степени, чем для прессовки без добавки. Это повышенное расширение происходит из-за интенсивного выгорания углеродной добавки. Увеличение концентрации Добавки 1 и 2 приводит к еще большему расширению в данном диапазоне (рис.5), что подтверждает данное утверждение.

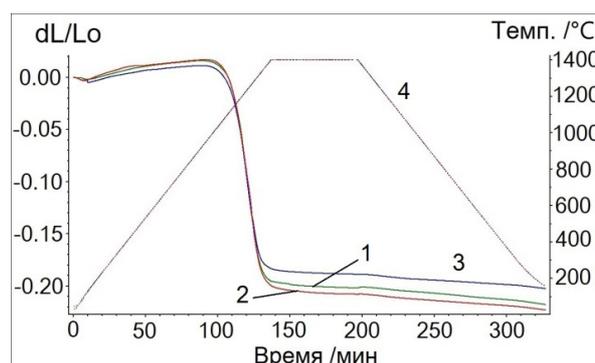


Рис.4. Кривые спекания компактов Порошка 1 без добавки (кривая 1) и с Добавкой 1 (кривая 2) и 2 (кривая 3) в количестве 1%, 4 – температурная программа

Fig.4. Sintering curves of Powder compacts 1 without additive (curve 1) and with Additive 1 (curve 2) and 2 (curve 3) in the amount of 1%, 4 – temperature program

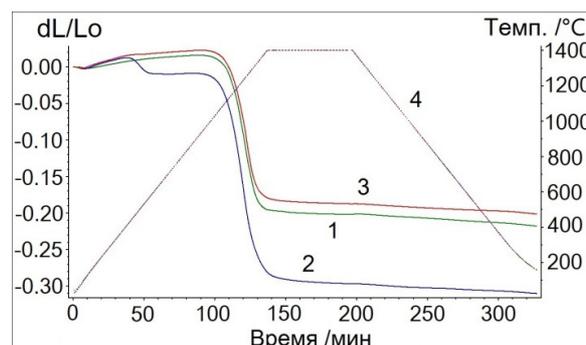


Рис.5. Кривые спекания Порошка 1 без добавки (кривая 1) и с Добавкой 1 (кривая 2) и с Добавкой 2 (кривая 3) в количестве 5 %, 4 – температурная программа

Fig.5. Sintering curves of Powder 1 without additive (curve 1) and with Additive 1 (curve 2) and with Additive 2 (curve 3) in the amount of 5 %, 4 – temperature program

Влияние углеродных добавок на микротвердость и плотность керамики.

На рис.6 представлены результаты измерения плотности керамик Тип 1 и Тип 2 в зависимости от количества добавки 1, 2 и 3. Из рис.6 следует, что для керамики типа 1 с увеличением количества добавки углерода имеет место снижение плотности, в то время как для керамики Тип 2 имеет место рост плотности при концентрациях добавки до 1 % (масс.), что характерно для всех типов добавок.

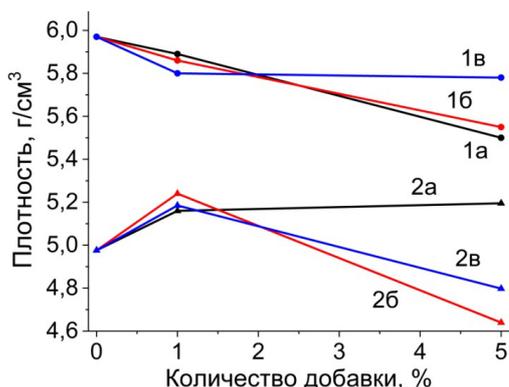


Рис.6. Зависимость плотности керамики

Тип 1 и Тип 2 от количества добавки:

1a – Тип 1, Добавка 1; 1б – Тип 1, Добавка 2;
1в – Тип 1, Добавка 3; 2a – Тип 2, Добавка 1;
2б – Тип 2, Добавка 2; 2в – Тип 2, добавка 3

Fig.6. Dependence of ceramic density

Type 1 and Type 2 from the amount of additive:

1a – Type 1, Additive 1; 1b – Type 1, Additive 2;
1b – Type 1, Additive 3; 2a – Type 2, Additive 1;
2b – Type 2, Additive 2; 2b – Type 2, additive 3

Микротвёрдость керамики Тип 1 ведет себя аналогично плотности: при увеличении концентрации добавки углерода, твёрдость керамики снижается. Для керамики Тип 2 также характерно снижение микротвёрдости при увеличении количества добавки, несмотря на некоторый рост плотности. Данные зависимости представлены на рис.7.

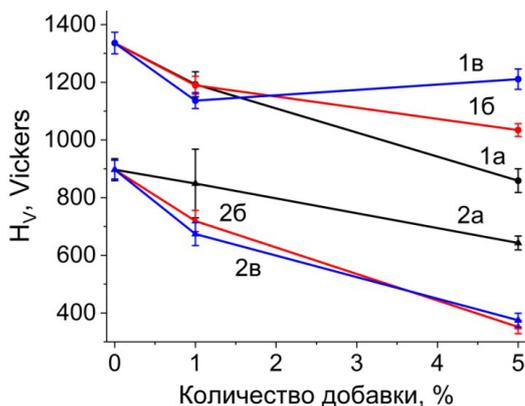


Рис.7. Зависимость микротвёрдости (H_V)

керамики Тип 1 и Тип 2 от количества добавки:

1a – Тип 1, Добавка 1; 1б – Тип 1, Добавка 2;
1в – Тип 1, Добавка 3; 2a – Тип 2, Добавка 1;
2б – Тип 2, Добавка 2; 2в – Тип 2, добавка 3

Fig.7. Dependence of microhardness (H_V) of ceramics

Type 1 and Type 2 on the amount of additive:

1a – Type 1, Additive 1; 1b – Type 1, Additive 2;
1b – Type 1, Additive 3; 2a – Type 2, Additive 1;
2b – Type 2, Additive 2; 2b – Type 2, additive 3

Из рис.6 и 7 следует, что введение добавок углерода независимо от истории их получения заметно отличается по влиянию на свойства керамики, изготовленной из Порошка 1 и Порошка 2. Для плазмохимических порошков (Порошок 2) можно подбором концентрации углеродной добавки добиться увеличения плотности керамики.

Выводы

Проведенные исследования показали, что введение углеродной добавки преимущественно влияет на качество процесса компактирования зеленых образцов и протекания первой фазы уплотнения при температуре до 500 °С. Согласно данным [22] на этой стадии углерод выгорает не полностью. Заключительное выгорание происходит при более высокой температуре. Этим можно объяснить факт повышения пористости керамики с повышением добавки углерода. Повышение пористости сопровождается уменьшением плотности, что приводит одновременно к снижению твердости керамики. Повышение пористости следует связать с заключительной высокотемпературной стадией выгорания углерода, когда образующиеся газы продукты выгорания углерода препятствуют уплотнению керамики в процессе спекания. Таким образом, введение добавки углерода может быть использовано для задания определенной керамики с заданной пористостью, включая высокопористую.

При концентрациях добавки углерода не более 10 % можно добиться заметного улучшения качества процесса получения компактов при сохранении высокого качества керамики. Для некоторых типов порошкового сырья, например, полученного методом плазмохимии введением углеродной добавки можно добиться улучшения свойств спеченной керамики.

Таким образом, добавку углерода можно считать перспективной для использования в керамическом производстве. Согласно имеющимся литературным данным наиболее перспективно использовать добавку углерода в сочетании с другими добавками, например, с легкоплавкими оксидами металлов. В этом направлении планируется продолжить исследования.

Список литературы

1. Patil S., Patil D.R., Jung I.C., Ryu J. Effect of cooling rates on mechanical properties of alumina-toughened zirconia composites // *Ceramics International*. 2022. V. 48, N 14. P. 21048–21053.
2. Arena A., Prete, F., Rambaldi, E., Bignozzi, M.C., Monaco C., Di Fiore A., Chevalier J. Nanos-structured Zirconia-Based Ceramics and Compos-ites in Dentistry: A State-of-the-Art Review // *Nanomaterials*. 2019. V. 9. P. 1393.
3. Porozova S.E., Rogozhnikov A.G., Shokov V.O. et al. Optimization of Sol-Gel Conditions for Producing Zirconium Dioxide Nanopowders // *Refractories and Industrial Ceramics*. 2021. V. 61. P. 659–664.
4. Gevorkyan E., Prikhna T., Vovk R., Rucki M., Siemiątkowski Z., Kucharczyk W., Chishkala V., Chałko L. Sintered nanocomposites ZrO₂-WC obtained with field assisted hot pressing // *Composite Structures*. 2021. V. 259. Article No 113443.
5. Yu Y., Lin F., Zheng Y., Yin H., He, X. High-density nanoprecipitation mechanism and microstructure evolution of high-performance Al₂O₃/ZrO₂ nanocomposite ceramics // *Journal of the European Ceramic Society*. 2021. V. 41, N 10. P. 5269–5279.
6. Yu W., Zheng Y., Yu Y., Liu X., Yuan Y. The microstructure, formation mechanism and sintering characteristics of Al₂O₃/ZrO₂ supersaturated solid solution powders // *Ceramics International*. 2021. V. 47, N 18. P. 25264–25273.
7. Peng D., Wang X., Ren Y. et al. Novel process of preparation of Ytria stabilized ZrO₂ small sizes beads using sol-gel method combined with spray granulation technology // *J Sol-Gel Sci Technol*. 2022. V. 103. P. 62–73.
8. Chuklina S.G., Pylinina A.I., Khoroshilov V.V. Thermal and plasmochemical activation of the zirconia-supported copper catalyst for ethanol dehydrogenation // *Russian Journal of Physical Chemistry A*. 2017. V. 91, N 5. P. 862–865.
9. Indra A., Putra A.B., Handra N., Affi J., Gunawarman, Behavior of sintered body properties of hydroxyapatite ceramics: effect of uniaxial pressure on green body fabrication // *Materials Today Sustainability*. 2022. V. 17. Article No 100100.
10. Mysiura I., Kalantaryan O., Kononenko S., Zhurenko V., Bogatyrenko S. Application of radio-luminescence technique for zirconia powder and nanoceramics // *IEEE 7th International Conference Nanomaterials: Application & Properties (NAP)*. 2017. Article No 02MAN06-1-02MAN06-4.
11. Xiong Y., Wang L., Liu C. Densification Behaviors in the Early Stage of Spark Plasma Sintering of 3Y-TZP Nanoceramics // *In Key Engineering Materials*. 2016. V. 697. P. 173–177.
12. Di Z., Shimai S., Zhao J., Mao X., Zhang J., Zhou G., Liu J., Wang S. Dewatering of spontaneous-coagulation-cast alumina ceramic gel by filtering with low pressure // *Ceramics International*. 2019. V. 45, N 10. P. 12789–12794.
13. Ghyngazov S.A., Vasiljev I.P., Gyngazov A.S., Karabekova D.Zh. The Effect of Plasticizers and Moisture on the Pressing Process and the Properties of Ceramic Products Based on Zirconium Dioxide // *Russian Physics Journal*. 2021. V. 63, N 11. P. 2037–2040.
14. Zhigachev A.O., Rodaev V.V., Zhigacheva D.V. The effect of titania doping on structure and mechanical properties of calcia-stabilized zirconia ceramic // *Journal of Materials Research and Technology*. 2019. V. 8, N 6. P. 6086–6093.
15. Ling Y., Hao X., Zhang S., Chen J., Gao L., Omran M., Chen G. Crystal structure and morphology of CeO₂ doped stabilized zirconia ceramics under high-frequency microwave field sintering // *Ceramics International*. 2022. V. 48, N 8. P. 10547–10554.
16. Liu Y., Fei Y., Wang Z., Xu J. Evaluation of mechanical properties of YSZ TBCs doped by different ratios of Eu³⁺ ions after isothermal oxidation // *Ceramics International*. 2022. V. 48, N 13. P. 18257–18269.
17. Al-Amin M., Mumu H.T., Sarker S. Effects of sintering temperature and zirconia content on the mechanical and microstructural properties of MgO, TiO₂ and CeO₂ doped alumina-zirconia (ZTA) ceramic // *Journal of the Korean Ceramic Society. Soc*. 2022.
18. Kumar A., Kumar P., Dhaliwal A.S. Phase transformation behavior of Ca-doped zirconia sintered at different temperatures // *Journal of the Korean Ceramic Society*. 2022. V. 59, N 3. P. 370–382.
19. Jang B.-K., Lee J.-H., Fisher C.A.J., Mechanical properties and phase-transformation behavior of carbon nanotube-reinforced yttria-stabilized zirconia composites // *Ceramics International*. 2021. V. 47, N 24. P. 35287–35293.
20. Milsom B., Porwal H., Viola G., Gao Z., Reece M.J., Understanding and quantification of grain growth mechanism in ZrO₂-carbon nanotube

composites // *Materials & Design*. 2017. V. 133. P. 325–331.

21. Obradović N., Kern F. Properties of 3Y-TZP zirconia ceramics with graphene addition obtained by spark plasma sintering // *Ceramics International*. 2018. V. 44, N 14. P. 16931–16936.

22. Restivo T.A.G., Durazzo M., de Mello-Castanho S.R.H. Low-temperature densification of ceramics and cermets by the intermediary stage activated sintering method // *Journal Thermal Analysis and Calorimetry*. 2018. V. 131. P. 249–258.

23. Kazakova M.A., Moseenkov S.I., Golubtsov G.V., Korovin E.Yu., Ishchenko A.V., Selyutin A.G., Zavorin A.V., Zhuravlev V.A., Suslyayev V.I., Kuznetsov V.L., Structural and electromagnetic properties of Fe₂Co-multi-walled carbon nanotubes-polystyrene based composite // *Journal of Alloys and Compounds*. 2020. V. 844. Article No 156107.

24. Жерлицын А.Г., Корженко Д.В., Шиян В.П. Получение водорода из природного газа в плазме СВЧ-разряда при атмосферном давлении // *Газовая промышленность*. 2018. № 11. С. 777.

Информация об авторах

С. А. Гынгазов – доктор технических наук, профессор, ведущий научный сотрудник проблемной научно-исследовательской лаборатории электроники, диэлектриков и полупроводников Исследовательской школы физики высокоэнергетических процессов Томского политехнического университета.

И. П. Васильев – кандидат технических наук, научный сотрудник проблемной научно-исследовательской лаборатории электроники, диэлектриков и полупроводников Исследовательской школы физики высокоэнергетических процессов Томского политехнического университета.

В. А. Болтуева – младший научный сотрудник проблемной научно-исследовательской лаборатории электроники, диэлектриков и полупроводников Исследовательской школы физики высокоэнергетических процессов Томского политехнического университета.

References

1. Patil, S. & Patil, D. R. (2022). Effect of cooling rates on mechanical properties of alumina-toughened zirconia composites. *Ceramics International*, (48), 21048–21053.

2. Arena, A. & Prete, F. (2019). Nanostructured Zirconia-Based Ceramics and Composites in Dentistry: A State-of-the-Art Review. *Nanomaterials*, (9), 1393.

3. Porozova, S. E. & Rogozhnikov, A. G. (2021). Optimization of Sol-Gel Conditions for Producing Zirconium Dioxide Nanopowders. *Refractories and Industrial Ceramics*, (61), 659–664.

4. Gevorkyan, E. & Prikhna, T. (2021). Sintered nanocomposites ZrO₂-WC obtained with field assisted hot pressing. *Composite Structures*, (259), 113443.

5. Yu. Y., Lin. F. (2021). High-density nanoprecipitation mechanism and microstructure evolution of high-performance Al₂O₃/ZrO₂ nanocomposite ceramics. *Journal of the European Ceramic Society*, (41), 10, 5269–5279.

6. Yu W., Zheng Y. (2021). The microstructure, formation mechanism and sintering characteristics of Al₂O₃/ZrO₂ supersaturated solid solution powders. *Ceramics International*, (47), 25264–25273.

7. Peng D., & Wang X. (2022). Novel process of preparation of Yttria stabilized ZrO₂ small sizes beads using sol-gel method combined with spray granulation technology *Journal Sol-Gel Science Technology*, (103), 62–73.

8. Chuklina, S. G., Pylinina, A. I. (2017). Thermal and plasmochemical activation of the zirconia-supported copper catalyst for ethanol dehydrogenation. *Russian Journal of Physical Chemistry A*, (91), 862–865.

9. Indra A. & Putra A.B. (2022). Behavior of sintered body properties of hydroxyapatite ceramics: effect of uniaxial pressure on green body fabrication. *Materials Today Sustainability*, (17), 100100.

10. Mysiura, I. & Kalantaryan, O. (2017). Application of radioluminescence technique for zirconia powder and nanoceramics. *IEEE 7th International Conference Nanomaterials: Application & Properties (NAP)*, 02MAN06-1-02MAN06-4.

11. Xiong, Y. & Wang, L. (2016). Densification Behaviors in the Early Stage of Spark Plasma Sintering of 3Y-TZP Nanoceramics. *In Key Engineering Materials*, (697), 173–177.

12. Di, Z. & Shimai, S. (2019). Dewatering of spontaneous-coagulation-cast alumina ceramic gel by filtrating with low pressure. *Ceramics International*, (45), 12789–12794.

13. Gyngazov, S. A. & Vasiljev, I. P. (2021). The Effect of Plasticizers and Moisture on the Pressing Process and the Properties of Ceramic

Products Based on Zirconium Dioxide. *Russian Physics Journal*, (63), 2037–2040.

14. Zhigachev, A. O. & Rodaev, V. V. (2019). The effect of titania doping on structure and mechanical properties of calcia-stabilized zirconia ceramic. *Journal of Materials Research and Technology*, (8), 6086–6093.

15. Ling, Y., Hao, X., Zhang, S., Chen, J., Gao, L., Omran, M. & Chen, G. (2022). Crystal structure and morphology of CeO₂ doped stabilized zirconia ceramics under high-frequency microwave field sintering. *Ceramics International*, 8(48), 10547–10554.

16. Liu, Y. & Fei, Y. (2022). Evaluation of mechanical properties of YSZ TBCs doped by different ratios of Eu³⁺ ions after isothermal oxidation. *Ceramics International*, (48), 18257–18269.

17. Al-Amin, M. & Mumu, H. T. (2022). Effects of sintering temperature and zirconia content on the mechanical and microstructural properties of MgO, TiO₂ and CeO₂ doped alumina-zirconia (ZTA) ceramic. *Journal of the Korean Ceramic Society. Soc.*

18. Kumar, A. & Kumar, P. (2022). Phase transformation behavior of Ca-doped zirconia sintered at different temperatures. *Journal of the Korean Ceramic Society*, (59), 370–382.

19. Jang, B.-K. & Lee, J.-H. (2021). Mechanical properties and phase-transformation behavior of carbon nanotube-reinforced yttria-stabilized zirconia composites. *Ceramics International*, (47), 35287–35293.

20. Milsom, B. & Porwal, H. (2017). Understanding and quantification of grain growth mechanism in ZrO₂-carbon nanotube composites. *Materials & Design*, (133), 325–331.

21. Obradović, N. & Kern, F. (2018). Properties of 3Y-TZP zirconia ceramics with graphene addition obtained by spark plasma sintering. *Ceramics International*, (44), 16931–16936.

22. Restivo, T. A.G. & Durazzo, M. (2018). Low-temperature densification of ceramics and cermets by the intermediary stage activated sintering method. *Journal Thermal Analysis and Calorimetry*, (131), 249–258.

23. Kazakova, M. A. & Moseenkov, S. I. (2020). Structural and electromagnetic properties of Fe₂Co-multi-walled carbon nanotubes-polystyrene based composite. *Journal of Alloys and Compounds*, (844), 156107.

24. Zherlitsyn, A. G. & Korzhenko, D. V. (2018). Obtaining a manifestation due to the presence of gas in the plasma of a microwave discharge in an atmospheric measurement. *Gas industry*, (11), 777. (In Russ.).

Information about the authors

S. A. Ghyngazov – Doctor of Technical Sciences, Professor, Leading Researcher at the Problematic Research Laboratory of Electronics, Dielectrics and Semiconductors Research School of Physics of High-Energy Processes, Tomsk Polytechnic University.

I. P. Vasil'ev – Candidate of Technical Sciences, Researcher at the Problematic Research Laboratory of Electronics, Dielectrics and Semiconductors Research School of Physics of High-Energy Processes, Tomsk Polytechnic University.

V. A. Boltueva – Junior Researcher at the Problematic Research Laboratory of Electronics, Dielectrics and Semiconductors Research School of Physics of High-Energy Processes, Tomsk Polytechnic University.

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

Статья поступила в редакцию 08.11.2022; одобрена после рецензирования 18.11.2022; принята к публикации 25.11.2022.

The article was received by the editorial board on 08 Nov. 22; approved after reviewing 18 Nov. 22; accepted for publication 25 Nov. 22.

Научная статья

1.3.8. Физика конденсированного состояния (физико-математические науки)

УДК 539.372:669:531

doi: 10.25712/ASTU.1811-1416.2022.04.004

ТОКОВАЯ НЕУСТОЙЧИВОСТЬ УПРОЧНЕНИЯ МИКРОЭЛЕМЕНТА ДЕФОРМАЦИОННОЙ СРЕДЫ КАК ПРИЧИНА ФОРМИРОВАНИЯ БЕГАЮЩЕЙ ШЕЙКИ

**Владимир Александрович Старенченко¹, Яна Данияровна Липатникова^{2†},
Юлия Владимировна Соловьева³, Николай Николаевич Белов⁴,
Лариса Анатольевна Валуйская⁵, Ирина Герасимовна Вовнова⁶**

^{1, 2, 3, 4, 6} Томский государственный архитектурно-строительный университет, пл. Соляная, 2, 634003, Томск, Россия

² Национальный исследовательский Томский политехнический университет, пр. Ленина, 30, 634050, Томск, Россия

⁵ Сибирский государственный медицинский университет, Московский тракт, 2, 634050, Томск, Россия

¹ star@tsuab.ru

² yana.lipatnikova@list.ru[†]

³ j_sol@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0003-2362-0555>

⁴ n.n.belov@mail.ru

⁵ val_larisa@mail.ru

⁶ irinavov12@mail.ru

Аннотация. Настоящая работа посвящена исследованию влияния «токовой» неустойчивости упрочнения элемента деформационной среды на локализацию деформации на разных масштабных уровнях. Термин «токовая неустойчивость» взят из характеристики токовой неустойчивости электропроводности полупроводников в сильных электрических полях, имеющей характерную кривую ток-напряжение (I-U) [1]. Аналогичная форма кривой упрочнения элемента среды деформирующее напряжение-деформация (σ - ϵ) рассматривается как причина локализации деформации. Рассмотрены и моделируются явления локализации деформации, вызванные «токовой» неустойчивостью различного вида. Показано, что сценарий пластического течения при «токовой» неустойчивости, заложенный на уровне микроэлемента среды, может проявляться на макромасштабном уровне пластического течения в виде локализаций различного вида. Моделирование проведено на основе конечно-элементной двухуровневой модели, предложенной ранее авторами статьи [2]. Рассмотрены случаи, когда в зависимости от вида кривых упрочнения элементарного объема деформируемого образца, описывающих «токовую» неустойчивость, на макроуровне наблюдается либо «устойчивая», либо «бегающая» шейка при одноосном растяжении образца.

Ключевые слова: неустойчивость пластического течения, локализация пластической деформации, моделирование, «бегающая» шейка.

Благодарности: Работа выполнена в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (тема № FEMN-2020-0004).

Для цитирования: Старенченко В.А., Липатникова Я.Д., Соловьева Ю.В., Белов Н.Н., Валуйская Л.А., Вовнова И.Г. Токовая неустойчивость упрочнения микроэлемента деформационной среды как причина формирования бегающей шейки // *Фундаментальные проблемы современного материаловедения*. 2022. Т. 19, № 4. С. 454–462. doi: 10.25712/ASTU.1811-1416.2022.04.004.

Original article

CURRENT INSTABILITY OF HARDENING OF DEFORMABLE MEDIUM MICROELEMENT AS A REASON OF NECK PROPAGATION

Vladimir A. Starenchenko¹, Yana D. Lipatnikova^{2†}, Yuliya V. Solov'eva³, Nikolai N. Belov⁴,
Larisa A. Valyiskaya⁵, Irina G. Vovnova⁶

^{1, 2, 3, 4, 6} Tomsk State University of Architecture and Building, Solyanaya Sq., 2, Tomsk, 634003, Russia

² National Research Tomsk Polytechnic University, Lenin Pr., 30, Tomsk, 634050, Russia

³ Siberian State Medical University, Moskovsky trakt, 2, Tomsk, 634050, Russia

¹ star@tsuab.ru

² yana.lipatnikova@list.ru†

³ j_sol@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0003-2362-0555>

⁴ n.n.belov@mail.ru

⁵ val_larisa@mail.ru

⁶ irinavov12@mail.ru

Abstract. The influence of “current” instability of the deformable medium element hardening to the localization of deformation at different scale levels was studied. The term the “current instability” was used as an analogy with the current instabilities of the semiconductors electrical conductivity in strong electric fields with the specific current-voltage curves (I-U) [1]. The similar shapes of the hardening curves of an element of a deformable medium (σ - ϵ) were considered as the cause of deformation localization. The phenomena of deformation localization caused by “current” instabilities of various types were considered and modeled. It was shown that the scenario of plastic flow in the case of “current” instability at the level of a microelement of the medium can manifest itself at the macro scale level of plastic flow in the form of various types of localizations. The simulation was carried out on the basis of a two-level finite element model proposed earlier by the authors [2]. The cases when either a “stable” neck or neck propagation at the macrolevel during uniaxial tension of the sample were observed. Ones depended on the shape of the hardening curves of the elementary volume of the deformed sample similar the current instability curves.

Keywords: instability of plastic flow, localization of plastic deformation, modeling, neck propagation.

Acknowledgements: The research was carried out within the state assignment of Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation (theme No. FEMN-2020-0004).

For citation: Starenchenko, V. A., Lipatnikova, Y. D., Solov'eva, Yu. V., Belov, N. N., Valyiskaya, L. A. & Vovnova, I. G. (2022). Current instability of hardening of deformable medium microelement as a reason of neck propagation. *Fundamental'nye problemy sovremennoy materialovedeniya (Basic Problems of Material Science (BPMS))*, 4(19), 454–462. (In Russ.). doi: 10.25712/ASTU.1811-1416.2022.04.004.

Введение

Хорошо известно, что явления микролокализации пластического течения являются естественными механизмами, обеспечивающими сдвиговую деформацию кристаллических материалов и формирование линий скольжения. В то же время, макролокализации пластической деформации, в особенности суперлокализации [3–5], являются весьма нежелательными с практической точки зрения: приводят к существенным проблемам при обработке и формовании металлических изделий, предшествуют и являются причиной разрушения материала. Понимание и выяснение базовых причин, приводящих к различным видам неоднородностей в процессе пластической деформации металлических материалов, является чрезвычайно важной

научно-практической задачей. Можно показать, что неоднородная пластическая деформация на различных масштабных уровнях может быть связана с «токовой» неустойчивостью микро- и макросдвигов под воздействием внешних приложенных напряжений по аналогии с явлением токовой неустойчивости электропроводности полупроводников в сильных электрических полях [1].

Формирование линий скольжения

Элементарным актом пластической деформации является срабатывание под действием внешнего напряжения источника Франка-Рида и испускание серии дислокационных петель, результатом которого является возникновение линий скольжения на поверхности кристалла.

Рассмотрим этот процесс более подробно. Пусть источником Франка-Рида является свободный дислокационный сегмент длиной l (рис.1). Под воздействием внешнего напряжения τ свободный дислокационный сегмент прогибается до значений радиуса прогиба R , определяемого из соотношения

$$\tau = \frac{Gb}{R},$$

где G – модуль сдвига, b – вектор Бюргера.

Именно такое сопротивление внешнему напряжению оказывает прогибающийся свободный сегмент дислокации. Это происходит до тех пор, пока радиус сегмента уменьшается, а напряжение не достигнет критического значения, соответствующего минимальному радиусу прогиба ($R_{\min}=l/2$) равному половине длины дислокационного сегмента. Дальнейшее движение сегмента приводит к увеличению радиуса прогиба и дислокационного сегмента и, соответственно, к уменьшению сопротивления движению дислокационного сегмента. Движение дислокационного сегмента приводит к возникновению сдвига, пропорционального площади, описываемой этим сегментом. Это означает, что после достижения критической величины сдвига $a_{\text{кр}} \sim l^2$ источник Франка-Рида будет неограниченно число раз испускать дислокационные петли, что приведет, в идеальном случае, к неограниченному развитию сдвига в условиях уменьшающегося сопротивления деформированию.

Схематично этот процесс показан на рис.2, кривая 1. В реальности этот процесс ограничен барьерами, останавливающими движение дислокационной петли. Тогда, обратные напряжения от остановившейся у барьера дислокации заблокируют источник и дальнейший сдвиг потребует увеличения внешних напряжений (см. рис.2, кривая 2). Такая зависимость аналогична токовой неустойчивости [1].

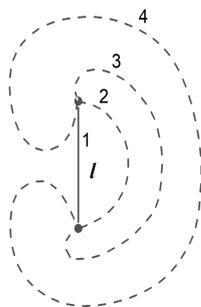


Рис.1. Схема действия источника Франка-Рида

Fig.1. Diagram of the operation of the Frank-Read source

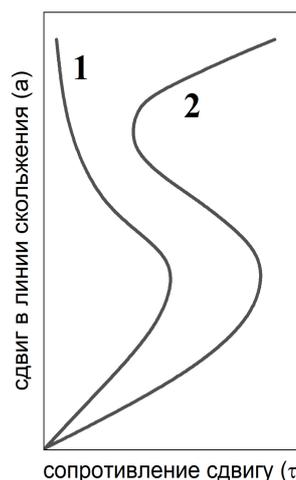


Рис.2. Зависимость сдвига в линии скольжения, формируемой источником Франка-Рида от действующего напряжения (токовая неустойчивость микросдвига)

Fig.2. Dependence of the shift in the slip line formed by the Frank-Read source on the operating voltage (microshear current instability)

Другая возможность формирования линии скольжения связана с несовершенством источника Франка-Рида, отягощенного порогами, либо слабыми междислокационными реакциями, и способностью самоочищаться под действием приложенного напряжения. Однако, и в этом случае будет возникать неустойчивость такого же типа.

В монокристаллах Ni_3Ge нами было обнаружено явление высокотемпературной суперлокализации пластической деформации, связанными с интенсивными субструктурными превращениями в дислокационном хаосе [3-5]. Было обнаружено, что в определенных условиях флуктуация макросдвига приводит к формированию и неограниченному развитию суперполосы деформации. Это происходило в том случае, когда не было препятствий для движения полосы макросдвига. При этом развитие полосы происходило на фоне падающих деформирующих напряжений (рис.3). В случае, если ограничить развитие суперполосы пуансоном деформирующей машины, получим иную картину деформационного упрочнения (рис.4). Нетрудно заметить, что и в случае макроскопической суперлокализованной полосы имеет место, как и для источника Франка-Рида, «токовая» неустойчивость. Можно полагать, что суперлокализацию можно рассматривать как развитие макросдвига, вызванного неустойчивым движением «макродислокации», сопровождаемым субструктурными превращениями (рис.5) при падающем сопротивлении движению «мак-

родислокации». Другими словами, можно допустить, что в обоих случаях имеет место одинаковый характер неустойчивости сдвига.

Рассмотренные примеры механизмов формирования линий скольжения и полос суперлокализации сдвига показывают, что развитие неоднородностей пластического течения как на микроуровне, так и на макроуровне может быть связано с токовой неустойчивостью микросдвигов и макросдвигов при воздействии внешнего напряжения.

Чтобы изучить влияние характера упрочнения элементарных объемов материала деформируемого образца, проявляющегося в «токовой» неустойчивости, на картину макродеформации были проведены конечно-

элементные расчёты деформации прямоугольного образца при одноосном растяжении. При этом исследованы сценарии, при которых возможно образование стабильной шейки, либо локализация пластической деформации в виде «бегающей» шейки. «Бегающая» шейка в литературных данных рассматривается как периодический, колебательный процесс образования в деформируемом образце областей разупрочненного материала задолго до возникновения «устойчивой» локализации или «устойчивой» шейки и последующего разрушения [6-8]. Это явление наблюдалось на разных материалах: алюминии и алюминиевых сплавах [8, 9], цинк-алюминиевом сплаве ЦА22 (Zn-22Al) [10], циркониевом сплаве Э110 [8] и др.

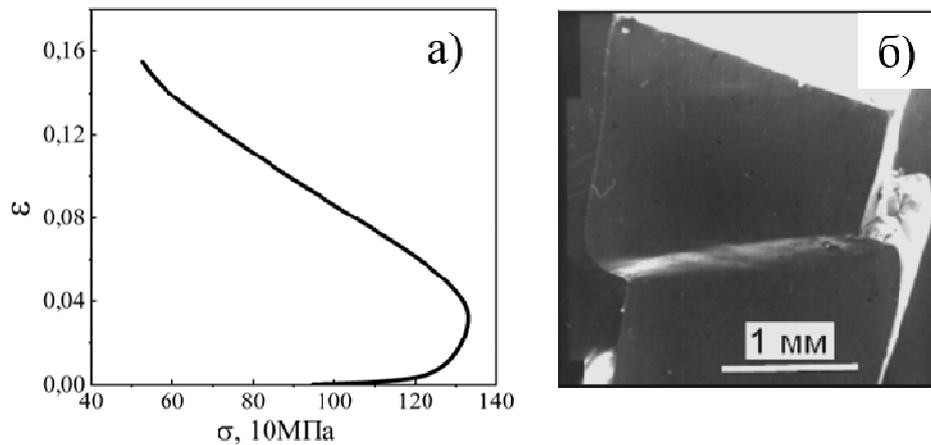


Рис.3. Экспериментальная кривая деформации (а) и образец монокристалла Ni_3Ge с суперполосой после деформации (б) ($T = 750\text{ }^{\circ}C$, ориентировка оси сжатия [001])

Fig.3. Experimental strain curve (a) and a sample of a Ni_3Ge single crystal with a superband after deformation (b) ($T = 750\text{ }^{\circ}C$, [001] compression axis orientation)

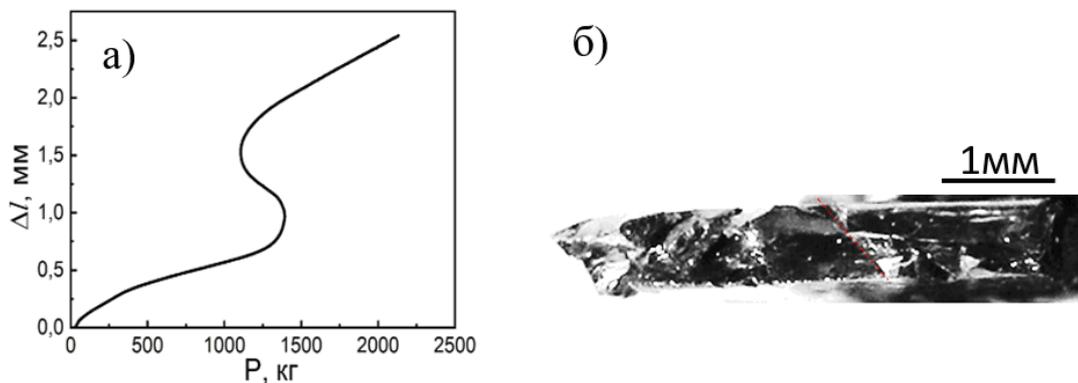


Рис.4. Экспериментальная кривая деформации (а) и образец монокристалла Ni_3Ge (б) ($T = 700\text{ }^{\circ}C$, ориентировка оси сжатия [001]) после деформирования с ограничением полос макролокализации

Fig.4. Experimental strain curve (a) and Ni_3Ge single crystal sample (b) ($T = 700\text{ }^{\circ}C$, compression axis orientation [001]) after deformation with limitation of macrolocalization bands

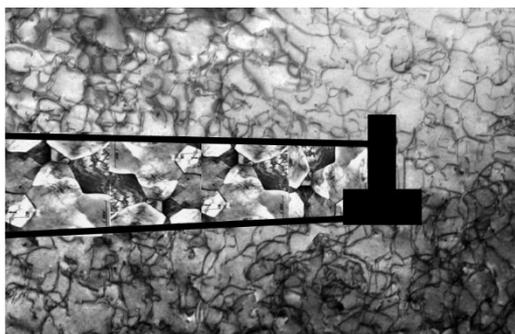


Рис.5. Схема развития макросдвига

Fig.5. Scheme of development of a macroshift

Методика исследования

Исследования проводились теоретическим методом путем конечно-элементного моделирования деформации металлического стержня при одноосном растяжении. В основе численного расчета деформации лежит модель упругопластической среды [2]. Данная модель включает классические законы сохранения массы импульсов и энергии, определяющие соотношения теории пластического течения и уравнение состояния в форме Ми-Грюнаизена. Механические характеристики были взяты для сплава ЦА22. Частично эти данные были взяты из литературных источников [11, 12], частично вычислялись по формулам для смеси [13].

Ранее в работах [14, 15] были модельно получены результаты по сильно локализованной деформации в сплавах со сверхструктурой $L1_2$ при сжатии, которая выражалась в образовании полосы суперлокализации, и шейки – при растяжении. Этот результат удалось получить благодаря объединению модели механики упругопластической среды и физической модели дислокационной кинетики. Физическая модель задавала эволюцию дефектной структуры и, как результат, упрочнение и разупрочнение элемента деформационной среды, использующиеся в механической модели.

В данном исследовании упрочнение и разупрочнение задавалось введением кривой деформации элемента среды с «токовой» неустойчивостью в критерии текучести Мизеса. При этом для описания явления «бегающей» шейки, как явления периодически сменяющегося процессы упрочнения и разупрочнения в локальных областях образца, была выбрана немонотонная кривая упрочнения с несколькими максимумами. Колебания напряжения этих кривой выбраны в диапазоне согласно значениям, найденным в литературных данных [11, 12].

Численная реализация данной модели проведена в программном комплексе «РАНЕТ-3» [16].

По мнению авторов настоящего исследования для возникновения деформации, в образце по типу «бегающей» шейки необходим сценарий развития деформации элемента деформационной среды, содержащей токовую неустойчивость и отвечающий кривой упрочнения, представленной на рис.6.

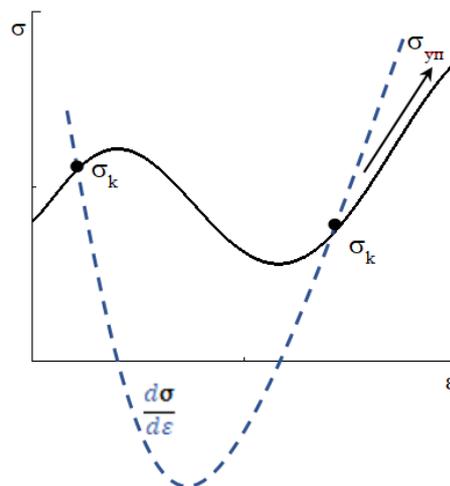


Рис.6. Схематичное представление кривой упрочнения элемента деформационной среды, соответствующей токовой неустойчивости, при которой возможно появление бегающей шейки

Fig.6. Schematic representation of the hardening curve of the element of the deformation medium, corresponding to current instability, at which the appearance of the neck propagation is possible

При таком сценарии критерий Консидера выполняется в любом случае. При достижении напряжений значения σ_{k1} начнется формирование шейки, которое продолжится до достижения значений σ_{k2} . В этой точке процесс локализации будет приостановлен в шейке (согласно критерию Консидера), но соседние с шейкой области будут находиться на стадии кривой, благоприятной для развития локализации деформации, и, таким образом, локализация деформации должна будет перейти на соседние с шейкой области. Это может привести к повторяющемуся процессу и распространению шейки на весь образец. Также возможно образование нескольких шеек, которые, распространяясь, взаимодействуют между собой. Это приводит, в целом, к однородному развитию деформации без катастрофической локализации, приводящей к разрушению. Данный процесс будет проиллюстрирован результатами конечно-элементного моделирования в следующем разделе.

Результаты моделирования

Для проверки изложенной гипотезы проведены расчеты деформации прямоугольного стержня на одноосное растяжение. Стержень длиной 14 мм, скорость деформации 30 м/с. Далее будут представлены результаты расчетов с разными зависимостями σ – ε , которые описывают процессы упрочнения и разупрочнения элементарного объема деформирующегося образца.

В первом случае была выбрана немонотонная зависимость с одним пиком максимума (рис.7а), которая не предполагает возникновения «бегающей» шейки, но создает условия для возникновения стабильной шейки. Действительно, в начальных стадиях деформации начинает формироваться шейка (рис.7б), которая носит устойчивый характер вплоть до разрушения при значении общей деформации 29 %. При этом остальная часть образца остается практически не деформированной.

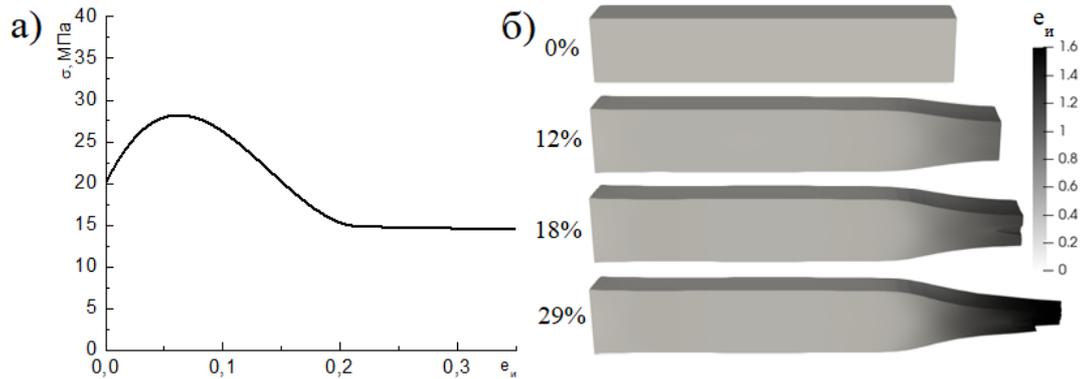


Рис.7. Кривая упрочнения элементарного объема деформационной среды, благоприятствующая развитию стабильной шейки (а) и картины распределения интенсивности пластических деформаций (ε_n), соответствующие различным степеням деформации (б)

Fig.7. Curve of hardening of the elementary volume of the deformation medium, favoring the development of a stable neck (a) and patterns of distribution of the intensity of plastic deformations (ε_n), corresponding to different degrees of deformation (b)

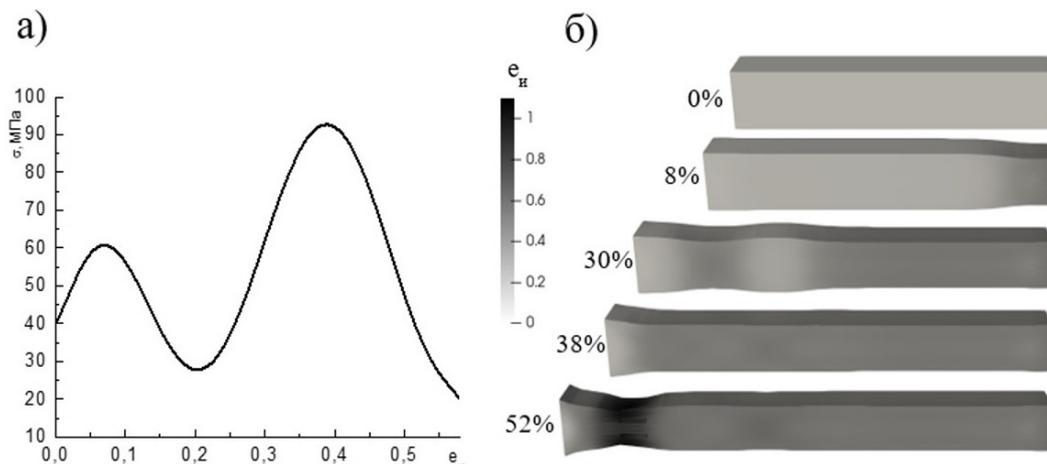


Рис.8. Повторная токовая неустойчивость упрочнения элементарного объема деформационной среды, благоприятствующая развитию «бегающей» шейки (а), картины распределения интенсивности пластических деформаций (ε_n), соответствующие различным степеням деформации (б)

Fig.8. Repeated current instability of hardening of an elementary volume of a deformation medium, favoring the development of a neck «propagation» (a), patterns of distribution of the intensity of plastic deformations (ε_n), corresponding to different degrees of deformation (b)

Во втором случае зависимость σ – ε с двумя пиками максимума характеризовала упрочнение элементарных объемов стержня (рис.8а).

По результатам моделирования (рис.8б) видно, что при 8 % деформации формируется локализация ближе к краю стержня, которая не усили-

вается в этом же месте, а распространяется по объему образца. Одновременно с этим возникает еще одна шейка, которая так же распространяется по остальному объему навстречу первой, в результате чего к 38 % общей деформации распределение величины интенсивности пластических деформаций по всему объему образца практически однородное, а стержень имеет форму практически подобную первоначальному состоянию. Дальнейшее растяжение приводит к еще одной локализации деформации, в которой происходит разрушение материала.

Заключение

В настоящей работе представлены условия развития деформации элементарного объема деформационной среды, которые могут быть обобщены на более широкий класс материалов, необходимые для формирования «бегающих» шеек при растяжении образца. Эти условия заключаются в том, что для появления «бегающих» шеек обязателен сценарий развития деформации элемента деформационной среды по типу «токовой» неустойчивости (упрочнение – разупрочнение – упрочнение). При этом реализуется сценарий «однородная деформация → появление шеек → их распространение → однородная деформация». В тоже время необходимо, чтобы кривая «токовой» неустойчивости упрочнения демонстрировала общий рост напряжения течения. То есть каждая следующая стадия неустойчивости упрочнения должна достигать больших значений напряжения, чем предыдущая стадия. В противном случае формируется стабильная шейка, локализация деформации в которой приводит к разрушению. Это связано с тем, что при возникновении шейки локализация деформации в ней продолжается до достижения точки, в которой выполняется условие $\sigma = \frac{d\sigma}{d\varepsilon}$, на кривой упрочнения. После прохождения этой точки локализация в шейке прекращается и начинает распространяться на соседние области. Если упрочнение, следующее за этой точкой, достигает значений напряжения меньших или равного предыдущего пика максимума и сменяется на разупрочнение, то шейка не становится «бегающей», локализация усиливается в образовавшейся шейке, образуется стабильная шейка.

Список литературы

1. Игумнов В.Н. Физические основы микроэлектроники: учебное пособие – изд. 2-е, исправленное. Йошкар-Ола: Марийский государственный технический университет, 2010. 272 с.
2. Старенченко В.А., Валуйская Л.А., Фахрутдинова Я.Д., Соловьева Ю.В., Белов Н.Н. Исследование процессов локализации пластической деформации методом компьютерного моделирования // Известия высших учебных заведений. Физика. 2012. Т. 55, № 2. С. 76–87.
3. Старенченко В.А., Соловьева Ю.В., Фахрутдинова Я.Д., Валуйская Л.А. Суперлокализация деформации в монокристаллах Ni_3Ge со сверхструктурой $L1_2$ // Известия высших учебных заведений. Физика. 2012. Т. 55, № 1. С. 62–73.
4. Соловьева Ю.В., Липатникова Я.Д., Старенченко С.В., Соловьев А.Н., Старенченко В.А. Суперлокализация и формирование зёрновой структуры при деформации монокристаллов сплава Ni_3Ge разных ориентаций // Известия высших учебных заведений. Физика. 2017. Т. 60, № 5. С. 77–86.
5. Соловьева Ю.В., Старенченко С.В., Анчаров А.И., Старенченко В.А. Структурно-фазовые превращения в полосе суперлокализации монокристаллов Ni_3Ge // Известия высших учебных заведений. Физика. 2018. Т. 61, № 11. С. 35–41.
6. Криштал М.М. Неустойчивость и мезоскопическая неоднородность пластической деформации (аналитический обзор). Ч. 1. Феноменология зуба текучести и прерывистой текучести // Физическая мезомеханика. 2004. Т. 7, № 5. С. 5–29.
7. Полетика Т.М., Нариманова Г.Н., Колосов С.В. Закономерности локализации пластической деформации при формировании шейки в сплаве циркония // Журнал технической физики. 2006. Т. 76, № 3. С. 44–49.
8. Пресняков А.А. Локализация пластической деформации. М.: Машиностроение, 1983. 56 с.
9. Wu Y., Zhang K. Numerical and experimental analysis of superplastic-like uniaxial tensile necking of coarse-grained LY-12 // Mechanics of Materials. 2003. N 35. P. 1127–1138.
10. Kotake S., Ito K. Multiple necking in superplastic Zn–22Al under uniaxial tension // Inter-

national Journal of Mechanical Sciences. 2010. N 52. P. 339–342.

11. Demirtas M., Kawasaki M., Yanar H., Purcek G. High temperature superplasticity and deformation behavior of naturally aged Zn-Al alloys with different phase compositions // *Materials Science & Engineering A*. 2018. N 730. P. 73–83.

12. Demirtas M., Purcek G., Yanar H., Zhang Z.J., Zhang Z.F. Effect of different processes on lamellar-free ultrafine grain formation, room temperature superplasticity and fracture mode of Zn-22Al alloy // *Journal of Alloys and Compounds*. 2016. N 663. P. 775–783.

13. Белов Н.Н., Копаница Д.Г., Югов Н.Т. Математическое моделирование динамической прочности конструкционных материалов. Т. 3. Физика ударных волн. Динамическое разрушение твердых тел. Томск: STT, 2010. 318 с.

14. Липатникова Я.Д., Соловьева Ю.В., Старенченко В.А., Белов Н.Н., Валуйская Л.А. Исследование потери высокотемпературных свойств жаропрочных интерметаллидов методом многоуровневого моделирования // *Деформация и разрушение материалов*. 2021. № 5. С. 3–10.

15. Старенченко В.А., Липатникова Я.Д., Соловьева Ю.В. Устойчивость однородной пластической деформации монокристаллов сплавов со сверхструктурой $L1_2$ в условиях растяжения и сжатия // *Известия высших учебных заведений. Физика*. 2018. Т. 61, № 4(724). С. 106–112.

16. Югов Н.Т., Белов Н.Н., Югов А.А. Расчет адиабатических нестационарных течений в трехмерной постановке (РАНЕТ-3). Пакет программ для ЭВМ. Федеральная служба по интеллектуальной собственности, патентам и товарным знакам. Свидетельство о гос. Регистрации программы для ЭВМ № 2010611042, 2010 г.

Информация об авторах

В. А. Старенченко – доктор физико-математических наук, профессор, заведующий кафедрой высшей математики Томского государственного архитектурно-строительного университета.

Я. Д. Липатникова – кандидат физико-математических наук, доцент кафедры высшей математики Томского государственного архитектурно-строительного университета; доцент отделения математики и информатики Нацио-

нального исследовательского Томского политехнического университета.

Ю. В. Соловьева – доктор физико-математических наук, доцент, заведующая кафедрой физики, химии и теоретической механики Томского государственного архитектурно-строительного университета.

Н. Н. Белов – доктор физико-математических наук, профессор кафедры высшей математики Томского государственного архитектурно-строительного университета.

Л. А. Валуйская – кандидат технических наук, доцент кафедры медицинской и биологической кибернетики Сибирского государственного медицинского университета.

И. Г. Вовнова – старший преподаватель кафедры прикладной математики Томского государственного архитектурно-строительного университета.

References

1. Igumnov, B. H. (2010) Physical foundations of microelectronics. Yoshkar-Ola: Mari State Technical University. P. 272. (In Russ.).

2. Starenchenko, V. A., Valuisckaya, L. A., Fakhrutdinova, Y. D., Solov'eva, Y. V. & Belov, N. N. (2012). A synthetic computer model for plastic strain localization. *Russian Physics Journal*, 55 (2), P. 211–222.

3. Starenchenko, V. A., Solov'eva, Y. V., Fakhrutdinova, Y. D. & Valuisckaya, L. A. (2012). Superlocalization of deformation in Ni_3Ge single crystals with the $L1_2$ superstructure. *Russian Physics Journal*, 55 (1), 69–83.

4. Solov'eva, Y. V., Lipatnikova, Y. D., Starenchenko, S. V., Solov'ev, A. N. & Starenchenko, V. A. (2017). Modeling of high-temperature plastic deformation of layered composites based on alloys with $L1_2$ superstructure. *Russian Physics Journal*, 60 (5), 830–840.

5. Solov'eva, Y. V., Starenchenko, S. V., Ancharov, A. I. & Starenchenko, V. A. (2019). Structural and phase transformations in superlocalization band in Ni_3Ge single crystal. *Russian Physics Journal*, 61 (11), 1985–1991.

6. Krishtal, M. M. (2004). Instability and mesoscopic inhomogeneity of plastic deformation (analytical review). Part I. Phenomenology of yield drop and jerky flow. *Physical Mesomechanics*, 7(5), 5–29.

7. Poletika, T. M., Narimanova, G. N. & Kolosov, S. V. (2006). Plastic strain localization

and necking in Zr-Nb alloy. *Technical Physics*, 51(3), 336–341.

8. Presnyakov, A. A. (1983). Localization of the plastic deformation. *Mechanical Engineering*, P. 56. (In Russ.).

9. Wu, Y. & Zhang, K. (2003). Numerical and experimental analysis of superplastic-like uniaxial tensile necking of coarse-grained LY-12. *Mechanics of Materials*, (35), 1127–1138.

10. Kotake, S. & Ito, K. (2010). Multiple necking in superplastic Zn–22Al under uniaxial tension. *International Journal of Mechanical Sciences*, (52), 339–342.

11. Demirtas, M., Kawasaki, M., Yanar, H. & Purcek, G. (2018). High temperature superplasticity and deformation behavior of naturally aged Zn-Al alloys with different phase compositions. *Materials Science & Engineering A*, (730), P. 73–83.

12. Demirtas, M., Purcek, G., Yanar, H., Zhang, Z. J. & Zhang, Z. F. (2016). Effect of different processes on lamellar-free ultrafine grain formation, room temperature superplasticity and fracture mode of Zn-22Al alloy. *Journal of Alloys and Compounds*, (663), 775–783.

13. Belov, N. N., Kopanitsa, D. G. & Yugov, N. T. (2010). Mathematical simulation of dynamic strength of constructional materials. V. 3. Physics of shock wave. *Dynamic fracture of solids*. STT. P. 318. (In Russ.).

14. Lipatnikova, Y. D., Solov'eva, Y. V., Starenchenko, V. A., Belov, N. N. & Valuiskaya, L. A. (2021). Multilevel simulation of the loss of high-temperature properties of heat-resistant intermetallics. *Russian Metallurgy (Metally)*, (10), 1188–1195.

15. Starenchenko, V. A., Lipatnikova, Y. D. & Solov'eva, Y. V. (2018). Stability of homogenous plastic deformation in alloy single crystals with

L₁₂ structure under tension and compression. *Russian Physics Journal*, 61 (4), 722–729.

16. Yugov, N. T., Belov, N. N. & Yugov, A. A. (2010). Calculation of adiabatic unsteady flows in three-dimensional formulation (RANET-3). Computer software package. Federal Service for Intellectual Property, Patents and Trademarks. Certificate of state Registration of the computer program No. 2010611042.

Information about the authors

V. A. Starenchenko – Doctor of Physical and Mathematical Sciences, Professor, Head of the Department of Higher Mathematics, Tomsk State University of Architecture and Building.

Y. D. Lipatnikova – Candidate of Physical and Mathematical Sciences, Assistant Professor of Department of Higher Mathematics, Tomsk State University of Architecture and Building; Assistant Professor of Department of Mathematics and Informatics, National Research Tomsk Polytechnic University.

Yu. V. Solov'eva – Doctor of Physical and Mathematical Sciences, Assistant Professor, Head of the Department of Physics, chemistry and theoretical mechanics, Tomsk State University of Architecture and Building.

N. N. Belov – Doctor of Physical and Mathematical Sciences, Professor of the Department of Higher Mathematics, Tomsk State University of Architecture and Building.

L. A. Valuiskaya – Candidate of Technical Sciences, Assistant Professor of the Department of Medical and Biological Cybernetics, Siberian State Medical University.

I. G. Vovnova – Senior Lecturer of the Department of Applied Mathematics, Tomsk State University of Architecture and Building.

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

Статья поступила в редакцию 14.11.2022; одобрена после рецензирования 24.11.2022; принята к публикации 29.11.2022.

The article was received by the editorial board on 14 Nov. 22; approved after reviewing 24 Nov. 22; accepted for publication 29 Nov. 22.

Научная статья

1.3.8. Физика конденсированного состояния (физико-математические науки)

УДК 539.21+539.234+539.264

doi: 10.25712/ASTU.1811-1416.2022.04.005

ЛАЗЕРНЫЙ МЕТОД ПОЛУЧЕНИЯ УГЛЕРОДНЫХ АЛМАЗОПОДОБНЫХ ТОНКИХ ПЛЕНОК

Насрат Азизулах¹, Азими Нелаб², Владимир Александрович Плотников^{3†},
Сергей Викторович Макаров⁴

^{1,2} Серепульский университет, Афганистан

^{3,4} Алтайский государственный университет, пр. Ленина, 61, 656049, Барнаул, Россия

¹ nasrataziullah@gmail.com

² nasrataziullah@gmail.com

³ plotnikov@phys.asu.ru[†], <https://orcid.org/0000-0001-7051-1082>

⁴ makarov@phys.asu.ru

Аннотация. Лазерный метод прямого испарения углеродных мишеней в интервале энергий лазерного излучения 4–6 Дж позволяет получить парогазовую фазу углерода с преимущественной sp^3 -гибридизацией электронов. В ходе конденсации такого углерода на аморфную подложку из силикатного стекла осуществляется поатомная сборка тетрагональных алмазоподобных кластеров в виде двумерной пленки, в которой концентрация графитоподобных кластеров, сформированных углеродом за счет sp^2 -связей, существенно ниже. То есть структура такой пленки представляет собой композиционный материал, в котором свойства композита будут зависеть от соотношения алмазоподобной и графитоподобной фаз. Проведенные исследования структурного состояния углеродных алмазоподобных пленок подтверждают наличие как алмазоподобных, так и графитоподобных кластеров размером не более 1 нм. Электронная микроскопия надежно фиксирует тетрагональные (алмазоподобные) кластеры. Дифракция электронов свидетельствует, что кристаллографические параметры – межплоскостные расстояния плоскостей (111) и (220) $d_{111}=0,207$ нм, $d_{220}=0,119$ нм примерно соответствуют алмазным, равными соответственно для крупнокристаллического алмаза $d_{111}=0,205$ нм и $d_{220}=0,125$ нм. Если электронная микроскопия не позволяет зафиксировать графитоподобные кластеры в структуре пленки, то Раман-спектроскопия, фиксирующая G-пик около 1600 см^{-1} и D-пик, так называемая D-мода из-за разупорядочения в графите (disorder peak). Линия около 1393 см^{-1} в спектрах комбинационного рассеяния света, идентифицирует наличие графитоподобных кластеров с разупорядоченной укладкой графеновых плоскостей.

Ключевые слова: углеродные пленки, алмазоподобные кластеры, графитоподобные кластеры, sp^2 -, sp^3 -гибридизация, Раман-спектроскопия.

Для цитирования: Насрат Азизулах, Азими Нелаб, Плотников В.А., Макаров С.В. Лазерный метод получения углеродных алмазоподобных тонких пленок // Фундаментальные проблемы современного материаловедения. 2022. Т. 19, № 4. С. 463–469. doi: 10.25712/ASTU.1811-1416.2022.04.005.

Original article

LASER METHOD FOR PRODUCING CARBON DIAMOND-LIKE THIN FILMS

Nasrat Azizullah¹, Azimi Nelab², Vladimir A. Plotnikov^{3†}, Sergey V. Makarov⁴

^{1,2} Serepul University, Afghanistan

^{3,4} Altai State University, Lenin Pr., 61, Barnaul, 656049, Russia

¹ nasrataziullah@gmail.com

² nasrataziullah@gmail.com

³ plotnikov@phys.asu.ru[†], <https://orcid.org/0000-0001-7051-1082>

⁴ makarov@phys.asu.ru

Abstract. The laser method of direct evaporation of carbon targets in the range of laser radiation energies of 4-6 J makes it possible to obtain a vapor-gas phase of carbon with predominant sp^3 -hybridization of electrons. During the condensation of such carbon onto an amorphous silicate glass substrate, tetragonal diamond-like clusters are assembled in the form of a two-dimensional film, in which the concentration of graphite-like clusters formed by carbon due to sp^2 -bonds is significantly lower. That is, the structure of such a film is a composite material in which the properties of the composite will depend on the ratio of diamond-like and graphite-like phases. The conducted studies of the structural state of carbon diamond-like films confirm the presence of both diamond-like and graphite-like clusters with a size of no more than 1 nm. Electron microscopy reliably captures tetragonal (diamond-like) clusters. Electron diffraction indicates that the crystallographic parameters – the interplane distances of the planes (111) and (220) $d_{111} = 0.207$ nm, $d_{220} = 0.119$ nm approximately correspond to diamond, equal respectively for large-crystal diamond $d_{111} = 0.205$ nm and $d_{220} = 0.125$ nm. If electron microscopy does not allow to fix graphite-like clusters in the film structure, then Raman-spectroscopy, which fixes a G-peak of about 1600 cm^{-1} and a D-peak, the so-called D-mode due to disordering in graphite (disorder peak). A line about 1393 cm^{-1} in the Raman scattering spectra identifies the presence of graphite-like clusters with disordered stacking of graphene planes.

Keywords: carbon films, diamond-like clusters, graphite-like clusters, sp^2 , sp^3 -hybridization, Raman-spectroscopy.

For citation: Nasrat Azizullah, Azimi Nelab, Plotnikov, V. A. & Makarov, S. V. (2022). Laser method for producing carbon diamond-like thin films. *Fundamental'nye problemy sovremennogo materialovedeniya (Basic Problems of Material Science (BPMS))*, 4(19), 463–469. (In Russ.). doi: 10.25712/ASTU.1811-1416.2022.04.005.

Введение

Среди уникальных свойств алмазных материалов можно выделить высокую твердость, которая у некоторых типов алмазов может достигать 80-130 ГПа [1], и высокую теплопроводность, достигающую у монокристаллов алмаза 2200 Вт/(мК) [2]. Эти свойства повторяются в алмазоподобных тонких пленках. Особенности свойств углеродных пленок можно объяснить характером межатомных связей между атомами углерода [3]. Наиболее распространенные химические связи в углероде определяются sp^2 - и sp^3 -гибридизацией электронов. По преимущественному типу связи углеродные пленки могут быть классифицированы как алмазоподобные (diamond-like carbon) или графитоподобные (graphite-like carbon).

Известно [4], что одним из распространенных методов получения алмазоподобных тонких пленок является выращивание пленок алмаза путем парофазного химического осаждения (chemical vapour deposition, CVD), известный со второй половины 20 века. Обычно выращивание алмазных пленок методом CVD осуществляется в реакторе, в котором углерод, поступающий к растущей поверхности алмаза, получают из смеси метана с водородом, активируемой, например, СВЧ-плазмой. CVD-метод получения алмазных пленок является низкопроизводительным процессом. Процесс формирования пленки идет через инкубационную стадию формирования центров кристаллизации алмазной фазы (нуклеацию), причем время ин-

кубационного периода может измеряться часами [5]. Лазерный метод получения пленок относится к высокопроизводительным методам [6].

Экспериментальное получение алмазоподобных пленок наиболее эффективно происходит в процессе поатомной сборки, например, при конденсации углерода после лазерного испарения углеродной мишени [7]. В этом случае имеется высокая вероятность формирования структур с максимальным числом тетрагональных групп атомов. Оказалось, что механизм образования этих связей (sp^3 -связей) зависит от энергии атомов углерода, осаждаемых на подложку. Доля алмазных sp^3 -связей тем больше, чем больше энергия ионов углерода. Известно, что величина необходимой энергии составляет около 100 эВ. Именно лазерное испарение дает преимущественно sp^3 -связи при конденсации атомов углерода на подложки что обеспечивает получение до 80 % sp^3 -связей в углеродном конденсате [3].

Исследования структурных и фазовых состояний алмазных и алмазоподобных пленок особенно актуально в настоящее время в связи с потребностью современной электроники в новых материалах с уникальными физико-механическими свойствами, которым можно отнести прочность, аномально высокую теплопроводность, полупроводниковые свойства и др. Алмазные и алмазоподобные углеродные пленки, являющиеся носителями этих свойств, очень перспективны в различных практических приложениях. В данной работе рассмотрена

схема лазерного испарения углеродных мишеней и структурное состояние полученных углеродных алмазоподобных тонких пленок.

Экспериментальная установка для получения парогазовой фазы углерода в вакуумном объеме

Установлено, что лазерное испарение мишеней из высокочистого графита, позволяет получить парогазовую фазу углерода с параметрами, обеспечивающими формирование углеродной алмазоподобной пленки с преимущественным содержанием sp^3 -связей. Как уже было показано выше высокая концентрация sp^3 -связей обеспечена высокой энергетикой углерода парогазовой фазы в отличие от, ставшего уже классическим, CVD-метода получения алмазных пленок.

Установка, включающая вакуумную систему ВУП-4 и твердотельный лазер NTS 300, позволяет в широком диапазоне энергий, длительностей и частот лазерных импульсов манипулировать процессами диспергирования и испарения мишеней из высокочистого графита (рис.1). Установка позволяет воздействовать лазерными импульсами на мишени как сфокусированным, так и расфокусированным лазерным излучением.



Рис.1. Экспериментальная установка для получения тонких углеродных пленок, состоящая из вакуумной установки и мощного твердотельного лазера NTS 300

Fig.1. Experimental setup for producing thin carbon films, consisting of a vacuum setup and a high-power NTS 300 solid-state laser

Расфокусированный лазерный пучок вводился в вакуумную камеру (остаточное давление не хуже 10^{-5} торр), где располагались графитовые мишени и подложки из силикатного стекла (рис.2). На графитовой мишени диаметром 5 мм и толщиной около 2 мм расфокусированный лазерный пучок, энергию которого меняли в интервале 4,0-6,0 Дж, создавал пятно диаметром около 3 мм. Время экспозиции составляло около 5 минут. Полученный поток испаряемого углерода осаждался на стеклянные подложки, которые располагались на расстоянии примерно 10 см от мишени и под углом около 30 градусов к оси паро-газового факела, формируя углеродную пленку.

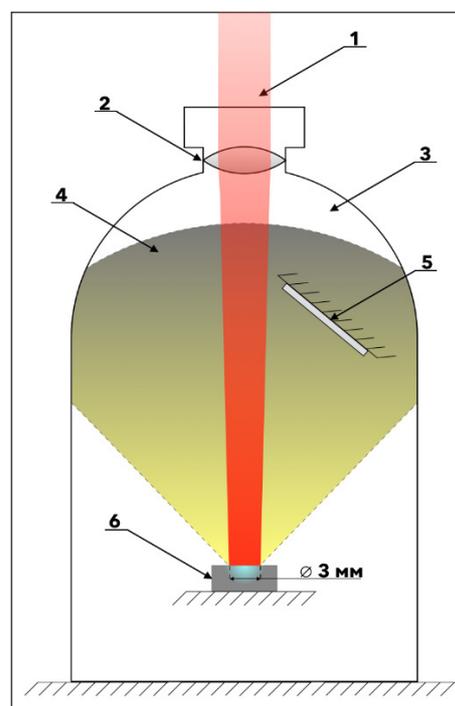


Рис.2. Схема получения алмазной пленки методом прямого испарения углеродных мишеней расфокусированным лазерным лучом: 1 – лазерный пучок; 2 – фокусирующая линза; 3 – вакуумный объем; 4 – углеродная паро-газовая фаза; 5 – стеклянная подложка; 6 – мишень из высокочистого графита

Fig.2. Scheme of obtaining a diamond film by direct evaporation of carbon targets by a defocused laser beam: 1 – laser beam; 2 – focusing lens; 3 – vacuum volume; 4 – carbon vapor-gas phase; 5 – glass substrate; 6 – high-purity graphite target

Полученная алмазоподобная углеродная пленка показана на рис.3. Пленка прозрачна, ее толщина около 400 нм, о чем свидетельствует оптический спектр первого порядка, хорошо видимый на поверхности.



Рис.3. Алмазоподобная аморфная углеродная пленка, нанесенная на подложку из силикатного стекла, полученная лазерным испарением углеродной мишени. Размеры площади, покрытой пленкой $75 \times 26 \text{ мм}^2$

Fig.3. Diamond-like amorphous carbon film deposited on a silicate glass substrate, obtained by laser evaporation of a carbon target. Dimensions of the area covered with film $75 \times 26 \text{ mm}^2$

Структурные исследования и обсуждение результатов

Исследования структуры углеродного конденсата проведены с помощью высокоразрешающей просвечивающей электронной микроскопии и анализа спектров комбинационного рассеяния света (Раман-спектроскопии).

Электронная микроскопия. Установлено, что при получении тонкопленочного углерод-

ного конденсата основная структурная составляющая, идентифицируемая дифракцией электронов, является алмазоподобной. Термин алмазоподобность определен, исходя из структуры электронных рефлексов, которые представлены на рис.4 как кольцевые, сильно уширенные, а их положение отвечает параметрам алмазной решетки.

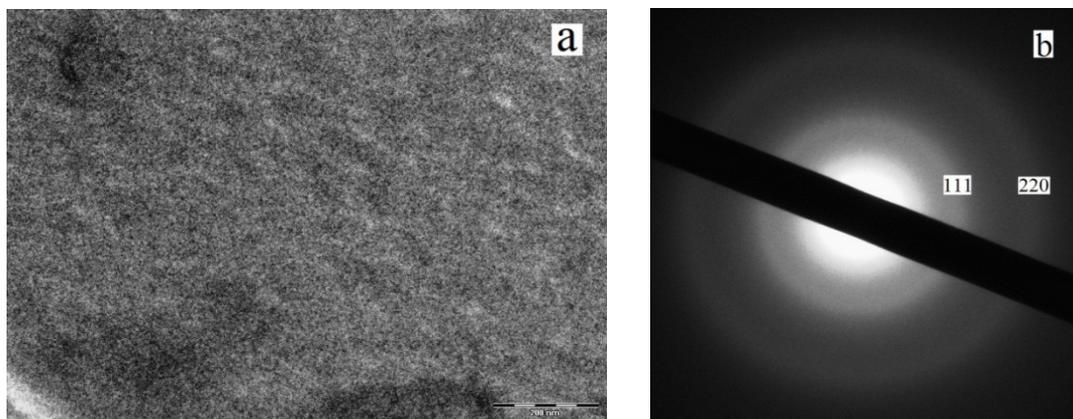


Рис.4. Светлопольное электронномикроскопическое изображение участка пленки (а), электронограмма от участка (б)

Fig.4. Bright-field electron microscope image of a section of the film (a), electron diffraction pattern from the section (b)

Расшифровка электронограмм (рис.2) показала, что материал пленки имеет решетку алмаза, кольца соответствуют дифракции от плоскостей (111) и (220). Межплоскостные расстояния имеют значения соответственно $d_{111}=0,207 \text{ нм}$, $d_{220}=0,119 \text{ нм}$. При сравнении с межплоскостными расстояниями для крупнокристаллического алмаза $d_{111}=0,205 \text{ нм}$ и $d_{220}=0,125 \text{ нм}$ видно, что полученные величины отличаются от табличных значений. В пленке межплоскостное

расстояние d_{111} больше, а d_{220} меньше величин для равновесной решетки. Такое искажение решетки является характерным для алмазоподобных тонких пленок. Например, в работе [8] исследованы тонкие углеродные пленки, полученные лазерным напылением, где получены значения межплоскостных расстояний, равные $d_{111}=0,208 \text{ нм}$, $d_{220}=0,117 \text{ нм}$. В других исследованиях получены близкие значения межплоскостных расстояний, например в [9]

$d_{111}=0,207$ нм. Эти данные позволяют считать, что, скорее всего, межатомные расстояния не изменяются, длина связи С-С остается постоянной, но изменяются углы между связями, как это имеет место в углеродных нанотрубках и фуллеренах [10, 11]. Это приводит к искажению решетки и уменьшению одних межплоскостных расстояний и увеличению других.

Важной особенностью электронограмм является сильное уширение колец. Это свидетельствует о малом размере зерен. Размеры кристаллов алмаза 4-7 нм дают уширенные, но достаточно четкие рефлексы [12, 13], поэтому можно предположить, что в исследуемой пленке размер областей, формирующих дифракционное кольцо существенно меньше, около 1 нм.

Раман-спектроскопия. Раман-спектры (спектры комбинационного рассеяния света) полученных углеродных алмазоподобных пленок приведены на рис.5. Хорошо наблюдается так называемая G-мода, характерная для упорядоченного, бесдефектного кристаллического графита, которая в данном случае смещена к 1600 см^{-1} из-за разупорядочения в графите [14, 15]. Линия около 1393 см^{-1} , так называемая D-мода (disorder peak), связана с разупорядоченными sp^2 -гибридизованными углеродными фазами или нанокристаллическим дефектным графитом [16]. Интенсивность пика D меняется в зависимости от количества ароматических колец в графито-подобных кластерах.

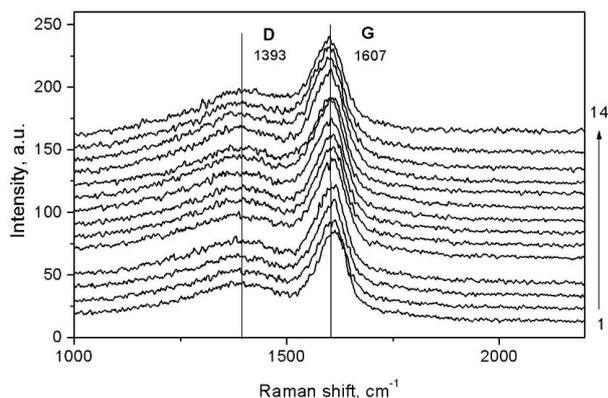


Рис.5. Раман-спектры, полученные при возбуждении лазерным излучением с длиной волны 325 нм комбинационных спектров в 14 точках вдоль углеродной алмазо-подобной тонкой пленки. Положение линий 1393 см^{-1} и 1610 см^{-1} соответствуют так называемым D- и G-модам графита

Fig.5. Raman spectra obtained by excitation by laser radiation with a wavelength of 325 nm of Raman spectra at 14 points along a carbon diamond-like thin film. The position of the lines 1393 см^{-1} and 1610 см^{-1} correspond to the so-called D- and G-modes of graphite

В нашем случае D-пик аномально уширен и расположен примерно в интервале $1000\text{--}1600\text{ см}^{-1}$ с максимумом около 1393 см^{-1} (рис.5). Это может свидетельствовать о значительном искажении связей с sp^2 -типом гибридизации. Аномальное уширение D пика может быть связано и с искажением положения графеновых плоскостей друг относительно друга в графитоподобных кластерах по сравнению с их положением в идеальном кристалле графита. В этом же интервале лежит алмазный пик с максимумом 1322 см^{-1} . Таким образом, в структуре алмазоподобной пленки присутствуют не только алмазные (тетрагональные) кластеры, но и графитоподобные кластеры. Концентрация графитоподобных кластеров значительно ниже концентрации алмазоподобных кластеров.

Заключение

Лазерный метод получения углеродных алмазоподобных тонких пленок позволяет эффективно получать алмазоподобные пленки в интервале энергий лазерного излучения 4-6 Дж. В этом диапазоне энергий были получены углеродные алмазоподобные пленки с преобладанием алмазных кластеров. Концентрация графитоподобных кластеров существенно ниже. Структурное состояние такой пленки представляет собой композиционный материал.

Список литературы

- 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.
- 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.
- Robertson J. Diamond-like amorphous carbon // *Mater. Sci. Eng.* 2002. V. 37. P. 129–281.
- Хмельницкий Р.А. Перспективы выращивания монокристаллического алмаза большого размера // *Успехи физических наук*. 2015. Т. 185. № 2. С. 143–159.
- Stacey A., Aharonovich I., Praver S., Butler J.E. Controlled synthesis of high quality micro/nanodiamonds by microwave plasma chemical vapor deposition // *Diamond & Related Materials*. 2009. V. 18. P. 51–55.
- Макаров Г.Н. Применение лазеров в нанотехнологии: получение наночастиц и

наноструктур методом лазерной абляции и лазерной нанолитографии // Успехи физических наук. 2013. Т. 183, № 7. С. 673–718.

7. Демьянов Б.Ф., Плотников В.А., Ярцев В.И., Соломатин К.В. Алмазоподобная структура аморфных углеродных пленок // Фундаментальные проблемы современного материаловедения. 2016. Т. 13, № 4. С. 437–443.

8. Pappas D.L., Saenger K.L., Bruley J., Krakow W., Cuomo J.J., Gu T., Collins R.W. Pulsed laser deposition of diamond-like carbon films // J. Appl. Phys. 1992. V. 71, N 11. P. 5675–5684.

9. Петров С.А. О механизме зарождения вюрцитной фазы графита в пленках, осажденных в вакууме из лазерно-эрозионной плазмы // Вестник БГУ. Сер. 1. 2012. № 1. С. 43–45.

10. Плотников В.А., Демьянов Б.Ф., Соломатин К.В., Макаров С.В., Ярцев В.И. Атомная структура углеродных нанопленок, полученных конденсацией из паровой фазы // Фундаментальные проблемы современного материаловедения. 2013. Т. 10, № 1. С. 50–55.

11. Старостенков М.Д., Лощина И.В., Демьянов Б.Ф. Исследование углеродных наноструктур с использованием потенциала Терцоффа // Фундаментальные проблемы современного материаловедения. 2005. Т. 2, № 1. С. 62–67.

12. Hoffman A., Heiman A., Strunk H.P., Christiansen S.H. Microstructure and phase composition evolution of nano-crystalline carbon films: Dependence on deposition temperature // Journal of Applied Physics. 2002. V. 91, N 5. P. 3336–3344.

13. Плотников В.А., Демьянов Б.Ф., Макаров С.В. Влияние синтеза интерметаллических соединений на процессы роста и консолидации нанокристаллов детонационного алмаза // Письма в ЖТФ. 2009. Т. 35, № 20. С. 10–18.

14. Bhargava S., Bist H.D., Sahli S., Aslam M., Tripathi H.B. Diamond polytypes in the chemical vapor deposited diamond films // Appl. Phys. Lett. 1995. V. 67. P. 1706–1709.

15. Tuinstra F., Koenig J.L. Raman spectrum of graphite // J. Chem. Phys. 1970. P. 1126–1130.

16. Zaitsev A.M. Optical properties of diamond. Data handbook. Springer, Berlin, 2001. 502 p.

Информация об авторах

Насрат Азизулах – научный сотрудник Серпульского университета.

Азими Нелаб – научный сотрудник Серпульского университета.

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

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

References

1. Sumiya, H., Toda, N. & Satoh, S. (1997). Mechanical Properties of Synthetic Type IIa Diamond Crystal. *Diamond & Related Materials*, 6(12), 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*, 47(22), 14850–14856.

3. Robertson, J. (2002). Diamond-like amorphous carbon. *Mater. Sci. Eng.*, 37, 129–281.

4. Khmel'nitskiy, R. A. (2015). Perspektivy vyrashchivaniya monokristallicheskogo almaza bol'shogo razmera. *Uspekhi fizicheskikh nauk*, 185(2), 143–159. (In Russ.).

5. Stacey, A., Aharonovich, I., Praver, S. & Butler, J. E. (2009). Controlled synthesis of high quality micro/nanodiamonds by microwave plasma chemical vapor deposition. *Diamond & Related Materials*, 18, 51–55.

6. Makarov, G. N. (2013). Primeneniye lazerov v nanotekhnologii: polucheniye nanochastits i nanostuktur metodom lazernoy ablyatsii i lazernoy nanolitografii. *Uspekhi fizicheskikh nauk*, 183(7), 673–718. (In Russ.).

7. Dem'yanov, B. F., Plotnikov, V. A., Yartsev, V. I. & Solomatin, K. V. (2016). Almazopodobnaya struktura amorfnykh uglerodnykh plenok. *Fundamental'nye problemy sovremennogo materialovedenia (Basic Problems of Material Science (BPMS))*, 13(4), 437–443. (In Russ.).

8. Pappas, D. L., Saenger, K. L., Bruley, J., Krakow, W., Cuomo, J. J., Gu, T. & Collins, R. W. (1992). Pulsed laser deposition of diamond-like carbon films. *J. Appl. Phys.*, 71(11), 5675–5684.

9. Petrov, S. A. (2012). O mekhanizme zarozhdeniya vurtsitnoy fazy grafita v plenках, osazhdennykh v vakuume iz lazerno-erozionnoy plazmy. *Vestnik BGU. Ser. 1*, (1), 43–45. (In Russ.).

10. Plotnikov, V. A., Dem'yanov, B. F., Solomatin, K. V., Makarov, S. V. & Yartsev, V. I.

- (2013). Atomnaya struktura uglerodnykh nanoplonok, poluchennykh kondensatsiyey iz parovoy fazy. *Fundamental'nye problemy sovremennogo materialovedeniya (Basic Problems of Material Science (BPMS))*, 10(1), 50–55. (In Russ.).
11. Starostenkov, M. D., Loshchina, I. V. & Dem'yanov, B. F. (2005). Issledovaniye uglerodnykh nanostruktur s ispol'zovaniyem potentsiala Tertsoffa. *Fundamental'nye problemy sovremennogo materialovedeniya (Basic Problems of Material Science (BPMS))*, 2(1), 62–67. (In Russ.).
12. Hoffman, A., Heiman, A., Strunk, H. P. & Christiansen, S. H. (2002). Microstructure and phase composition evolution of nano-crystalline carbon films: Dependence on deposition temperature. *Journal of Applied Physics*, 91(5), 3336–3344.
13. Plotnikov, V. A., Dem'yanov, B. F. & Makarov, S. V. (2009). Vliyaniye sinteza intermetallicheskih soyedineniy na protsessy rosta i konsolidatsii nanokristallov detonatsionnogo almaza. *Pis'ma v ZHTF*, 35(20), 10–18. (In Russ.).
14. Bhargava, S., Bist, H. D., Sahli, S., Aslam, M. & Tripathi, H. B. (1995). Diamond polytypes in the chemical vapor deposited diamond films. *Appl. Phys. Lett.*, 67, 1706–1709.
15. Tuinstra, F. & Koenig, J. L. (1970). Raman spectrum of graphite. *J. Chem. Phys.*, 1126–1130.
16. Zaitsev, A. M. (2001). Optical properties of diamond. Data handbook. Springer, Berlin. P. 502.

Information about the authors

Nasrat Azizullah – Researcher, Serepul University.

Azimi Nelab – Researcher, Serepul University.

V. A. Plotnikov – Doctor of Physical and Mathematical Sciences, Professor, Head of the Department of General and Experimental Physics, Altai State University.

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

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

Статья поступила в редакцию 15.11.2022; одобрена после рецензирования 25.11.2022; принята к публикации 29.11.2022.

The article was received by the editorial board on 15 Nov. 22; approved after reviewing 25 Nov. 22; accepted for publication 29 Nov. 22.

Научная статья

1.3.8. Физика конденсированного состояния (физико-математические науки)

УДК 669.112:539.4:669.539.382

doi: 10.25712/ASTU.1811-1416.2022.04.006

ОЦЕНКА МЕХАНИЗМОВ УПРОЧНЕНИЯ РЕЛЬСОВОЙ СТАЛИ ПРИ СЖАТИИ**Наталья Анатольевна Попова^{1†}, Виктор Евгеньевич Громов², Юрий Федорович Иванов³,
Антон Алексеевич Юрьев⁴, Ирина Алексеевна Панченко⁵, Василий Евгеньевич Кормышев⁶,
Роман Вадимович Кузнецов⁷, Юлия Андреевна Шлярова⁸**¹ Томский государственный архитектурно-строительный университет, пл. Соляная, 2, 634003, Томск, Россия^{2, 5, 6, 7, 8} Сибирский государственный индустриальный университет, ул. Кирова, 42, 654007, Новокузнецк, Россия³ Институт сильноточной электроники СО РАН, пр. Академический, 2/3, 634055, Томск, Россия⁴ АО «ЕВРАЗ ЗСМК», Космическое ш., 16, 654042, Новокузнецк, Россия¹ natalya-popova-44@mail.ru[†], <https://orcid.org/0000-0001-8823-4562>² gromov@physics.sibsiu.ru, <https://orcid.org/0000-0002-5147-5343>³ yufi55@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0001-8022-7958>⁴ Ant-yurev@yandex.ru, <https://orcid.org/0000-0003-3772-7070>⁵ i.r.i.ss@yandex.ru, <https://orcid.org/0000-0002-1631-9644>⁶ 89236230000@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-1381-5773>⁷ mail@kuzmash.com, <https://orcid.org/0000-0003-1024-1572>⁸ rubannikova96@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0001-5677-1427>

Аннотация. Методами современного физического материаловедения исследована эволюция структурно-фазовых состояний и дислокационной субструктуры рельсовой стали при деформации одноосным сжатием до степени 50 %. Выявлена фрагментация перлитных зерен, возрастающая с ростом степени деформации, и пластин цементита, размер фрагментов которых 15–20 нм слабо зависит от степени деформации. Проанализировано изменение скалярной и избыточной плотности дислокаций с увеличением степени деформации. Выявлены и классифицированы источники внутренних полей напряжений. Полученные данные легли в основу количественного анализа механизмов упрочнения рельсовой стали при степенях деформации сжатием 15, 30, 50 %. Оценены вклады в упрочнение, обусловленные трением решётки матрицы, дислокационной субструктурой, границами фрагментов, присутствием карбидных частиц, внутренними полями напряжений, твёрдорастворным упрочнением, перлитной составляющей структуры стали. Показано, что основным механизмом упрочнения металла при степени деформации 50% являются упрочнение некогерентными частицами и упругими внутренними полями напряжений. Используя принцип аддитивности, предполагающий независимое действие каждого из механизмов упрочнения, выполнена оценка зависимости общего предела текучести рельсовой стали от степени деформации при сжатии.

Ключевые слова: деформация сжатием, рельсовая сталь, структура, дислокационная субструктура, механизмы упрочнения, аддитивный предел текучести.

Благодарности: Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ (проект № 19-32-60001) и Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках проекта по соглашению № 075-15-2021-709, уникальный идентификатор проекта RF-2296.61321X0037 (проведение контрольных измерений).

Выражаем благодарность к.т.н. Е.А. Полевому за предоставленные образцы рельсовой стали и к.т.н. К.В. Аксеновой за обсуждение результатов.

Для цитирования: Попова Н.А., Громов В.Е., Иванов Ю.Ф., Юрьев А.А., Панченко И.А., Кормышев В.Е., Кузнецов Р.В., Шлярова Ю.А. Оценка механизмов упрочнения рельсовой стали при сжатии // Фундаментальные проблемы современного материаловедения. 2022. Т. 19, № 4. С. 470–480. doi: 10.25712/ASTU.1811-1416.2022.04.006.

Original article

EVALUATION OF THE MECHANISMS OF COMPRESSION HARDENING OF RAIL STEEL

Natalia A. Popova^{1†}, Victor E. Gromov², Yurii F. Ivanov³, Anton A. Yuriev⁴,
Irina A. Panchenko⁵, Vasily E. Kormyshev⁶, Roman V. Kuznetsov⁷, Yulia A. Shliarova⁸

¹ Tomsk State University of Architecture and Civil Engineering, 2, Solyanaya Sq., Tomsk 634003, Russia

^{2, 5, 6, 7, 8} Siberian State Industrial University, Kirov Str., 42, Novokuznetsk, 654007, Russia

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

⁴ JSC "Evraz-WSMC", Kosmicheskoye Sh., 16, Novokuznetsk, 654042, Russia

¹ natalya-popova-44@mail.ru[†], <https://orcid.org/0000-0001-8823-4562>

² gromov@physics.sibsiu.ru, <https://orcid.org/0000-0002-5147-5343>

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

⁴ Ant-yurev@yandex.ru, <https://orcid.org/0000-0003-3772-7070>

⁵ i.r.i.ss@yandex.ru, <https://orcid.org/0000-0002-1631-9644>

⁶ 89236230000@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-1381-5773>

⁷ mail@kuzmash.com, <https://orcid.org/0000-0003-1024-1572>

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

Abstract. Methods of modern physical materials science have been used to study the evolution of structural-phase states and dislocation substructure of rail steel under uniaxial compression deformation up to the degree of 50%. Fragmentation of pearlite grains, which increases with increasing degree of deformation, and cementite plates, the size of fragments of which is 15-20 nm, weakly depends on the degree of deformation, was revealed. The change in the scalar and excess dislocation density with increasing degree of deformation is analyzed. Sources of internal stress fields are identified and classified. The data obtained formed the basis for a quantitative analysis of the mechanisms of hardening of rail steel at degrees of compression deformation of 15, 30, 50 %. The contributions to hardening caused by the friction of the matrix lattice, dislocation substructure, fragment boundaries, the presence of carbide particles, internal stress fields, solid-solution strengthening, and the pearlite component of the steel structure are estimated. It is shown that the main mechanism of metal hardening at a degree of deformation of 50 % is hardening by incoherent particles and elastic internal stress fields. Using the additivity principle, which assumes the independent action of each of the hardening mechanisms, an assessment was made of the dependence of the total yield strength of rail steel on the degree of compressive deformation.

Keywords: compressive deformation, rail steel, structure, dislocation substructure, hardening mechanisms, additive yield strength.

Acknowledgments: The research was financially supported by the grant RFBI (№ 19-32-60001) and by the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation, the contract 075-15-2021-709, unique identifier of the project RF-2296.61321X0037 (equipment maintenance).

We express our gratitude to Ph.D. E.A. Polevoy for providing samples of rail steel and Ph.D. K.V. Aksenova for discussing the results.

For citation: Popova, Na. A., Gromov, V. E., Ivanov, A. A. Yuriev, M. O., Panchenko, I. A., Kormyshev, V. E., Kuznetsov, R. V. & Shliarova Yu. A. (2022). Evaluation of the mechanisms of compression hardening of rail steel. *Fundamental'nye problemy sovremennoy materialovedeniya (Basic Problems of Material Science (BPMS))*, 4(19), 470–480. (In Russ.). doi: 10.25712/ASTU.1811-1416.2022.04.006.

Введение

Интенсивные успехи физического материаловедения сталей создали основы науки об их прочности. В то же время ряд важных вопросов в физическом материаловедении сталей не получил надлежащего развития. В этой связи необходимо отметить явно недостаточное внимание к дислокационной структуре сталей и ее эволюции в ходе деформации. Особенно это касается количественных параметров дислокационного ансамбля. Недостаточное внимание

уделено процессам фрагментации. Внутренние поля напряжений изучались в основном методом рентгеноструктурного анализа, исследованию локальных полей напряжений уделялось мало внимания [1-3].

Одним из способов изменения структуры и свойств материалов, характеризующих сопротивление хрупкому разрушению, является деформационное упрочнение [2-5]. Как известно, пластическая деформация – это сложный процесс, в результате которого вместе с изменением строения и формы исходного состояния ма-

териала меняются его физико-химические и механические свойства. При самых различных видах и режимах пластической деформации в кристаллических материалах с различным типом кристаллической решетки наблюдается фундаментальное явление фрагментации, т.е. деформационное измельчение структуры материалов порядка до 100-200 нм [4-6].

Всестороннее рассмотрение свойств, характеризующих сопротивление разрушению, показало принципиальную возможность эффективного деформационного упрочнения стали перлитного класса. Знание закономерностей формирования структурно-фазовых состояний и свойств перлитной стали при пластической деформации необходимо для управления процессом деформационного поведения. Важность информации в этой области определяется глубиной фундаментальных проблем физического материаловедения с одной стороны и практической значимостью проблемы с другой, поскольку рельсы производятся из стали перлитного класса [7-12]. Формирование высоких эксплуатационных свойств рельсов должно базироваться на знании механизмов структурно-фазовых изменений при деформационном воздействии. Выявление таких механизмов возможно лишь при анализе закономерностей эво-

люции параметров тонкой структуры и оценке вкладов структурных составляющих и дефектной субструктуры в упрочнение рельсов при эксплуатации. В работах [13-19] произведена оценка механизмов упрочнения рельсов при разных объемах пропущенного тоннажа, а в [20, 21] проанализирована эволюция пластинчатого перлита рельсовой стали при деформации сжатием.

Целью настоящей работы является количественная оценка механизмов упрочнения металла рельсов при деформации сжатием.

Материал и методики исследования

Исследовали сталь дифференцированно термоупрочненных рельсов категории ДТ350 производства АО «Евраз ЗСМК», полученных из вакуумированной электростали Э76ХФ в соответствии с требованиями ТУ 0921-276-01124333-2021. Химический состав рельсовой стали приведен в Табл.1. Из головки рельсов вырезали прямоугольные образцы размером 5×5×10 мм. Деформацию одноосным сжатием осуществляли при комнатной температуре на испытательной машине Instron 3369 при скорости нагружения 1,2 мм/мин.

Таблица 1. Химический состав рельсовой стали, % (масс.)

Table 1. Chemical composition of rail steel, % (wt.)

C	Mn	Si	Cr	P	S	Ni	Cu	Ti	Mo	V	Al
0,73	0,75	0,58	0,42	0,012	0,007	0,07	0,13	0,003	0,006	0,04	0,003

Исследования структуры стали проводили, используя методы оптической микроскопии (микровизор металлографический μ Vizo – MET-221P), сканирующей электронной микроскопии (MIRA3 Tescan), рентгеноструктурного анализа (рентгеновский дифрактометр XRD-7000S (Shimadzu, Япония)) и просвечивающей электронной дифракционной микроскопии (прибор JEOL JEM 2100F). Объекты исследования для просвечивающей электронной микроскопии (фольги толщиной 150-200 нм) изготавливали методами электролитического утонения пластинок, вырезанных методами электроискровой эрозии металла. Анализировали структурно-фазовое состояние стали, подвергнутой деформированию на 15, 30 и 50 %.

Скалярную плотность дислокаций каждого типа дислокационной субструктуры (ДСС) определяли по методикам [22-25]. Ее значения рассчитывали по формуле:

$$\langle \rho \rangle = \frac{M}{t} \left(\frac{n_1}{l_1} + \frac{n_2}{l_2} \right), \quad (1)$$

где n_1 и n_2 – число пересечений дислокациями горизонтальных и вертикальных линий длиной l_1 и l_2 соответственно; M – увеличение микрофотографии; t – толщина фольги (200 нм).

Среднюю скалярную плотность дислокаций определяли с учетом объемной доли каждого из типов дислокационных субструктур по формуле:

$$\langle \rho \rangle = \sum_{i=1}^Z P_{V_i} \rho_i, \quad (2)$$

где P_{V_i} – объемная доля материала, занятого i -м типом ДСС; Z – число типов ДСС; ρ_i – скалярная плотность дислокаций в i -м типе ДСС.

Избыточную плотность дислокаций рассчитывали по градиенту разориентировки [26]:

$$\rho_{\pm} = \frac{1}{b} \frac{\partial \varphi}{\partial \lambda}. \quad (3)$$

Здесь b – вектор Бюргерса; $\chi = \frac{\partial \varphi}{\partial \lambda}$ – амплитуда кривизны-кручения кристаллической решетки, где $\partial \varphi$ – угол наклона фольги в колонне микроскопа, $\partial \lambda$ – смещение контура экстинкции.

Результаты исследования и их обсуждение

Образцы стали Э76ХФ при испытании на сжатие не удалось довести до разрушения, поскольку они сплюснулись из-за того, что исследуемая сталь способна достаточно сильно деформироваться без разрушения. Ранее в работах [20, 21] нами было показано, что деформационное упрочнение исследуемой стали при пластической деформации одноосным сжатием носит многостадийный характер. Деформация стали сопровождается фрагментацией перлитных зерен, усиливающейся по мере увеличения степени деформации и достигающей при $\varepsilon = 50\% \approx 0,4$ объема исследуемой фольги. Фрагменты, формирующиеся в пластинах феррита, разделены малоугловыми границами. Установлено, что средние размеры фрагментов пластин феррита при увеличении степени деформации уменьшаются от 400 нм ($\varepsilon = 15\%$) до 200 нм ($\varepsilon = 50\%$). Выявлена фрагментация пластин цементита. Установлено, что размер фрагментов изменяется в пределах 15-20 нм и слабо зависит от степени деформации стали. Обнаружено разрушение пластин цементита, протекающее путем их растворения и разрезания подвижными дислокациями. Показано, что атомы углерода, перешедшие из кристаллической решетки цементита на дислокации, выносятся в межпластинчатое пространство и формируют частицы третичного цементита, размеры которых составляют 2-4 нм [20].

Выявлено формирование в процессе деформации стали неоднородной дислокацион-

ной субструктуры, обусловленное торможением дислокаций частицами цементита. Обнаружено, что увеличение степени деформирования сопровождается снижением скалярной и избыточной плотности дислокаций, что может быть обусловлено уходом дислокации в малоугловые границы, а также их аннигиляцией. Установлено, что источниками внутренних полей напряжений являются границы раздела зерен и колонний перлита, пластин цементита в зернах перлита, расположенные в объеме пластин феррита частицы второй фазы [21].

Выявленные преобразования структуры стали будут существенным образом сказываться на прочностных и пластических характеристиках металла, определяя, в конечном итоге, срок службы изделия. Выявить закономерности, связывающие параметры структуры и прочностные свойства материала, вскрыть физическую природу процесса эволюции свойств, позволяют оценки механизмов упрочнения. Оценку механизмов упрочнения осуществляли, используя широко апробированные выражения, приведенные ниже.

Основными вкладками в сопротивление деформированию являются [27-33]: $\sigma_0 = 35$ МПа – напряжение трения дислокаций в кристаллической решетке α -железа; $\sigma_{\text{ТВ}}$ – упрочнение твердого раствора на основе феррита атомами легирующих элементов; $\sigma_{\text{перл}}$ – упрочнение за счет перлита; $\sigma_{\text{д}}$ – упрочнение дислокациями «леса», которые перерезают скользящие дислокации; $\sigma_{\text{ор}}$ – упрочнение материала некогерентными частицами при обходе их дислокациями по механизму Орована; $\sigma_{\text{д}}$ – упрочнение внутренними дальнедействующими полями напряжений.

Оценку твердорастворного упрочнения стали, обусловленного атомами углерода и другими легирующими элементами, осуществляли, используя эмпирическое выражение вида [31, 32]

$$\sigma_{\text{ТВ}} = \sum_{i=1}^n C_i k_i, \quad (4)$$

где k_i – коэффициент упрочнения феррита, представляющий собой прирост прочности материала на пределе текучести при растворении в нем 1 мас. % легирующего элемента, значение которого для различных элементов определяется эмпирически; C_i – концентрация i -того элемента, растворенного в феррите, мас. %. Под i -тым элементом имеются ввиду элементы

в количествах, имеющихся в этот момент в α -твердом растворе.

Упрочнение за счет перлитной составляющей определяли по соотношению [27]:

$$\sigma_{\text{перл}} = k_y (4,75r)^{-1/2} P_V, \quad (5)$$

где P_V – объемная доля перлита; r – расстояние между частицами Fe_3C ; $k_y = 2 \cdot 10^{-2} \text{ Па} \cdot \text{м}^{1/2}$ – коэффициент упрочнения феррита.

Напряжение, необходимое для поддержания пластической деформации, т.е. напряжение течения $\sigma_{\text{л}}$, необходимое для преодоления движущимися дислокациями (носителями деформации) сил взаимодействия с неподвижными дислокациями (дислокациями «леса»), связано со скалярной плотностью дислокаций следующим соотношением [27]:

$$\sigma_{\text{л}} = m\alpha Gb\sqrt{\rho}, \quad (6)$$

где m – ориентационный множитель (фактор Шмида); α – безразмерный коэффициент, меняющийся в пределах 0,05-0,60 в зависимости от типа дислокационного ансамбля (в настоящей работе принято $\alpha = 0,25$, $m\alpha = 1$); G – модуль сдвига материала матрицы ($G = 80 \text{ ГПа}$); b – вектор Бюргера дислокации (0,25 нм); ρ – среднее значение скалярной плотности дислокаций.

Упрочнение стали, учитывающее присутствие некогерентных частиц второй фазы, осуществляли, используя соотношения [29]:

$$\sigma_{\text{ор}} = B \frac{mGb}{2\pi(|r-d|)} \Phi \cdot \ln \left(\left| \frac{r-d}{2b} \right| \right), \quad (7)$$

где d – средний размер частиц; r – расстояние между центрами частиц; Φ – множитель, зависящий от типа дислокаций ($\Phi = 1$); B – параметр, учитывающий неравномерность распределения частиц в матрице ($B = 0,85$).

Деформация сопровождается формированием в стали внутренних полей напряжений. Величину пластической составляющей внутренних полей напряжений можно оценить, исходя из соотношения [28]:

$$\sigma_{\text{пл}} = m\alpha Gb\sqrt{\rho_{\pm}}. \quad (8)$$

Величину упругой составляющей внутренних полей напряжений оценивают, исходя из соотношения [28]:

$$\sigma_{\text{упр}} = m\alpha Gt\chi_{\text{упр}}, \quad (9)$$

где t – толщина фольги, принятая равной 200 нм; $\chi_{\text{упр}}$ – упругая составляющая кривизны кручения кристаллической решетки.

Величина субструктурного упрочнения оценивалась по соотношению [31]:

$$\sigma_c = k_c \cdot d^{-1}, \quad (10)$$

где $k_c = 15 \cdot 10^{-4} \text{ Н/мм}$; d – размер фрагментов.

Общий предел текучести стали в первом приближении, основанном на принципе аддитивности, который предполагает независимое действие каждого из механизмов упрочнения материала, можно представить в виде линейной суммы вкладов отдельных механизмов упрочнения [27, 31-33]:

$$\sigma = \sigma_0 + \sigma_{\text{тв}} + \sigma_{\text{перл}} + \sigma_{\text{ор}} + \sigma_c + \sqrt{(\sigma_{\text{л}}^2 + \sigma_{\text{д}}^2)}. \quad (11)$$

Дислокационные механизмы, действующие внутри отдельного зерна локально и неоднородно, какими являются $\sigma_{\text{л}}$ и $\sigma_{\text{д}}$, и которые оказываются разными по амплитуде, месту действия и физическому смыслу, то суммирование должно проводиться в квадратичном приближении.

В таблицах 2, 3 приведены результаты количественного анализа структуры стали, полученные в [20, 21] и в настоящей работе, что позволило провести оценки механизмов упрочнения стали (Табл.4).

Анализируя результаты, приведенные в таблице 4, можно отметить следующее. Во-первых, прочность стали является величиной многофакторной и определяется совокупным действием ряда физических механизмов. Во-вторых, прочность металла рельсов зависит от степени деформации сжатием. В-третьих, прочность металла резко увеличивается при больших степенях деформации. В-четвертых, основным механизмом упрочнения металла при больших степенях деформации являются упрочнение некогерентными частицами.

Таблица 2. Количественные параметры структуры стали в различных морфологических составляющих при разной степени пластической деформации

Table 2. Quantitative parameters of the steel structure in various morphological components at different degrees of plastic deformation

Параметры структуры		Перлит			Феррит	
		Не разрушенный	Разрушенный	Фрагментированный	Не фрагментированный	Фрагментированный
$\varepsilon = 15 \%$						
Об. доля		70 %	24 %	3 %	1 %	2 %
Поперечный размер прослойки α -фазы, нм		160	120	120		
Размер фрагментов, нм		–	–	120×400	–	400
Fe ₃ C	размер, нм	d = 16	12×280	12×160		
	об. доля	12 %	8,7 %	1,5 %		
Доля углерода		0,8 %	0,6 %	0,11 %		
$\rho_{\alpha} \times 10^{-10}, \text{см}^{-2}$		1,91	2,06	2,08	2,21	~0
$\rho_{\pm} \times 10^{-10}, \text{см}^{-2}$		1,54	1,96	2,08	2,21	
$\chi = \chi_{\text{пл}} + \chi_{\text{упр}}, \text{см}^{-1}$		385	490	650 = 520 _{пл} +30 _{упр}	1090 = 550 _{пл} +140 _{упр}	745 = 0 _{пл} +745 _{упр}
$\varepsilon = 30 \%$						
Об. доля		65 %	20 %	12 %	0	3 %
Поперечный размер прослойки α -фазы, нм		160	120	120		
Размер фрагментов, нм		–	–	120×200	–	200
Fe ₃ C	размер, нм	d = 18	16×280	12×160		
	об. доля	12 %	4,8 %	0,92 %		
Доля углерода		0,8 %	0,34 %	0,07%		
$\rho_{\alpha} \times 10^{-10}, \text{см}^{-2}$		2,18	2,50	1,59		~0
$\rho_{\pm} \times 10^{-10}, \text{см}^{-2}$		1,76	2,26	1,59		
$\chi = \chi_{\text{пл}} + \chi_{\text{упр}}, \text{см}^{-1}$		440	565	435 = 395 _{пл} +40 _{упр}		745 = 0 _{пл} +745 _{упр}
$\varepsilon = 50 \%$						
Об. доля		0	60 %	40 %	0	0
Размер фрагментов, нм				200		
Fe ₃ C в α -фазе (внутри фр.)	размер, нм		d = 12; r = 16	d = 16; r = 20		
	об. доля		1,8 %	2,7%		
Доля углерода в α -фазе			0,12%	0,19%		
Fe ₃ C в прослойках Fe ₃ C (на гр. фр.)	размер, нм		d = 14; r = 20	d = 16; r = 30		
	об. доля		2,7 %	1,2 %		
Доля углерода			0,19 %	0,09 %		
$\rho_{\alpha} \times 10^{-10}, \text{см}^{-2}$			2,25	0		
$\rho_{\pm} \times 10^{-10}, \text{см}^{-2}$			2,25			
$\chi = \chi_{\text{пл}} + \chi_{\text{упр}}, \text{см}^{-1}$			575 = 560 _{пл} +15 _{упр}	55 = 0 _{пл} +55 _{упр}		

Таблица 3. Средние по материалу параметры тонкой структуры стали при разной степени пластической деформации**Table 3.** Material-average parameters of the fine structure of steel at different degrees of plastic deformation

Средние параметры структуры	$\varepsilon = 15\%$	$\varepsilon = 30\%$	$\varepsilon = 50\%$
$\rho_{\alpha} \times 10^{-10}, \text{см}^{-2}$	1,92	2,11	1,35
$\rho_{\pm} \times 10^{-10}, \text{см}^{-2}$	1,63	1,79	1,35
$\chi = \chi_{\text{пл}} + \chi_{\text{упр}}, \text{см}^{-1}$	$425=410_{\text{пл}}+15_{\text{упр}}$	$470=445_{\text{пл}}+25_{\text{упр}}$	$365=335_{\text{пл}}+30_{\text{упр}}$

Таблица 4. Величины вкладов различных механизмов в упрочнение стали в различных морфологических составляющих и в целом по материалу при разной степени пластической деформации**Table 4.** The values of the contributions of various mechanisms to the hardening of steel in various morphological components and in general for the material at different degrees of plastic deformation

Вклады	Перлит			Феррит		В материале
	Не разрушенный	Разрушенный	Фрагментированный	Не фрагментированный	Фрагментированный	
$\varepsilon = 15\%$						
Об. доля	70%	24%	3%	1%	2%	100%
$\sigma_{\text{л}}, \text{МПа}$	275	285	290	295	0	273
$\sigma_{\text{пл}}, \text{МПа}$	250	280	290	295	0	254
$\sigma_{\text{упр}}, \text{МПа}$	0	0	40	190	1010	20
$\sigma_{\text{с}}, \text{МПа}$	–	–	550	–	350	25
$\sigma_0, \text{МПа}$	35	35	35	35	35	35
$\sigma_{\text{ТВ}}, \text{МПа}$	80	80	260	1400	1400	130
$\sigma_{\text{перл}}, \text{МПа}$	570	250	0			460
$\sigma_{\text{ор}}, \text{МПа}$			135	0	0	5
$\varepsilon = 30\%$						
Об. доля	65%	20%	12%	0	3%	100%
$\sigma_{\text{л}}, \text{МПа}$	295	315	250		0	285
$\sigma_{\text{пл}}, \text{МПа}$	265	300	250		0	262
$\sigma_{\text{упр}}, \text{МПа}$	0	0	55		1010	35
$\sigma_{\text{с}}, \text{МПа}$	–	–	835		750	125
$\sigma_0, \text{МПа}$	35	35	35		35	35
$\sigma_{\text{ТВ}}, \text{МПа}$	80	315	190		1400	180
$\sigma_{\text{перл}}, \text{МПа}$	570	250	0			420
$\sigma_{\text{ор}}, \text{МПа}$			135			15
$\varepsilon = 50\%$						
Об. доля	0	60%	40%	0	0	100%
$\sigma_{\text{л}}, \text{МПа}$		300	0			180
$\sigma_{\text{пл}}, \text{МПа}$		300	0			180
$\sigma_{\text{упр}}, \text{МПа}$		20	75			95
$\sigma_{\text{с}}, \text{МПа}$		–	750			300
$\sigma_0, \text{МПа}$		35	35			35
$\sigma_{\text{ТВ}}, \text{МПа}$		315	300			310
$\sigma_{\text{перл}}, \text{МПа}$		250	0			150
$\sigma_{\text{ор}}, \text{МПа}$		1120	645			930

Заключение

На основе данных о структурно-фазовых состояниях, дефектной субструктуре рельсовой стали, полученных методами современного физического материаловедения, выполнен количественный анализ механизмов упрочнения рельсовой стали, подвергнутой деформации сжатием до степени 50 %. Оценены вклады, обусловленные трением решетки, твердорастворным упрочнением, упрочнением за счет перлита, некогерентными частицами цемента, дислокационной и фрагментированной субструктурой и внутренними полями напряжений. Проведена оценка общего предела текучести стали в первом приближении, основанном на принципе аддитивности, который предполагает независимое действие каждого из механизмов упрочнения.

Список литературы

1. Рыбин В.В. Большие пластически деформации и разрушение металлов. М.: Металлургия, 1986. 224 с.
2. Громов В.Е., Козлов Э.В., Базайкин В.И., Целлермаер В.Я., Иванов Ю.Ф. и др. Физика и механика волочения и объемной штамповки. М.: Недра, 1997. 293 с.
3. Панин В.Е., Лихачев В.А., Гриняев Ю.В. Структурные уровни деформации твердых тел. Новосибирск: Наука, 1985. 229 с.
4. Raabe D., Kumar R. Tensile deformation characteristics of bulk ultrafine-grained austenitic stainless steel produced by thermal cycling // *Scripta Materialia*. 2012. N 66. P. 634–637.
5. Skakov M.K., Uazyrkhanova G.K., Popova N.A., Scheffler M. Influence of heat treatment and deformation on the phase-structural state of steel 30CrMnSiA // *Key Engineering Materials*. 2013. V. 531–532. P. 13–17.
6. Zrnik J., Dobatkin S., Raab G., Fujda M., Kraus L. Ultrafine grain structure development in steel with different initial structure by severe plastic deformation // *Revista Materia*. 2010. V. 15, N 2. P. 240–246.
7. Pan R., Ren R., Chen C., Zhao X. Formation of nanocrystalline structure in pearlitic steels by dry sliding wear // *Materials Characterization*. 2017. V. 132. P. 397–404.
8. Vinogradov A., Estrin Y. Analytical and numerical approaches to modelling severe plastic deformation // *Progress in Materials Science*. 2018. V. 95. P. 172–242.
9. Ivanisenko Yu., Lojkowski W., Valiev R.Z., Fecht H.-J. The mechanism of formation of nanostructure and dissolution of cementite in a pearlitic steel during high pressure torsion // *Acta Materialia*. 2003. V. 51, N 18. P. 5555–5570.
10. Yahyaoui H., Sidhom H., Braham C., Baczanski A. Effect of interlamellar spacing on the elastoplastic behavior of C70 pearlitic steel: Experimental results and self-consistent modeling // *Materials & Design*. 2014. V. 55. P. 888–897.
11. Ветер В.В., Жулейкин С.Г., Игнатенко Л.Н., Коваленко В.В., Громов В.Е., Попова Н.А., Козлов Э.В. Градиентные структуры, возникающие при пластической деформации перлитной стали // *Известия АН. Серия физическая*. 2003. Т. 67, № 10. С. 1375–1379.
12. Wang Y., Tomota Y., Harjo S., Gong W., Ohmura T. In-situ neutron diffraction during tension-compression cyclic deformation of a pearlite steel // *Materials Science and Engineering: A*. 2016. V. 676. P. 522–530.
13. Ivanov Yu.F., Gromov V.E., Yuriev A.A., Kormyshev V.E., Rubannikova Yu.A., Semin A.P. Deformation strengthening mechanisms of rails in extremely long-term operation // *Journal of Materials Research and Technology*. 2021. V. 11. P. 710–718.
14. Yuriev A.A., Ivanov Yu.F., Gromov V.E., Rubannikova Yu.A., Starostenkov M.D., Tabakov P.Y. Structure and properties of lengthy rails after extreme long-term operation. Millersville, PA, USA: Materials Research Forum LLC, 2021. 190 p.
15. Ivanov Yu.F., Yuriev A.A., Chen X., Kosterev V.B., Gromov V.E. Physical nature of strengthening mechanisms during extremely long-term operation of rails // *Известия АЛГГУ. Физика*. 2021. № 1 (117). С. 33–39.
16. Ivanov Yu.F., Glezer A.M., Kuznetsov R.V., Gromov V.E., Shliarova Yu.A., Semin A.P., Sundeev R.V. Fine structure formation in rails under ultra long-term operation // *Materials Letters*. 2022. V. 309. P. 131378.
17. Gromov V.E., Ivanov Yu.F., Qin R.S., Peregudov O.A., Aksenova K.V., Semina O.A. Degradation of structure and properties of rail surface layer at long-term operation // *Materials Science and Technology (United Kingdom)*. 2017. V. 33(12). P. 1473–1478.
18. Gromov V.E., Yuriev A.B., Morozov K.V., Ivanov Y.F. Microstructure of quenched rails. Cambridge, ISP Ltd, 2016. 153 p.
19. Gromov V.E., Yuriev A.A., Peregudov O.A., Konovalov S.V.; Ivanov Yu.F., Glezer A.M.,

Semin A.P. Physical nature of surface structure degradation in long term operated rails // AIP Conference Proceedings. 2017. V. 1909. P. 020066.

20. Иванов Ю.Ф., Громов В.Е., Аксенова К.В., Кузнецов Р.В., Кормышев В.Е., Ващук Е.С. Эволюция структуры рельсовой стали при сжатии // Деформация и разрушение материалов. 2022. № 8. С. 9–14.

21. Аксенова К.В., Громов В.Е., Иванов Ю.Ф., Ващук Е.С., Перегудов О.А. Эволюция структуры пластинчатого перлита рельсовой стали при деформации сжатием // Известия вузов. Черная металлургия. 2022. № 10. С. 43–48.

22. Egerton F.R. Physical Principles of Electron Microscopy. Basel: Springer International Publishing, 2016. 196 p.

23. Kumar C.S.S.R. Transmission Electron Microscopy. Characterization of Nanomaterials. New York: Springer, 2014. 717 p.

24. Carter C.V., Williams D.V. Transmission Electron Microscopy. Berlin: Springer International Publishing, 2016. 518 p.

25. Хирш П., Хови А., Николсон П., Пэш-ли Д., Уэлан М. Электронная микроскопия тонких кристаллов. М.: Мир, 1968. 574 с.

26. Конева Н.А., Лычагин Д.В., Теплякова Л.А., Козлов Э.В. Развороты кристаллической решетки и стадии пластической деформации / Экспериментальное исследование и теоретическое описание дисклинаций. Л.: ФТИ, 1984. С. 161–164.

27. Пикеринг Ф.Б. Физическое металлостроение и обработка сталей. М.: Металлургия, 1982. 184 с.

28. Конева Н.А., Киселева С.Ф., Попова Н.А. Эволюция структуры и внутренние поля напряжений. Аустенитная сталь. Saarbrücken: LAPLAMBERT Academic Publishing, 2017. 145 с.

29. Yao M.J., Welsch E., Ponge D., Haghghat S.M.H., Sandlöbes S., Choi P., Herbig M., Bleskov I., Hinkel T., Lipinska-Chwalek M., Shantraj P., Scheu C., Zaeferrer S., Gault B., Raabe D. Strengthening and strain hardening mechanisms in a precipitation-hardened high-Mn lightweight steel // Acta Materialia. 2017. V. 140. P. 258–273.

30. Тушинский Л.И., Батаев А.А., Тихомирова Л.Б. Структура перлита и конструктивная прочность стали. Новосибирск: Наука, 1993. 280 с.

31. Беленький Б.З., Фарбер Б.М., Гольдштейн М.И. Оценки прочности малоуглероди-

стых низколегированных сталей по структурным данным // ФММ. 1975. Т. 39, № 3. С. 403–409.

32. Sieurin H., Zander J., Sandström R. Modelling solid solution hardening in stainless steels // Mater. Sci. Eng. A. 2006. V. 415. P. 66–71.

33. Прыка Т. Количественные соотношения между параметрами дисперсных выделений и механическими свойствами сталей // Металловедение и термическая обработка стали. 1979. № 7. С. 3–8.

Информация об авторах

Н. А. Попова – кандидат технических наук, старший научный сотрудник Томского государственного архитектурно-строительного университета.

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

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

А. А. Юрьев – кандидат технических наук, менеджер по управлению продуктами и ресурсами АО «ЕВРАЗ ЗСМК».

И. А. Панченко – кандидат технических наук, заведующая лабораторией электронной микроскопии и обработки изображений (ЭМиОИ) Сибирского государственного индустриального университета.

В. Е. Кормышев – кандидат технических наук, старший научный сотрудник Сибирского государственного индустриального университета.

Р. В. Кузнецов – научный сотрудник управления научных исследований Сибирского государственного индустриального университета.

Ю. А. Шлярова – аспирант кафедры естественнонаучных дисциплин им. проф. В.М. Финкеля, научный сотрудник лабораторией электронной микроскопии и обработки изображений (ЭМиОИ) Сибирского государственного индустриального университета.

References

1. Rybin, V. V. (1986). Large plastic deformations and destruction of metals. М.: Metallurgy. P. 224. (In Russ.).

2. Gromov, V. E., Kozlov, E. V., Bazaikin, V. I., Tsellermaer, V. Ya. & Ivanov, Yu. F., et al. (1997). Physics and mechanics of drawing and volume stamping. M.: Nedra. P. 293. (In Russ.).
3. Panin, V. E., Likhachev, V. A. & Grinyaev, Yu. V. (1985). Structural levels of deformation of solids. Novosibirsk: Nauka. P. 229. (In Russ.).
4. Raabe, D., Kumar, R. (2012). Tensile deformation characteristics of bulk ultrafine-grained austenitic stainless steel produced by thermal cycling. *Scripta Materialia*, 66, 634–637.
5. Skakov, M. K., Uazyrkhanova, G. K., Popova, N. A. & Scheffler, M. (2013). Influence of heat treatment and deformation on the phase-structural state of steel 30CrMnSiA. *Key Engineering Materials*, 531-532, 13–17.
6. Zrnik, J., Dobatkin, S., Raab, G., Fujda, M. & Kraus, L. (2010). Ultrafine grain structure development in steel with different initial structure by severe plastic deformation. *Revista Materia*, 15(2), 240–246.
7. Pan, R., Ren, R., Chen, C. & Zhao, X. (2017). Formation of nanocrystalline structure in pearlitic steels by dry sliding wear. *Materials Characterization*, 132, 397–404.
8. Vinogradov, A. & Estrin, Y. (2018). Analytical and numerical approaches to modelling severe plastic deformation. *Progress in Materials Science*, 95, 172–242.
9. Ivanisenko, Yu., Lojkowski, W., Valiev, R. Z. & Fecht, H.-J. (2003). The mechanism of formation of nanostructure and dissolution of cementite in a pearlitic steel during high pressure torsion. *Acta Materialia*, 51(18), 5555–5570.
10. Yahyaoui, H., Sidhom, H., Braham, C., Baczmanski, A. (2014). Effect of interlamellar spacing on the elastoplastic behavior of C70 pearlitic steel: Experimental results and self-consistent modeling. *Materials & Design*, 55, 888–897.
11. Veter, V. V., Zhuleykin, S. G., Ignatenko, L. N., Kovalenko, V. V., Gromov, V. E., Popova, N. A. & Kozlov, E. V. (2003). Gradient structures formed by plastic deformation of perlite steel. *Izvestiya Rossiiskoi Akademii Nauk. Seriya Fizicheskaya*, 67(10), 1375–1370. (In Russ.).
12. Wang, Y., Tomota, Y., Harjo, S., Gong, W. & Ohmura, T. (2016). In-situ neutron diffraction during tension-compression cyclic deformation of a pearlite steel. *Materials Science and Engineering: A.*, 676, 522–530.
13. Ivanov, Yu. F., Gromov, V. E., Yuriev, A. A., Kormyshev, V. E., Rubannikova, Yu. A. & Semin, A. P. (2021). Deformation strengthening mechanisms of rails in extremely long-term operation. *Journal of Materials Research and Technology*, 11, 710–718.
14. Yuriev, A. A., Ivanov, Yu. F., Gromov, V. E., Rubannikova, Yu. A., Starostenkov, M. D. & Tabakov, P. Y. (2021). Structure and properties of lengthy rails after extreme long-term operation. Millersville, PA, USA: Materials Research Forum LLC. P. 190.
15. Ivanov, Yu. F., Yuriev, A. A., Chen, X., Kosterev, V. B. & Gromov, V. E. (2021). Physical nature of strengthening mechanisms during extremely long-term operation of rails. *Izvestiya of Altai State University*, 1(117), 33–39.
16. Ivanov, Yu. F., Glezer, A. M., Kuznetsov, R. V., Gromov, V. E., Shliarova, Yu. A., Semin, A. P. & Sundeev, R. V. (2022). Fine structure formation in rails under ultra long-term operation. *Materials Letters*, 309, 131378.
17. Gromov, V. E., Ivanov, Yu. F., Qin, R. S., Peregudov, O. A., Aksenova, K. V. & Semina, O. A. (2017). Degradation of structure and properties of rail surface layer at long-term operation. *Materials Science and Technology (United Kingdom)*, 33(12), 1473–1478.
18. Gromov, V. E., Yuriev, A. B., Morozov, K. V. & Ivanov, Y. F. (2016). Microstructure of quenched rails. Cambridge, ISP Ltd. P. 153.
19. Gromov, V. E., Yuriev, A. A., Peregudov, O. A., Kononov, S. V., Ivanov, Yu. F., Glezer, A. M. & Semin, A. P. (2017). Physical nature of surface structure degradation in long term operated rails. *AIP Conference Proceedings*, 1909, 020066.
20. Ivanov, Yu. F., Gromov, V. E., Aksenova, K. V., Kuznetsov, R. V., Kormyshev, V. E. & Vashchuk, E. S. (2022). Evolution of the structure of rail steel under compression, *Deformatsiya i Razrushenie materialov*, 8, 9–14. (In Russ.).
21. Aksenova, K. V., Gromov, V. E., Ivanov, Yu. F., Vashchuk, E. S. & Peregudov, O. A. (2022). Evolution of the structure of lamellar perlite of rail steel during compression deformation. *Izvestiya. Ferrous Metallurgy*, 10, 43–48. (In Russ.).
22. Egerton, F. R. (2016). Physical Principles of Electron Microscopy. Basel: Springer International Publishing. P. 196.
23. Kumar, C. S. S. R. (2014). Transmission Electron Microscopy. Characterization of Nanomaterials. New York: Springer. P. 717.

24. Carter, C. B. & Williams, D. B. (2016). *Transmission Electron Microscopy*. Berlin: Springer International Publishing. P. 518.
25. Hirsh, P., Hovi, A. & Nikolson, R., et al. (1968). *Elektronnaya mikroskopiya tonkih kristallov*. M.: Mir. P. 574. (In Russ.).
26. Koneva, N. A., Lychagin, D. V., Telyakova, L. A. & Kozlov, E. V. (1984). Rotations of the crystal lattice and stages of plastic deformation / Experimental study and theoretical description of disclinations. L.: FTI. P. 161–164. (In Russ.).
27. Pickering, F. B. (1982). *Physical metallurgy and steel processing*. M.: Metallurgy. P. 184. (In Russ.).
28. Koneva, N. A., Kiseleva, S. F. & Popova, N. A. (2017). Evolution of the structure and internal stress fields. Austenitic steel. Saarbrücken: LAPLAMBERT Academic Publishing. P. 145.
29. Yao, M. J., Welsch, E., Ponge, D., Haghghat, S. M. H., Sandlöbes, S., Choi, P., Herbig, M., Bleskov, I., Hickel, T., Lipinska-Chwalek, M., Shantraj, P., Scheu, C., Zaeferrer, S., Gault, B. & Raabe, D. (2017). Strengthening and strain hardening mechanisms in a precipitation-hardened high-Mn lightweight steel. *Acta Materialia*, 140, 258–273.
30. Tushinsky, L. I., Bataev, A. A. & Tikhomirova, L. B. (1993). Perlite structure and structural strength of steel. Novosibirsk: Nauka. P. 280. (In Russ.).
31. Belen'kii, B. Z., Farber, B. M. & Gol'dshstein, M. I. (1975). Estimates of the strength of low-carbon low-alloy steels according to structural data. *FMM*, 39(3), 403–409. (In Russ.).
32. Sieurin, H., Zander, J. & Sandström, R. (2006). Modelling solid solution hardening in stainless steels. *Mater. Sci. Eng. A.*, 415, 66–71.
33. Prnka, T. (1979). Quantitative relationships between the parameters of dispersed precipitates and the mechanical properties of steels. *Metal Science and Thermal Treatment of Steel*, 7, 3–8.

Information about the authors

N. A. Popova – Candidate of Technical Sciences, Senior Research Fellow, Tomsk State University of Architecture and Civil Engineering.

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.

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

A. A. Yuriev – Candidate of Technical Sciences, Product and Resource Management Manager of JSC “Evraz-WSMC”.

I. A. Panchenko – Candidate of Technical Sciences, Head of the Laboratory of Electron Microscopy and Image Processing (EM&IP), Siberian State Industrial University.

V. E. Kormyshev – Candidate of Technical Sciences, Senior Research Fellow, Siberian State Industrial University, Siberian State Industrial University.

R. V. Kuznetsov – Researcher, Department of Scientific Research, Siberian State Industrial University.

Yu. A. Shliarova – Post-graduate Student of the Department of Natural Sciences named after prof. V.M. Finkel, Researcher at the Laboratory of Electron Microscopy and Image Processing (EM&OP), Siberian State Industrial University.

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

Статья поступила в редакцию 14.11.2022; одобрена после рецензирования 24.11.2022; принята к публикации 29.11.2022.

The article was received by the editorial board on 14 Nov. 22; approved after reviewing 24 Nov. 22; accepted for publication 29 Nov. 22.

РАЗДЕЛ 2. МЕТАЛЛОВЕДЕНИЕ И ТЕРМИЧЕСКАЯ ОБРАБОТКА МЕТАЛЛОВ И СПЛАВОВ

Научная статья

2.6.1. Металловедение и термическая обработка металлов и сплавов (технические науки)

УДК 669.721.5:61

doi: 10.25712/ASTU.1811-1416.2022.04.007

ВЛИЯНИЕ ИНТЕНСИВНОЙ ПЛАСТИЧЕСКОЙ ДЕФОРМАЦИИ ЭКСТРУЗИЕЙ НА МИКРОСТРУКТУРУ И ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА БИОРЕЗОРБИРУЕМЫХ МАГНИЕВЫХ СПЛАВОВ Mg-Y-Nd и Mg-Ca

Никита Андреевич Лугинин^{1†}, Анна Юрьевна Ерошенко², Елена Викторовна Легостаева³,
Юрген Шмидт⁴, Алексей Иванович Толмачев⁵, Павел Викторович Уваркин⁶,
Юрий Петрович Шаркеев⁷

^{1, 2, 3, 5, 6, 7} Институт физики прочности и материаловедения СО РАН, Академический проспект, 2/4, 634055, Томск, Россия

^{1, 7} Томский политехнический университет, пр. Ленина, 30, 634050, Томск, Россия

⁴ Промышленно-исследовательский комплекс «Innovent», Прюссингштрассе, 27В, 07745, Йена, Германия

¹ nikishek90@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0001-6504-8193>

² eroshenko@ispms.ru, <https://orcid.org/0000-0001-8812-9287>

³ lego@ispms.ru, <https://orcid.org/0000-0003-3684-9930>

⁴ JS@innovent-jena.de, <https://orcid.org/0000-0002-9377-2119>

⁵ tolmach@ispms.ru, <https://orcid.org/0000-0003-4669-8478>

⁶ uvarkin@ispms.ru, <https://orcid.org/0000-0003-1169-3765>

⁷ sharkeev@ispms.ru, <https://orcid.org/0000-0001-5037-245X>

Аннотация. Выполнено исследование влияния экструзии на механические свойства биомедицинских сплавов на основе систем Mg-Y-Nd и Mg-Ca. Сплавы деформировали методом горячей обратной экструзии, накопленная деформация составила $\epsilon=1,46$. Показано, что в результате экструзии в сплавах формируются дисперсно-упрочненные частицами $Mg_{24}Y_5$ и Mg_2Ca бимодальные структуры, состоящие из зерен α -фазы магния со средним размером 14 и 9 мкм соответственно для Mg-Y-Nd и Mg-Ca и зерен α -фазы с размерами менее 1 мкм для обоих сплавов, объемная доля которой составила 22 и 50 %, соответственно. Бимодальная структура в сплавах Mg-Y-Nd и Mg-Ca обеспечивает повышение условного предела текучести, предела прочности в 1,5 и 2,5 раза, а пластичности – в 1,8 и 6,3 раза, соответственно, что связано с субструктурным упрочнением, перераспределением фазового состава и формирующейся текстурой. Показано, что обработка экструзией сплава Mg-Y-Nd не приводит к ухудшению коррозионной стойкости сплава в физиологическом растворе (раствор 0,9 % NaCl в дистиллированной воде, pH = 7) в отличие от сплава Mg-Ca, в котором присутствие большей объемной доли ультрамелких зерен и межзеренных границ способствует значительному увеличению скорости коррозии.

Ключевые слова: магниевые сплавы, интенсивная пластическая деформация, биорезорбируемые металлы, микроструктура, механические свойства, коррозионные свойства.

Благодарности: Работа выполнена при поддержке Программы фундаментальных научных исследований РАН FWRW-2021-0004. Исследования выполнены с использованием оборудования ЦКП «Нанотех» ИФПМ СО РАН. Авторы статьи поздравляют Виктора Евгеньевича Громова с его 75-летием и желают ему новых научных достижений.

Для цитирования: Лугинин Н.А., Ерошенко А.Ю., Легостаева Е.В., Шмидт Ю., Толмачев А.И., Уваркин П.В., Шаркеев Ю.П. Влияние интенсивной пластической деформации экструзией на микроструктуру и физико-механические свойства биорезорбируемых магниевых сплавов Mg-Y-Nd и Mg-Ca // Фундаментальные проблемы современного материаловедения. 2022. Т. 19, № 4. С. 481–490. doi: 10.25712/ASTU.1811-1416.2022.04.007.

Original article

INFLUENCE OF INTENSIVE PLASTIC DEFORMS BY EXTRUSION ON MICROSTRUCTURE AND PHYSICO-MECHANICAL PROPERTIES OF Mg-Y-Nd AND Mg-Ca ALLOYS

Nikita A. Luginin^{1†}, Anna Yu. Eroshenko², Elena V. Legostaeva³, Jurgen Schmidt⁴, Alexey I. Tolmachev⁵, Pavel V. Uvarkin⁶, Yurii P. Sharkeev⁷

^{1, 2, 3, 5, 6, 7} Institute of Strength Physics and Materials Science of Siberian Branch Russian Academy of Sciences, 2/4, 634055, Tomsk, Russia

^{1, 7} Tomsk polytechnic university, Lenin Av., 30, 634050, Tomsk, Russia

⁴ Technology development «Innovent», Prüssingstraße, 27B, 07745, Jena, Germany

¹ nikishek90@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0001-6504-8193>

² eroshenko@ispms.ru, <https://orcid.org/0000-0001-8812-9287>

³ lego@ispms.ru, <https://orcid.org/0000-0003-3684-9930>

⁴ JS@innovent-jena.de, <https://orcid.org/0000-0002-9377-2119>

⁵ tolmach@ispms.ru, <https://orcid.org/0000-0003-4669-8478>

⁶ uvarkin@ispms.ru, <https://orcid.org/0000-0003-1169-3765>

⁷ sharkeev@ispms.ru, <https://orcid.org/0000-0001-5037-245X>

Abstract. The effect of extrusion on the mechanical properties of biomedical alloys based on Mg-Y-Nd and Mg-Ca systems has been studied. The alloys were deformed by hot backward extrusion, accumulated deformation was $\epsilon=1.46$. It is shown that as a result of extrusion a dispersed particle-strengthened $Mg_{24}Y_5$ and Mg_2Ca bimodal structure consisting of magnesium phase grains with average size of 14 and 9 microns correspondingly for Mg-Y-Nd and Mg-Ca alloys and α -phase with size less than 1 μm for both alloys is formed, the volume fraction of which is 22 and 50 %, respectively. The bimodal structure in the Mg-Y-Nd and Mg-Ca alloys provides 1.5 and 2.5 times higher yield strength and 1.8 and 6.3 times higher ductility, respectively, which is due to substructure strengthening, redistribution of phase composition and emerging texture. It is shown that extrusion treatment of Mg-Y-Nd alloy does not result in worse corrosion resistance of the alloy in physiological solution (0.9 % NaCl solution in distilled water, pH = 7) unlike the Mg-Ca alloy where the presence of a larger volume fraction of ultra-fine grains and intergranular boundaries contributes to a significant increase in corrosion rate.

Keywords: magnesium alloys, severe plastic deformation, biodegradable metals, microstructure, mechanical properties, corrosion properties.

Acknowledgements: This work was supported by RAS Basic Research Programme FWRW-2021-0004. The research was carried out using the equipment of the Nanotech Central Complex of the Institute of Physical Problems of the Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences. The authors congratulate Victor Gromov on his 75th birthday and wish him new scientific achievements.

For citation: Luginin, N. A., Eroshenko, A. Yu., Legostaeva, E. V., Schmidt, Ju., Tolmachev, A. I., Uvarkin, P., V. & Sharkeev, Yu. P. (2022). Influence of intensive plastic deforms by extrusion on microstructure and physico-mechanical properties of Mg-Y-Nd and Mg-Ca alloys. *Fundamental'nye problemy sovremennogo materialovedeniya (Basic Problems of Material Science (BPMS))*, 4(19), 481–490. (In Russ.). doi: 10.25712/ASTU.1811-1416.2022.04.007.

Введение

В настоящее время уделяется большое внимание разработке новых материалов для медицинских применений, особенно это касается группы биоразлагаемых материалов для сердечно-сосудистой, скелетно-мышечной и общей хирургии [1-2]. Существующие различные биоразлагаемые материалы не всегда удовлетворяют ряду требований, а именно, по скорости резорбции в организме, уровню механических свойств и биосовместимости [3-5].

Группа металлических материалов на основе магния лучше всего соответствует биосовместимости. При этом для магниевых сплавов модуль упругости составляет 40-45 ГПа, что достаточно близко к модулю упругости кортикальной кости. Одним из важных преимуществ таких сплавов является резорбируемость в организме, что не требует в дальнейшем повторных хирургических операций. Это особенно важно при использовании таких материалов в сосудистой хирургии. Однако указанные сплавы имеют низкий уровень прочностных

свойств, что ограничивает их применение в медицине [3]. Добавки редкоземельных металлов в магний приводят к некоторому улучшению прочностных характеристик, но необходимая прочность при этом не достигается. Эффективное повышение механических свойств магниевых сплавов можно осуществить за счет получения ультрамелкозернистого (УМЗ) состояния в результате применения различных деформационных обработок, включая и методы интенсивной пластической деформации (ИПД), как равноканальное угловое прессование, кручение под давлением, мультиосевая ковка (абс-прессование), экструзия и т.д. [6-8]. При этом удается значительно повысить механические свойства сплавов, и прежде всего, конструктивную прочность без усложнения состава легированием элементами, которые проявляют токсичные свойства и неприменимы в биомедицинских разработках. Но высокая скорость резорбции ряда магниевых сплавов ограничивает их широкое применение в медицине [9]. Скорость биорезорбции можно существенно уменьшить легированием магниевых сплавов редкоземельными элементами, как иттрий, цезий, неодим, цирконий [10]. Биосовместимость и регенеративную функцию имплантата из магниевых сплавов улучшают элементы, входящие в состав биологической костной ткани, такие как кальций, цинк, калий. Поэтому разработка магниевых сплавов с необходимым комплексом физико-механических свойств является актуальной задачей медицинского материаловедения.

Целью данной работы – выявить влияние структурного состояния, создаваемого при ИПД на механические и коррозионные свойства магниевых сплавов систем Mg-Y-Nd и Mg-Ca

Объект и методы исследования

Объектами исследования являлись коммерческие магниевые сплавы систем Mg-Ca и Mg-Y-Nd. Сплавы были получены методом прямого литья в кокиль. Заготовки сплава подвергались деформационной обработке экструзией методом обратного прессования со скоростью 0,5 мм/с при температуре заготовки и стенок экструдера 350 °С. Диаметр прутков последовательно уменьшали с 60 мм до 14 мм. Накопленная логарифмическая степень деформации в результате деформационной обработки об-

разцов составила $\epsilon=1,46$. Величину накопленной деформации определяли как логарифм отношения начальной и конечной толщины образца для каждого прессования.

Состав сплавов, представленный в Таблице 1, был определен методом ЭДС-анализа на растровом электронном микроскопе LEO EVO 50.

Таблица 1. Элементный состав образцов сплава

Table 1. Elemental composition of the alloy samples

Сплав	Элементный состав, мас. %
Mg-Y-Nd	Mg - 93,1, Y - 3,3, Nd - 2,5, O - 0,9
Mg-Ca	Mg - 96,2, Ca - 1,0, O - 2,8

Рекристаллизованное состояние в сплавах получали отжигами в аргоне при температуре 510 °С в течение 6 часов для сплава Mg-Y-Nd и при 525 °С в течение 8 часов для сплава Mg-Ca с последующим охлаждением в печи.

В качестве механических характеристик были выбраны: микротвёрдость по Виккерсу (микротвердомер Duramin-5, Дания), условный предел текучести $\sigma_{0,2}$, предел прочности σ_B и относительное удлинение δ , которые определяли из испытаний на растяжение (испытательная машина Instron 8801, Великобритания, скорость деформации – $0,002 \text{ c}^{-1}$) в соответствии с ГОСТ 1497-84 (ИСО 6892-84, СТ СЭВ 471-88). Микроструктуру и фазовый состав исследовали с помощью оптической микроскопии (микроскоп Carl Zeiss Axio Observer, Германия) и просвечивающей электронной микроскопии (микроскоп JEOL JEM 2100, Tokyo Voeki Ltd., Япония) для продольного сечения образцов. Средний размер элементов структуры (зерна, субзерна, фрагменты) рассчитывали методом секущей [11]. Рентгеноструктурный анализ (РСА) проводили из дифрактограмм, полученных на рентгеновском дифрактометре ДРОН-7.0 (Буревестник, Россия) в K α -излучении ($\lambda = 1,78897 \text{ \AA}$) по схеме Брэгга-Брентано. Расчет индексов Миллера производился в программе Odrin, используя параметры решеток соединения из базы данных ICDD PDF-4+(2019 г). Рентгеноструктурные исследования и измерение микротвердости проводились для продольных сечений прутков.

Для оценки коррозионной стойкости сплавов Mg-Ca и Mg-Y-Nd в различных состояниях был использован метод гравиметрии. Образцы в виде дисков диаметром 14 мм толщиной 5 мм погружали в раствор 0,9 % NaCl (pH = 7) при температуре 37 °С. Взвешивание образцов про-

изводилось на весах Vibra XFR-125E (Shinko Denshi, Япония) после промывания в дистиллированной воде каждые 48 часов. Замена раствора производилась каждые 96 часов. Для каждого сплава и состояния было проанализировано по 3 образца. Каждый образец был предварительно отшлифован со всех сторон на бумаге SiC зернистостью 1 мкм.

Для сравнения коррозионной устойчивости сплавов была рассчитана скорость потери массы с единицы площади (скорость коррозии) по формуле:

$$CR = \frac{\Delta m \cdot K}{\rho \cdot A \cdot t},$$

где CR – скорость коррозии, Δm – потеря массы, K – константа времени (87600), ρ – плотность магния, A – площадь коррозии, t – общее время эксперимента [12].

Результаты и обсуждение

Оптические изображения микроструктуры сплавов Mg-Ca и Mg-Y-Nd в экструдированном и рекристаллизованном состояниях представлены на рис.1. Наблюдаются зерна основной α -фазы магния (рис.1а,б). Большая часть зерен имеет форму, близкую к равноосной. В структуре присутствуют два типа зерен: более крупные зерна и более мелкие зерна с размером менее 1 мкм, которые образуют «полосы». Сред-

ний размер зерен основной α -фазы составляет 14 ± 7 мкм и 9 ± 6 мкм для сплава Mg-Y-Nd и Mg-Ca, соответственно. Доля ультрамелких зерен, с размерами менее 1 мкм, составила 22 % от объема в сплаве Mg-Y-Nd и 50 % в сплаве Mg-Ca. В рекристаллизованном состоянии микроструктура представлена равноосными зернами (рис.1в,г) со средним размером 50 ± 30 мкм для сплава Mg-Y-Nd и 40 ± 20 мкм для сплава Mg-Ca.

На рис.2 приведены дифрактограммы для сплавов Mg-Nd-Y и Mg-Ca для исследованных структурных состояний. Для обоих состояний обнаружены рефлексы высокой интенсивности, от α -фазы магния (ГПУ-решетка) и низкой интенсивности от интерметаллидов Mg_2Ca и $Mg_{24}Y_5$, соответственно для сплавов Mg-Ca и Mg-Y-Nd. Интенсивность рефлексов от интерметаллидных фаз для рекристаллизованного состояния несколько выше, чем для сплавов после экструзии, что может свидетельствовать о некотором увеличении объемной доли фаз Mg_2Ca и $Mg_{24}Y_5$ в результате рекристаллизационного отжига. Для экструдированного состояния сплавов наблюдается перераспределение интенсивности рефлексов (100) и (101), что говорит о переориентации зерен и формировании текстуры. Объемную долю частиц вторичных фаз методом РСА определить не удалось вследствие их малого количества.

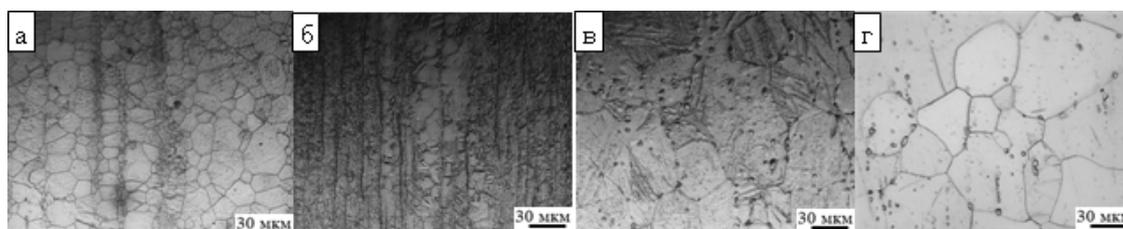


Рис.1. Оптические изображения микроструктуры сплавов Mg-Y-Nd и Mg-Ca в различных структурных состояниях: а, б – экструдированное; в, г – рекристаллизованное; а, в – Mg-Y-Nd; б, г – Mg-Ca

Fig.1. Optical images of the microstructure of Mg-Y-Nd (a – extruded, c – recrystallized) and Mg-Ca (b – extruded, d – recrystallized) alloy samples in two states

Параметры решетки для основной фазы магния для сплавов представлены в Таблице 2. В случае рекристаллизованного состояния сплава Mg-Y-Nd параметры кристаллической решетки фазы магния составили $a = 0,32164$ нм и $c = 0,52114$ нм, а для сплава MgCa – $a = 0,32087$ нм и $c = 0,52054$ нм. Значения указанных параметров больше по сравнению с эталонными данными для чистого магния ($a = 0,32029$ нм и $c = 0,52000$ нм). В экструдированном состоянии значения параметров ре-

шетки уменьшаются для сплавов Mg-Y-Nd ($a = 0,32122$ нм, $c = 0,52103$ нм) и MgCa ($a = 0,32072$ нм, $c = 0,52046$ нм). Более высокие значения параметра решетки можно связать с присутствием интерметаллидных фаз, причём эффект увеличения параметров решетки проявляется более заметно в случае сплава Mg-Y-Nd, поскольку иттрий, который образует интерметаллид, обладает большим атомным радиусом, чем кальций.

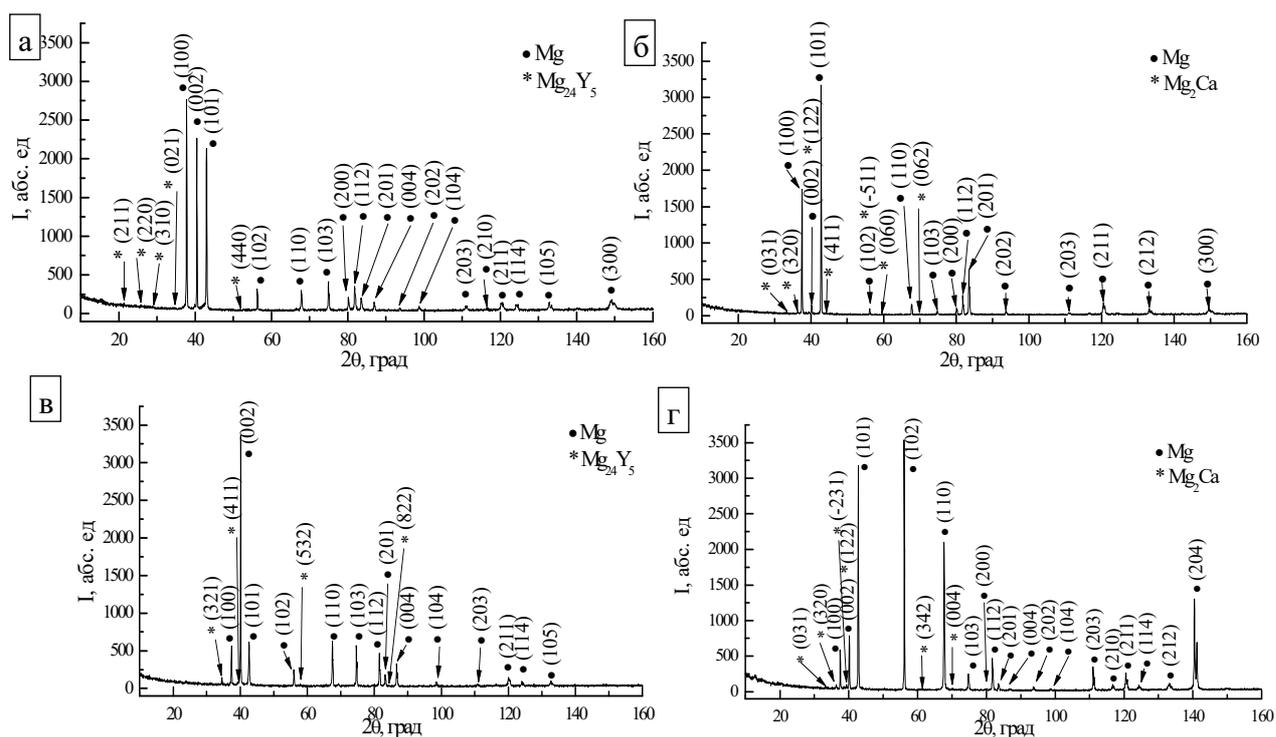


Рис.2. Рентгенограммы образцов сплавов Mg-Y-Nd и Mg-Ca для двух структурных состояний: а, б – экструдированное; в, г – рекристаллизованное; а, в – Mg-Y-Nd; б, г – Mg-Ca

Fig.2. X-ray diffraction patterns of Mg-Y-Nd and Mg-Ca alloys for two structural states: а, б – extruded; в, г – recrystallized; а, в – Mg-Y-Nd; б, г – Mg-Ca

Таблица 2. Параметры кристаллических решеток основной фазы магния для сплавов Mg-Y-Nd и Mg-Ca

Table 2. Crystal lattice parameters of the main magnesium phase for Mg-Y-Nd and Mg-Ca alloys

Параметр решетки	Справочные данные	Сплав Mg-Y-Nd		Сплав Mg-Ca	
		Рекристаллизованный	Экструдированный	Рекристаллизованный	Экструдированный
<i>a</i> , нм	0,32029	0,32164	0,32122	0,32087	0,32072
<i>c</i> , нм	0,52000	0,52114	0,52103	0,52054	0,52046

Наличие интерметаллидных фаз в сплавах подтверждалось данными просвечивающей электронной микроскопии. На рис.3 представлены ПЭМ изображения микроструктуры исследуемых сплавов в различных состояниях. После экструзии сплава Mg-Y-Nd интерметаллидные частицы $Mg_{24}Y_5$ четырехгранной формы с размерами (100-500) нм располагаются по границам и внутри зерен основной фазы. В микроструктуре наблюдается разориентированная фрагментированная субструктура с высокой плотностью решеточных дислокаций внутри зерен ($\rho \approx 4 \cdot 10^{10} \text{ см}^{-2}$). Рекристаллизация сплава ведет к уменьшению плотности дислокаций ($\rho \approx 2 \cdot 10^9 \text{ см}^{-2}$) и образованию одно-

рых дислокационных неразориентированных скоплений.

Для экструдированного сплава Mg-Ca вторая фаза в виде сферических частиц Mg_2Ca локализуется в основном на границах и имеет размеры 200-400 нм. Скалярная плотность дислокаций в экструдированном состоянии составила $\rho \approx 2 \cdot 10^{10} \text{ см}^{-2}$ и дислокации образуют разориентированную субструктуру с многомерными непрерывными и дискретными разориентировками. В результате рекристаллизации сплава формируется однородная неразориентированная сетчатая субструктура с невысокой плотностью дислокаций ($\rho \approx 3 \cdot 10^9 \text{ см}^{-2}$).

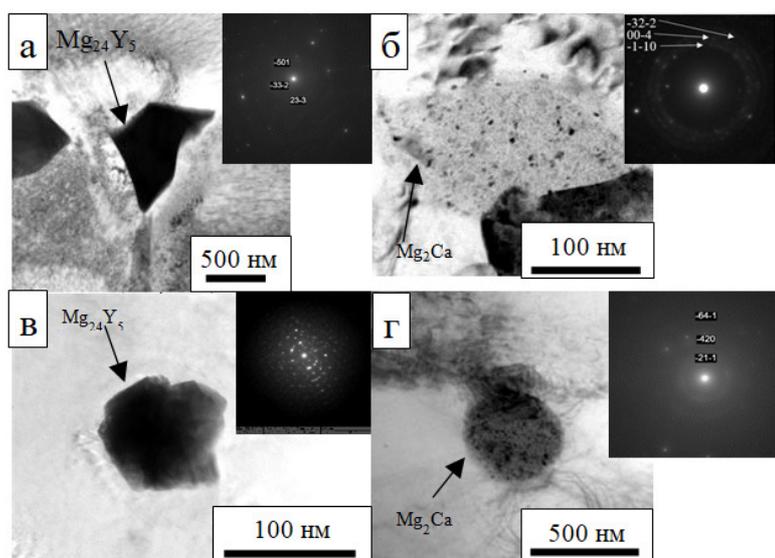


Рис.3. ПЭМ изображения частиц интерметаллидов в двух состояниях сплавов:

а, в – $Mg_{24}Y_5$; б, г – Mg_2Ca ; а, б – экструдированное состояние; в, г – рекристаллизованное состояние

Fig.3. TEM images of intermetallic particles in two alloy states: а, с – $Mg_{24}Y_5$; б, д – Mg_2Ca ; а, б – extruded state; с, д – recrystallized state

Инженерные диаграммы растяжения образцов сплавов Mg-Y-Nd и Mg-Ca в экструдированном и рекристаллизованном состоянии приведены на рис.4. По диаграммам были определены прочностные характеристики сплавов, значение которых представлены в Таблице 3.

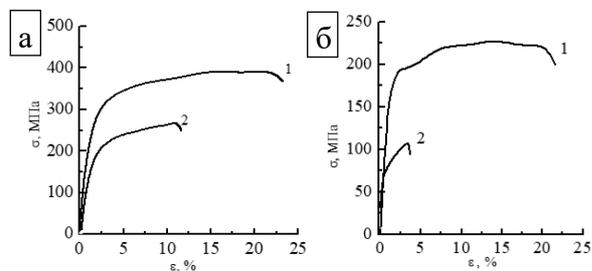


Рис.4. Инженерные кривые при растяжении для сплавов Mg-Y-Nd (а) и Mg-Ca (б) в экструдированном (1) и рекристаллизованном состоянии (2)

Fig.4. Tensile engineering curves for Mg-Y-Nd (а) and Mg-Ca (б) alloys in extruded (1) and recrystallized states (2)

Также в Таблице 3 приведены значения микротвердости HV и модуля Юнга E для исследуемых сплавов. Полученные результаты свидетельствуют о том, что измельчение зерна в процессе экструзии сопровождается повышением механических свойств: условного предела текучести и предела прочности в 1,5 и 2,5 раза, а пластичности – в 1,8 и 6,3 раза, соответствен-

но для сплавов Mg-Y-Nd и Mg-Ca. Рекристаллизация сплава приводит к существенной потере пластичности сплава до 3 %, по сравнению с состоянием после экструзии (21 %).

Увеличение прочности определяется реализацией механизмов деформационного упрочнения, связанных с накоплением плотности дислокаций и с вкладом в упрочнение дисперсных частиц вторых фаз Mg_2Ca и $Mg_{24}Y_5$. Уменьшение прочности сплавов после отжига обусловлено ростом размера зерна и уменьшением плотности дислокаций. Кроме того, при повышенных температурах дополнительно становится возможным скольжение призматических и пирамидальных систем, что является предпочтительным для получения оптимального сочетания прочностных и пластических свойств магниевых сплавов [13].

Увеличение прочности и пластичности магниевых сплавов в результате экструзии связано с эволюцией дислокационной субструктуры и формированием текстуры в результате деформационной обработки [14], что хорошо согласуется с результатами других авторов для магниевых сплавов MA2-1 и WE43 после ИПД [15, 16]. Обработка экструзией способствует повышению микротвердости в 1,2 и 1,4 раза для сплавов Mg-Y-Nd и Mg-Ca, соответственно. Отметим, что магниевые сплавы Mg-Y-Nd и Mg-Ca имеют модуль упругости (≈ 30 МПа), сопоставимый с модулем упругости кости [3].

Таблица 3. Механические свойства сплавов

Table 3. Mechanical characteristics of the alloys

Образец	$\sigma_{0,2}$, МПа	σ_b , МПа	δ , %	E, ГПа	HV, МПа	$E_{прив}$, ГПа
Mg-Y-Nd (экструзия)	220	340	21	35	1210	35
Mg-Y-Nd (рекристаллизованное)	150	230	12	34	860	34
Mg-Ca (экструзия)	70	225	21	30	650	30
Mg-Ca (рекристаллизованное)	180	107	3	28	560	28

Примечание: $\sigma_{0,2}$ – условный предел текучести, σ_b – предел прочности, δ – относительное удлинение, E – модуль Юнга, HV – микротвердость по Виккерсу, $E_{прив}$ – модуль Юнга при вдавлении индентора.

Зависимости потери массы образцов от времени коррозии представлены на рис.5. На всех кривых можно выделить две стадии. На первой стадии происходит прирост массы на всех образцах, кроме сплава Mg-Ca в экструдированном состоянии. В случае данного сплава происходит более интенсивная потеря массы. Длительность первой стадии одинакова для всех образцов и составляет 4 дня. На второй стадии происходит убыль массы на всех образцах с квазипостоянной скоростью до завершения эксперимента.

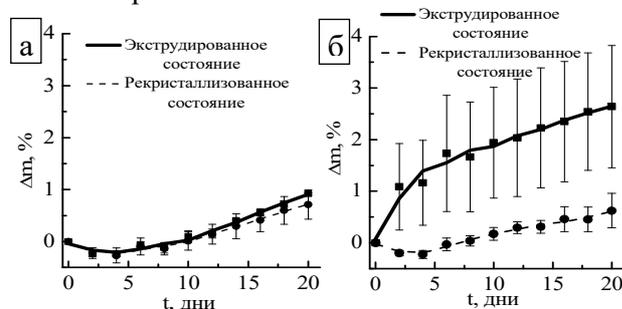


Рис.5. Зависимость потери массы образцов сплавов Mg-Y-Nd (а) и Mg-Ca (б) в экструдированном и рекристаллизованном состояниях от времени коррозии

Fig.5. The dependence of mass loss of Mg-Y-Nd (a) and Mg-Ca (b) alloy samples in extruded and recrystallized states on corrosion time

На рис.6 представлены оптические изображения поверхности образцов сплава во время коррозионных испытаний. С увеличением времени эксперимента поверхность всех образцов покрывается гидроксидом магния. На изображениях оптической микроскопии в сплаве Mg-Y-Nd наблюдаются тёмные участки с малой долей продуктов коррозии. В данных областях

осаждение продуктов не происходит из-за последующего вымывания в раствор среды, поскольку частицы не могут закрепиться из-за дефектной микроструктуры сплава. Поверхность сплава Mg-Ca покрывается продуктами коррозии более равномерно после 18-го дня эксперимента.

Расчитанные скорости коррозии для сплавов, измеренные гравиметрическим методом, представлены в Таблице 4. Во время коррозионных испытаний на поверхности образцов наблюдается интенсивное отложение продуктов коррозии (гидроксид магния).

Таблица 4. Скорости поверхностной коррозии сплавов в двух состояниях

Table 4. Surface corrosion rates of alloys in two states

Сплав	CR, мм/год
Mg-Y-Nd экструдированный	54,2
Mg-Y-Nd рекристаллизованный	42,2
Mg-Ca экструдированный	158,4
Mg-Ca рекристаллизованный	41,2

Структурное состояние и элементный состав влияют на коррозионную стойкость сплава. В рекристаллизованном состоянии коррозионная стойкость сплавов сопоставима из-за эффекта пассивации на поверхности. В экструдированном состоянии доля границ зерен увеличивается, что приводит к большему влиянию эффекта межкристаллитной коррозии. Данный процесс можно объяснить образованием гальванической пары Mg-Mg₂Ca на поверхности и на границах зерен в сплаве, что влечет за собой более интенсивное растворение образцов.

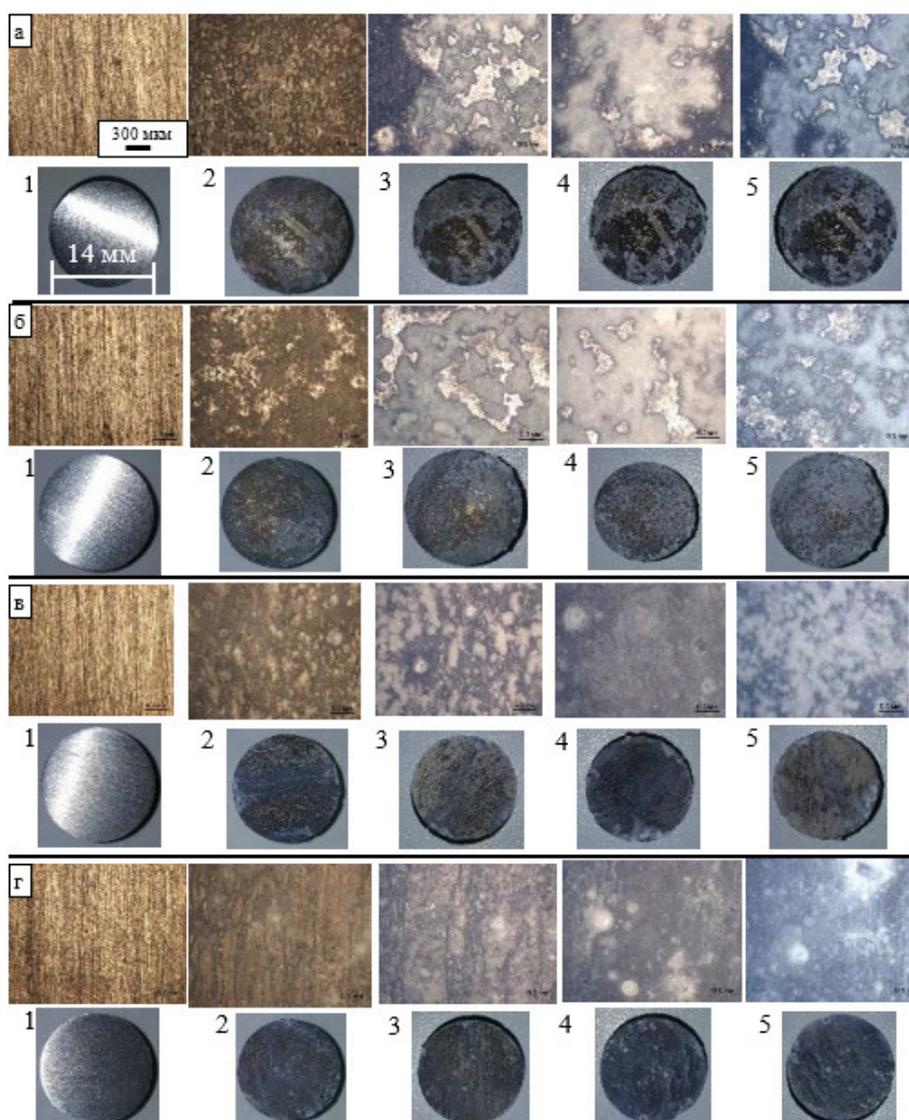


Рис.6. Оптические изображения поверхности сплавов Mg-Y-Nd (а – экструдированный, б – рекристаллизованный) и Mg-Ca (в – экструдированный, г – рекристаллизованный) во время коррозионных испытаний (1 – 0 дней, 2 – 6 дней, 3 – 12 дней, 4 – 18 дней, 5 – 20 – дней)

Fig.6. Optical surface images of Mg-Y-Nd (a – extruded, b – recrystallized) and Mg-Ca (c – extruded, d – recrystallized) alloys during corrosion tests (1 – 0 days, 2 – 6 days, 3 – 12 days, 4 – 18 days, 5 – 20 – days)

Заклучение и выводы

Деформационная обработка экструзией приводит к повышению механических характеристик и оказывает влияние на коррозионное поведение образцов сплава Mg-Y-Nd и Mg-Ca.

1. Установлено, что интенсивная пластическая деформация экструзией сплавов Mg-Y-Nd и Mg-Ca способствует формированию мелкозернистого состояния, в котором доля ультрамелкозернистых зерен (с размерами менее 1 мкм) составляет 22 и 50 % от объема, соответственно.

2. Показано, что измельчение структуры ИПД экструзией сплавов Mg-Y-Nd и Mg-Ca приводит к росту предела текучести, предела прочности в 1,5 и 2,5 раза, и пластичности в 1,8 и 6,3 раз, соответственно, что связано с субструктурным упрочнением, перераспределением фазового состава и формирующейся текстурой.

Установлено, что обработка экструзией сплава Mg-Ca приводит к существенному увеличению скорости коррозии сплава (158 мм/год) в физиологическом растворе 0,9 % NaCl по сравнению с рекристаллизованным состоянием (41 мм/год) в отличие от сплава

Mg-Y-Nd. Для сплава Mg-Y-Nd скорость коррозии в экструдированном увеличивается незначительно (54 мм/год) по сравнению с рекристаллизованным состоянием (42 мм/год), что связано с меньшей объемной долей межзеренных границ и легированием редкоземельными элементами.

Список литературы

1. Hermawan H. Degradable metallic biomaterials: Design and development of Fe-Mn alloys for stents // *J. Biomed Mater. Res. A*. 2010. V. 93. P. 1–11.
2. Vitalii A. Bioceramics – Yesterday, Today, Tomorrow // *Powder Metallurgy and Metal Ceramics*. 2000. V. 39. P. 381–394.
3. Witte F., Hort N., Vogt C. Degradable biomaterials based on magnesium corrosion // *Current Opinion in Solid State and Materials Science*. 2008. V. 12. P. 63–72.
4. Lin X., Tan L., Zhang Q. The in vitro degradation process and biocompatibility of a ZK60 magnesium alloy with a forsterite-containing micro-arc oxidation coating // *Acta Biomaterialia*. 2013. V. 9. P. 8631–8642.
5. Zheng Y.F., Gu X.N., Witte F. Biodegradable metals // *Materials Science and Engineering: R: Reports*. 2014. V. 77. P. 1–34.
6. Atwell L.D., Barnett R.M. Extrusion limits of magnesium alloys // *Metall. Mater. Trans. A*. 2007. V. 38. P. 3032–3041.
7. Zeng Z.R., Nie J.F., Xu S.W. Superformable pure magnesium at room temperature // *Nat. Commun*. 2017. V. 8. P. 986.
8. Кулясова О.Б, Чернейкина Я.В., Исламгалиев Р.К. УМЗ структура и механические свойства магниевых сплавов Mg-1%Ca // *Вестник УГАТУ*. 2016. Т. 20, № 3. С. 25–30.
9. Walker, J., Shadanbaz, S., Woodfield, T.B. Magnesium biomaterials for orthopedic application: A review from a biological perspective // *Mater. Res. B Appl. Biomater*. 2014. V. 102. P. 1316–1331.
10. Bohlen J., Yi S., Letzig D. Effect of rare earth elements on the microstructure and texture development in magnesium-manganese alloys during extrusion // *Mater. Sci. Eng. A*. 2010. V. 527. P. 7092–7098.
11. ASTM E1382-97. Standard Test Methods for Determining Average Grain Size Using Semi-automatic and Automatic Image Analysis. ASTM International West Conshohocken, Pennsylvania, USA. 2010.
12. Pereira G.S., Koga G.Y., Avila J.A. Corrosion resistance of WE43 Mg alloy in sodium chlo-

ride solution // *Materials Chemistry and Physics*. 2021. V. 272. P. 129930.

13. Рейнор Г.В. *Металловедение магния и его сплавов*. Пер. с англ. Е.А Гальперина, Н.М. Тихоновой. Москва: *Металлургия*, 1964. 486 с.

14. Zecevic M., Beyerlein I.J., Knezevic M. Activity of pyramidal I and II $\langle c+a \rangle$ slip in Mg alloys as revealed by texture development // *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*. 2018. V. 111. P. 290–307.

15. Li J., Pan H., Ren Yu., Zeng Z. Effect of extrusion speed on microstructure and mechanical properties of the Mg-Ca binary alloy // *Journal of Magnesium and Alloys*. 2020. V. 9. P. 1297–1303.

16. Козулин А.А., Скрипняк В.А., Красновейкин В.А. Исследование физико-механических свойств ультрамелкозернистых магниевых сплавов // *Известия Вузов. Физика*. 2014. № 9. С. 98–104.

Информация об авторах

Н. А. Лугинин – аспирант Томского политехнического университета, инженер лаборатории физики наноструктурных биокомпозитов ИФПМ СО РАН.

А. Ю. Ерошенко – кандидат технических наук, старший научный сотрудник лаборатории физики наноструктурных биокомпозитов ИФПМ СО РАН.

Е. В. Легостаева – доктор технических наук, старший научный сотрудник лаборатории физики наноструктурных биокомпозитов ИФПМ СО РАН.

Ю. Шмидт – научный сотрудник отделения электрохимии Промышленно-исследовательского комплекса «Innovent».

А. И. Толмачев – главный специалист лаборатории физики наноструктурных биокомпозитов ИФПМ СО РАН.

П. В. Уваркин – ведущий технолог лаборатории физики наноструктурных биокомпозитов ИФПМ СО РАН.

Ю. П. Шаркеев – доктор физико-математических наук, профессор, главный научный сотрудник лаборатории физики наноструктурных биокомпозитов ИФПМ СО РАН, профессор школы физики высокоэнергетических процессов ТПУ.

References

1. Hermawan, H. (2010). Degradable metallic biomaterials: Design and development of Fe-Mn alloys for stents. *J. Biomed Mater. Res. A*, (93), 1–11.

2. Vitalii, A. (2000). Bioceramics – Yesterday, Today, Tomorrow. *Powder Metallurgy and Metal Ceramics*, (39), 381–394.
3. Witte, F., Hort, N. & Vogt, C. (2008). Degradable biomaterials based on magnesium corrosion. *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, (12), 63–72.
4. Lin, X., Tan, L. & Zhang, Q. (2013). The in vitro degradation process and biocompatibility of a ZK60 magnesium alloy with a forsterite-containing micro-arc oxidation coating. *Acta Biomaterialia*, (9), 8631–8642.
5. Zheng, Y. F., Gu, X. N. & Witte, F. (2014). Biodegradable metals. *Materials Science and Engineering: R: Reports*, (77), 1–34.
6. Atwell, L. D. & Barnett, R. M. (2007). Extrusion limits of magnesium alloys. *Metall. Mater. Trans. A*, (38), 3032–3041.
7. Zeng, Z. R., Nie, J. F. & Xu, S. W. (2017). Super-formable pure magnesium at room temperature. *Nat. Commun.*, (8), 986.
8. Kulyasova, O. B., Cherneikina, Ya. V. & Islamgaliev, R. K. (2016). UFG structure and mechanical properties of magnesium alloy Mg-1%Ca. *Bulletin of UGATU*, 3(20), 25–30 (In Russ.).
9. Walker, J., Shadanbaz, S. & Woodfield, T. B. (2014). Magnesium biomaterials for orthopedic application: A review from a biological perspective. *Mater. Res. B Appl. Biomater.*, (102), 1316–1331.
10. Bohlen, J., Yi, S. & Letzig, D. (2010). Effect of rare earth elements on the microstructure and texture development in magnesium–manganese alloys during extrusion. *Mater. Sci. Eng. A*, (527), 7092–7098.
11. ASTM E1382-97 (2010). Standard Test Methods for Determining Average Grain Size Using Semiautomatic and Automatic Image Analysis. ASTM International West Conshohocken, Pennsylvania, USA.
12. Pereira, G. S., Koga, G. Y. & Avila, J. A. (2021). Corrosion resistance of WE43 Mg alloy in sodium chloride solution. *Materials Chemistry and Physics*, (272), 129930.
13. Raynor, G. W. (1964). Metallurgy of magnesium and its alloys. Translated from English by E.A. Galperin, N.M. Tikhonova. Moscow: Metallurgy. P. 486. (In Russ.).
14. Zecevic, M., Beyerlein, I. J. & Knezevic, M. (2018). Activity of pyramidal I and II $\langle c+a \rangle$ slip in Mg alloys as revealed by texture development. *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, (111), 290–307.
15. Li, J., Pan, H., Ren, Yu. & Zeng, Z. (2020). Effect of extrusion speed on microstructure and mechanical properties of the Mg-Ca binary alloy. *Journal of Magnesium and Alloys*, (9), 1297–1303.
16. Kozulin, A. A., Skripnyak, V. A. & Krasnovеikin, V. A. (2014). Study of physical and mechanical properties of ultrafine-grained magnesium alloys. *Izvestiya Vuzov. Physics*, 9, 98–104. (In Russ.).

Information about the authors

N. A. Luginin – postgraduate student at Tomsk Polytechnic University, engineer at the laboratory of physics of nanostructured biocomposites ISPMS SB RAS.

A. Yu. Eroshenko – Candidate of Technical Sciences, Senior Researcher at the Laboratory of Physics of Nanostructured Biocomposites, ISPMS SB RAS.

E. V. Legostaeva – Doctor of Technical Sciences, Senior Researcher at the Laboratory of Physics of Nanostructural Biocomposites, ISPMS SB RAS.

Ju. Schmidt – Research Associate in the Department of Electrochemistry, Technology development «Innovent».

A. I. Tolmachev – chief specialist of the laboratory of physics of nanostructured biocomposites, ISPMS SB RAS.

P. V. Uvarkin – Leading technologist of Laboratory of Physics of Nanostructured Biocomposites, ISPMS SB RAS.

Yu. P. Sharkeyev – Doctor of Physical and Mathematical Sciences, Professor, Head Scientist of Laboratory of Physics of Nanostructured Biocomposites, ISPMS SB RAS, Professor of TPU School of Physics of High Energy Processes.

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

Статья поступила в редакцию 06.09.2022; одобрена после рецензирования 22.09.2022; принята к публикации 29.09.2022.

The article was received by the editorial board on 06 Sept. 22; approved after reviewing 22 Sept. 22; accepted for publication 29 Sept. 22.

Научная статья

2.6.1. Металловедение и термическая обработка металлов и сплавов (технические науки)

УДК 536.425

doi: 10.25712/ASTU.1811-1416.2022.04.008

ИССЛЕДОВАНИЕ РАСПАДА ПЕРЕСЫЩЕННОГО ТВЕРДОГО РАСТВОРА В НОВЫХ ВЫСОКОМАГНИЕВЫХ СПЛАВАХ, ЭКОНОМНОЛЕГИРОВАННЫХ МАЛЫМИ СКАНДИЕВЫМИ ДОБАВКАМИ

Александр Алексеевич Рагазин¹, Евгений Владимирович Арышенский^{2†},
Владимир Юрьевич Арышенский³, Александр Михайлович Дриц⁴,
Сергей Валерьевич Коновалов⁵

^{1, 2, 3, 4, 5} Самарский национальный исследовательский университет имени академика С.П. Королева, Московское шоссе, 34, 443086, Самара, Россия

^{1, 3, 4} АО «Арконик СМЗ», Алма-Атинская, 29 кор. 33/34, 443051, Самара, Россия

⁵ Сибирский государственный индустриальный университет, Кирова, 42, 654007, Новокузнецк, Россия

¹ alexsander.ragazin@arconic.com, <https://orcid.org/0000-0002-6762-7436>

² ar-evgenii@ya.ru[†], <https://orcid.org/0000-0003-3875-7749>

³ arysh54@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0001-6869-4764>

⁴ dritsam@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0002-9468-8736>

⁵ konovalov@sibsiu.ru, <https://orcid.org/0000-0003-4809-8660>

Аннотация. Цель работы является изучение распада пересыщенного твердого в алюминиевых сплавах с высокими содержанием магния и малыми добавками скандия 1590, 1580 и 01570. Исследование проводили на образцах, полученных литьем в стальной кокиль. Образцы анализировали методом сравнения электропроводимости. После исследования образцов в литом состоянии, их отжигали при различных температурах в диапазоне от 260 °С до 440 °С, с различными выдержками от 2 до 100 часов. Литое состояние принято, как максимально насыщенного раствора, а при отжиге пересыщенный раствор распадается, а его электросопротивление уменьшается. Выходя из этого положения построены С-кривые 50 % и 80 % распада пересыщенного твердого раствора исследуемых сплавов. Установлено, что новый сплав 1590 является более термостабильным на всем диапазоне исследуемых температур, при этом температура, при которой скорость распада максимальная находится в интервале 350–370 °С. Сплав 1580 так же демонстрирует значительную термостабильность пересыщенного твердого раствора скандия, в то время как 1570 распад происходит наиболее быстро. Наиболее интенсивно распад пересыщенного твердого раствора происходит в сплавах 1580 и 1590 при температурах 450–470 °С.

Ключевые слова: алюминий, малые добавки скандия, электросопротивление, кинетика распада, С-кривые, пересыщенный твердый раствор.

Благодарности: Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 22-19-00810, <https://rscf.ru/project/22-19-00810/>.

Для цитирования: Рагазин А.А., Арышенский Е.В., Арышенский В.Ю., Дриц А.М., Коновалов С.В. Исследование распада пересыщенного твердого раствора в новых высокомагниевого сплавах экономнолегированных малыми скандиевыми добавками // Фундаментальные проблемы современного материаловедения. 2022. Т. 19, № 4. С. 491–500. doi: 10.25712/ASTU.1811-1416.2022.04.008.

Original article

**STUDIES OF SUPERSATURATED SOLID SOLUTION DECOMPOSITION
IN NEW MAGNESIUM RICH ALUMINUM ALLOYS WITH MINOR SCANDIUM ADDITIONS****Alexander A. Ragazin¹, Evgenii V. Aryshenskii^{2†}, Vladimir Yu. Aryshenskii,
Alexander M. Drits⁴, Sergei V. Konovalov⁵**^{1, 2, 3, 4, 5} Samara National Research University, Moskovskoe shosse, 34, Samara, 443086, Russia^{1, 3, 4} JSC «Arconic SMZ», Alma-Atinskaya Str., 29-33/34, Samara, 443051, Russia⁵ Siberian State Industrial University, Kirova Str., 42, Novokuznetsk, 654007, Russia¹ aleksander.ragazin@arconic.com, <https://orcid.org/0000-0002-6762-7436>² ar-evgenii@ya.ru[†], <https://orcid.org/0000-0003-3875-7749>³ arysh54@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0001-6869-4764>⁴ dritsam@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0002-9468-8736>⁵ konovalov@sibsiu.ru, <https://orcid.org/0000-0003-4809-8660>

Abstract. The study focuses on decomposition of supersaturated solid solutions in magnesium rich aluminum alloys with small additions of scandium, 1590, 1580 and 01570. The samples produced by casting into a steel mold were used in the study. The samples were analyzed by electrical conductivity comparison method. After as-cast samples examining, they were annealed at various temperatures ranging from 260 °C to 440 °C, with various soaking times ranging from 2 to 100 hours. As-cast state is assumed to be supersaturated solution, decomposing during annealing with decreasing electrical resistance. The subject alloys supersaturated solution 50 % and 80 % decomposition C-curves have been constructed based on this assumption. It has been established that the new 1590 alloy is more thermally stable over the entire range of temperatures under study, while max decomposition rate is observed at 350-370 °C temperature range. 1580 alloy also exhibits significant thermal stability of scandium supersaturated solid solution, at the same time 1570 alloy demonstrates the highest decomposition rate. The most intensive supersaturated solid solution decomposition occurs in 1580 and 1590 alloys at 450-470 °C temperatures.

Keywords: aluminum, small additions of scandium, electrical resistance, decomposition kinetics, C-curves, supersaturated solid solution.

Acknowledgements: The research was carried out at the expense of a grant from the Russian Science Foundation № 22-19-00810, <https://rscf.ru/project/22-19-00810/>.

For citation: Ragazin, A. A., Aryshenskii, E. V., Aryshenskii, V. Yu., Drits, A. M. & Konovalov, S. V. (2022). Studies of supersaturated solid solution decomposition in new magnesium rich aluminum alloys with minor scandium additions. *Fundamental'nye problemy sovremennogo materialovedeniya (Basic Problems of Material Science (BPMS))*, 4(19), 491–500. (In Russ.). doi: 10.25712/ASTU.1811-1416.2022.03.008.

Введение

Одним из перспективных направлений развития современного материаловедения является изучение сплавов системы Al-Mg с добавками переходных элементов (ПЭ). Малая диффузионная подвижность переходных металлов в кристаллической решетке алюминия позволяет получать при кристаллизации сплавов пересыщенные твёрдые растворы даже при сравнительно невысоких скоростях охлаждения, характерных при промышленном литье слитков [1-3]. При проведении термической обработки алюминиевых сплавов с добавлением переходных элементов происходит выделение из пересыщенного твердого раствора дисперсных когерентных дисперсоидов с ГЦК решеткой структурного типа $L1_2 Al_3(ПЭ1x, ПЭ2(1-x))$ подавляются процессы возврата и рекристаллизации и повышая, тем самым прочностные харак-

теристики изделий полученных горячей деформацией [4-8]. Кроме того введение переходных металлов, как правило существенно модифицирует литую структуру [8, 9]. Наибольший эффект при этом достигается при легировании малыми добавками Sc, добавление которого в том числе приводит к формированию упрочняющей фазы Al_3Sc [10(7)]. Именно поэтому уже в 70-х годах отечественные ученые начали использовать скандий для разработки новых сплавов [11]. Кроме того было обнаружено что дисперсоиды Al_3Sc при температурном воздействии быстро коагулируют, фаза Al_3Sc увеличивает в размерах, а граница с алюминиевой матрицей теряет когерентность нивелируя эффект упрочнения. Существенно стабилизировать данные частицы за счет замедления диффузии скандия может добавка циркония [12]. Один из наиболее распространённых алюминиевых сплавов, легированных малыми

скандиево-циркониевыми добавками, является алюминиевый сплав с высоким содержанием магния 01570 [13]. Однако стоимость полуфабрикатов из сплава 01570 значительно выше таких высоко магниевого сплавов как АмГ5 и АмГ6, что связано с большой стоимостью вводимого скандия. Одним из путей снижения их стоимости является уменьшение содержания скандия. Компанией ООО «РУСАЛ» совместно с Сибирским Федеральным университетом был создан экономно легированный скандием алюминиевый сплав марки 1580 [14]. Содержание скандия в сплаве составляет (0,05-0,14 %). С целью компенсации потери прочности авторы сплава 1580 добавили в сплав следующие легирующие компоненты: до 0,18 % Zr, до 0,8 % Mn, до 0,18 % Cr и до 0,15 % Ti. Увеличение содержания в сплаве марганца, титана, хрома упрочняют сплав за счет выделения мелкодисперсных фаз алюминидов этих металлов, не взаимодействуя со скандием. [15]. При этом сплав 1580 уступает по механическим свойствам сплаву 01570. [16].

Учеными Самарского университета так же был создан экономно легированным скандием сплав 1590¹ [17] с комплексными добавками Zr/Er/Hf. В тоже время для обоих этих сплавов не существует данных о влиянии режимов термической обработки на распад пересыщенного твердого раствора. Данные о его распаде позволяют выбрать наиболее благоприятные для выпадения наночастиц температурно-временные интервалы и оценить их термостабильность. Поэтому целью этой работы является изучение распада пересыщенного твердого раствора в новых высоко магниевого сплавах с экономным скандиевым легированием 1580 и 1590. Это позволит не только научно обоснованно выбирать режимы термической обработки в данных сплавах, но и сравнить насколько экономное легирование скандием и Hf, Er добавками изменяет термостабильность пересыщенного твердого раствора по сравнению со сплавами с более высоким содержанием скандия на примере 01570.

Методика эксперимента

Для изучения кинетики распада пересыщенного твердого раствора производили замер электропроводности на образцах сплавов 1580, 01570 и сплава системы Al-Mg с добавлением редкоземельных металлов (Zr, Sc, Hf, Er). Для

отливки слитков из алюминиевых сплавов 1580, 1570 и сплава системы Al-Mg с добавлением редкоземельных металлов (Zr, Sc, Hf, Er) использовали индукционную печь средней частоты, размеры слитков 20x40x400мм, отливали в стальной кокиль с последующим охлаждением слитка в воде. Масса отлитого слитка составляла 5 кг. В качестве шихты для сплава использовали следующие материалы: алюминий марки А85, магний марки МГ90, цинк марки Ц1, лигатура марок Al-Sc₂, Al-Zr₅, Al-Hf₂, Al-Er₅, Al-Cr₅ и легирующие таблетки марки Mn₉₀Al₁₀. В первую очередь производилась загрузка алюминия и его плавление. После расплавления алюминия и достижения температуры 730 °С производилось снятие шлака с поверхности расплава. Далее расплав нагревался до температуры 770-790 °С и производилась присадка лигатур AlSc₂, AlZr₅, Al-Hf₂, Al-Er₅, порциями массой не более 300 г с последующим перемешиванием и выдержкой расплава в течение 5 мин. После присадки всей рассчитанной лигатуры расплав охлаждался до температуры 750 °С и производилась присадка легирующих компонентов (Mg, Zn, Mn) по расчету. Далее производилось перемешивание расплава в течение 3-х минут с последующим нагревом расплава до температуры 740 °С и отбор пробы на экспресс-анализ химического состава плавки. Химический состав сплавов (см. таблицу 1) определялся спектральным методом на атомно-эмиссионном спектрометре ARL 3460. Предел допускаемой значений погрешности при измерении химического состава следующий: в диапазоне от 0,02 до 0,05-0,0066 %, в диапазоне от 0,05 до 0,1-0,012 %, в диапазоне от 0,1 до 0,2-0,02 %, в диапазоне от 0,2 до 0,5-0,04 %, в диапазоне от 5 до 10-0,33 %. Содержание компонентов Hf и Er определялось расчетным путем ввиду отсутствия стандартных образцов. Перед заливкой расплавленного металла в литейную форму его рафинировали карналлитовым флюсом, вводимым из расчета 5 г на 1 кг шихты. После этого с поверхности расплавленного металла снимался шлак, и металл заливался в стальной кокиль при равномерном времени заливки 20-30 с. Слитки отливали в стальной кокиль при температуре расплава 730-750 °С. После затвердевания слиток извлекался из кокиля и охлаждался в воде. Отжиг слитков производили в муфельной электрической печи при температурах 260 °С, 370 °С, 440 °С и выдержкой 2 ч, 4 ч, 8 ч, 16 ч, 24 ч, 48 ч, 72 ч и 100 ч с

¹ В настоящее время нет организации, которая бы присваивала номера новым алюминиевым сплавам. Поэтому авторы сами присвоили сплаву номер 1590

последующим охлаждением в воде для фиксации пересыщенного твердого раствора. Оценку степени растворения скандия в алюминии производили методом замера электропроводности.

Удельная электрическая проводимость измерялась согласно ГОСТ 27333–87 вихретоковым измерителем цветных металлов ВЭ-27НЦ/4-5 с относительной погрешностью $\pm 2\%$ при температуре 25...30 °С.

Таблица 1. Химический состав исследуемых сплавов

Table 1. Chemical composition of the studied alloys

Сплав	Массовая доля элемента, %											
	Si	Fe	Cu	Mn	Mg	Cr	Zn	Ti	Sc	Zr	Er	Hf
1590	0,04	0,07	0,01	0,41	5,57	0,01	0,22	0,01	0,14	0,1	0,11	0,05
01570	0,11	0,18	0,01	0,42	6,25	0,001	0,01	0,02	0,25	0,08	-	
1580	0,08	0,13	0,01	0,58	5,28	0,13	0,02	0,03	0,13	0,1	-	

Для получения количественной оценки (%) степени насыщенности раствора использовали результаты измерения электропроводности в разных состояниях. Для наглядности представления результатов на графиках электропроводность переводили в обратную величину – электросопротивление, которое, согласно [18], прямо пропорционально количеству растворенного элемента в алюминии. Электросопротивление литых слитков принимали за ноль % распада, т.е. условно считали, что в них не происходит распад твердого раствора скандия в алюминии, за 100 % распада условно принимали электросопротивление соответствующее химическому равновесному составу сплава при данной температуре. Промежуточные значения рассчитывали исходя из условия равномерного изменения электросопротивления в зависимости от % распада. Результаты расчетов представлены в виде С-кривых в осях температура-время выдержки. Кроме того в литом состоянии были изучены химический состав крупных интерметаллидных частиц и твердого пересыщенного раствора на сканирующем электронном микроскопе (СЭМ) JEOL 6390A. Методика подготовки образцов состояла в механическом шлифовании, полировании и электрополировании. Электрополирование шлифов проводили при температуре 85–110 °С и напряжении 10–30 В в электролите следующего состава: H₃PO₄ 500 мл, H₂SO₄ 300 мл, CrO₃ 50 г, H₂O 50 мл.

Результаты и обсуждение

В сплаве 01570 после литья остаются первичные интерметаллиды Al₃(ScZr), содержащие Sc, Zr (рис.1а) [19]. Кроме того в нем в интерметаллидные фазы Al₈(Fe,Mn), и Mg₂Si. весьма

распространённые в алюминиевых сплавах содержащие магний и цирконий [20]. В сплаве 1580 наблюдаются интерметаллидные фазы типа Al₈(Fe,Mn) и Mg₂Si, интерметаллидные соединения с цирконием и скандием на сканирующем микроскопе не выявлено (рис.1б), первичные интерметаллиды типа Al₃(ScZr) в нем не наблюдаются, что можно объяснить более низкой концентрацией в нем скандия. В сплаве 1590, как и в сплаве 1580 выявлены одержажие железо и марганец Al₈(Fe,Mn), а так же фазы Mg₂Si. При этом в сплаве 1590 выявлены первичные частицы, типа Al₃(ScHf), при этом необходимо отметить, что они значительно меньше, чем интерметаллиды Al₃(ScZr). Интерметаллидные соединения, содержащие эрбий, цирконий не выявлены (рис.1в).

В таблице 2 представлено электросопротивление сплавов марок 01570, 1580, 1590 в литом состоянии. Из таблицы видно, что наибольшее электросопротивление соответствует сплаву 1580. В сплаве 01570 ниже, чем в 1590 это объясняется, тем, что в нем повышено содержание железа, кремния и скандия рост содержания которых значительно (по сравнению с другими элементами) повышают электросопротивление алюминия [21, 22]. В сплаве 1580 электросопротивление наивысшее, причина этого присутствие в сплаве высокого значения хрома, который среди всех остальных присутствующих элементов максимально повышает электросопротивление алюминиевого сплава (0,3 мкОм·м) [23]. Кроме того, электросопротивление растет за счет содержания марганца, который же значительно повышает электросопротивление [24].

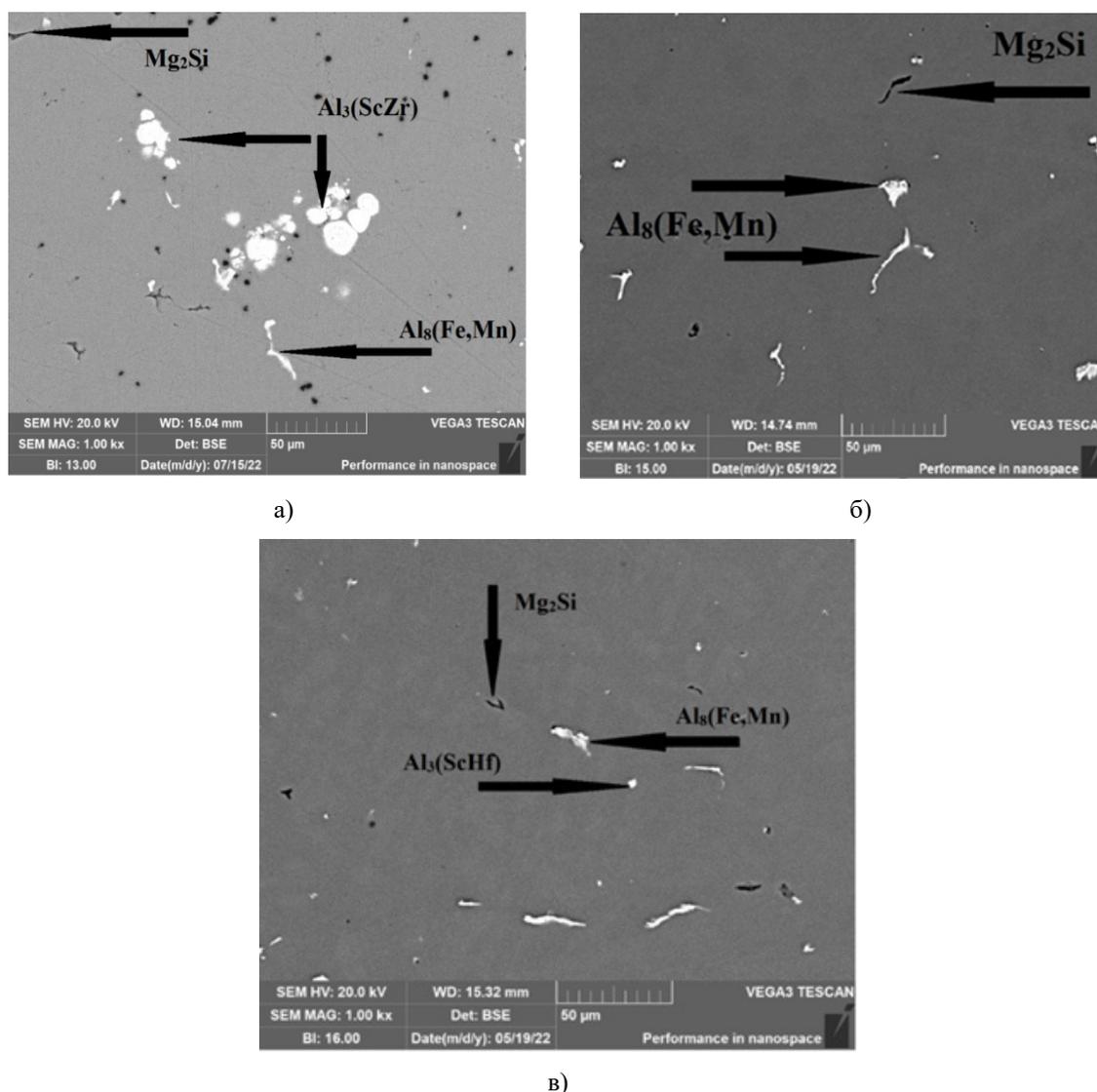


Рис.1. Химический состав крупных интерметаллидных частиц в сплаве 01570 (а), 1580 (б), 1590 (в)

Fig.1. Chemical composition of large intermetallic particles in alloy 01570 (a), 1580 (b), 1590 (c)

Таблица 2. Показатели электросопротивления в сплавах 01570, 1580, 1590 в литом состоянии

Table 2. Electrical resistance indicators in alloys 01570, 1580, 1590 in the cast state

Марка сплава	Электросопротивление, мкОм·м
01570	0,080
1580	0,083
1590	0,076

Из графика, представленного на рис.2 видно, что наибольшие значения по электросопротивлению после термообработки при температуре 260 °С наблюдаются в сплаве 1580, это связано с наличием в сплаве хрома 0,13 % и повышенным содержанием Mn – 0,65 %, для диффузии которых требуются большие температуры [25]. Некоторое снижение электросо-

противления объясняется выходом скандия из пересыщенного твердого раствора в виде частиц Al_3ScZr [26].

В сплаве 01570 из-за большого количества скандия происходит более резкое снижение электросопротивления уже после 2 часов выдержки, что объясняется выпадением из твердого раствора частиц типа Al_3ScZr . При даль-

нейшей выдержке существенного изменения электросопротивления в данном сплаве не происходит. В сплаве 1590 электросопротивление уменьшается более плавно и намного больше,

чем в остальных сплавах, это связано с тем, что присутствие эрбия и гафния снижает диффузию скандия в сплав и замедляет формирования частиц $Al_3(Zr, Sc, Hf, Er)$.

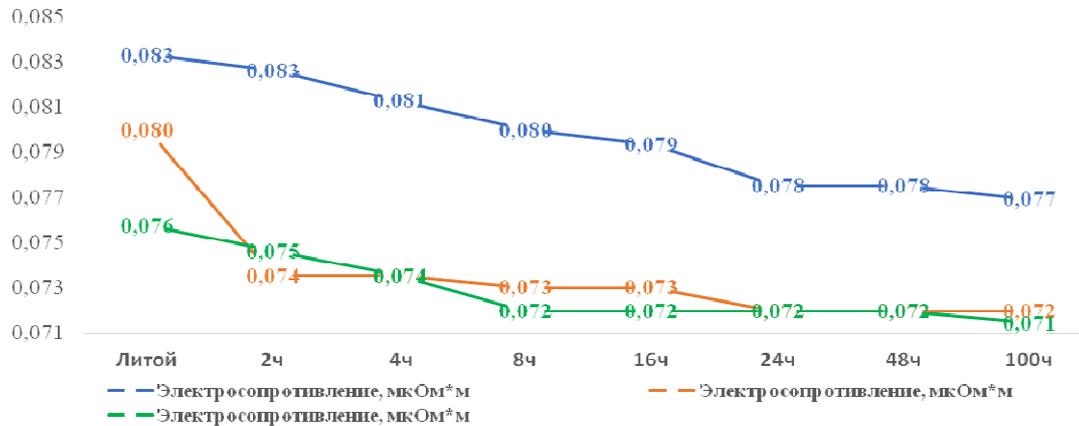


Рис.2. Кривые по электросопротивлению сплавов 01570, 1580, 1590 при температуре 260 °С

Fig.2. Curves for electrical resistance of alloys 01570, 1580, 1590 at a temperature of 260 °С

Результаты измерений на образцах, отожжённых при 370 °С, представлены на рис.3. Электросопротивление в сплаве 1580 снижается в два этапа, первый этап связан с непосредственным выпадением частиц Al_3ScZr , второй – с выпадением частиц $AlCr_4$ и $Al_{12}Mn$. В сплаве 01570 так же наблюдается резкое снижение электросопротивления при выдержке в два часа, при выдержке 48 часов электросопротивление так же начинает падать, однако в данном случае оно скорее связано с начало постепен-

ной коагуляцией частиц Al_3ScZr , а не появлением новых дисперсоидов. Электросопротивление в сплаве 1590 при выдержке в два часа так же снижается, однако, не так резко, как в сплаве 01570. При выдержке 48 часов в сплаве 1590 так же наблюдается тенденция к снижению электросопротивления, однако, оно не столь резкое как в сплаве 1580. Это так же объясняется действием Hf и Er которые замедляют диффузию скандия тем самым препятствуют коагуляции частиц $Al_3(Zr, Sc, Hf, Er)$.

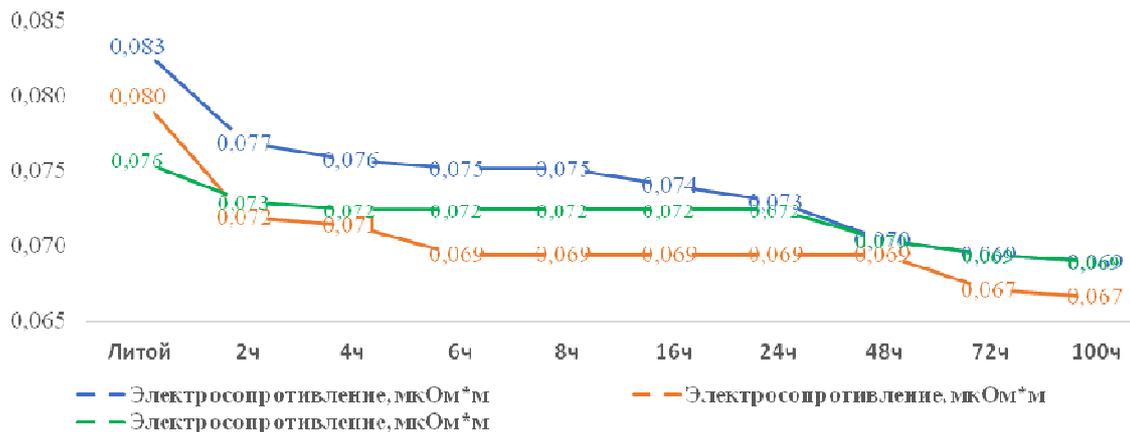


Рис.3. Кривые по электросопротивлению сплавов 01570, 1580, 1590 при температуре 370 °С

Fig.3. Curves of electrical resistance of alloys 01570, 1580, 1590 at a temperature of 370 °С

Результаты измерений на образцах, отожжённых при 440 °С, представлены на рис.4. Из графика видно, что при повышенных температурах отжига очень быстро уменьшается электросопротивление на образцах сплава

01570, кривая имеет резкий угол падения в течение первых 2-х часов с дальнейшим затуханием скорости уменьшения. После происходит плавное снижение электросопротивления.

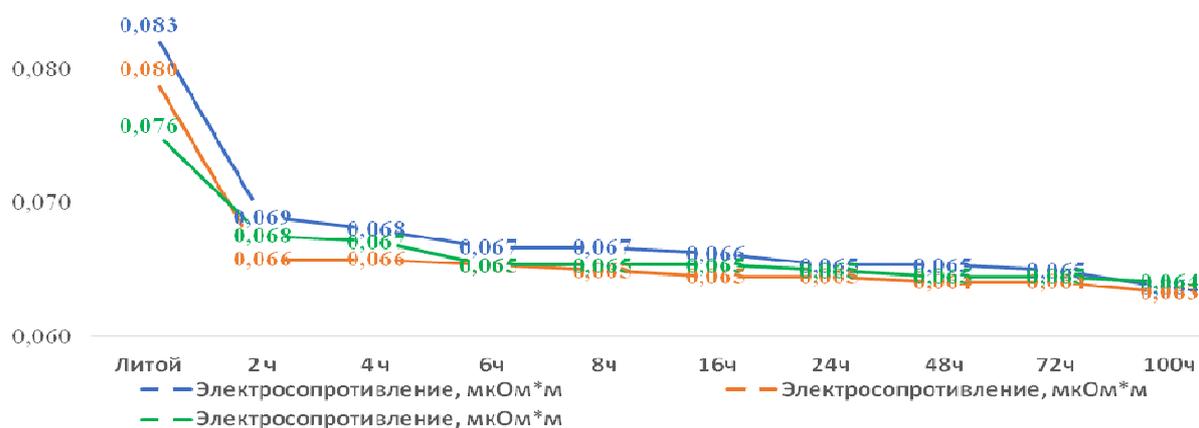


Рис.4. Кривые по электросопротивлению сплавов 01570, 1580, 1590 при температуре 440 °С

Fig.4. Curves of electrical resistance of alloys 01570, 1580, 1590 at a temperature of 440 °С

Таким образом, в сплаве 01570 при температурах 450 °С наиболее интенсивно распад пересыщенного твердого раствора происходит в первые два часа. Учитывая достаточно резкое падения электросопротивления возможна частичная коагуляция упрочняющих частиц Al_3ScZr . Сплав 1580 демонстрирует похожую тенденцию, его электросопротивление резко падает, однако за тем происходит плавное снижение. Как уже отмечалось, снижение электросопротивления после 2 часов выдержки в сплаве 01570 практически не наблюдается, такое отличие можно объяснить, что в сплаве 1590 происходит выпадение частиц типа частиц $AlCr_4$ и $Al_{12}Mn$. В сплаве 1590 скорость снижения электросопротивления наименьшая, отсутствует этап ускоренного падения, что опять же можно объяснить связывающим эффектом гафния и эрбия, вся кривая имеет пологий вид с

небольшим падением которое начинается при выдержке 48 ч.

Таким образом, во всех случаях сплав 1590 пересыщенный твердый раствор демонстрирует гораздо большую стабильность, чем в сплавах 01570 и 1580.

Для построения С-кривых распада использовали результаты измерения электропроводности на отожженных образцах.

На рис.5 видно, что распад на сплаве 1570 протекает быстрее, чем на остальных сплавах, этому способствует большое количество скандия (от 0,12 до 0,26 % вес.). Сплав 1580 демонстрирует несколько более медленную кинетику распада, чем 1570. Во всех сплавах при снижении степени насыщенности раствора уменьшается скорость распада пересыщенного твердого раствор, что особенно заметно на примере 1580.

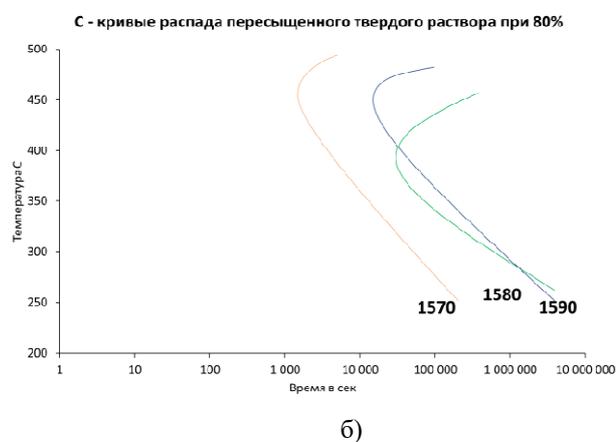
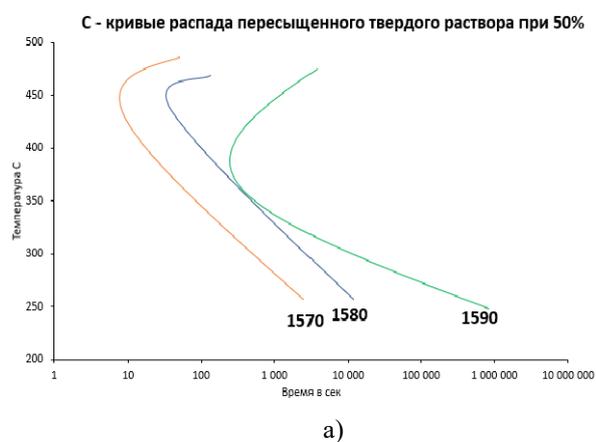


Рис.5. С-кривые распада пересыщенного твердого раствора при 50 % (а) и 80 % (б)

Fig.5. C-decay curves of supersaturated solid solution at 50 % (a) and 80 % (b)

Стоит отметить, что при распаде 50 % пересыщенного твердого раствора пиковые температуры для сплавов 1570 и 1580, при которых наблюдается наиболее интенсивный распад, практически совпадают (450–470 °С). Это объясняется тем, что в обоих случаях основными продуктами распада являются частицы $Al_3(ScZr)$ которые при данных температурах, очень активно происходит процесс их коагуляции. В случае сплава 1590 распад пересыщенного твердого раствора наиболее интенсивно происходит при температурах 370–350 °С. Это может объясняться выделением из пересыщенного твердого раствора частиц $Al_3(ScZrEr)$ и $Al_3(ScZrEr)$. Основное объяснение этому может заключаться в том что Al_3Er является ядром для данных частиц [24] и формируется быстрее и при более низких температурах чем Al_3Sc за счет того что диффузия Er выше чем Sc [27]. В тоже время Hf будет препятствовать коагуляции наночастиц частиц при высоких температурах, замедляя распад пересыщенного твердого раствора 450–470 °С.

Заключение

Исследования показали, что в сплавах 1580 и 1590 распад пересыщенного твердого раствора происходит медленнее, чем в сплаве 01570, одна из причин меньше содержания скандия, который склонен к более быстрому распаду. В сплавах 1580 и 01570 распад наиболее интенсивно происходит при температуре 450 °С, т.к. она соответствует максимальной скорости выпадения из пересыщенного твердого раствора частиц типа Al_3ScZr . Сплав 1590 обладает самой медленной кинетикой распада с пиком при температуре 350 °С. Такие отличия связаны, прежде всего, с влиянием гафния, который замедляет распад пересыщенного твердого раствора скандия. Кроме того, это связано с тем, что более низкое содержания скандия в сплавах 1580 и 1590 снижает скорость распада пересыщенного твердого раствора.

Список литературы

1. Елагин В.И. Легирование деформируемых алюминиевых сплавов переходными металлами. Металлургия, 1975. 248 с.
2. Резник П.Л. Влияние параметров обработки на структуру и механические свойства слитков и полуфабрикатов алюминиевых сплавов систем Al–Mg–Mn–Sc–Zr и Al–Cu–Mg–Si: дис. ... канд. техн. наук. Екатеринбург, 2017. 192 с.
3. Петров А.П., Головкин П.А. Режимы горячей деформации и технологическая пластичность сплавов систем Al–Mg и Al–Mg–Sc. М.: ФИЗМАТЛИТ, 2006. С. 213–221.
4. Reiso O., Westengen H., Auran L. Årdal og Sunndal Verk a.s. Sunndalsøra, Aluminium. 1980. P. 186–188.
5. Hyland R.W. Homogeneous nucleation kinetics of Al_3Sc in a dilute Al–Sc alloy // Metallurgical Transactions A. 1992. V. 23, N 7. P. 1947–1955.
6. Røyset J. Effects of Scandium addition in wrought Aluminium alloys. Ph.D. Thesis, NTNU. 2001.
7. Wen S.P., Gao K.Y., Li Y., Huang H., Nie Z.R. Synergetic effect of Er and Zr on the precipitation hardening of Al–Er–Zr alloy // Scripta Materialia. 2011. V. 65, N 7. P. 592–595.
8. Ocenasek V., Slamova M. Resistance to recrystallization due to Sc and Zr addition to Al–Mg alloys // Materials Characterization. 2001. V. 47, N 2. P. 157–162.
9. Li H.Y., Li D.W., Zhu Z.X., Chen B.A., Xin C.H.E.N., Yang C.L., Wei K.A.N.G. Grain refinement mechanism of as-cast aluminum by hafnium // Transactions of Nonferrous Metals Society of China. 2016. V. 26, N 12. P. 3059–3069.
10. Елагин В.И. Состояние и пути повышения трещиностойкости высокопрочных алюминиевых сплавов // Металловедение и термическая обработка металлов. 2002. № 9. С. 10–19.
11. Якивчук О.В. Разработка технологии получения длинномерных деформированных полуфабрикатов из сплавов системы Al–Mg, легированных скандием, и исследование их свойств: дис. ... канд. техн. наук. Красноярск, 2018. 141 с.
12. Захаров В.В., Елагин В.И., Ростова Т.Д., Филатов Т.Ю. Металловедческие принципы легирования алюминиевых сплавов скандием // Технология легких сплавов. 2010. № 1. С. 67–73.
13. Дриц М.Е., Торопова Л.С., Быков Ю.Г., Елагин В.И., Филатов Ю.А., Захаров В.В., Золоторевский Ю.С., Макаров А.Г. Сплав на основе алюминия. А.с. 704266 СССР. 1979.
14. ГОСТ 4784–2019. Алюминий и сплавы алюминиевые деформируемые. Марки. Введ. 01.09.2019. М.: Стандартинформ, 2019.
15. Fuller C.B., Seidman D.N., Dunand D.C. Mechanical properties of Al (Sc, Zr) alloys at ambient and elevated temperatures // Acta materialia. 2003. V. 51, N 16. P. 4803–4814.
16. Соседков С.М., Дриц А.М., Арышенский В.Ю. Яшин В.В. Деформационное упрочнение плит из сплавов 1565ч, AMg6, 01570 и

1580 при холодной прокатке // Технология легких сплавов. 2020. № 1. С. 39–43.

17. Дриц А.М., Арышенский В.Ю., Арышенский Е.В., Захаров В.В. Свариваемый термически не упрочняемый сплав на основе системы Al–Mg. Патент № 2726520 РФ, 2006. 6 с.

18. Захаров В.В., Филатов Ю.А., Телешов В.В. Работы ОАО "ВИЛС" в области создания деформируемых алюминиевых сплавов на основе новых систем легирования // Технология легких сплавов. 2018. № 4. С. 16–23.

19. Alabin A.N., Belov N.A. Effect of Iron and Silicon on Strength and Electrical Resistivity of Al–Zr Wire Alloys // ICAA13 Pittsburgh. Springer, Cham. 2012. P. 1539–1544.

20. Hyde K.B., Norman A.F., Prangnell P.B. The growth morphology and nucleation mechanism of primary L_{12} Al_3Sc particles in Al–Sc alloys // Materials science forum. Trans Tech Publications Ltd. 2000. V. 331. P. 1013–1018.

21. Totten G.E., MacKenzie D.S. (ed.). Handbook of aluminum: V. 1: physical metallurgy and processes. CRC press, 2003. 1296 p.

22. Kaiser M.S. et al. Effect of scandium on the microstructure and ageing behaviour of cast Al–6Mg alloy // Materials Characterization. 2008. V. 59, N 11. P. 1661–1666.

23. Фомин Н.Е., Ивлев В.И., Юдин В.А. Влияние примесей на электросопротивление меди и алюминия // Инженерные технологии и системы. 2014. № 1–2. С. 50–57.

24. Воронцова Л.А. Алюминий и алюминиевые сплавы электротехнической промышленности. Москва, СССР: Энергия, 1971. 174 с.

25. Рохлин Л.Л., Бочвар Н.Р., и др. Протяженность области алюминиевого твердого раствора в сплавах Al–Sc–Mn–Cr и влияние вводимых переходных металлов на рекристаллизацию алюминия // Перспективные материалы. 2009. № 3. С. 17–23.

26. Booth-Morrison C., Dunand D. C., Seidman D. N. Coarsening resistance at 400 °C of precipitation-strengthened Al–Zr–Sc–Er alloys // Acta Materialia. 2011. V. 59, N 18. P. 7029–7042.

Информация об авторах

А. А. Рагазин – инженер ОНИЛ № 4 Самарского университета, ведущий инженер технолог плавно-литейного производства АО "Арконик СМЗ".

Е. В. Арышенский – кандидат технических наук, доцент, научный руководитель ОНИЛ № 4 Самарского университета.

В. Ю. Арышенский – доктор технических наук, профессор, доцент кафедры обработки

металлов давлением Самарского университета, главный прокатчик АО "Арконик СМЗ".

А. М. Дриц – кандидат технических наук, ведущий научный сотрудник ОНИЛ №4 Самарского университета, директор по развитию бизнеса и технологий АО "Арконик СМЗ".

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

References

1. Elagin, V. I. (1975). Alloying of deformable aluminum alloys with transition metals. *Metalurgy*, P. 248. (In Russ.).

2. Reznik, P. L. (2017). Influence of processing parameters on the structure and mechanical properties of ingots and semi-finished aluminum alloys of Al–Mg–Mn–Sc–Zr and Al–Cu–Mg–Si systems: dis. ... cand. tech. Sciences. Yekaterinburg. P. 192. (In Russ.).

3. Petrov, A. P. & Golovkin, P. A. (2006). Hot deformation modes and technological plasticity of alloys of Al–Mg and Al–Mg–Sc. M.: FIZMATLIT. P. 213–221. (In Russ.).

4. Reiso, O., Westengen, H. & Auran, L. (1980). Årdal og Sunndal Verk a.s. Sunndalsøra, Aluminium. P. 186–188.

5. Hyland, R. W. (1992). Homogeneous nucleation kinetics of Al_3Sc in a dilute Al–Sc alloy. *Metallurgical Transactions A*, 23(7), 1947–1955.

6. Røyset, J. (2001). Effects of Scandium addition in wrought Aluminium alloys. Ph.D. Thesis, NTNU.

7. Wen, S. P., Gao, K. Y., Li, Y., Huang, H., & Nie, Z. R. (2011). Synergetic effect of Er and Zr on the precipitation hardening of Al–Er–Zr alloy. *Scripta materialia*, 65(7), 592–595.

8. Ocenasek, V., & Slamova, M. (2001). Resistance to recrystallization due to Sc and Zr addition to Al–Mg alloys. *Materials Characterization*, 47(2), 157–162.

9. Li, H. Y., Li, D. W., Zhu, Z. X., Chen, B. A., Xin, C. H. E. N., Yang, C. L. & Wei, K. A. N. G. (2016). Grain refinement mechanism of as-cast aluminum by hafnium. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 26(12), 3059–3069.

10. Elagin, V. I. (2002). State and ways of increasing crack resistance of high-strength aluminum alloys. *Metallurgy and heat treatment of metals*, (9), 10–19. (In Russ.).

11. Yakiviyuk, O. V. (2018). Development of technology for the production of long-deformed semi-finished products from scandium-doped Al–Mg alloys and the study of their properties: dis. ...

- cand. tech. Sciences. Krasnoyarsk. P. 141. (In Russ.).
12. Zakharov, V. V., Elagin, V. I., Rostova, T. D. & Filatov, T. Yu. (2010). Metallographic principles of alloying aluminum alloys with scandium. *Technology of light alloys*, (1), 67–73. (In Russ.).
 13. Drits, M. E., Toropova, L. S., Bykov, Yu. G., Elagin, V. I., Filatov, Yu. A., Zakharov, V. V., Zolotarevsky, Yu. S. & Makarov, A. G. (1979). Aluminum-based alloy. A.S. 704266 USSR. (In Russ.).
 14. (2019). GOST 4784-2019. Aluminum and aluminum alloys are deformable. Stamps. Introduction. 01.09.2019. Moscow: Standartinform. (In Russ.).
 15. Fuller, C. B., Seidman, D. N., & Dunand, D. C. (2003). Mechanical properties of Al (Sc, Zr) alloys at ambient and elevated temperatures. *Acta materialia*, 51(16), 4803–4814.
 16. Neighbors, S. M., Drits, A. M., Kryshensky, V. Yu. & Yashin, V. V. (2020). Deformation hardening of plates made of alloy 1565ch, AMg6, 01570 and 1580 during cold rolling. *Technology of light alloys*, (1), 39–43. (In Russ.).
 17. Drits, A. M., Aryshensky, V. Yu., Aryshensky, E. V. & Zakharov, V. V. (2006). Weldable non-hardenable alloy based on the Al–Mg system. Patent N 2726520 RF. P. 6. (In Russ.).
 18. Zakharov, V. V., Filatov, Yu. A. & Telezhov, V. V. (2018). Works of JSC "VILS" in the field of creating deformable aluminum alloys based on new alloying systems. *Technology of light alloys*, (4), 16–23. (In Russ.).
 19. Alabin, A. N. & Belov, N. A. (2012). Effect of Iron and Silicon on Strength and Electrical Resistivity of Al-Zr Wire Alloys. In ICAA13 Pittsburgh. Springer, Cham. P. 1539–1544.
 20. Hyde, K. B., Norman, A. F., & Prangnell, P. B. (2000). The growth morphology and nucleation mechanism of primary Ll_2 Al_3Sc particles in Al–Sc alloys. In *Materials science forum. Trans Tech Publications Ltd.*, 331, 1013–1018.
 21. Totten, G. E., & MacKenzie, D. S. (Eds.). (2003). Handbook of aluminum: V. 1: physical metallurgy and processes. CRC press. P. 1296.
 22. Kaiser, M. S., Datta, S., Roychowdhury, A. & Banerjee, M. K. (2008). Effect of scandium on the microstructure and ageing behaviour of cast Al–6Mg alloy. *Materials Characterization*, 59(11), 1661–1666.
 23. Fomin, N. E., Ivlev, V. I. & Yudin, V. A. (2014). Influence of impurities on electrical resistance of copper and aluminum. *Engineering technologies and systems*, (1–2), 50–57. (In Russ.).
 24. Vorontsova, L.A. Aluminum and aluminum alloys of the electrical industry. Moscow, USSR: Energy.1971. P. 174. (In Russ.).
 25. Rokhlin, L. L., Bochvar, N. R., Dobatkina, T. V., Tarytina, I. E., & Leonova, N. P. (2009). Extension of Al Based Solid Solution in Al–Sc–Mn–Cr Alloys and Effect of Alloying Transition Metals on Recrystallization of Aluminum. *Perspektivnye Mater*, (3), 17–22. (In Russ.).
 26. Booth-Morrison, C., Dunand, D. C. & Seidman, D. N. (2011). Coarsening resistance at 400 °C of precipitation-strengthened Al–Zr–Sc–Er alloys. *Acta Materialia*, 59(18), 7029–7042.

Information about the authors

A. A. Ragazin – Engineer of ONIL No. 4 of Samara University, Leading Engineer Technologist of the smelting and foundry production of JSC "Arkonik SMZ".

E. V. Aryshenskii – Candidate of Technical Sciences, Associate Professor, Scientific Supervisor of ONIL No. 4 of Samara University.

V. Y. Aryshensky – Doctor of Technical Sciences, Professor, Associate Professor of the Department of Metal Processing by Pressure of Samara University, chief distributor of JSC "Arconic SMZ".

A. M. Drits – Candidate of Technical Sciences, Leading Researcher at ONIL No. 4 of Samara University, Director of Business and Technology Development at Arconic SMZ JSC.

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

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

Статья поступила в редакцию 14.11.2022; одобрена после рецензирования 24.11.2022; принята к публикации 29.11.2022.

The article was received by the editorial board on 14 Nov. 22; approved after reviewing 24 Nov. 22; accepted for publication 29 Nov. 22.

Научная статья

2.6.1. Металловедение и термическая обработка металлов и сплавов (технические науки)

УДК 621.791.763.1

doi: 10.25712/ASTU.1811-1416.2022.04.009

УПРАВЛЕНИЕ СКОРОСТЬЮ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ В УСЛОВИЯХ КОНТАКТНОЙ ТОЧЕЧНОЙ СВАРКИ ПРИ СИНТЕЗЕ СПЛАВОВ Ti–Au

Сергей Эдуардович Буцыкин^{1†}, Василий Александрович Клименов²,
Ирина Леонидовна Стрелкова³, Максим Александрович Елкин⁴,
Дарья Дмитриевна Семейкина⁵, Михаил Степанович Слободян⁶

^{1, 2, 3, 4, 5} Томский политехнический университет, пр. Ленина, 30, 634050, Томск, Россия

^{1, 4} Научно-производственный центр «Полус», пр. Кирова, 56в, 634050, Томск, Россия

⁶ Томский научный центр СО РАН, пр. Академический, 10/4, 634055, Томск, Россия

¹ butsykin.s.e@gmail.com[†], <https://orcid.org/0000-0001-5475-2601>

² klimenov@tpu.ru, <https://orcid.org/0000-0001-7583-0170>

³ strelkova@tpu.ru, <https://orcid.org/0000-0002-2222-2865>

⁴ cricket.fir@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0002-1220-5762>

⁵ dds15@tpu.ru, <https://orcid.org/0000-0002-5068-3757>

⁶ s.m.s@ngs.ru, <https://orcid.org/0000-0002-5718-7027>

Аннотация. Сплавы титана с золотом рассматриваются как перспективные для применения в стоматологии за счет их высокой твердости и биоинертности, однако данные по влиянию их состава и методов изготовления на функциональные свойства довольно ограничены в настоящее время. С целью восполнения этого пробела, в данной работе были синтезированы шесть сплавов Ti–Au путем сплавления двух титановых пластин и тонкой золотой фольги между ними пропусканием униполярных импульсов электрического тока (процесс аналогичный контактной точечной сварке). Импульсы отличались длительностью заднего фронта на завершающем этапе процесса, так как основная цель заключалась в исследовании влияния скорости охлаждения металла на микроструктуру и механические свойства формируемых сплавов. Микроструктура была исследована методом оптической микроскопии, распределение микротвердости определяли наноиндентированием модифицированной пирамидой Берковича, распределение химических элементов было определено с помощью растрового электронного микроскопа, оборудованного энергодисперсионным спектрометром с последующей статистической обработкой полученных данных. Наиболее равномерное распределение золота и максимальная средняя микротвердость металла литого ядра, а также высокая прямая корреляция между этими параметрами были достигнуты при имплементации режима с наибольшей длительностью охлаждения. Во всех исследованных случаях была обнаружена неравновесная литая микроструктура, состоящая из двух фаз: твердого раствора α -Ti(Au) и интерметаллидов AuTi₃, причем участки интерметаллидных включений, обладающие повышенной микротвердостью, были распределены по объему достаточно равномерно. На основании полученных результатов был сделан вывод, что представленная методика формирования и исследования сплавов является эффективным методом, позволяющим изучать металлургические процессы, протекающих в условиях высокоэнергетических воздействий, а также в лабораторных условиях разрабатывать наиболее рациональные термические циклы для их последующего внедрения в реальных промышленных технологиях.

Ключевые слова: контактная точечная сварка, сплав Ti–Au, униполярные импульсы тока, тепловложение, скорость охлаждения, микроструктура, микротвердость.

Благодарности: В работе применялось оборудование ЦКП НОИЦ НМНТ ТПУ, поддержанного проектом Минобрнауки России № 075-15-2021-710.

Для цитирования: Буцыкин С.Э., Клименов В.А., Стрелкова И.Л., Елкин М.А., Семейкина Д.Д., Слободян М.С. Управление скоростью кристаллизации в условиях контактной точечной сварки при синтезе сплава Ti–Au // Фундаментальные проблемы современного материаловедения. 2022. Т. 19, № 4. С. 501–508. doi: 10.25712/ASTU.1811-1416.2022.04.009.

Original article

CONTROL OF THE SOLIDIFICATION RATE IN THE SYNTHESIS OF Ti–Au ALLOYS UNDER RESISTANCE SPOT WELDING CONDITIONS**Sergey E. Butsykin^{1†}, Vasily A. Klimenov², Irina L. Strelkova³, Maxim A. Elkin⁴, Daria D. Semeykina⁵, Michail S. Slobodyan⁶**^{1, 2, 3, 4, 5} Tomsk Polytechnic University, Lenina Pr., 30, Tomsk, 634050, Russia^{1, 4} Scientific & Industrial Centre «Polyus», Kirova Pr., 56v, Tomsk, 634050, Russia⁶ Tomsk Scientific Center SB RAS, Academical Pr., 10/4, Tomsk, 634055, Russia¹ butsykin.s.e@gmail.com[†], <https://orcid.org/0000-0001-5475-2601>² klimenov@tpu.ru, <https://orcid.org/0000-0001-7583-0170>³ strelkova@tpu.ru, <https://orcid.org/0000-0002-2222-2865>⁴ cricket.fir@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0002-1220-5762>⁵ dds15@tpu.ru, <https://orcid.org/0000-0002-5068-3757>⁶ s.m.s@ngs.ru, <https://orcid.org/0000-0002-5718-7027>

Abstract. Titanium-gold alloys are considered to be promising in dentistry due to their high hardness and bio-inertness. However, data on the effect of their compositions and manufacturing methods on functional properties are rather limited nowadays. In order to fill this knowledge gap, six Ti–Au alloys were synthesized by fusing two titanium plates and a thin gold foil between them by electric current flowing (a process similar to resistance spot welding) with unipolar pulses. The pulses differed in the down slope duration, since the research goal was to study the influence of the metal cooling rate on the microstructure and mechanical properties of the formed alloys. The microstructure was examined by optical microscopy, microhardness distributions were determined by nanoindentation and variations of chemical composition through the nugget volumes were assessed by EDS analysis. The most even gold distribution and the maximum average microhardness in the Ti–Au nugget, as well as a high direct correlation between these parameters, were observed after the implementation of the longest cooling duration. In all studied cases, uneven cast microstructures were found, consisting of two phases: the α -Ti(Au) solid precipitates and the AuTi₃ intermetallic compounds. Such intermetallic inclusions, exhibiting increased microhardness, were distributed fairly evenly throughout the nugget volume. Based on the obtained results, it was concluded that the reported technique for the formation and study of alloys is rather effective. It enables to investigate high-rate metallurgical processes and find the most appropriate thermal cycles in laboratory conditions for their subsequent implementation in various industrial procedures.

Keywords: resistance spot welding, Ti–Au alloy, unipolar current pulses, heat input, cooling rate, microstructure, microhardness.

Acknowledgements: The research was carried out using equipment of the CSU NMNT TPU, supported by the RF MES project No. 075-15-2021-710.

For citation: Butsykin, S. E., Klimenov, V. A., Strelkova, I. L., Elkin, M. A., Semeykina, D. D. & Slobodyan, M. S. (2022). Control of the solidification rate in the synthesis of Ti–Au alloys under resistance spot welding conditions. *Fundamental'nye problemy sovremennogo materialovedenia (Basic Problems of Material Science (BPMS))*, 4(19), 501–508. (In Russ.). doi: 10.25712/ASTU.1811-1416.2022.03.009.

Введение

Один из возможных способов повышения функциональных свойств титана – легирование золотом [1]. Сплавы Ti–Au обладают повышенной коррозионной стойкостью [2, 3] и твердостью [3, 4], их применение позволит значительно повысить эксплуатационные характеристики изделий. Высокая биосовместимость обоих металлов также обуславливает их применяемость в медицинской отрасли [1].

Попытки синтезировать сплав титана с золотом были предприняты в ряде исследований

[2–6] с помощью плавления в тиглях индукционным или дуговым способом нагрева в атмосфере инертных газов. Однако особенностью формирования сплава системы Ti–Au является существенное влияние параметров технологии изготовления на его свойства [5] и зависимость микроструктуры и фазового состава от химического состава и термического цикла [4]. Более того, термические циклы имеют большее влияние на размер зерен, чем соотношение титана и золота [1].

Контролировать термические циклы нагрева и охлаждения объема металла литого ядра

возможно с помощью контактной точечной сварки (КТС), при которой тепло выделяется в соответствии с законом Джоуля-Ленца [7] и напрямую зависит от величины пропускаемого электрического тока. Впервые синтезированный сплав Ti-Au с помощью КТС был исследован в работе Клименова с соавторами [8]. Однако в полученном сплаве распределение золота по сечению литого ядра было недостаточно равномерным, а максимальные и минимальные значения приходились на периферию литого ядра, что связано с довольно короткой длительностью импульса тока, малой тепловой инерцией тонких деталей и высокой скоростью охлаждения [9, 10]. При этом золото не успевало полностью смешаться с расплавленным титаном вследствие гидродинамических процессов. В ряде работ показано, что подтверждением синтеза и образования соединений золота с титаном в условиях КТС могут служить повышенные значения твердости [8], зависящие от типа образующегося соединения [4-6].

Уменьшение скорости охлаждения при формировании сплава должно существенно увеличить время пребывания металла в жидком состоянии и обеспечить равномерное распределение золота по всему объему литого ядра, а также привести к снижению остаточных напряжений [11] и уменьшить вероятность образования внутренних дефектов [7]. Управлять скоростью охлаждения в процессе КТС стало возможно с помощью современных источников

питания, позволяющих задавать любую форму импульса тока [12, 13].

Соответственно, цель настоящей работы – установление влияния различной скорости охлаждения на микроструктуру, микротвердость и распределение элементов сплава Ti-Au, полученного с помощью КТС.

Материалы и методы

Для синтеза сплавов Ti-Au использовали специальную сварочную установку, включающая в себя источник питания ИПТКМ-10 и модернизированный механизм сжатия от контактной машины МТТ-02. Источник питания представляет собой цифровой синтезатор униполярных импульсов тока с требуемыми алгоритмами независимо от сопротивления нагрузки. Между двумя пластинами из технического титана ВТ1-0 толщиной 0,3 мм укладывалась золотая фольга (99,99 %) толщиной 50 мкм (рис.1а). Непосредственно перед исследованиями образцы тщательно обезжировали этиловым спиртом (C₂H₅OH). Собранный пакет помещался между электродами из сплава БрХЦР диаметром 4 мм и радиусом рабочей поверхности 15 мм. Затем прикладывали усилие 300 Н и пропускали сварочный ток. Сплавы синтезировали в шести режимах (рис.1б), отличающихся длительностью спада основного сварочного импульса тока.

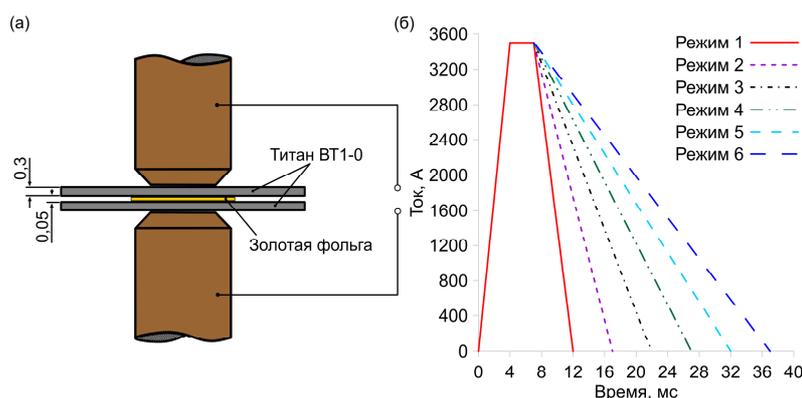


Рис.1. Условия проведения исследования: (а) – схема синтеза сплавов Ti-Au; (б) – амплитудно-временные параметры импульсов тока

Fig.1. Research conditions: (a) – a scheme of the synthesis of Ti-Au alloys; (b) – current pulse profiles

Для проведения металлографических исследований литые ядра образцов были разрезаны поперек. Затем поверхность поперечного сечения шлифовали и полировали шлифоваль-

ными шкурками и алмазными пастами, а также очищали ацетоном с помощью ультразвукового очистителя. Для выявления микроструктуры сплава применяли два травителя: смесь 70 %

HCl и 30 % HNO₃ для золота; смесь 50 % HF и 50 % C₃H₈O₃ для титана. Распределение микротвердости определяли наноиндентированием модифицированной пирамидой Берковича при постоянной силе 250 мН с помощью установки Nano Indenter G200 в соответствии со стандартом ISO 14577 согласно схеме (рис.5). Для расчета средних значений измеряли микротвердость по Виккерсу с нагрузкой 100 г.

Также исследовали распределение химических элементов с помощью растрового электронного микроскопа Quanta 200 3D, оборудованного энергодисперсионным спектрометром. Микроструктуру рассматривали на оптическом микроскопе Axio Observer.A1m.

Данные о распределении химических элементов и значениях микротвердости были статистически обработаны с использованием программы Microsoft Excel.

Результаты и обсуждение

После формирования сплавов в режимах 2, 4 и 5 был обнаружен выплеск части металла литых ядер (рис.2) вследствие неточного расположения фольги под электродами (в связи с ее малыми размерами), что привело к уменьшению площади фактического контакта металлических поверхностей, повышению кон-

тактного сопротивления и, соответственно, большему тепловложению [10].

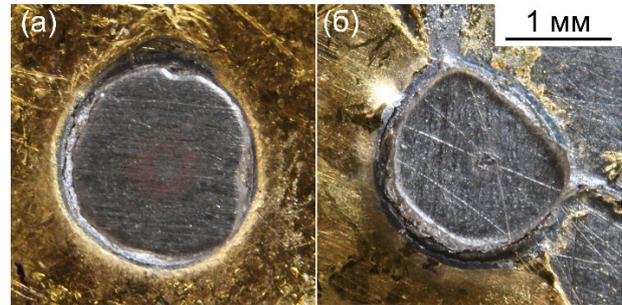


Рис.2. Общий вид сформированных литых ядер сплавов Ti–Au после отрыва титановой пластины: (а) – режимы 1, 3, 6; (б) – режимы 2, 4, 5

Fig.2. General views of the Ti–Au nuggets: (a) – modes 1, 3, 6; (b) – modes 2, 4, 5

В синтезированных сплавах отсутствовали неоднородности, такие как несплавление, трещины, поры и т. п. (рис.3). Поскольку в литых ядрах не было обнаружено трещин или усадочных пустот, характерных при КТС некоторых металлов, сталей и сплавов, можно утверждать, что синтезированный сплав Ti–Au очень пластичен при исследованных скоростях охлаждения.



Рис.3. Макроструктура литого ядра (режим 3)

Fig.3. The nugget macrostructure (mode 3)

В литом ядре (рис.4) сформировалась неравновесная структура, состоящая из двух фаз: твердого раствора α -Ti(Au) и интерметаллидов AuTi₃. При рассмотрении травленной поверхности шлифа участки интерметаллидных включений немного возвышаются на поверхности, что подтверждает их повышенную твердость. Формирование чередующихся слоев сплавления можно объяснить разной концентрацией

сплавляемых элементов и недостаточной температурой в литом ядре. В слое с низким содержанием Au (темный слой) сформировалась литая структура видманштеттового типа, состоящая из твердого раствора α -Ti(Au). В слое, пересыщенном атомами Au, структура более однородна и состоит из ламелей игольчатого вида разной кристаллографической ориентации.

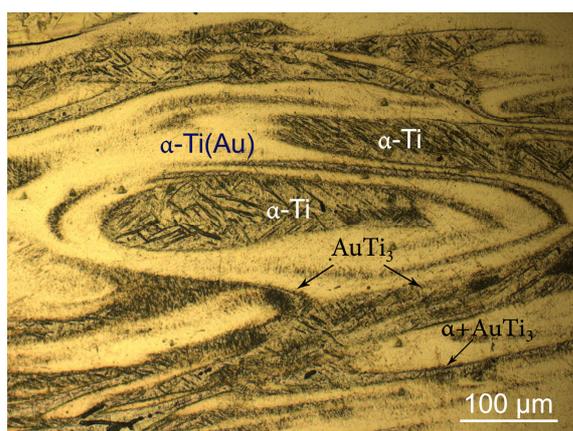


Рис.4. Микроструктура литого ядра (режим 3)

Fig.4. The nugget microstructure (mode 3)

Можно предположить, что интенсивность диффузионных процессов в интерметаллидных фазах несколько выше, так как ширина светлых слоев больше. Кроме того, установлено, что преимущественное расположение включений интерметаллидов $AuTi_3$ находится на границах зон сплавления с разной концентрацией Au. Они сформировались в процессе диффузионного взаимодействия двух слоев в твердой фазе с

образованием характерной зоны, состоящей из тонких прослоек $\alpha-Ti(Au)$ и $AuTi_3$ пластинчатого вида. Отсутствие выраженной белой сетки интерметаллидной фазы $AuTi_3$ по границам зерен $\alpha-Ti(Au)$ дает возможность предположить, что сформирована доэвтектидная структура пересыщенного $\alpha-Ti(Au)$ и $AuTi_3$ с содержанием Au до 20% в соответствии с диаграммой фазового состояния Ti–Au [1].

Значения микротвердости, полученные наоиндентированием по осям X и Y согласно схеме, показанной на рис.5, в целом соответствовали распределениям значений по Виккерсу (рис.6). На некоторых кривых показаны доверительные интервалы, в остальных режимах их уровень сопоставим. Наименьшие значения твердости наблюдались в сплавах, полученных в режимах 2, 4 и 5. Выплеск жидкого металла из зоны сплавления привел к неравновесному формированию литых ядер и дискретному распределению золота по всему объему, что подтверждается значительным разбросом данных микротвердости по оси X относительно других режимов.

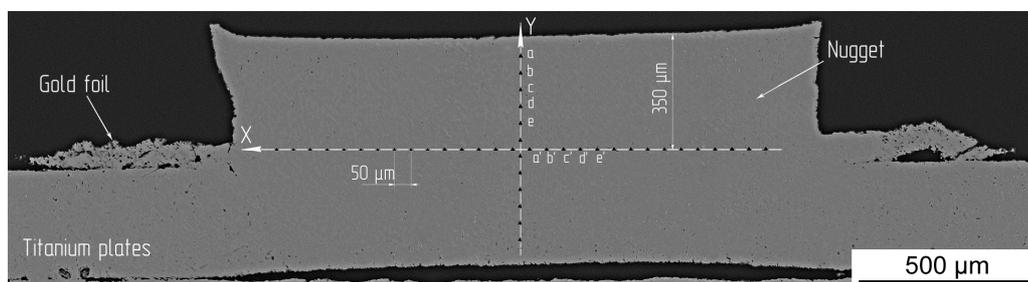


Рис.5. Схема наоиндентирования и энергодисперсионного анализа

Fig.5. A scheme of the nanoindentation tests and energy dispersive analysis

Наибольшее среднее значение микротвердости (около 5 ГПа) в зоне сплавления соответствует режиму 6, причем разброс данных был минимальным и в сравнении с режимом 1 снизился в 1,8 раза. Плавный спад импульса тока обусловил снижение скорости охлаждения литого ядра, а также увеличил время пребывания металла в жидком состоянии, в связи с чем, вследствие гидродинамических процессов, золото успело равномерно смешаться с расплавленным титаном по всему объему. Это предположение подтвердилось результатами распределения химических элементов, полученными с помощью энергодисперсионного анализа.

Результаты статистической обработки данных микротвердости и содержания золота в

сплаве (рис.7) позволили определить коэффициент корреляции значений по всей выборке, который составил 0,8. Это свидетельствует о достаточно высокой прямой зависимости уровня твердости сплавов Ti–Au от содержания в них золота.

На рис.8 представлены средние значения содержания золота в синтезированных сплавах. Наименьшая атомная (и молярная) масса золота в объеме металла литого ядра соответствует режимам 4 и 5, что объясняется выплеском жидкого металла во время его синтеза. Высокая степень дисперсии золота в режиме 2 связана с тем же явлением.

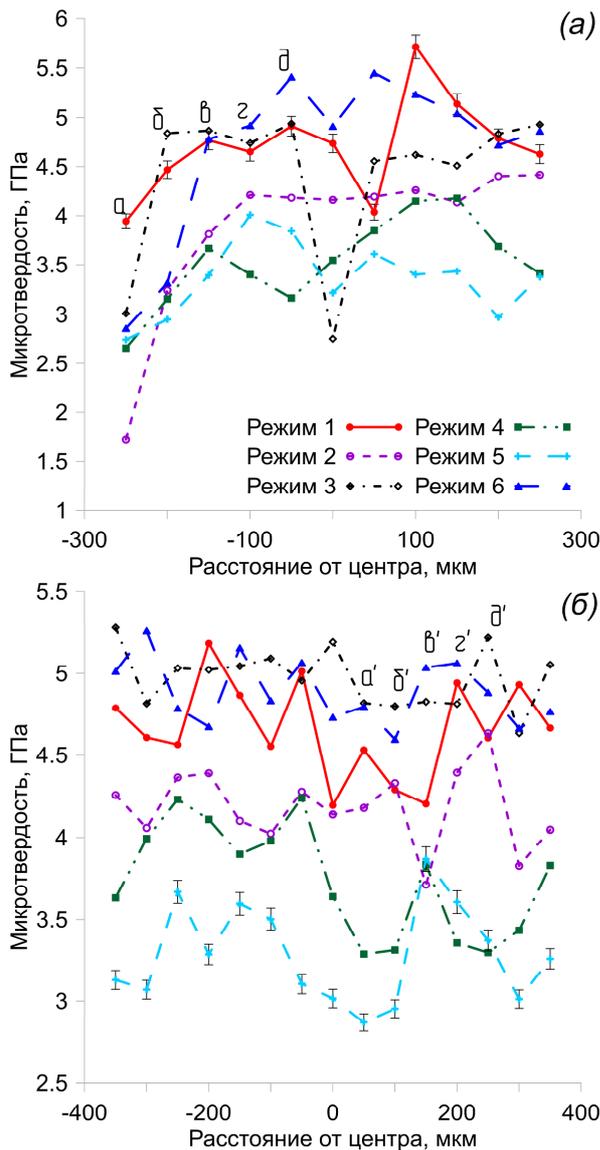


Рис.6. Распределение микротвердости по оси Y (а) и X (б)

Fig.6. Distributions of the microhardness values along the Y (a) and X (b) axes

Исходя из высоты литого ядра (около 500 мкм), с учетом полностью переплавленной золотой фольги толщиной 50 мкм следует, что минимальная атомная масса золота в сплаве должна быть около 10 %. В сплаве, сформированном в режиме 1, она в среднем составляет 10 % (рис.8), однако варьируется в пределах 8,5...11,5 %. В то же время дисперсия значений снизилась в 2,5 раза в режиме 6, а средний уровень уменьшился незначительно, что подтверждается распределением микротвердости и указывает на положительный эффект снижения скорости охлаждения при синтезе сплавов с помощью КТС.

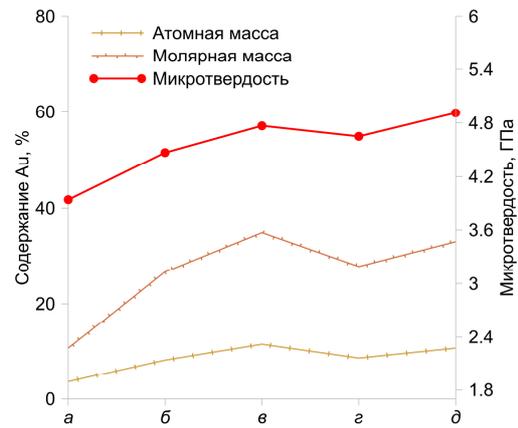


Рис.7. Значения микротвердости и содержания золота

Fig.7. The microhardness and gold content values

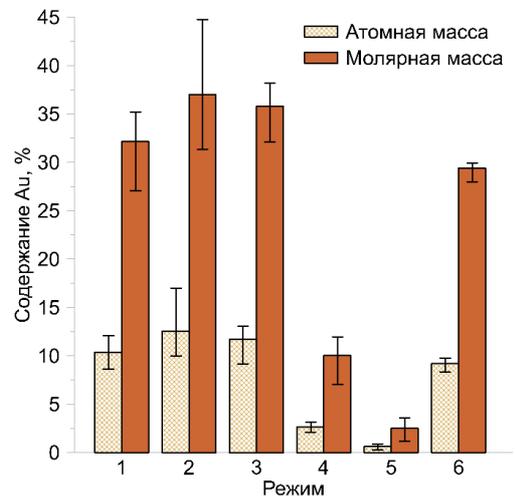


Рис.8. Среднее содержание золота в сплавах Ti-Au

Fig.8. The average gold contents in the Ti-Au alloys

Высота литого ядра во всех случаях составляла около 80-90 % от общей толщины соединяемых пластин (рис.3), что характерно при КТС титановых сплавов из-за их высокого удельного сопротивления [14].

Наконец, можно констатировать, что КТС может быть использована в качестве основы для дальнейшего развития методов исследования возможности управления микроструктурами и свойствами других синтезированных модельных сплавов с помощью заданных термических циклов и реализована во многих отраслях промышленности. Это позволит более обоснованно разрабатывать промышленные технологии их термической обработки. Химический состав синтезированных сплавов можно варьировать в широких пределах, изменяя отношение толщин металлических пластин. Кроме того, рассмотренная методика позволяет

синтезировать многокомпонентные сплавы путем сплавления пластин различного химического состава.

Выводы

На основании полученных результатов можно сделать следующие выводы:

1. Скорость охлаждения при синтезе сплава Ti–Au оказывает влияние как на микротвердость, так и на распределение химических элементов в сплаве. В режиме с наибольшей длительностью снижения тока на завершающем этапе процесса достигнута равномерное распределение золота и максимальная средняя микротвердость литого ядра, а также высокая прямая корреляция между этими параметрами.

2. В сплаве Ti–Au, полученном КТС, формируется неравновесная литая структура, состоящая из двух фаз: твердого раствора α -Ti(Au) и интерметаллидов AuTi₃, причем участки интерметаллидных включений обладают повышенной микротвердостью и достаточно распределены по объему.

3. Представленная методика легирования металлов и сплавов в условиях КТС путем управления скоростью охлаждения имеет значение как для развития самой контактной сварки, так и для изучения металлургических процессов, протекающих в условиях высокоэнергетических воздействий.

Список литературы

1. Leyens C., Peters M. Titanium and Titanium Alloys: Fundamentals and Applications. Weinheim: John Wiley, 2003. 532 p.
2. Takahashi M., Kikuchi M., Takada Y., Okuno O., Okabe T. Corrosion behavior and microstructures of experimental Ti–Au alloys // Dental materials journal. 2004. V. 23, N 2. P. 109–116.
3. Lee Y.R., Han M.K., Kim M.K., Moon W.J., Song H.J., Park Y.J. Effect of gold addition on the microstructure, mechanical properties and corrosion behavior of Ti alloys // Gold Bulletin. 2014. V. 47, N 3. P. 153–160.
4. Xin Y., Han K., Svanidze E., Besara T., Siegrist T., Morosan E. Microstructure of hard biocompatible Ti_{1-x}Au_x alloys // Materials Characterization. 2019. V. 149. P. 133–142.
5. Svanidze E., Besara T., Ozaydin M.F., Tiwary C.S., Wang, J.K. et al. High hardness in the biocompatible intermetallic compound β -Ti₃Au // Science advances. 2016. V. 12, N 7. P. e1600319.

6. Zadorozhnyy V.Y., Kozak D.S., Shi X., Wada T., Louzguine-Luzgin D.V., Kato H. Mechanical properties, electrochemical behavior and biocompatibility of the Ti-based low-alloys containing a minor fraction of noble metals // Journal of Alloys and Compounds. 2018. V. 732. P. 915–921.

7. Орлов Б.Д., Чакалев А.А., Дмитриев Ю.В. Технология и оборудование контактной сварки. М.: Машиностроение, 1986. 352 с.

8. Klimenov V., Slobodyan M., Ivanov Y., Kiselev A., Matrenin S. Metallurgy of a Ti–Au alloy synthesized by controlled electric resistance fusion // Intermetallics. 2020. V. 127. P. 106968.

9. Соколов Н.М. Микросварка в массовом производстве радиоламп. Саратов: Приволжское книжное изд-во, 1971. 176 с.

10. Моравский В.Э., Ворона Д.С. Технология и оборудование для точечной и рельефной конденсаторной сварки. Киев: Наук. думка, 1985. 272 с.

11. Chabok A., Van Der Aa E., Basu I., De Hosson J., Pei Y. Effect of pulse scheme on the microstructural evolution, residual stress state and mechanical performance of resistance spot welded DP1000-GI steel // Science and Technology of Welding and Joining. 2018. V. 23, N 8. P. 649–658.

12. Gnyusov S.F., Kiselev A.S., Slobodyan M.S., Sovetchenko B.F. Formation of a joint in resistance spot microwelding // Welding International. 2005. V. 19, N 9. P. 737–741.

13. Akbolatov E.Z., Kiselev A.S., Slobodyan M.S. Prediction and stabilization of initial resistance between electrodes for small-scale resistance spot welding // Welding in the World. 2019. V. 63, N 2. P. 443–457.

14. Klimenov V.A., Kurgan K.A., Chumaevskii A.V., Klopotov A.A., Gnyusov S.F. Structure of Ti–6Al–4V nanostructured titanium alloy joint obtained by resistance spot welding // AIP Conference Proceedings. 2016. V. 1698, N 1. P. 030007.

Информация об авторах

С. Э. Буцыкин – инженер научно-производственного центра «Полус», аспирант Томского политехнического университета.

В. А. Клименов – доктор технических наук, руководитель отделения Томского политехнического университета.

И. Л. Стрелкова – кандидат технических наук, доцент Томского политехнического университета.

М. А. Елкин – инженер научно-производственного центра «Полюс», аспирант Томского политехнического университета.

Д. Д. Семейкина – магистрант Томского политехнического университета

М. С. Слободян – кандидат технических наук, научный сотрудник Томского научного центра СО РАН.

References

- Leyens, C. & Peters, M. Titanium and Titanium Alloys: Fundamentals and Applications. Weinheim: John Wiley, 2003. P. 532.
- Takahashi, M., Kikuchi, M., Takada, Y., Okuno, O. & Okabe, T. (2004). Corrosion behavior and microstructures of experimental Ti-Au alloys. *Dental materials journal*, 23(2), 109–116.
- Lee, Y. R., Han, M. K., Kim, M. K., Moon, W. J., Song, H. J. & Park, Y. J. (2014). Effect of gold addition on the microstructure, mechanical properties and corrosion behavior of Ti alloys. *Gold Bulletin*, 47(3), 153–160.
- Xin, Y., Han, K., Svanidze, E., Besara, T., Siegrist, T. & Morosan, E. (2019). Microstructure of hard biocompatible $Ti_{1-x}Au_x$ alloys. *Materials Characterization*, 149, 133–142.
- Svanidze, E., Besara, T., Ozaydin, M. F., Tiwary, C. S. & Wang, J. K. et al. (2016). High hardness in the biocompatible intermetallic compound β -Ti₃Au. *Science advances*, 2(7), e1600319.
- Zadorozhnyy, V. Y., Kozak, D. S., Shi, X., Wada, T., Louzguine-Luzgin, D. V. & Kato, H. (2018). Mechanical properties, electrochemical behavior and biocompatibility of the Ti-based low-alloys containing a minor fraction of noble metals. *Journal of Alloys and Compounds*, 732, 915–921.
- Orlov, B. D., Chakalev, A. A. & Dmitriev, U. V. (1986). Technology and equipment resistance welding. Moscow: Engineering. P. 352. (In Russ.).
- Klimenov, V., Slobodyan, M., Ivanov, Y., Kiselev, A. & Matrenin, S. (2020). Metallurgy of a Ti–Au alloy synthesized by controlled electric resistance fusion. *Intermetallics*, 127, 106968.
- Sokolov, N. M. (1971). Microwelding in Mass Production of Radio Valves. Saratov: Publishing house Privolzhsky. P. 176. (In Russ.).
- Moravskiy, V. E. & Vorona D. S. (1985). Technology and Equipment for Spot and Projection Condenser Welding. Kiev: Naukova Dumka. P. 272. (In Russ.).
- Chabok, A., Van Der Aa, E., Basu, I., De Hosson, J. & Pei, Y. (2018). Effect of pulse scheme on the microstructural evolution, residual stress state and mechanical performance of resistance spot welded DP1000-GI steel. *Science and Technology of Welding and Joining*, 23(8), 649–658.
- Gnyusov, S. F., Kiselev, A. S., Slobodyan, M. S. & Sovetchenko, B. F. (2005). Formation of a joint in resistance spot microwelding. *Welding International*, 19(9), 737–741.
- Akbolatov, E. Z., Kiselev, A. S. & Slobodyan, M. S. (2019). Prediction and stabilization of initial resistance between electrodes for small-scale resistance spot welding. *Welding in the World*, 63(2), 443–457.
- Klimenov, V. A., Kurgan, K. A., Chumaevskii, A. V., Klopotov, A. A. & Gnyusov, S. F. (2016). Structure of Ti-6Al-4V nanostructured titanium alloy joint obtained by resistance spot welding. *AIP Conference Proceedings*, 1698(1), 030007.

Information about the authors

S. E. Butsykin – Engineer of Scientific & Industrial Centre «Polyus», Graduate Student of Tomsk Polytechnic University.

V. A. Klimenov – Doctor of Technical Sciences, Director of Department, Tomsk Polytechnic University.

I. L. Strelkova – Candidate of Technical Sciences, Associate Professor, Tomsk Polytechnic University.

M. A. Elkin – Engineer of Scientific & Industrial Centre «Polyus», Graduate Student of Tomsk Polytechnic University.

D. D. Semeykina – Undergraduate of Tomsk Polytechnic University.

M. S. Slobodyan – Candidate of Technical Sciences, Research Fellow, Tomsk Scientific Center SB RAS.

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

Статья поступила в редакцию 31.08.2022; одобрена после рецензирования 03.10.2022; принята к публикации 26.10.2022.

The article was received by the editorial board on 31 Aug. 22; approved after reviewing 03 Oct. 22; accepted for publication 26 Oct. 22.

Научная статья

2.6.1. Металловедение и термическая обработка металлов и сплавов (технические науки)

УДК 621.762; 62-408.2

doi: 10.25712/ASTU.1811-1416.2022.04.010

КОРРОЗИОННЫЕ СВОЙСТВА И ТРИБОЛОГИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ ПОКРЫТИЙ ИЗ КАРБИДА ВОЛЬФРАМА С АЛЮМИНИДНОЙ МАТРИЦЕЙ НА НЕРЖАВЕЮЩЕЙ СТАЛИ AISI304

Александр Анатольевич Бурков^{1†}, Александра Юрьевна Быцур²

^{1,2} Хабаровский федеральный исследовательский центр ДВО РАН, ул. Тихоокеанская 153, 680042, Хабаровск, Россия

¹ burkovalex@mail.ru[†], <https://orcid.org/0000-0002-5636-4669>

² alex_btsr@mail.ru

Аннотация. Методом электроискрового легирования аустенитной нержавеющей стали AISI304 в анодной смеси из алюминиевых и железных гранул с добавлением порошка карбида вольфрама получены WC-Fe-Al покрытия. Покрытия имели двухфазную микроструктуру, представленную интерметаллидной Fe-Al матрицей с крупными включениями карбида вольфрама. Импедансная спектроскопия в 3,5 % р-ре NaCl показала снижение коррозионной стойкости WC-Fe-Al покрытий с ростом концентрации карбида вольфрама в анодной смеси. Поляризационные испытания показали монотонное повышение потенциала коррозии покрытий от -0,77 до -0,61 В с ростом содержания WC в анодной смеси. При этом плотность тока коррозии линейно увеличивалась с 19,4 до 62,7 мкА/см². Высокотемпературное окисление покрытий при температуре 900 °С за 100 часов испытаний, интенсифицировалось с ростом концентрации карбида вольфрама, однако умеренное армирование Fe-Al матрицы карбидом вольфрама не ухудшало ее жаростойкость. С ростом содержания армирующей керамики в Fe-Al покрытии повышалась его микротвердость с 7,3 до 11 ГПа, снижался коэффициент трения до 0,51 и улучшалась износостойкость. Применение WC-Fe-Al покрытий на нержавеющей стали AISI304 позволяет повысить твердость и жаростойкость ее поверхности, снизить коэффициент трения, и улучшить износостойкость до 19 раз.

Ключевые слова: покрытия, электроискровое легирование, нержавеющая сталь AISI304, карбид вольфрама, износ, коррозия, микротвердость, коэффициент трения, жаростойкость.

Для цитирования: Бурков А.А., Быцур А.Ю. Коррозионные свойства и трибологическое поведение покрытий из карбида вольфрама с алюминидной матрицей на нержавеющей стали AISI304 // Фундаментальные проблемы современного материаловедения. 2022. Т. 19, № 4. С. 509–519. doi: 10.25712/ASTU.1811-1416.2022.04.010.

Original article

CORROSION PROPERTIES AND TRIBOLOGICAL BEHAVIOR OF TUNGSTEN CARBIDE COATINGS WITH ALUMIDE MATRIX ON SS AISI304

Alexander A. Burkov^{1†}, Alexandra Yu. Bytsura²

^{1,2} Khabarovsk Federal Research Center of the Far Eastern Branch of the Russian Academy of sciences, 153 Tikhookeanskaya, Khabarovsk, 680042, Russia

¹ burkovalex@mail.ru[†], <https://orcid.org/0000-0002-5636-4669>

² alex_btsr@mail.ru

Abstract. WC-Fe-Al coatings were obtained by the electrospark deposition of AISI304 stainless steel in an anode mixture of aluminum and iron granules with the addition of tungsten carbide powder. The coatings had a two-phase microstructure represented by an intermetallic Fe-Al matrix with large inclusions of tungsten carbide. Impedance spectrometry in 3.5 % NaCl showed a decrease in the corrosion resistance of WC-Fe-Al coatings with an increase in the concentration of tungsten carbide in the anode mixture. Polarization tests showed that with an increase in the content of tungsten carbide in the anode mixture, the corrosion potential of coatings monotonically increased

from -0.77 to -0.61 V. At the same time, the corrosion current density increased linearly from 19.4 to 62.7 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$. High-temperature oxidation of coatings are intensified with an increase in the concentration of tungsten carbide at a temperature of 900 °C for 100 hours of testing, however, moderate reinforcement of the Fe-Al matrix with tungsten carbide did not worsen its oxidation resistance. With increase in the of reinforcing ceramic content in the Fe-Al coating, its microhardness increases from 7.3 to 11 GPa, the coefficient of friction decreases to 0.51 and wear resistance improves. The use of WC/Fe-Al coatings on AISI304 stainless steel makes it possible to increase the hardness and oxidation resistance of steel surface, reduce the coefficient of friction, and improve wear resistance up to 19 times.

Keywords: coatings, electrospark deposition, stainless steel AISI304, tungsten carbide, wear, corrosion, microhardness, coefficient of friction, oxidation resistance.

For citation: Burkov, A. A. & Bytsura, A. Yu. (2022). Corrosion properties and tribological behavior of tungsten carbide coatings with alumide matrix on SS AISI304. *Fundamental'nye problemy sovremennogo materialovedeniya (Basic Problems of Material Science (BPMS))*, 4(19), 509–519. (In Russ.). doi: 10.25712/ASTU.1811-1416.2022.03.010.

Введение

Аустенитная нержавеющая сталь AISI304 это универсальный конструкционный материал, обладающий высокой стойкостью к коррозии и высокотемпературному окислению до 800 °C из-за высокого содержания легирующих элементов и прежде всего хрома [1]. Благодаря этому, она широко используется в пищевой индустрии, химической, судостроительной и аэрокосмической промышленности, энергетике, медицине и других областях [2-4]. Доля потребления аустенитной нержавеющей стали AISI304 среди других марок нержавеющей сталей составляет около 72 % [5]. Однако, сравнительно низкая твердость (200 HV) стали 304, обуславливает высокую изнашиваемость в узлах подверженных трению [6]. К тому же, известно, что она подвержена очаговой питтинговой коррозии [3]. Повысить твердость и износостойкость ее поверхности, а также улучшить жаростойкость можно путем нанесения покрытий [1, 7, 8].

Хорошо известно, что жаростойкость и триботехнические характеристики сталей могут быть значительно улучшены путем нанесения металлокерамических (МК) покрытий [9, 10]. МК материалы являются разновидностью металлломатричных композитов, и сочетают в своем составе металлическую матрицу, армированную частицами керамики [11]. Керамические фазы обеспечивают высокую твердость, а относительно мягкая матрица удерживает керамику и придает такой композиции высокую трещиностойкость и прочность. МК материалы обладают высокой устойчивостью к абразивным воздействиям [12].

Карбид вольфрама WC является одним из самых распространенных армирующих материалов для создания МК покрытий, поскольку

он обладает высокими твердостью и прочностью [13, 14]. Благодаря этому, WC-Co покрытия широко используются для упрочнения исполнительных поверхностей резцов горнодобывающих инструментов и изнашиваемых деталей машин [15]. Несмотря на свои многочисленные преимущества, WC-Co материалы имеют низкую жаростойкость, что ограничивает их применение в высокотемпературных и высокоинтенсивных приложениях [16]. Поэтому, карбид вольфрама необходимо комбинировать с коррозионностойким и жаростойким металлическим связующим, таким как Fe-Al интерметаллиды. Аллюминиды железа обладают более привлекательными свойствами по сравнению с нержавеющей сталями и даже суперсплавами. А именно, высокая жаростойкость даже при 1000 °C; лучшая коррозионная стойкость в окислительных и восстановительных средах из-за более высокого содержания алюминия, чем в сталях и жаропрочных сплавах [17, 18]. Интерметаллидные Fe-Al покрытия могут служить для придания прочности и коррозионной стойкости стальных изделий [19, 20]. Аллюминиды железа соответствуют большому расширению и поэтому покрытия на их основе характеризуются высокой адгезией [21]. Таким образом, комбинация твердого карбида вольфрама с Fe-Al связкой является удачным сочетанием в качестве покрытия для нержавеющей стали AISI304. В работе [22] наносили WC/Fe-Al покрытия на среднеуглеродистую и нержавеющую стали методом газопламенного напыления, однако не исследовали их жаростойкость. К тому же газопламенные покрытия характеризуются неоднородной структурой и более слабой внутренней связью по сравнению с электроискровыми покрытиями [23]. Поэтому в настоящей работе исследуются коррозионные и

трибологические свойства композиционных WC-Fe-Al МК электроискровых покрытий на нержавеющей стали AISI304. Метод электроискровой обработки нелокализованным электродом [24] удачно подходит для осаждения WC-Fe-Al покрытий, используя анодную смесь из железных и алюминиевых гранул с добавлением порошка карбида вольфрама.

Методика и материалы

В качестве нелокализованного электрода использовались анодные смеси из алюминиевых и железных гранул с добавлением разного количества порошка карбида вольфрама (ТУ 6-09-03-360-78) чистотой 99,9 %, состоящего из частиц диаметром $1,1 \pm 0,3$ мкм (Табл.1). Гранулы были изготовлены в форме цилиндров длиной 4 ± 1 мм из прутков алюминиевого сплава 1188 и стали Ст3 диаметром $4 \pm 0,5$ мм. Молярное соотношение алюминия к железу в анодной смеси составляло 60 ат. %. Данная смесь, с небольшим избытком алюминия над железом, была выбрана поскольку, в процессе электроискрового легирования (ЭИЛ), покрытия обогащаются железом из стальной подложки [25].

Таблица 1. Объемная доля карбида вольфрама в анодной смеси и обозначение образцов

Table 1. The volume fraction of tungsten carbide in the anode mixture and the designation of samples

Обозначение образцов	Соотношение металлов, ат. %		WC, об.%
	Al	Fe	
FeAl ₆₀	60	40	-
W1.8	60	40	1,78
W3.5	60	40	3,50
W5.2	60	40	5,15

Схема установки для ЭИЛ нелокализованным электродом подробно описана в работе [26]. Гранулы и порошок засыпались в стальной контейнер, установленный под углом 40° и соединенный с двигателем. Частота вращения контейнера с гранулами составляла 1 об/с. Покрытия осаждались на цилиндрическую подложку из нержавеющей стали AISI304 (Табл.2), диаметром 12 мм и высотой 10 мм, которая размещалась в центре контейнера и подключалась к отрицательному выводу генератора импульсов. Подложка также подсоединялась к двигателю для вращения в направлении противоположном контейнеру. Положительный вы-

вод генератора подсоединялся к стенкам контейнера через медные щетки. Генератор импульсов IMES-40 вырабатывал импульсы тока прямоугольной формы амплитудой 110 А при напряжении 30 В, длительностью 0,1 мс с периодом 1 мс. В контейнер подавался аргон со скоростью 10 л/мин для предотвращения окисления образцов.

Таблица 2. Химический состав стали AISI304

Table 2. Chemical composition of AISI304 steel

Элемент	Концентрация, ат. %
Fe	65,01-72,61
Cr	16,79
Ni	7,49
Mn	2,00
Cu	0,87
P	0,08
C	0,14
S	0,05

Электронные изображения приготовленных покрытий были получены с применением растрового электронного микроскопа Sigma 300 VP. Твердость покрытий измерялась на микротвердомере ПМТЗМ при нагрузке 0,5 Н по методу Виккерса. Износостойкость покрытий исследовалась по стандарту ASTM G99 при сухом трении скольжения на скорости 0,47 м/с при нагрузках 10 и 50 Н. В качестве контртела использовались диски из быстрорежущей стали M45 с твердостью 60 HRC. Было проведено не менее трех измерений для каждого образца. Износ измеряли гравиметрическим способом с точностью 0,1 мг. Поляризационные испытания проводились в трехэлектродной ячейке, после 30, минутной выдержки образцов в 3,5 %-ном растворе NaCl, с использованием потенциостата Р-2Х со скоростью сканирования 10 мВ/с. Импедансные исследования выполнялись на приборе Z2000. Площадь образцов контактирующая с раствором электролита составляла 1 см². Контрэлектрод представлял собой платиновый электрод “ЭТП-02”, а электродом сравнения выступал стандартный хлор-серебряный электрод. Потенциал коррозии, а также плотность тока коррозии были извлечены с участков методом экстраполяции Тафеля. Испытания на жаростойкость проводили в печи при температуре 900 °С. Общее время тестирования составляло 100 ч. Образцы выдерживали при заданной температуре в течение ~ 6 ч, затем удаляли и охлаждали в эксикаторе до ком-

натной температуры. Во время испытания образцы помещались в корундовый тигель для учета массы отслоившихся оксидов.

Результаты и обсуждение

В ходе ЭИЛ возникали электрические разряды между гранулами и подложкой, в результате которых происходил жидкофазный перенос металла с поверхности гранулы в микрованну расплава на подложке. Частицы карбида вольфрама, оказавшиеся в межэлектродном промежутке в момент развития разрядного канала, погружались в микрованну расплава и сплавлялись с металлом.

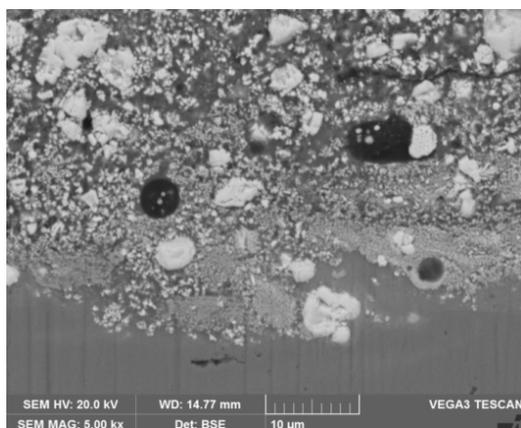


Рис.1. СЭМ изображение поперечного сечения покрытия W5.2

Fig.1. SEM image of the cross-section of the coating V5.2

На рис.1 изображено поперечное сечения покрытия W5.2 в режиме обратно отраженных

электронов. Все покрытия имели двухфазную структуру в виде серой матрицы с белыми включениями. Соответственно, темная матрица представлены более легкими элементами (Al, Fe, Cr), тогда как белые включения богаты вольфрамом. Вероятно, это частицы и агломераты порошка карбида вольфрама, не подвергшиеся плавлению и обезуглероживанию. В структуре покрытий наблюдаются поры и микротрещины, возникшие при остывании материала после окончания разряда [27]. Таким образом, при ЭИЛ осаждении порошка WC в смеси с железными и алюминиевыми гранулами удается получить МК структуру из Fe-Al матрицы с обильными включениями карбида вольфрама.

На рис.2а показаны результаты циклических испытаний образцов из нержавеющей стали AISI304 с WC/Fe-Al покрытиями на жаростойкость при температуре 900 °С. По результатам 100 часов испытаний, привес образцов с покрытиями составил от 28 до 49 г/м². Наибольший привес по результатам 100 часов испытания наблюдался у образца с самым высоким содержанием карбида вольфрама, а наименьший у покрытия W3.5. Это свидетельствует о деструктивной роли карбида вольфрама, ухудшающего жаростойкость покрытий и согласуется с данными работы [28]. Это связано с тем, что карбид вольфрама начинает окисляться при температурах выше 600 °С, формируя рыхлый оксид WO₃ [29]. Однако, привес образцов с умеренным содержанием карбида вольфрама W1.8 и W3.5 был немного ниже, чем у покрытия FeAl₆₀ без WC.

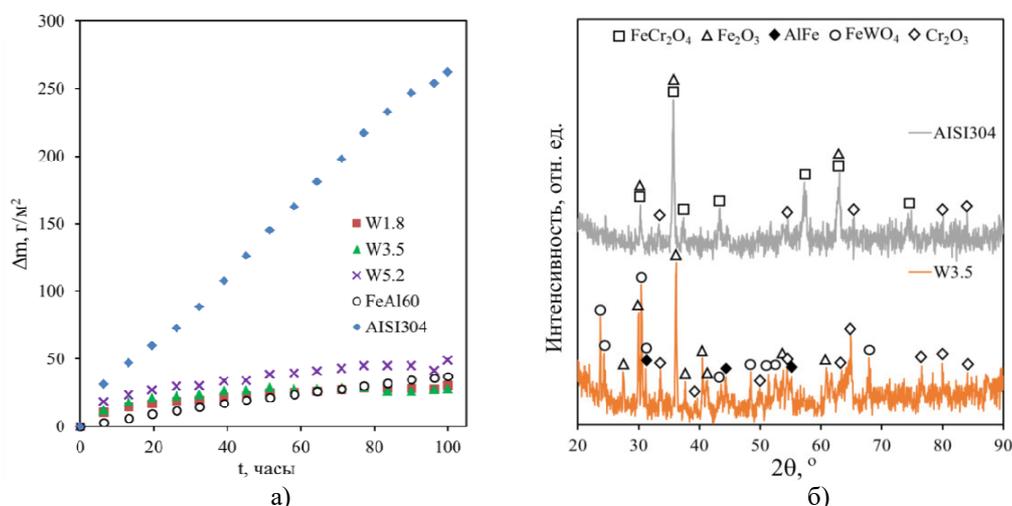


Рис.2. Жаростойкость образцов при температуре 900 °С на воздухе (а) и рентгеновские дифрактограммы поверхности покрытия W3.5 после испытания на жаростойкость по сравнению со сталью AISI304 (б)

Fig.2. Oxidation resistance of samples at a temperature of 900 °C in air (a) and X-ray patterns of the coating surface W3.5 after testing compared to AISI304 steel (b)

Таким образом, умеренное армирование Fe-Al матрицы карбидом вольфрама не сказывается на ее жаростойкости. Привес образцов обусловлен фиксацией кислорода в виде оксидов железа, хрома и вольфрама в модификациях гематита, хромита железа (II) FeCr_2O_4 и вольфрамата железа (II) FeWO_4 (рис.26). На рентгеновской дифрактограмме поверхности покрытий, в отличие от стали AISI304, наблюдаются рефлексы эквиволярного алюминиды железа, который устойчив к окислению. Высокую жаростойкость Fe-Al материалов к окислению принято объяснять образованием плотной пленки $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, которая формируется при содержании Al в Fe-Al сплаве от 8-10 мас. % [30]. Сравнение итогового привеса образцов позволяет заключить, что применение электроискровых WC/Fe-Al покрытий позволяет повысить жаростойкость нержавеющей стали AISI304 от 5,4 до 9,4 раз.

Спектры электрического импеданса в 3,5 % растворе NaCl при комнатной температуре показаны на рис.3а. Оси Im и Re – это мнимая и действительная составляющие электрического импеданса, соответственно. Диаграммы Найквиста для всех покрытий характеризуются сходными полукруглыми емкостными контурами в высокочастотной области. Большой ра-

диус дуги обычно отражает более высокую коррозионную стойкость материала [31]. Радиус емкостного контура монотонно снижался с увеличением концентрации карбида вольфрама в покрытиях. Так, наименьший радиус дуги был у покрытия W5.2, а наибольший у образца W1.8. Это связано с тем, что при повышении концентрации карбида вольфрама в аноде повышалась его концентрация в покрытии, тогда как концентрация интерметаллида снижалась. Так, максимальные значения сопротивлений Re на низких частотах монотонно увеличивались с ростом содержания алюминия в покрытиях, что указывает на повышение их барьерных свойств, за счет формирования Al_2O_3 . Таким образом, коррозионная стойкость Fe-Al/WC покрытий снижалась с ростом концентрации карбида вольфрама.

На рис.3б видно, что потенциодинамические кривые WC-Fe-Al покрытий демонстрируют меньший потенциал коррозии E_{corr} по сравнению со сталью AISI304. Это объясняется высокой активностью алюминия, так его электрохимический потенциал составляет -1,66 В. Более того, с ростом содержания алюминия в покрытиях потенциал их коррозии монотонно снижался.

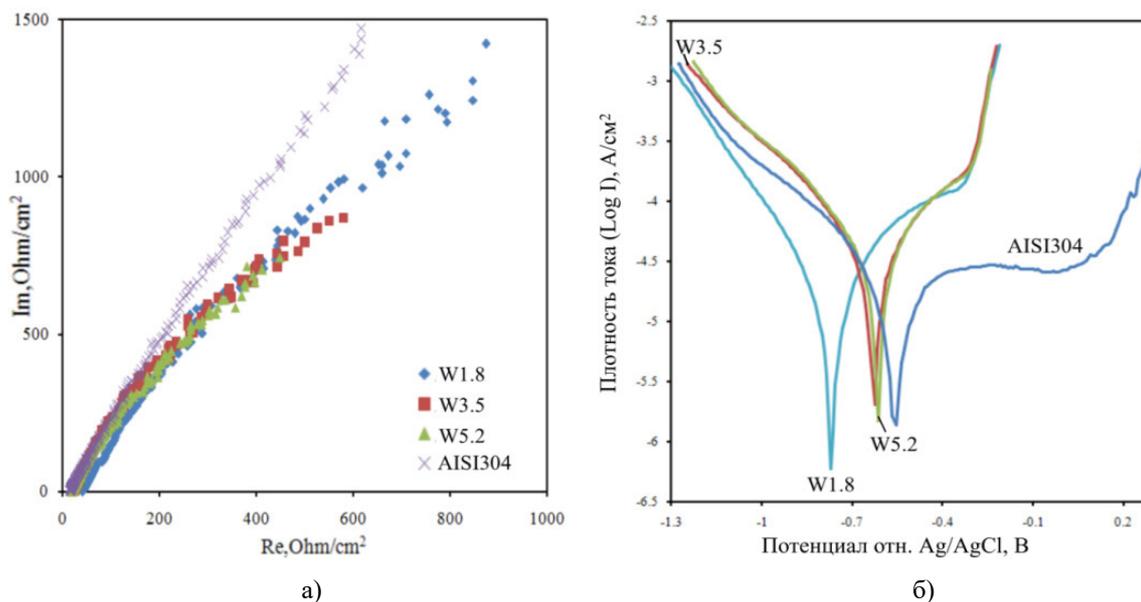


Рис.3. Импедансные спектры в координатах Найквиста а) и потенциодинамические поляризационные кривые б) для WC/Fe-Al покрытий и нержавеющей стали AISI304

Fig.3. Impedance spectra in Nyquist coordinates a) and potentiodynamic polarization curves b) for WC/Fe-Al detection and detection steel AISI304

Таким образом, с повышением концентрации карбида вольфрама в анодной смеси потенциал коррозии покрытий повышался. Для

детального описания коррозионного поведения образцов, по наклонам тафелевских участков потенциодинамических кривых, была рассчи-

тана плотность тока коррозии I_{corr} (Табл.3). Из Таблицы 1 следует, что с ростом концентрации карбида вольфрама в анодной смеси I_{corr} монотонно повышался от $1,94 \cdot 10^{-5}$ до $6,27 \cdot 10^{-5}$ А/см², что связано с уменьшением концентрации алюминия в составе покрытий. Это объясняется тем, что карбид вольфрама обладает достаточно высокой электропроводностью, но в отличие от Fe-Al связки не формирует барьерных слоев. В целом WC-Fe-Al покрытия не представляют ценности для защиты нержавеющей стали AISI304 от коррозии в электролитах. Вместе с тем, продемонстрировано негативное влияние карбида вольфрама на коррозионное поведение WC-Fe-Al композитов.

Таблица 3. Потенциал (E_{corr}) и ток (I_{corr}) коррозии покрытий, извлеченные из поляризационных кривых

Table 3. Coating corrosion potential (E_{corr}) and current (I_{corr}) extracted from polarization curves

Параметры	Образцы			
	W1.8	W3.5	W5.2	AISI304
E_{corr} , В	-0,7	-0,62	-0,61	-0,55
I_{corr} , мкА/см ²	19,4	38,5	62,7	13,0
R_p , кОм	3,85	2,26	1,48	6,47

На рис.4 показаны средние значения микротвердости поверхности покрытий. С ростом содержания WC в анодной смеси микротвердость покрытий возрастала с 7,25 до 10,9 ГПа. Высокая стохастичность значений твердости покрытий, по сравнению с основой объясняется МК структурой покрытий состоящей из твердых частиц карбида вольфрама и более мягкой Fe-Al матрицы. Таким образом, нанесение WC/Fe-Al покрытий позволяет повысить твердость поверхности стали AISI304 от 3 до 5 раз. Рост твердости покрытий обусловлен увеличением концентраций твердых армирующих включений WC. Твердость Fe-Al матрицы также была достаточно высокой – $7,1 \pm 0,85$ ГПа. Благодаря этому, авторы работ [32-34] объясняют более высокую микротвердость газопламенного покрытия WC-FeAl по сравнению с WC-Co.

Рисунок 5а показывает динамику коэффициента трения покрытий и стали AISI304 в процессе испытания на износ при нагрузках 10 и 50 Н. При малой нагрузке коэффициент трения WC-Fe-Al покрытий монотонно снижался от 0,51 до 0,69 с ростом концентрации WC, то-

гда как у стали AISI304 он составил 0,91. В работе [22] коэффициент трения WC-Fe-Al покрытия на стали AISI304 при близкой нагрузке 7 Н был значительно выше – 0,85. При нагрузке 50 Н коэффициент трения покрытий находился в диапазоне от 0,64 до 0,79, тогда как у стали AISI304 он был немного ниже – 0,63. При обеих нагрузках наибольший коэффициент трения наблюдался у покрытия W1.8, осажденного с наименьшим содержанием WC в анодной смеси. Это указывает на антифрикционное действие карбида вольфрама. Таким образом, нанесение WC/Fe-Al покрытий с высокой объемной долей карбида вольфрама позволяет снизить коэффициент трения стали AISI304 до 40 % при малых нагрузках трения.

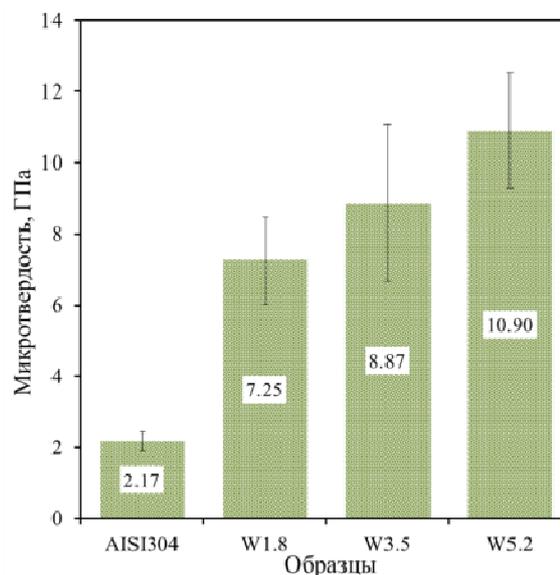


Рис.4. Микротвердость поверхности покрытий по сравнению со сталью AISI304

Fig.4. Microhardness of the coating surface in comparison with AISI304 steel

Аналогично коэффициенту трения, средние значения износа покрытий нагрузке 10 Н снижались с ростом содержания карбида вольфрама в анодной смеси от $0,41 \cdot 10^{-5}$ до $0,21 \cdot 10^{-5}$ мм³/Нм (рис.5а). Износ покрытий при малой нагрузке хорошо согласуется с данными по твердости (рис.4). При нагрузке 50 Н зависимость износа от концентрации армирующей фазы имел вид параболы с минимумом у образца W3.5. Относительно слабая износостойкость покрытия W5.2 может быть вызвана выкрашиванием керамики из-за недостатка металлической связки при высоких удельных нагрузках трения.

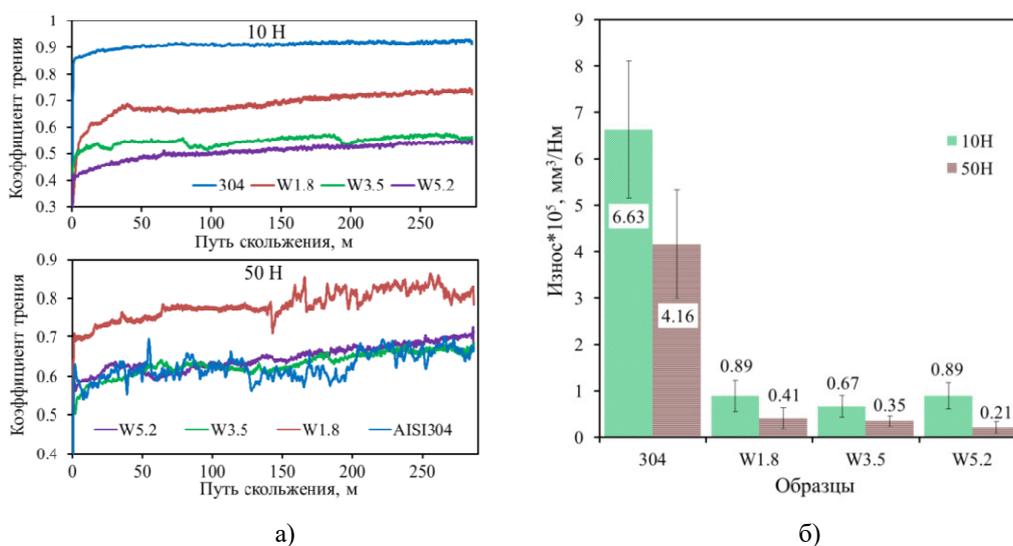


Рис.5. Коэффициент трения (а) и приведенный износ (б) покрытий по сравнению со сталью AISI304

Fig.5. Coefficient of friction (a) and reduced wear (b) of coatings compared to AISI304 steel

Таким образом, нанесение WC-Fe-Al покрытий позволяет повысить износостойкость поверхности стали AISI304 от 7,4 до 19,6 раз.

Выводы

1. Добавление порошка карбида вольфрама к смеси алюминиевых и железных гранул состава Fe₄₀Al₆₀ при электроискровой обработке стали AISI304, приводит к получению металл-керамических WC-Fe-Al покрытий с двухфазной структурой из агломератов частиц карбида вольфрама и Fe-Al матрицы.

2. Коррозионная стойкость и жаростойкость WC-Fe-Al покрытий снижались с ростом концентрации карбида вольфрама в анодной смеси. Умеренное армирование Fe-Al матрицы карбидом вольфрама до 3,5 об. % не ухудшает ее жаростойкость.

3. С ростом содержания армирующей добавки в Fe-Al анодной смеси повышается микротвердость осаждаемых покрытий с 7,25 до 10,9 ГПа, снижается коэффициент трения до 0,51 и улучшается износостойкость. Применение WC-Fe-Al покрытий на нержавеющей стали AISI304 позволяет повысить твердость ее поверхности и жаростойкость до 5 и 9,4 раз, соответственно, снизить коэффициент трения до 40 %, и улучшить износостойкость до 19 раз.

Список литературы

1. Ushashri K., Masanta M. Hard TiC coating on AISI304 steel by laser surface engineering using pulsed Nd: YAG laser // Materials and

Manufacturing processes. 2015. V. 30, N 6. P. 730–735.

2. Liu H., Wei Y., Han Y., Li Z., Shi Y. Effect of excess Fe₂O₃ content on microstructure and tensile properties of 304 stainless steel with dual nanocrystalline and microcrystalline austenite prepared by aluminothermic reaction casting // Materials. Technologies. Design. 2019. V. 1, N 1. P. 24–33

3. Штефан В.В., Канунникова Н. А. Оксидирование стали AISI304 в Al-, Ti-содержащих растворах // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2020. Т. 56, № 2. С. 202–207.

4. Рыбалка К.В., Бекетаева Л.А., Давыдов А.Д. Определение скорости коррозии стали AISI304 в растворах HCl методом измерения омического сопротивления исследуемого образца // Электрохимия. 2019. Т. 55, № 9. С. 1147–1152.

5. Kulkarni A., Sargade V., More C. Machinability investigation of AISI304 austenitic stainless steels using multilayer AlTiN/TiAlN coated carbide inserts // Procedia Manufacturing. 2018. V. 20. P. 548–553.

6. De Frutos A., Arenas M.A., Fuentes G.G., Rodríguez R.J., Martínez R., Avelar-Batista J.C., De Damborenea J.J. Tribocorrosion behaviour of duplex surface treated AISI304 stainless steel // Surface and Coatings Technology. 2010. V. 204, N 9–10. P. 1623–1630.

7. Храменкова А.В., Яковенко А.А., Изварин А.И., Мощенко В.В., Финаева О.А.,

- Арискина Д.Н. Получение защитных оксидных покрытий на поверхности нержавеющей стали // В сб. материалов международной научно-практической конференции «Модернизация и инновационное развитие топливно-энергетического комплекса». Т. 4. Санкт-Петербург, 2021. С. 25–27.
8. Iswanto P.T., Malau V., Priyambodo B.H., Wibowo T.N., Amin N. Effect of shot-peening on hardness and pitting corrosion rate on load-bearing implant material AISI304 // *Materials Science Forum*. 2017. V. 901. P. 91–96.
9. Liu H., Zhang X., Jiang Y., Zhou R. Microstructure and high temperature oxidation resistance of in-situ synthesized TiN/Ti₃Al intermetallic composite coatings on Ti₆Al₄V alloy by laser cladding process // *Journal of Alloys and Compounds*. 2016. V. 670. P. 268–274.
10. Бурков А.А., Кулик М.А., Беля А.В., Крутикова В.О. Электроискровое осаждение порошка диборида хрома на нержавеющую сталь AISI304 // *Обработка металлов (технология, оборудование, инструменты)*. 2022. Т. 24, № 2. С. 78–90.
11. Бурков А.А., Кулик М.А. Коррозионная и триботехническая характеристика металлматричных Fe-Ti-Cr-B покрытий // *Сварочное производство*. 2021. № 12. С. 43–49.
12. Qi C., Zhan X., Gao Q., Liu L., Song Y., Li Y. The influence of the pre-placed powder layers on the morphology, microscopic characteristics and microhardness of Ti-6Al-4V/WC MMC coatings during laser cladding // *Optics & Laser Technology*. 2019. V. 119. P. 105572.
13. Erfanmanesh M., Abdollah-Pour H., Mohammadian-Semnani H., Shoja-Razavi R. Kinetics and oxidation behavior of laser clad WC-Co and Ni/WC-Co coatings // *Ceramics International*. 2018. V. 44, N 11. P. 12805–12814.
14. Yang L.J., Wang S.P., Wang P., Li H., Yang H.Y., Ye Y.S., Li Z.X. Microstructural evolution and abrasive resistance of WC₇Co ceramic particle-reinforced Ti₆Al₄V composite coating prepared by pulse laser cladding // *Journal of Iron and Steel Research International*. 2020. V. 27, N 2. P. 228–237.
15. Cheng J., Peng J., Wang M., Bo K., Li K., Zhang G., Yang Z. Effects of cyclic heating and water-cooling on the mechanical properties of WC-Co coatings // *Journal of Alloys and Compounds*. 2020. V. 831. P. 154769.
16. Aristizabal M., Sanchez J.M., Rodriguez N., Ibarreta F., Martinez R. Comparison of the oxidation behaviour of WC-Co and WC-Ni-Co-Cr cemented carbides // *Corrosion Science*. 2011. V. 53, N 9. P. 2754–2760.
17. Deevi S.C. Powder processing of FeAl sheets by roll compaction // *Intermetallics*. 2000. V. 8, N 5–6. P. 679–685.
18. Deevi S.C. Advanced intermetallic iron aluminide coatings for high temperature applications // *Progress in Materials Science*. 2021. V. 118. P. 100769.
19. Wang W., Wang D., Han F. Improvement of corrosion resistance of twinning-induced plasticity steel by hot-dipping aluminum with subsequent thermal diffusion treatment // *Materials Letters*. 2019. V. 248. P. 60–64.
20. Yürektürk Y., Baydoğan M. Effect of aluminizing and austempering processes on structural, mechanical and wear properties of a SSF ductile iron // *Materials Research Express*. 2018. V. 6, N 1. P. 016550.
21. Бурков А.А., Чигрин П.Г., Кулик М.А. Гидротермальное нанесение C/MOS₂ на электроискровые Fe-Al покрытия для нержавеющей стали AISI304 // *Обработка металлов: технология, оборудование, инструменты*. 2019. Т. 21, № 4. С. 59–69.
22. Xu B., Zhu Z., Ma S., Zhang W., Liu W. Sliding wear behavior of Fe-Al and Fe-Al/WC coatings prepared by high velocity arc spraying // *Wear*. 2004. V. 257, N 11. P. 1089–1095.
23. Бурков А.А., Кулик М.А. Композиционные электроискровые покрытия на основе аморфной матрицы с включениями боридов вольфрама // *Фундаментальные проблемы современного материаловедения*. 2018. Т. 15, № 3. С. 320–327.
24. Бурков А.А., Кулик М.А. Износостойкие и антикоррозионные покрытия на основе карбида хрома Cr₇C₃, полученные электроискровым осаждением // *Физикохимия поверхности и защита материалов*. 2020. Т. 56, № 6. С. 667–672.
25. Burkov A.A. Wear resistance of electrospark WC-Co coatings with different iron contents // *Journal of Friction and Wear*. 2016. V. 37, N 4. P. 385–388.
26. Бурков А.А., Крутикова В.О. Осаждение аморфных упрочняющих покрытий электроискровой обработкой в смеси кристаллических гранул // *Известия вузов*.

Порошковая металлургия и функциональные покрытия. 2019. № 2. С. 57–67.

27. Chen Z., Zhou Y. Surface modification of resistance welding electrode by electro-spark deposited composite coatings: Part I. Coating characterization // *Surface and coatings technology*. 2006. V. 201, N 3–4. P. 1503–1510.

28. Бурков А. А., Кулик М. А. Упрочнение FeCrMoWCBSi аморфных электроискровых покрытий карбидом вольфрама // *Письма о материалах*. 2021. Т. 11, N 3. С. 304–308.

29. Jafari M., Enayati M.H., Salehi M., Nahvi, S.M., Han J.C., Park C.G. High temperature oxidation behavior of micro/nanostructured WC-Co coatings deposited from Ni-coated powders using high velocity oxygen fuel spraying // *Surface and Coatings Technology*. 2016. V. 302, P. 426–437.

30. Frangini S., Masci A. Intermetallic FeAl based coatings deposited by the electrospark technique: Corrosion behavior in molten (Li+ K) carbonate // *Surface and Coatings Technology*. 2004. V. 184, N 1. P. 31–39.

31. Nikolenko S.V., Syui N.A. Investigation of coatings produced by the electrospark machining method of steel 45 with electrodes based on carbides of tungsten and titanium // *Protection of metals and physical chemistry of surfaces*. 2017. V. 53, N 5. P. 889–894.

32. Gubisch M., Liu Y., Krischok S., Ecke G., Spiess L., Schaefer J.A., Knedlik C. Tribological characteristics of WC_{1-x}, W₂C and WC tungsten carbide films // *Tribology and Interface Engineering Series*. 2005. V. 48. P. 409–417.

33. Burkov A.A., Pyachin S.A. Investigation of WC-Co electrospark coatings with various carbon contents // *Journal of materials engineering and performance*. 2014. V. 23, N 6. P. 2034–2042.

34. Furushima R., Katou K., Nakao S., Sun Z.M., Shimojima K., Hosokawa H., Matsumoto A. Relationship between hardness and fracture toughness in WC–FeAl composites fabricated by pulse current sintering technique // *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*. 2014. V. 42. P. 42–46.

Информация об авторах

А. А. Бурков – кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник Хабаровского федерального исследовательского центра ДВО РАН.

А. Ю. Быцура – инженер Хабаровского федерального исследовательского центра ДВО РАН.

References

1. Ushashri, K. & Masanta, M. (2015). Hard TiC coating on AISI304 steel by laser surface engineering using pulsed Nd: YAG laser. *Materials and Manufacturing processes*, 30(6), 730–735.

2. Liu, H., Wei, Y., Han, Y., Li, Z. & Shi, Y. (2019). Effect of excess Fe₂O₃ content on microstructure and tensile properties of 304 stainless steel with dual nanocrystalline and microcrystalline austenite prepared by aluminothermic reaction casting. *Materials. Technologies. Design*, 1(1), 24–33.

3. Shtefan, V. V. & Kanunnikova, N. A. (2020). Oxidation of AISI304 steel in Al-and Ti-containing solutions. *Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces*, 56(2), 379–384.

4. Rybalka, K. V., Beketaeva, L. A. & Davydov, A. D. (2019). Determination of AISI304 steel corrosion rate in the HCl solutions by the method of measuring specimen ohmic resistance. *Russian Journal of Electrochemistry*, 55(9), 920–924.

5. Kulkarni, A., Sargade, V. & More, C. (2018). Machinability investigation of AISI304 austenitic stainless steels using multilayer AlTiN/TiAlN coated carbide inserts. *Procedia Manufacturing*, 20, 548–553.

6. De Frutos, A., Arenas, M. A., Fuentes, G. G., Rodríguez, R. J., Martínez, R., Avelar-Batista, J. C. & De Damborenea, J. J. (2010). Tribocorrosion behaviour of duplex surface treated AISI304 stainless steel. *Surface and Coatings Technology*, 204(9–10), 1623–1630.

7. Khramenkova, A. V., Yakovenko, A. A., Izvarin, A. I., Moshchenko, V. V., Finayeva, O. A. & Ariskina, D. N. (2021). Polucheniye zashchitnykh oksidnykh pokrytiy na poverkhnosti nerzhaveyushchey stali. *V sb. materialov mezhdunarodnoy nauchno-prakticheskoy konferentsii «Modernizatsiya i innovatsionnoye razvitiye toplivno-energeticheskogo kompleksa»*. T. 4. Sankt-Peterburg, 25–27. (In Russ.).

8. Iswanto, P. T., Malau, V., Priyambodo, B. H., Wibowo, T. N. & Amin, N. (2017). Effect of shot-peening on hardness and pitting corrosion rate on load-bearing implant material AISI304. *In Materials Science Forum*, 901, 91–96.

9. Liu, H., Zhang, X., Jiang, Y. & Zhou, R. (2016). Microstructure and high temperature oxidation resistance of in-situ synthesized TiN/Ti₃Al intermetallic composite coatings on Ti₆Al₄V alloy by laser cladding process. *Journal of Alloys and Compounds*, 670, 268–274.
10. Burkov, A., Kulik, M., Belya, A., Krutikova, V. (2022). Electrospark deposition of chromium diboride powder on stainless steel AISI304. *Obrabotka metallov (tekhnologiya, oborudovaniye, instrumenty)*, 24(2), 78–90. (In Russ.).
11. Burkov, A. & Kulik, M. (2021). Corrosion and tribotechnical characteristics of metal matrix FE-TI-CR-B coatings. *Svarochnoye proizvodstvo*, 12, 43–49. (In Russ.).
12. Qi, C., Zhan, X., Gao, Q., Liu, L., Song, Y. & Li, Y. (2019). The influence of the pre-placed powder layers on the morphology, microscopic characteristics and microhardness of Ti-6Al-4V/WC MMC coatings during laser cladding. *Optics & Laser Technology*, 119, 105572.
13. Erfanmanesh, M., Abdollah-Pour, H., Mohammadian-Semnani, H. & Shoja-Razavi, R. (2018). Kinetics and oxidation behavior of laser clad WC-Co and Ni/WC-Co coatings. *Ceramics International*, 44(11), 12805–12814.
14. Yang, L. J., Wang, S. P., Wang, P., Li, H., Yang, H. Y., Ye, Y. S. & Li, Z. X. (2020). Microstructural evolution and abrasive resistance of WC7Co ceramic particle-reinforced Ti6Al4V composite coating prepared by pulse laser cladding. *Journal of Iron and Steel Research International*, 27(2), 228–237.
15. Cheng, J., Peng, J., Wang, M., Bo, K., Li, K., Zhang, G. & Yang, Z. (2020). Effects of cyclic heating and water-cooling on the mechanical properties of WC-Co coatings. *Journal of Alloys and Compounds*, 831, 154769.
16. Aristizabal, M., Sanchez, J. M., Rodriguez, N., Ibarreta, F. & Martinez, R. (2011). Comparison of the oxidation behaviour of WC-Co and WC-Ni-Co-Cr cemented carbides. *Corrosion Science*, 53(9), 2754–2760.
17. Deevi, S. C. (2000). Powder processing of FeAl sheets by roll compaction. *Intermetallics*, 8(5-6), 679–685.
18. Deevi, S. C. (2021). Advanced intermetallic iron aluminide coatings for high temperature applications. *Progress in Materials Science*, 118, 100769.
19. Wang, W., Wang, D. & Han, F. (2019). Improvement of corrosion resistance of twinning-induced plasticity steel by hot-dipping aluminum with subsequent thermal diffusion treatment. *Materials Letters*, 248, 60–64.
20. Yürektürk, Y. & Baydoğan, M. (2018). Effect of aluminizing and austempering processes on structural, mechanical and wear properties of a SSF ductile iron. *Materials Research Express*, 6(1), 016550.
21. Burkov, A. A., Chigrin, P. G. & Kulik, M. A. (2021). Hydrothermal deposition of C/MoS₂ on electrospark Fe-Al coatings for AISI304 stainless steel. *Obrabotka metallov (tekhnologiya, oborudovanie, instrumenty)*, 21(4), 59–69. (In Russ.).
22. Xu, B., Zhu, Z., Ma, S., Zhang, W. & Liu, W. (2004). Sliding wear behavior of Fe-Al and Fe-Al/WC coatings prepared by high velocity arc spraying. *Wear*, 257(11), 1089–1095.
23. Burkov, A. A. & Kulik, M. A. (2018). Composite electro-spark coatings on the basis of the amorphous matrix with the tungsten boride inclusions. *Fundamental'nye problemy sovremennogo materialovedeniya (Basic Problems of Material Science (BPMS))*, 15(3), 320–327. (In Russ.).
24. Burkov, A. A. & Kulik, M. A. (2020). Wear-resistant and anticorrosive coatings based on chrome carbide Cr₇C₃ obtained by electric spark deposition. *Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces*, 56(6), 1217–1221.
25. Burkov, A. A. (2016). Wear resistance of electrospark WC-Co coatings with different iron contents. *Journal of Friction and Wear*, 37(4), 385–388.
26. Burkov, A. A. & Krutikova, V. O. (2019). Deposition of amorphous hardening coatings by electrospark treatment in a crystalline granule mixture. *Powder Metallurgy and Functional Coatings*, (2), 57–67. (In Russ.).
27. Chen, Z. & Zhou, Y. H. (2006). Surface modification of resistance welding electrode by electro-spark deposited composite coatings: Part I. Coating characterization. *Surface and coatings technology*, 201(3–4), 1503–1510.
28. Burkov, A. A. & Kulik, M. A. (2021). Hardening of FeCrMoWCBSi amorphous electrospark coatings with tungsten carbide. *Letters on Materials*, 11(3), 304–308.
29. Jafari, M., Enayati, M. H., Salehi, M., Nahvi, S. M., Han, J. C. & Park, C. G. (2016). High temperature oxidation behavior of micro/nanostructured WC-Co coatings deposited from Ni-coated powders using high velocity

oxygen fuel spraying. *Surface and Coatings Technology*, 302, 426–437.

30. Frangini, S. & Masci, A. (2004). Intermetallic FeAl based coatings deposited by the electrospark technique: Corrosion behavior in molten (Li+ K) carbonate. *Surface and Coatings Technology*, 184(1), 31–39.

31. Nikolenko, S. V. & Syui, N. A. (2017). Investigation of coatings produced by the electrospark machining method of steel 45 with electrodes based on carbides of tungsten and titanium. *Protection of metals and physical chemistry of surfaces*, 53(5), 889–894.

32. Gubisch, M., Liu, Y., Krischok, S., Ecke, G., Spiess, L., Schaefer, J. A. & Knedlik, C. (2005). Tribological characteristics of WC_{1-x}, W₂C and WC tungsten carbide films. *In Tribology and Interface Engineering Series*, 48, 409–417.

33. Burkov, A. A. & Pyachin, S. A. (2014). Investigation of WC-Co electrospark coatings with

various carbon contents. *Journal of materials engineering and performance*, 23(6), 2034–2042.

34. Furushima, R., Katou, K., Nakao, S., Sun, Z. M., Shimojima, K., Hosokawa, H. & Matsumoto, A. (2014). Relationship between hardness and fracture toughness in WC–FeAl composites fabricated by pulse current sintering technique. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 42, 42–46.

Information about the authors

A. A. Burkov – Candidate of Physical and Mathematical Sciences, Senior Staff Scientist, Khabarovsk Federal Research Center of the Far Eastern Branch of the Russian Academy of sciences.

A. Yu. Bytsura – Engineer, Khabarovsk Federal Research Center of the Far Eastern Branch of the Russian Academy of sciences.

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

Статья поступила в редакцию 06.09.2022; одобрена после рецензирования 20.09.2022; принята к публикации 26.10.2022.

The article was received by the editorial board on 06 Sept. 22; approved after reviewing 20 Sept. 22; accepted for publication 05 Oct. 22.

Научная статья

2.6.1. Металловедение и термическая обработка металлов и сплавов (технические науки)

УДК 536.425

doi: 10.25712/ASTU.1811-1416.2022.04.011

ВЛИЯНИЕ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ НА МИКРОСТРУКТУРНУЮ КОМПОЗИЦИЮ АЛЮМИНИЕВЫХ СПЛАВОВ В ЛИТОМ СОСТОЯНИИ**Игорь Александрович Зорин¹, Александр Михайлович Дриц²,
Евгений Владимирович Арышенский^{3†}, Сергей Валерьевич Коновалов⁴,
Федор Васильевич Гречников⁵, Виктор Сергеевич Комаров⁶**^{1, 2, 3, 5} Самарский национальный исследовательский университет имени академика С.П. Королева, Московское шоссе, 34, 443086, Самара, Россия⁴ Сибирский государственный индустриальный университет, Кирова, 42, 654007, Новокузнецк, Россия⁶ Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», Ленинский проспект 4, 119991, Москва, Россия⁶ Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук, Ленинский проспект 49, 119334, Москва, Россия¹ zorin_20@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0001-9349-2494>² dritsam@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0002-9468-8736>³ arishenskiy.ev@ssau.ru[†], <https://orcid.org/0000-0003-3875-7749>⁴ konovalov@sibsiu.ru, <https://orcid.org/0000-0003-4809-8660>⁵ gretch@ssau.ru, <https://orcid.org/0000-0002-3767-4004>⁶ kom1107@yandex.ru, <https://orcid.org/0000-0003-4710-3739>

Аннотация. Работа посвящена исследованию влияния комплексного легирования алюминиевых сплавов магнием, марганцем, скандием, цирконием и гафнием. С этой целью в стальной кокиль были отлиты слитки А85, а также сплавы систем Al–Mg, Al–Mg–Sc, Al–Mg–Mn–Sc и сплав 1570 в том числе с добавками гафния 0,5 %. У всех сплавов изучена зёрненная структура, интерметаллидные включения и механические свойства. Для сплавов 1570 и 1570–_{0,5}Hf дополнительно на просвечивающем электронном микроскопе изучались наночастицы типа Al₃(ПЭ1х, ПЭ2(1–х)). Анализ зеренной структуры показал, что увеличение содержания магния, а затем марганца, а после добавки скандия (до 0,3 %) постепенно снижают размер зерна. Однако в целом зёрненная структура остается дендритной. Равноосная структура появляется лишь при комбинированном скандиево-циркониевом легировании, а добавки гафния позволяют добиться её дополнительного измельчения. При увеличении содержания легирующих элементов растет количество крупных интерметаллидных частиц, формирующихся при кристаллизации. Необходимо отметить, что во многих крупных неравновесных частицах содержится большое количество скандия и циркония. Добавки гафния уменьшают количество скандия и циркония в крупных интерметаллидных частицах, повышая их содержание в пересыщенном твердом растворе. Рост содержания мелкодисперсных частиц, образующихся при остывании слитка, наблюдается лишь после комбинированного скандиево-циркониевого легирования в результате прерывистого распада. При добавлении гафния выпадение наночастиц из пересыщенного твердого раствора при остывании слитка практически прекращается. Механические свойства в литом состоянии вначале растут вследствие твердорастворного упрочнения и измельчения зерна, а затем за счет появления частиц типа Al₃(Sc,Zr).

Ключевые слова: алюминиевые сплавы, легирование малыми добавками переходных элементов, микроструктура, интерметаллиды.

Благодарности: Исследование выполнено за счет гранта РФФИ № 22–29–01506, <https://rscf.ru/project/22-29-01506/>.

Для цитирования: Зорин И.А., Дриц А.М., Арышенский Е.В., Коновалов С.В., Гречников Ф.В., Комаров В.С. Влияние переходных металлов на микроструктурную композицию алюминиевых сплавов в литом состоянии // Фундаментальные проблемы современного материаловедения. 2022. Т. 19, № 4. С. 520–531. doi: 10.25712/ASTU.1811-1416.2022.04.011.

Original article

EFFECT OF TRANSITION METALS ON AS-CAST ALUMINUM ALLOYS MICROSTRUCTURE COMPOSITION

Igor A. Zorin¹, Alexander M. Drits², Evgenii V. Aryshenskii^{3†}, Sergei V. Konovalov⁴,
Fedor V. Grechnikov⁵, Viktor S. Komarov⁶

^{1, 2, 3, 5} Samara National Research University, Moskovskoe shosse, 34, 443086, Samara, Russia

⁴ Siberian State Industrial University, Kirova Str., 42, Novokuznetsk, 654007, Russia

⁶ National Research Technological University "MISIS", Leninsky Pr., 4, Moscow, 119991, Russia

⁶ A.A. Baykov Institute of Metallurgy and Materials Science of the Russian Academy of Sciences, Leninsky Pr., 49, Moscow, 119334, Russia

¹ zorin_20@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0001-9349-2494>

² dritsam@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0002-9468-8736>

³ arishenskiy.ev@ssau.ru[†], <https://orcid.org/0000-0003-3875-7749>

⁴ konovalov@sibsiu.ru, <https://orcid.org/0000-0003-4809-8660>

⁵ gretch@ssau.ru, <https://orcid.org/0000-0002-3767-4004>

⁶ kom1107@yandex.ru, <https://orcid.org/0000-0003-4710-3739>

Abstract. The study addresses the effect of aluminum alloys complex alloying with magnesium, manganese, scandium, zirconium and hafnium. For this purpose, A85 ingots as well as Al–Mg, Al–Mg–Sc, Al–Mg–Mn–Sc system alloys and 1570 alloy, including those with 0.5 % hafnium additions were cast into a steel mold. Microhardness, electrical conductivity, grain structure, intermetallic inclusions and mechanical properties were studied for all alloys. For 1570 and 1570 + 0.5 % Hf alloys, Al₃(TE1x, TE2(1-x)) type nanoparticles were additionally studied using transmission electron microscope. Grain structure analysis showed that magnesium, and then manganese content increase, as well as scandium addition (up to 0.4 %) gradually reduce the grain size. However, overall grain structure maintains its dendritic structure. An equiaxed structure appears only with combined addition of scandium-zirconium, while hafnium addition facilitates its extra refinement. Increasing alloying elements content leads to the growing number of large intermetallic particles, forming during crystallization. It should be noted that many coarse non-equilibrium particles contain large amounts of scandium and zirconium. Hafnium additions reduce scandium and zirconium amount in coarse intermetallic particles, increasing their content in supersaturated solid solution. The increasing content of fine particles, formed during ingot cooling, is observed as a result of discontinuous decomposition only after combined addition of scandium-zirconium. With hafnium addition precipitation of nanoparticles from a supersaturated solid solution practically stops during ingot cooling. As-cast mechanical properties grow initially due to solid-solution hardening and grain refinement, and then due to particles Al₃(Sc,Zr) type particles emergence.

Keywords: aluminum alloys, alloying with small additions of transition elements, microstructure, intermetallic compound.

Acknowledgements: The study was carried out at the expense of the grant of the Russian Academy of Sciences No. 22-29-01506, <https://rscf.ru/project/22-29-01506/>.

For citation: Zorin, I. A., Drits, A. M., Aryshenskii, E. V., Konovalov, S. V., Grechnikov, F. V. & Komarov, V. S. (2022). Effect of transition metals on as-cast aluminum alloys microstructure composition. *Fundamental'nye problemy sovremennogo materialovedeniya (Basic Problems of Material Science (BPMS))*, 4(19), 520–531. (In Russ.). doi: 10.25712/ASTU.1811-1416.2022.04.011.

Введение

Алюминиевые сплавы занимают лидирующее положение в конструкциях авиационной и ракетно-космической техники. Развитие гражданской авиации и перспектива создания самолетов с длительным ресурсом вызывает необходимость расширения работ по созданию новых материалов и сплавов [1-3].

В связи с этим ведутся интенсивные исследования по разработке новых и совершенствованию существующих алюминиевых сплавов [4-

6]. Наиболее распространенными легирующими добавками в алюминиевых сплавах являются магний и марганец, которые значительно повышают их прочностные свойства за счет твердорастворного упрочнения [7, 8]. Однако наиболее популярным является легирование малыми добавками скандия.

Скандий непосредственно при кристаллизации образует пересыщенный твердый раствор, который может распадаться при последующем нагреве >250 °С. При этом образуются дисперсные и когерентные матрицы наночасти-

цы фазы Al_3Sc , которые обеспечивают существенный прирост прочностных свойств [9]. Он измельчает также зерно в процессе литья, что так же благоприятно влияет на повышение прочностных свойств сплава [9].

Эффективными добавками в алюминиевые сплавы являются также цирконий и гафний. Цирконий является сильным модификатором и дополнительно вводится в сплавы, содержащие скандий. Он способствует измельчению микроstructures и повышает механические свойства [9, 10]. Гафний так же измельчает зёрненную структуру [11], и снижает скорость диффузии скандия, делая частицы Al_3Sc значительно более термостабильными [12].

Есть значительное количество исследований, показывающих, как изменяются прочностные свойства, зёрненная структура и интерметаллидные частицы в конкретных сплавах, при добавлении в них по отдельности Sc, Zr, Mg, Mn и Hf [6, 9, 13-18]. Однако в настоящее время отсутствуют исследования, показывающие

комплексное влияние данных элементов на свойства сплава, позволяющие оценить вклад каждого из них на прочностные свойства и размеры зеренной структуры при литье. Исследования данного вопроса является целью данной статьи.

Методика исследований

Образцы из модельных сплавов производили в лабораторных условиях (в индукционной печи средней частоты, размеры слитков $20 \times 40 \times 400$, отливали в водоохлаждаемый стальной кокиль при температуре расплава (720-740) °C). В процессе исследования шаг за шагом увеличивалась концентрация химических элементов, чтобы посмотреть, как они будут влиять на зёрненную структуру и механические свойства.

В таблице 1 представлен химический состав всех исследуемых сплавов.

Таблица 1. Химический состав исследуемых сплавов, %

Table 1. Chemical composition of the studied alloys, %

Сплав	Al	Si	Fe	Mn	Mg	Ti	Zr	Sc	Hf
A85	осн.	0,03	0,07	0,002	0,004	0,003	–	–	–
Al-Mg	осн.	0,003	0,004	<0,0005	1,03	0,005	–	–	–
Al-4Mg	осн.	0,005	0,003	<0,0005	3,85	0,006	–	–	–
Al _{-5,5} Mg _{-0,3} Sc	осн.	0,03	0,06	0,006	5,5	0,006	–	0,31	–
Al _{-6,3} Mg _{-0,4} Mn _{-0,2} Sc	осн.	0,013	0,006	0,37	6,33	0,013	–	0,24	–
1570	осн.	0,17	0,27	0,44	6,16	0,03	0,05	0,22	–
1570 _{-0,5} Hf	осн.	0,17	0,27	0,44	6,16	0,03	0,05	0,22	0,5

Экспериментальные плавки проводились в среднечастотной индукционной печи с использованием графитового тигля. Вес расплава составлял 4-5 кг. Масса отлитого слитка составляла 3 кг. В качестве шихты для сплава использовались следующие материалы: алюминий (чистота 99,8 %), магний (99,9 %), мастер-сплав Al-2%Sc, силумин Al-12%Si, мастер-сплав Al-5%Zr. Температура литья составляла 720-740 °C. Перед заливкой расплавленного металла в литейную форму его рафинировали карналлитовым флюсом, вводимым из расчета 5 г на 1 кг шихты. После этого с поверхности расплавленного металла удалялся ликвационный слой. После затвердевания слиток извлекался из кокиля и охлаждался в воде.

Зёрненную структуру образцов исследовали на оптическом микроскопе Carl Zeiss Axiovert-40 MAT. Подготовка микрошлифов включала вырезку образцов, механическое шлифование, полирование, а также электрополировку во фтороборном электролите состава: борная ки-

слота – 11 г, фтористоводородная кислота – 30 мл, вода дистиллированная – 2200 мл. Для каждого образца (в случае прохождения рекристаллизации) методом секущих ГОСТ 21073.2 измеряли средний размер зерна.

Для тех же режимов обработки с применением СЭМ JEOL 6390A исследовали интерметаллидные частицы. Методика подготовки образцов состояла в механической шлифовке, полировке и электрополировке. Электрополировку проводили при температуре 85-110 °C и напряжении 10-30 В в электролите следующего состава: 500 мл H_3PO_4 ; 300 мл H_2SO_4 ; 50 г CrO_3 ; 50 мл H_2O . Изучение химического состава структурных составляющих методом энергодисперсионной спектроскопии при помощи детектора X-Max 80T в диапазоне энергий 0-10 кэВ (энергетическое разрешение детектора составляет 122 эВ). Микроstructure для сплавов 1570 и 1570_{-0,5}Hf дополнительно исследовали на просвечивающем электронном микроскопе JEM-2100 при напряжении 200 кВ. Эле-

ментный анализ выполнен с помощью рентгеновской энергодисперсионной системы OXFORD Instruments, INCA Energy. Образцы для исследований методом ПЭМ были подготовлены путём механической и электролитической полировки.

Результаты и их обсуждение

Исходная структура чистого алюминия марки А85 (рис.1а) представляет собой столбчатые зерна, идущие от края к центру слитка со средним размером зерна около 700 мкм (рис.2).

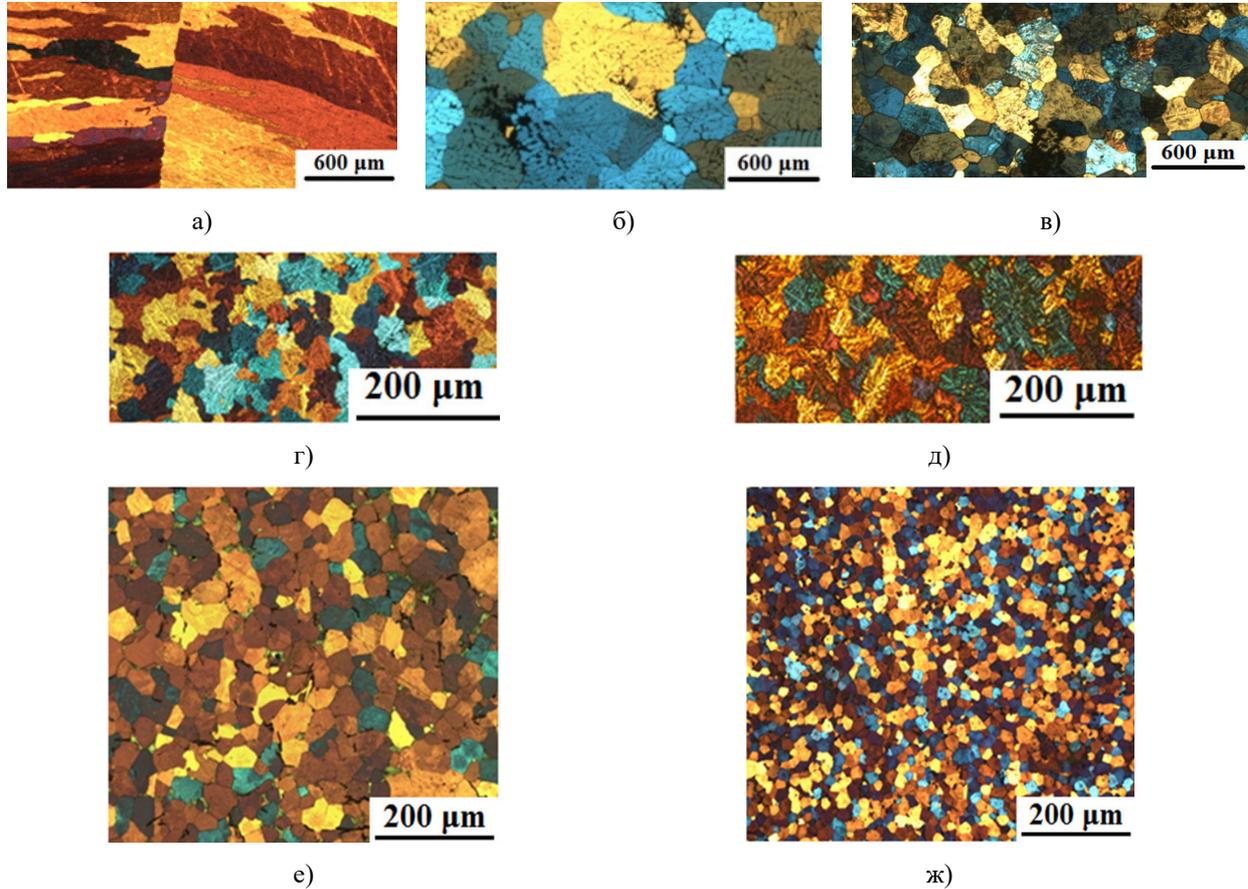


Рис.1. Микроструктура сплавов в литом состоянии:

а) А85, б) Al-Mg, в) Al-4Mg, г) Al-5,5Mg-0,3Sc, д) Al-6,3Mg-0,4Mn-0,2Sc, е) 1570, ж) 1570-0,5Hf

Fig.1. Microstructure of cast alloys:

а) А85, б) Al-Mg, в) Al-4Mg, д) Al-5,5Mg-0,3Sc, е) Al-6,3Mg-0,4Mn-0,2Sc, е) 1570, г) 1570-0,5Hf

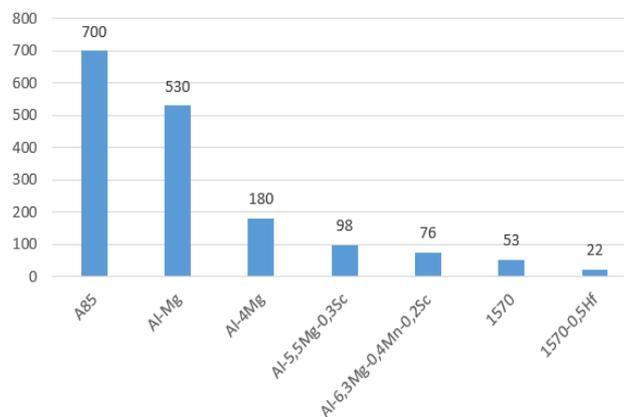


Рис.2. Средний размер зерна литых образцов, мкм

Fig.2. Average grain size of cast samples, microns

Такая форма и размер структуры в целом характерны для алюминиевых сплавов [15].

При добавлении магния (рис.1б) наблюдается более мелкозернистая структура. Это объясняется тем, что увеличивается смачиваемость между твердой и жидкой фазой, которая, в итоге, уменьшает энергию натяжения в жидком растворе, в результате чего, образуется большее количество кристаллизационных центров [16]. При дальнейшем увеличении концентрации магния данный эффект усиливается (рис.1в). Добавки скандия приводят к дальнейшему измельчению зерна до 98 мкм (см. рис.1д и рис.2). Однако, здесь также сохраняется дендритная структура, что объясняется переохлаждением на границе жидкости и зародыша новой фазы, так как скандий в данных сплавах не достигает эвтектической концентрации и не образует первичных частиц Al_3Sc . Повышение концентрации марганца несколько снижает размер зёрненной структуры, хотя она остается дендритной (рис.1д). Основным механизмом уменьшения размеров зерна здесь по-прежнему является снижение поверхностного натяжения между зародышем и жидкой фазой.

На рис.1е представлена микроструктура сплава 1570 с совместным циркониево-скандиево микролегированием, которая после литья обла-

дает равноосным зерном со средним размером зерен 53 мкм (рис.2). Исчезновение дендритной и появление равноосной структуры в 1570 при содержании 0,22 % скандия вызвано действие циркониевого микролегирования. Цирконий уменьшает растворимость скандия, в том числе и в жидкой фазе, в результате чего первичные частицы Al_3Sc образуются уже при 0,2 % скандия [9]. Это и приводит, к наблюдаемому на рис.1е равноосному зерну.

Самый сильный модифицирующий эффект показал сплав 1570–0,5Hf (рис.1ж) его зерно оказалось почти в 2,5 раза меньше, чем в отливке без гафния, а именно 22 мкм (рис.2). Добавки гафния приводят к дальнейшему измельчению зёрненной структуры за счет появления в жидкой фазе частиц Al_3Hf по перетектической реакции [11], так как концентрация гафния в данном сплаве превышает 0,43 %.

В технически чистом алюминии присутствуют характерные для данного сплава частицы Al_8Fe_2Si , размер которых составляет в среднем 5 мкм (рис.3). Мелкодисперсные частицы в данном сплаве практически отсутствуют. В твердом растворе присутствует небольшая доля Fe и Si являющихся неизбежными примесями в любых алюминиевых сплавах.

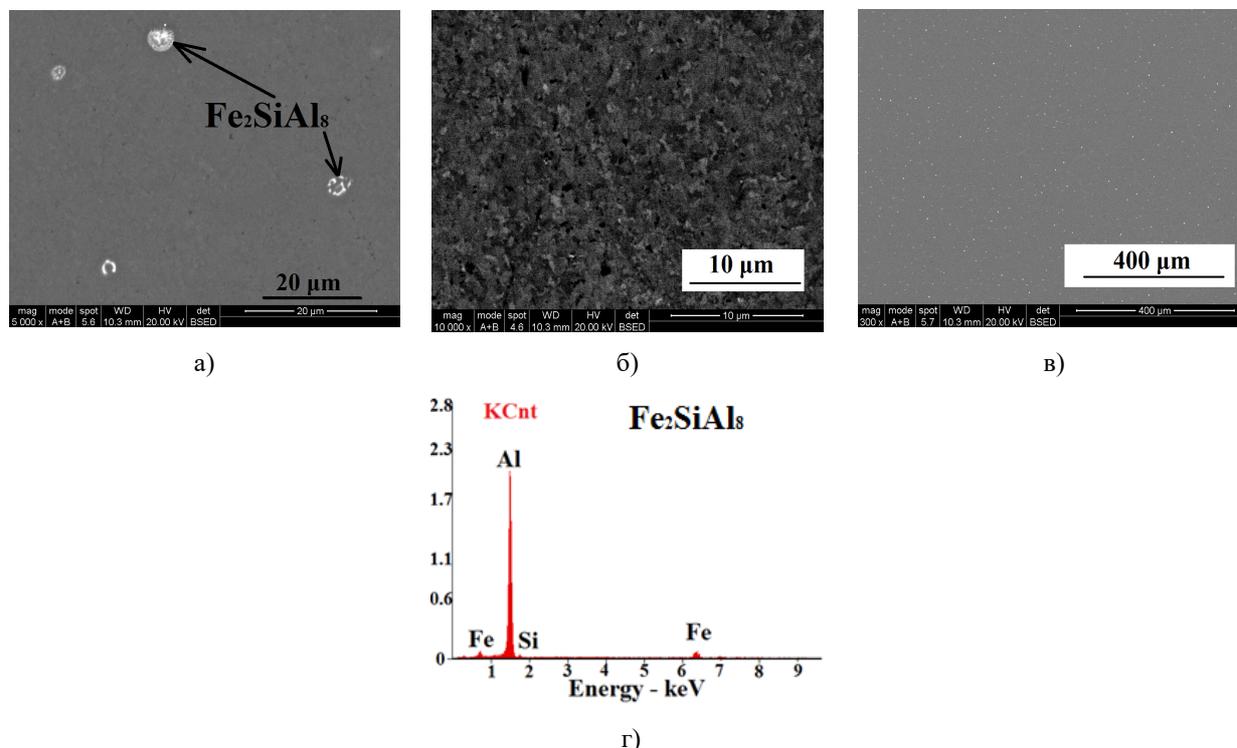


Рис.3. Изображения СЭМ сплава А85:

- а) основные типы интерметаллидных соединений, б) мелкие дисперсоиды, в) крупные частицы, г) результат рентгеноструктурного анализа

Fig.3. SEM images of alloy A85:

- a) the main types of intermetallic compounds, b) small dispersoids, c) large particles, d) the result of X-ray diffraction analysis

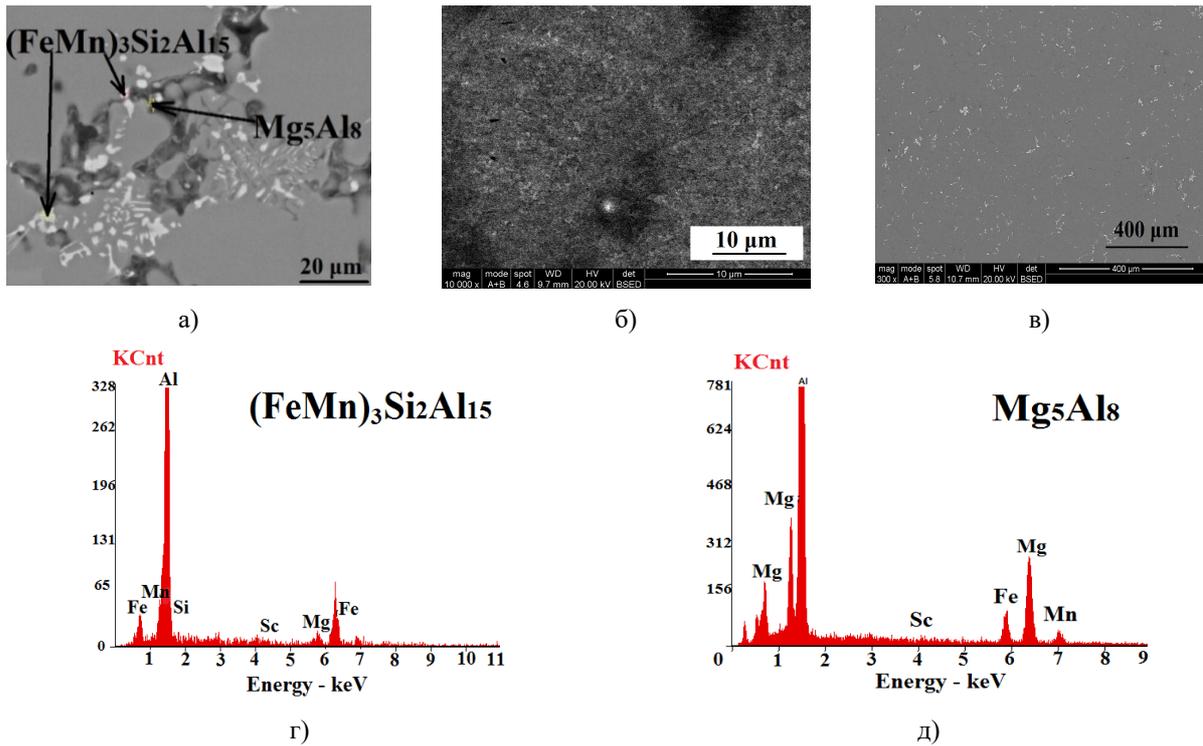
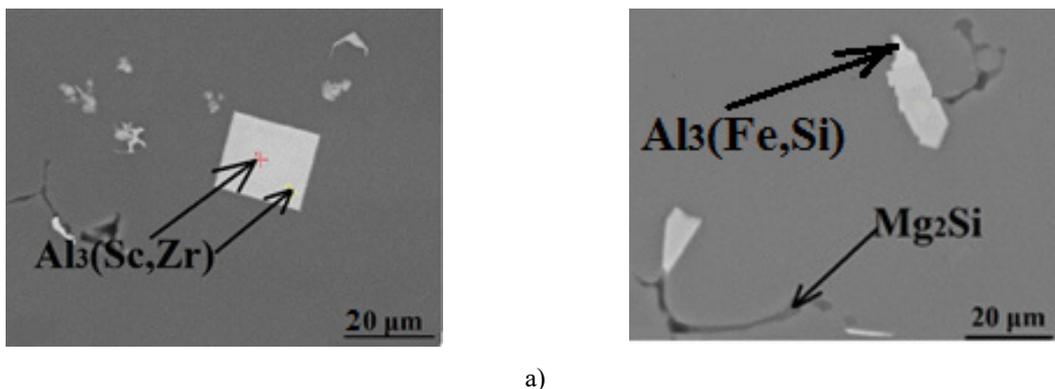


Рис.4. Изображения СЭМ сплава $Al_{-6,3}Mg_{-0,4}Mn_{-0,2}Sc$:
 а) основные типы интерметаллидных соединений, б) мелкие дисперсоиды,
 в) крупные частицы, г) результат рентгеноструктурного анализа

Fig.4. SEM images of the $Al_{-6,3}Mg_{-0,4}Mn_{-0,2}Sc$ alloy:
 a) the main types of intermetallic compounds, b) small dispersoids,
 c) large particles, d) the result of X-ray diffraction analysis

В сплаве $Al_{-6,3}Mg_{-0,4}Mn_{-0,2}Sc$ при добавлении марганца образуется типичное для данных сплавов соединение $Al_{15}(FeMn)_3Si_2$ (рис.4) [19]. Количество данных частиц по сравнению с частицами Al_3Fe и Al_3Si значительно возрастает. Количество интерметаллидных частиц типа Mg_5Al_8 остаётся на прежнем уровне. Последние как правило соседствуют с частицами $Al_{15}(FeMn)_3Si_2$. Мелкодисперсные частицы в данном сплаве так же практически отсутствуют, а в пересыщенном твердом растворе наблюдается повышенное содержания скандия и марганца.

В сплаве 1570 наблюдаются большое количество частиц типа $Al_3(Fe,Si)$ (рис.5). Кроме них наблюдаются магниевосодержащие частицы бета фазы типа Mg_2Si . При кристаллизации так же возникают уже упоминавшиеся выше эвтектические частицы $Al_3(Sc,Zr)$. Сканирующая микроскопия не показывает наличия мелкодисперсных частиц. Как будет показано далее это объясняется тем, что последние представлены в основном метастабильными фазами $Al_3(Sc,Zr)$ и имеют наноразмер. В твердом растворе наблюдается в основном магний, а скандий и цирконий содержатся в уже упомянутых наночастицах.



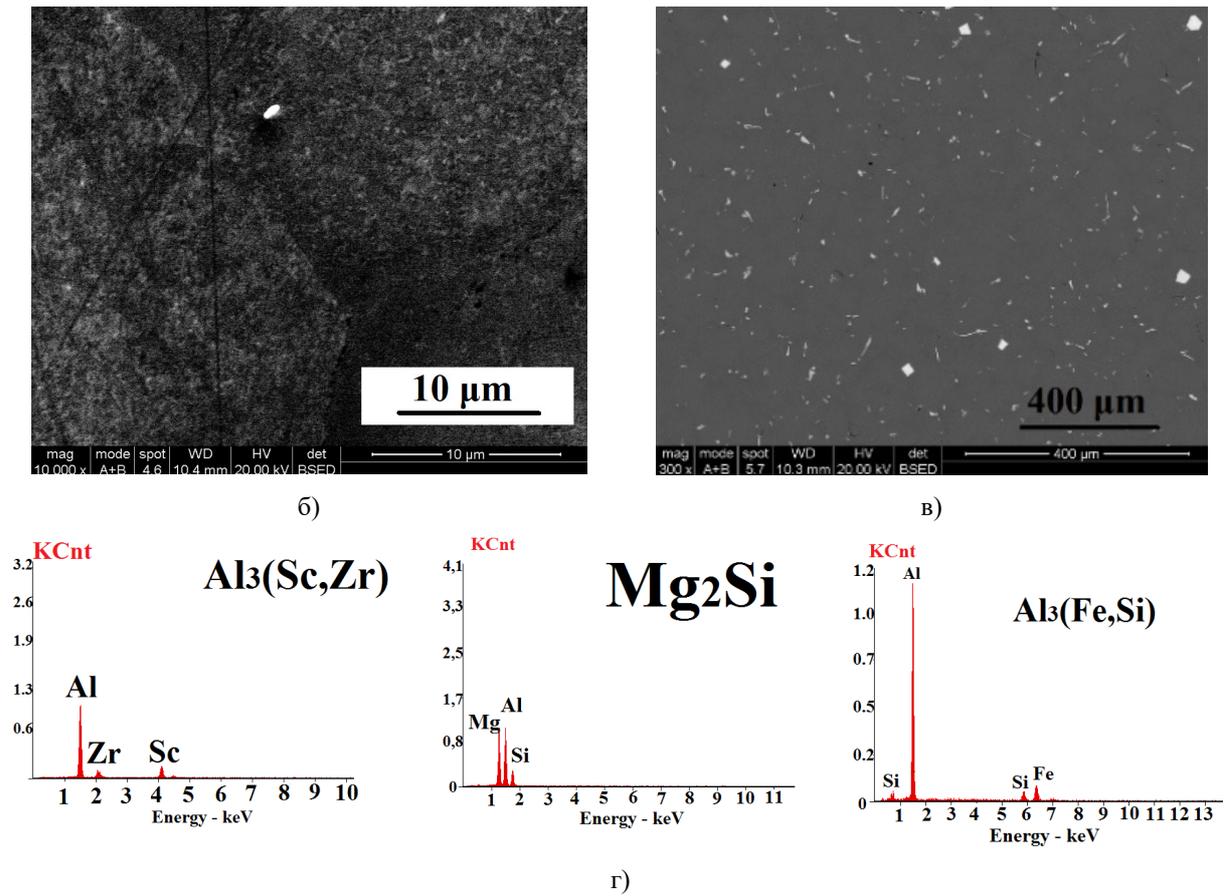
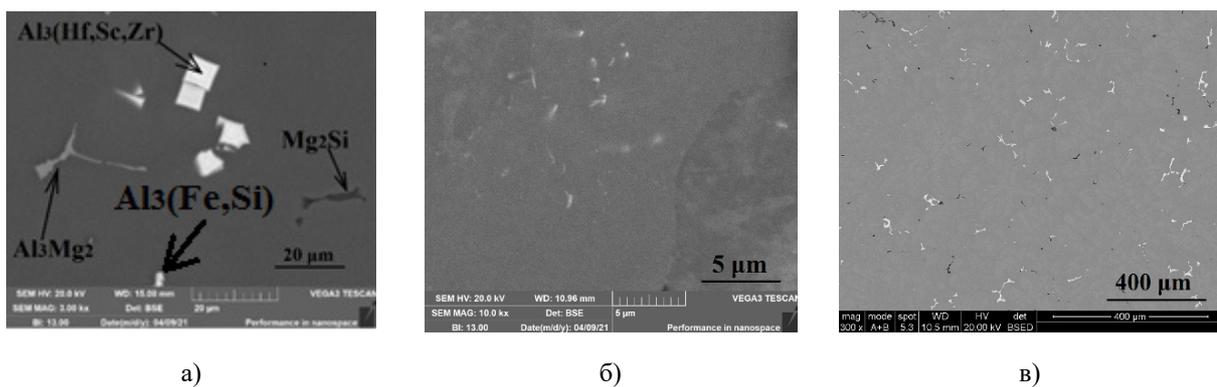


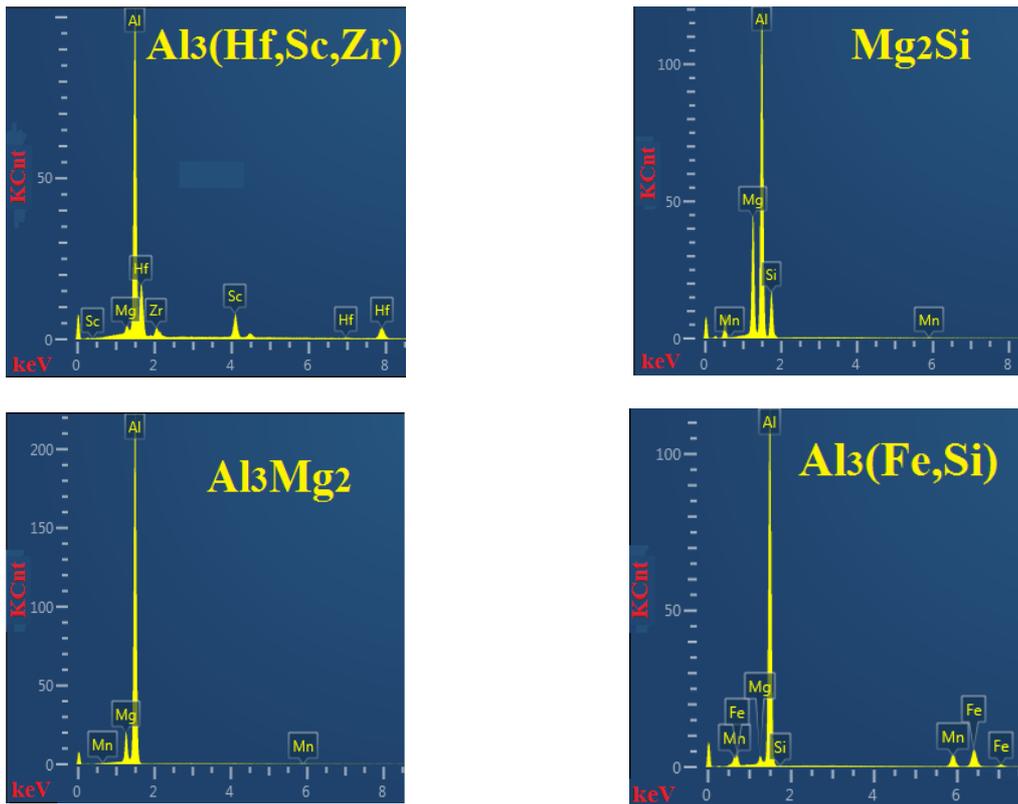
Рис.5. Изображения СЭМ сплава 1570:

а) основные типы интерметаллидных соединений, б) мелкие дисперсоиды, в) крупные частицы, г) результат рентгеноструктурного анализа

Fig.5. Images of SEM alloy 1570:

а) the main types of intermetallic compounds, б) small dispersoids, в) large particles, д) the result of X-ray diffraction analysis





г)

Рис.6. Изображения СЭМ сплава 1570_{-0,5}Hf:
а) основные типы интерметаллидных соединений, б) мелкие дисперсоиды,
в) крупные частицы, г) результат рентгеноструктурного анализа

Fig.6. SEM images of alloy 1570_{-0,5}Hf:

а) the main types of intermetallic compounds, б) small dispersoids,
в) large particles, д) the result of X-ray diffraction analysis

В сплаве 1570, легированном 0,5 % гафния присутствуют частицы $Al_3(Fe,Si)$ (представленные на рис.6в). Наблюдаются также частицы типа Al_3Mg_2 и Mg_2Si и частицы $Al_3(Sc,Zr,Hf)$ эвтектического происхождения. Наличие в них гафния объясняется тем, что согласно [20] гафний может растворяться в частицах Al_3Sc . В данном сплаве сканирующая микроскопия позволила выявить некоторое количество вееро-

образных продолговатых частиц. Учитывая их продолговатую форму, близкое расположение к большеугловым границам и веерообразный характер их выпадения можно предположить, что это частицы Al_3Sc возникающие при прерывистом выпадении [21, 22]. Твердый раствор в данном сплаве содержит магний и в нем так же достаточно много скандия и циркония.

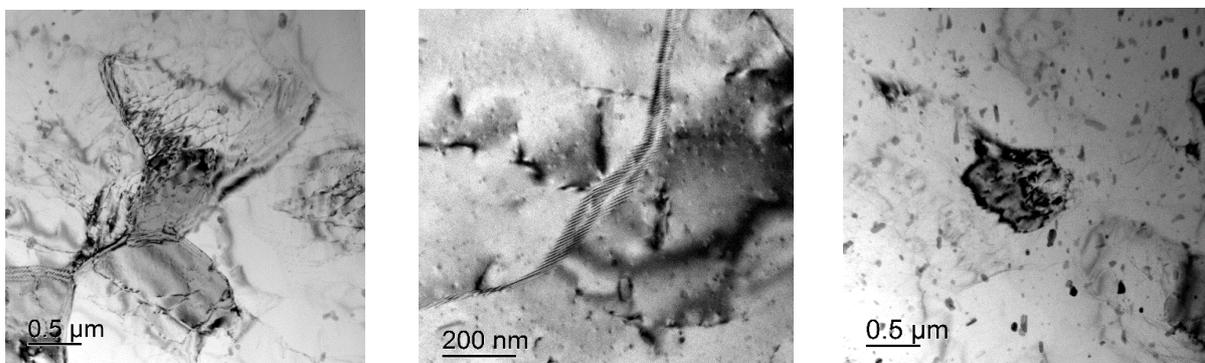


Рис.7. Изображения тонкой структуры сплава 1570

Fig.7. Images of the fine structure of alloy 1570

В сплаве 1570 методами просвечивающей микроскопии выявлены как небольшие когерентные и полукogerентные наночастицы (рис.7), которые по химическому составу близ-

ки к $\text{Al}_3(\text{Sc,Zr})$ (рис.8) так и более крупные иглообразные частицы того же химического состава, образовавшиеся в результате прерывистого выделения.

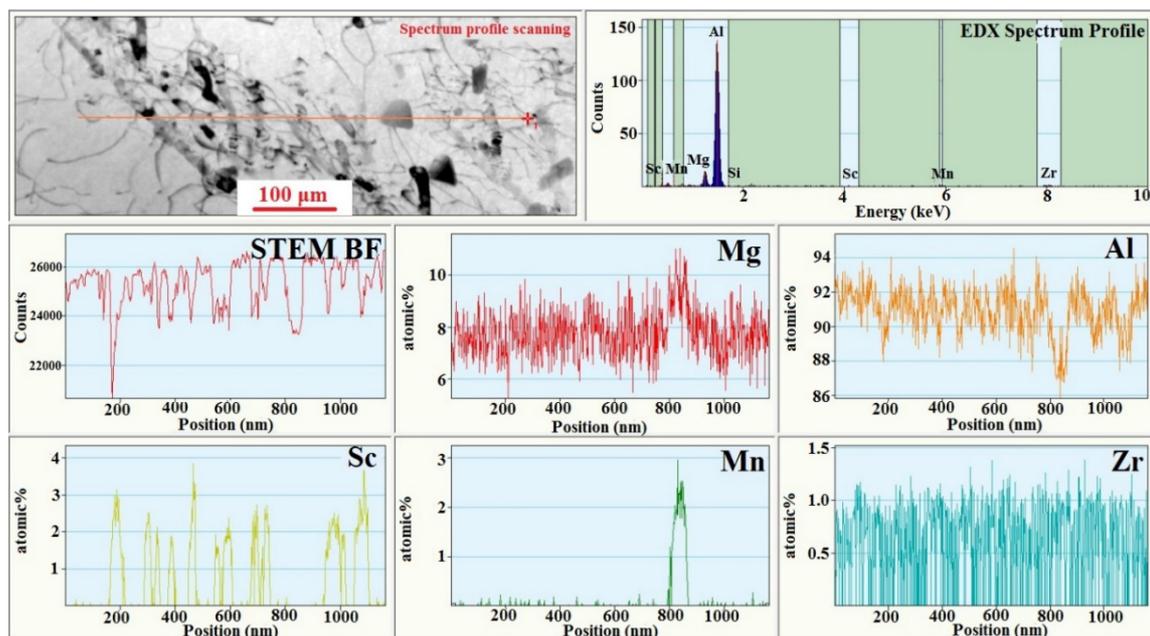


Рис.8. Энергодисперсионная рентгеновская спектроскопия сплава 1570

Fig.8. Energy dispersive X-ray spectroscopy of alloy 1570

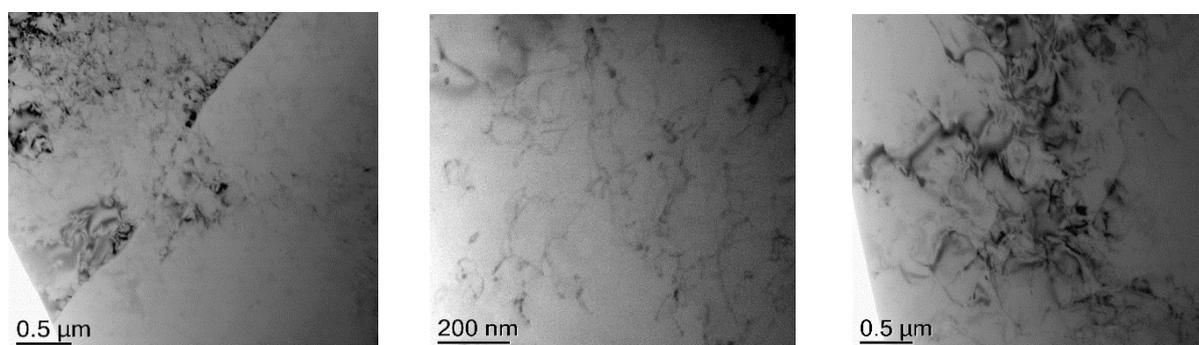


Рис.9. Изображения тонкой структуры сплава $1570_{-0.5}\text{Hf}$

Fig.9. Images of the fine structure of the alloy $1570_{-0.5}\text{Hf}$

В сплаве $1570_{-0.5}\text{Hf}$ наночастицы отсутствуют (рис.9). Это объясняется наличием крупных эвтектических частиц того же состава, которые забирают в себя часть Sc,Zr,Hf. Однако более вероятным видится то, что гафний снижает диффузию скандия и замедляет образование вышеупомянутых частиц $\text{Al}_3(\text{Sc,Zr,Hf})$. Этот факт так же подтверждается тем, что значительная доля Sc и Zr находится в пересыщенном твердом растворе.

При добавлении в сплав магния происходит постоянный рост прочностных показателей (рис.10). Скандий без добавления других переходных элементов не сильно влияет на механи-

ческие свойства, а повышение прочности в сплаве $\text{Al}_{-6.3}\text{Mg}_{-0.4}\text{Mn}_{-0.25}\text{Sc}$ можно объяснить появлением марганца в твердом растворе. При добавлении циркония в сплав 1570 механические свойства растут более интенсивно, что можно объяснить измельчением зёрновой структуры, а также появлением наночастиц типа $\text{Al}_3(\text{Sc,Zr})$. После добавления 0,5 % гафния уровень прочностных свойств несколько уменьшается. Это связано с тем, что Hf снижает диффузию скандия и препятствует выпадению частиц типа Al_3Sc из пересыщенного твердого раствора.

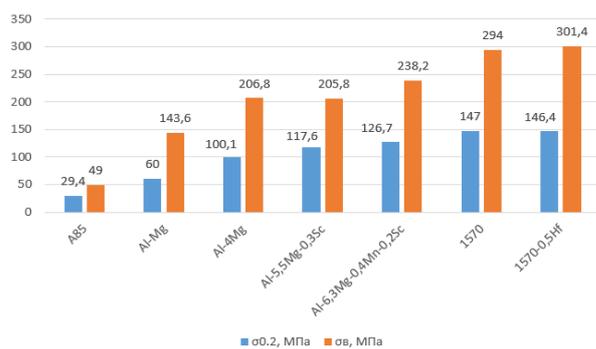


Рис.10. Временное сопротивление разрыву и условный предел текучести, МПа

Fig.10. Temporary tear resistance and conditional yield strength, MPa

Выводы

1. Добавление магния, а затем марганца и скандия (до 0,3 %) приводит к постепенному измельчению зерна за счет уменьшения поверхностного натяжения между жидкой и твердой фазой. В тоже время без комбинированного скандиево-циркониевого легирования малыми добавками равноосной недендритной структуры не наблюдается. Добавление циркония и гафния ведет к существенному измельчению зёрненной структуры и появлению равноосного зерна за счет появления в жидкой фазе первичных частиц Al_3Sc .

2. При исследовании сплава 1570 обнаружены крупные эвтектические частицы, содержащие Sc, Zr и некоторое количество наночастиц частиц $Al_3(Sc,Zr)$ образующихся, в основном, из-за прерывистого распада пересыщенного твердого раствора при остывании слитка. При добавлении гафния, вследствие скорости диффузии значительная часть скандия находится в пересыщенном твердом растворе, и частицы Al_3Sc не формируются при остывании слитка.

3. Добавление марганца и особенно магния приводит к существенному твердорастворному упрочнению. Добавки скандия в диапазоне до 0,3 % без циркония не ведут к существенному росту прочности. Однако комбинированное скандиево-циркониевое легирование приводит при остывании слитка к образованию частиц $Al_3(Sc,Zr)$, что повышает механические свойства. Их увеличение так же связано с измельчением зерна. В целом эффект от твердорастворного упрочнения составляет 180-200 МПа. Измельчение зерна совместно с появлением мелкодисперсных наночастиц $Al_3(Sc,Zr)$ приводит к повышению свойств в среднем на 50 МПа.

Список литературы

1. Du H., Zhang S., Zhang B., Belov N., Liu Z. Ca-modified Al–Mg–Sc alloy with high strength at elevated temperatures due to a hierarchical microstructure // *Journal of Materials Science*. 2021. V. 56, N 28. P. 16145-16157.

2. Savchenkov S., Kosov Y., Bazhin V., Krylov K., Kawalla R. Microstructural Master Alloys Features of Aluminum–Erbium System // *Crystals*. 2021. V. 11, N 11. P. 1353.

3. Belov N.A., Shurkin P.K., Korotkova N.O., Cherkasov S.O., The effect of heat treatment on the structure and mechanical properties of cold-rolled sheets made of Al–Cu–Mn alloys with varying copper to manganese ratios // *Tsetnye Metally*. 2021. V. 9. P. 80–86.

4. Belov N.A., Akopyan T.K., Cherkasov S.O., Timofeev V.N. Effect of heat treatment on the structure, mechanical and electrical properties of wire alloy Al–_{3.3}Cu–_{2.5}Mn–_{0.5}Zr (wt %) manufactured by electromagnetic casting // В сб. тезисов III Международной школы-конференции молодых ученых «Synthesis, structure, and properties of high-entropy materials»: Екатеринбург, 2021. P. 15.

5. Bazhin V.Y., Alattar A.L., Danilov I.V., Development of technologies for the production of multi-component ligatures Al–Cu–BC with high thermal characteristics // *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*. IOP Publishing. 2019. V. 537, N 2. P. 022037.

6. Бронз А.В. Сплав 1570С-материал для герметичных конструкций перспективных многогоразовых изделий РКК "Энергия" // *Космическая техника и технологии*. 2014. № 4(7). С. 62–67.

7. Sanders R.E., Baumann S.F., Stumpf H.C. Wrought non-heat treatable aluminum alloys // *Treatise in Materials Science & Technology*. 2012. V. 31. P. 65.

8. Totten G.E., MacKenzie D.S. (ed.). *Handbook of aluminum: V. 1: physical metallurgy and processes*. CRC press, 2003. 1296 p.

9. Davydov V.G., Elagin V.I., Zakharov V.V., Rostova T.D. Alloying aluminum alloys with scandium and zirconium additives // *Metal Science and Heat Treatment*. 1996. V. 38, N 8. P. 347–352.

10. Zakharov V.V. Combined alloying of aluminum alloys with scandium and zirconium // *Metal Science and Heat Treatment*. 2014. V. 56, N 5. P. 281–286.

11. Li H.Y., Li D.W., Zhu Z.X., Chen B.A., Xin C.H.E.N., Yang C.L., Wei K.A.N.G. Grain refinement mechanism of as-cast aluminum by haf-

nium // Transactions of Nonferrous Metals Society of China. 2016. V. 26, N 12. P. 3059–3069.

12. Hallem H., Marthinsen K., Lefebvre W., Danoix F., Forbord B. The formation of $Al_3(Sc_xZr_yHf_{1-x-y})$ -dispersoids in aluminium alloys // Materials Science and Engineering: A. 2006. V. 421, N 1–2. P. 154–160.

13. Захаров В.В. Влияние скандия на структуру и свойства алюминиевых сплавов // Металловедение и термическая обработка металлов. 2003. № 7. С. 7–15.

14. Деев В.Б., Войтков А.П., Селянин И.Ф. Микролегирование алюминиевых сплавов марганцем // Ползуновский альманах. 2006. № 3. С. 38–39.

15. Furushiro N., Hori S. A possible mechanism of phase transformation of Al_3Hf from $L1_2$ to $D0_{22}$ during aging in a rapidly solidified $Al_3Hf_{-0.3}Si$ alloy // Acta Metallurgica. 1985. V. 33, N 5. P. 867–872.

16. Wang F., Qiu, D., Liu, Z.L., Taylor, J.A., Easton, M.A., Zhang, M.X. The grain refinement mechanism of cast aluminium by zirconium // Acta Materiala. 2013. V. 61, N 15. P. 5636–5645.

17. Бринза В.В., Нестерова Н.В., Перк О.Н. Обобщение информации о диаграммах состояния двойных систем гафния // Известия вузов. Цветная металлургия. 2015. № 4. С. 38–45.

18. Рохлин Л.Л., Добаткина Т.В., Королева И.Г. Исследование фазовых равновесий в богатых алюминием сплавах системы $Al-Mg-Sc-Zn$ при 430 и 300 °С // Металлы. 2008. № 1. С. 108–108.

19. Мондольфо Л.Ф. Структура и свойства алюминиевых сплавов. Изд-во: Металлургия, 1979. 640 с.

20. Rokhlin L.L., Bochvar N.R., Boselli J., Dobatkina T.V. Investigation of the phase relations in the Al-rich alloys of the $Al-Sc-Hf$ system in solid state // Journal of phase equilibria and diffusion. 2010. V. 31, N 4. P. 327–332.

21. Blake N., Hopkins M.A. Constitution and age hardening of $Al-Sc$ alloys // Journal of Materials Science. 1985. V. 20, N 8. P. 2861–2867.

22. Norman A.F., Prangnell P.B., McEwen R.S. The solidification behaviour of dilute aluminium-scandium alloys // Acta materialia. 1998. V. 46, N 16. P. 5715–5732.

Информация об авторах

И.А. Зорин – лаборант ОНИЛ № 4 Самарского университета, студент группы 1421-220302D Самарского университета.

А. М. Дриц – кандидат технических наук, ведущий научный сотрудник ОНИЛ № 4 Са-

марского университета, директор по развитию бизнеса и технологий АО “Арконик СМЗ”.

Е. В. Арышенский – кандидат технических наук, доцент, научный руководитель ОНИЛ № 4 Самарского университета.

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

Ф. В. Гречников – доктор технических наук, заведующий кафедрой ОМД Самарского университета, академик РАН.

В. С. Комаров – кандидат технических наук, старший научный сотрудник лаборатории «Ультрамелкозернистые металлические материалы» Национального исследовательского технологического университета «МИСиС», научный сотрудник Института металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук.

References

1. Du, H., Zhang, S., Zhang, B., Tao, X., Yao, Z., Belov, N. & Liu, Z. (2021). Ca-modified $Al-Mg-Sc$ alloy with high strength at elevated temperatures due to a hierarchical microstructure. *Journal of Materials Science*, 56(28), 16145–16157.

2. Savchenkov, S., Kosov, Y., Bazhin, V., Krylov, K. & Kawalla, R. (2021). Microstructural Master Alloys Features of Aluminum–Erbium System. *Crystals*, 11(11), 1353.

3. Belov, N. A., Shurkin, P. K., Korotkova, N. O. & Cherkasov, S. O. (2021). The effect of heat treatment on the structure and mechanical properties of cold-rolled sheets made of $Al-Cu-Mn$ alloys with varying copper to manganese ratios. *Tsetnye Metally*, (9), 80–86.

4. Belov, N. A., Akopyan, T. K., Cherkasov, S. O. & Timofeev, V. N. Effect of heat treatment on the structure, mechanical and electrical properties of wire alloy $Al_{-3.3}Cu_{-2.5}Mn_{-0.5}Zr$ (wt %) manufactured by electromagnetic casting. On Sat. Abstracts of the III International School-Conference for Young Scientists "Synthesis, structure, and properties of high-entropy materials": Ekaterinburg, 2021. P. 15. (In Russ.).

5. Bazhin, V. Y., Alattar, A. L., & Danilov, I. V. (2019). Development of technologies for the production of multi-component ligatures $Al-Cu-BC$ with high thermal characteristics. In IOP Conference Series: *Materials Science and Engineering*, 2(537), 022037.

6. Bronz, A. V. (2014). Alloy 1570C-material for hermetic structures of promising reusable prod-

- ucts of RSC Energia. *Space technology and technology*. 4 (7), 62–67. (In Russ.).
7. Sanders, R. E., Baumann, S. F., & Stumpf, H. C. (2012). Wrought non-heat treatable aluminum alloys. *Treatise in Materials Science & Technology*, 31, 65.
8. Totten, G. E., & MacKenzie, D. S. (Eds.). (2003). Handbook of aluminum: V. 1: physical metallurgy and processes. CRC press. P. 1296.
9. Davydov, V. G., Elagin, V. I., Zakharov, V. V., & Rostoval, D. (1996). Alloying aluminum alloys with scandium and zirconium additives. *Metal Science and Heat Treatment*, 38(8), 347–352.
10. Zakharov, V. V. (2014). Combined alloying of aluminum alloys with scandium and zirconium. *Metal Science and Heat Treatment*, 56(5), 281–286.
11. Li, H. Y., Li, D. W., Zhu, Z. X., Chen, B. A., Xin, C. H. E. N., Yang, C. L. & Wei, K. A. N. G. (2016). Grain refinement mechanism of as-cast aluminum by hafnium. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 26(12), 3059–3069.
12. Hallem, H., Lefebvre, W., Forbord, B., Danoix, F. & Marthinsen, K. (2006). The formation of $Al_3(Sc_xZr_yHf_{1-x-y})$ -dispersoids in aluminium alloys. *Materials Science and Engineering: A*, 421(1–2), 154–160.
13. Zakharov, V. V. (2003). Influence of scandium on the structure and properties of aluminum alloys. *Metallurgy and heat treatment of metals*, (7), 7–15. (In Russ.).
14. Deev, V. B., Voytkov, A. P. & Selyanin, I. F. (2006). Microalloying of aluminum alloys with manganese. *Polzunovsky Almanac*, (3), 38–39. (In Russ.).
15. Furushiro, N. & Hori, S. (1985). A possible mechanism of phase transformation of Al_3Hf from $L1_2$ to $D0_{22}$ during aging in a rapidly solidified $Al-3Hf-0.3Si$ alloy. *Acta Metallurgica*, 33(5), 867–872.
16. Wang, F., Qiu, D., Liu, Z. L., Taylor, J. A., Easton, M. A., & Zhang, M. X. (2013). The grain refinement mechanism of cast aluminium by zirconium. *Acta materialia*, 61(15), 5636–5645.
17. Brinza, V. V., Nesterova, N. V. & Perk, O. N. (2015). Generalization of information on state diagrams of hafnium binary systems. News of universities. *Non-ferrous metallurgy*, (4), 38–45. (In Russ.).
18. Rokhlin, L. L., Dobatkina, T. V. & Korolkova, I. G. (2008). Investigation of phase equilibria in aluminum-rich alloys of the Al–Mg–Sc–Zn system at 430 and 300 °C. *Metals*, (1), 108–108. (In Russ.).
19. Mondolfo, L. F. (1979). Structure and properties of aluminum alloys. Publishing house: Metallurgy. P. 640. (In Russ.).
20. Rokhlin, L. L., Bochvar, N. R., Boselli, J., & Dobatkina, T. V. (2010). Investigation of the phase relations in the Al-rich alloys of the Al–Sc–Hf system in solid state. *Journal of phase equilibria and diffusion*, 31(4), 327–332.
21. Blake, N. & Hopkins, M. A. (1985). Constitution and age hardening of Al–Sc alloys. *Journal of Materials Science*, 20(8), 2861–2867.

Information about the authors

I. A. Zorin – Laboratory Assistant at ONIL No. 4 of Samara University, Student of group 1421-220302D of Samara University.

A. M. Drits – Candidate of Technical Sciences, Leading Researcher at ONIL No. 4 of Samara University, Director of Business and Technology Development at Arconic SMZ JSC.

E. V. Aryshenskii – Candidate of Technical Sciences, Associate Professor, Scientific Supervisor of ONIL No. 4 of Samara University.

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

F. V. Grechnikov – Doctor of Technical Sciences, Head of the Department of OMD of Samara University, Academician of the Russian Academy of Sciences.

V. S. Komarov – Candidate of Technical Sciences PhD, Senior Researcher at the Laboratory of «Ultrafine-grained metallic Materials» of National Research Technological University "MISIS", Researcher of A.A. Baykov Institute of Metallurgy and Materials Science of the Russian Academy of Sciences.

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

Статья поступила в редакцию 14.11.2022; одобрена после рецензирования 24.11.2022; принята к публикации 29.11.2022.

The article was received by the editorial board on 14 Nov. 22; approved after reviewing 24 Nov. 22; accepted for publication 29 Nov. 22.

Научная статья

2.6.1. Металловедение и термическая обработка металлов и сплавов (технические науки)

УДК 669.017; 620.186

doi: 10.25712/ASTU.1811-1416.2022.04.012

ВСЕСТОРОННЯЯ ИЗОТЕРМИЧЕСКАЯ КОВКА СПЛАВОВ НА ОСНОВЕ НИКЕЛЯ И ТИТАНА**Екатерина Юрьевна Классман^{1†}, Эльвина Венеровна Галиева², Венер Анварович Валитов³, Рамиль Яватович Лутфуллин⁴**^{1, 2, 3, 4} Институт проблем сверхпластичности металлов РАН, ул. Степана Халтурина, 39, 450001, Уфа, Россия³ Башкирский государственный университет, ул. Заки Валиди, 32, 450076, Уфа, Россия¹ klassman@mail.ru[†], <https://orcid.org/0000-0003-1984-5137>² galieva_elvina_v@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-1074-6274>³ valitov_va@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-1349-6047>⁴ lutfullin.ramil@imsp.ru, <https://orcid.org/0000-0003-4638-3206>

Аннотация. Проанализировано влияние всесторонней изотермическойковки (ВИК) на формирование ультрамелкозернистой (УМЗ) структуры применительно к титановым и жаропрочным никелевым сплавам. По результатам исследования показано, что в процессе ВИК исходная крупнозернистая структура в никелевых сплавах ЭП741НП и ЭК61 с различным типом упрочняющей фазы Ni₃(Al, Ti) и Ni₃Nb соответственно трансформируется в УМЗ структуру дуплексного типа с размером зерен матрицы (γ-фазы) для ЭП741НП около 0,6 мкм, для ЭК61 около 0,3 мкм, а в титановом сплаве ВТ22 до размера около 0,38 мкм. Микротвердость после ВИК увеличилась на 5 % для сплава ВТ22, на 10 % для сплава ЭП741НП и на 34 % для сплава ЭК61. Создан научно-технический задел для оптимизации технологических режимов получения УМЗ структуры дуплексного типа в массивных объемных заготовках, в частности, применительно к никелевым сплавам (ЭП741НП и ЭК61) и титановому сплаву ВТ22, необходимый для последующей обработки сплавов в режиме низкотемпературной сверхпластичности.

Ключевые слова: никелевые сплавы, титановые сплавы, всесторонняя изотермическая ковка, микроструктура.

Благодарности: Условия получения УМЗ структуры в жаропрочных никелевых сплавах с разработаны в рамках Госзадания ИПСМ РАН № 122011900470-7, а титанового сплава – в рамках Госзадания ИПСМ РАН № 122011900474-5. Микроструктурные исследования и механические испытания проводились на базе ЦКП ИПСМ РАН «Структурные и физико-механические исследования материалов».

Для цитирования: Классман Е.Ю., Галиева Э.В., Валитов В.А., Лутфуллин Р.Я. Всесторонняя изотермическая ковка никелевых и титановых сплавов // Фундаментальные проблемы современного материаловедения. 2022. Т. 19, № 4. С. 532–538. doi: 10.25712/ASTU.1811-1416.2022.04.012.

Original article

MULTIPLE ISOTHERMAL FORGING OF ALLOYS BASED ON NICKEL AND TITANIUM**Ekaterina Yu. Klassman^{1†}, Elvina V. Galieva², Vener A. Valitov³, Ramil Ya. Lutfullin⁴**^{1, 2, 3, 4} Institute for Problems of Superplasticity of Metals of the Russian Academy of Sciences, Stepan Khalturina Str., 39, Ufa, 450001, Russia³ Bashkir State University, Zaki Validi Str., 32, Ufa, 450076, Russia¹ klassman@mail.ru[†], <https://orcid.org/0000-0003-1984-5137>² galieva_elvina_v@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-1074-6274>³ valitov_va@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-1349-6047>⁴ lutfullin.ramil@imsp.ru, <https://orcid.org/0000-0003-4638-3206>

Abstract. The study of the process of multiple isothermal forging as applied to titanium alloy and heat-resistant nickel-based superalloys has been carried out. According to the study results, it was shown that the initial coarse-grained structure of nickel-based superalloys is transformed into an ultrafine-grained structure with a grain size: for the EP741NP it is about 0.6 μm , for the EK61 it is about 0.3 μm , as for the VT22 titanium alloy it is about 0.38 μm . The microhardness values are increased by 34 % for the EK61, by 10 % for EP741NP and by 5 % for the VT22. Such data will make it possible to create a scientific basis for optimizing the conditions of obtaining an ultrafine-grained structure in workpieces, particularly in (EP741NP and EK61) nickel-based superalloy and VT22 titanium alloy, as well as their subsequent processing in the superplasticity conditions.

Keywords: nickel-based heat-resistant superalloys, titanium alloys, multiple isothermal forging, microstructure.

Acknowledgments: The conditions for obtain the UFG structure in nickel-based superalloys were developed within the framework of the State Assignment of IPSM RAS No. 122011900470-7, and titanium alloy – within the State Assignment of IPSM RAS No. 122011900474-5. Microstructural studies and mechanical tests were carried out on the facilities of shared services center of IMSP RAS «Structural and Physical-Mechanical Studies of Materials».

For citation: Klassman, E. Yu., Galieva, E. V., Valitov, V.A. & Lutfullin, R. Ya. (2022). Multiple isothermal forging of alloys based on nickel and titanium. *Fundamental'nye problemy sovremennogo materialovedenia (Basic Problems of Material Science (BPMS))*, 4(19), 532–538. (In Russ.). doi: 10.25712/ASTU.1811-1416.2022.03.012.

Введение

В настоящее время в области материаловедения активно ведутся разработки по развитию и более широкому применению методов интенсивной пластической деформации (ИПД), которые позволяют получать объемные наноструктурированные заготовки различной геометрии с нано- и ультрамелкозернистой (УМЗ) структурой [1-6]. К наиболее популярным методам, реализующим ИПД, относятся такие схемы обработки, как кручение под высоким давлением (КВД), равноканальное угловое прессование (РКУП), всесторонняя изотермическая ковка (ВИК) и др. [4]. Для получения массивных объемных полуфабрикатов с УМЗ структурой особый интерес вызывает такой способ ИПД, как метод ВИК с поэтапным снижением температуры деформации, реализация которого может быть осуществлена с использованием существующего на металлургических предприятиях кузнечно-прессового оборудования [5, 6]. Схема ВИК основана на использовании многократного повторения операций свободнойковки: осадка-протяжка со сменой оси прилагаемого деформирующего усилия. Данным способом можно получать УМЗ структуру в труднодеформируемых сплавах на основе титана, никеля и интерметаллидах, так как обработка начинается с повышенных температур, и при этом обеспечиваются небольшие удельные нагрузки на инструмент [2].

Жаропрочные никелевые сплавы (ЖНС) – это уникальный класс материалов, способный работать при повышенных температурах и в агрессивных средах благодаря сложному химическому составу [7-9]. Поэтому ЖНС широко ис-

пользуются для изготовления различных деталей авиационных газотурбинных двигателей (ГТД), а также и ракетных двигателей [7-10]. Сложный химический состав современных ЖНС, обеспечивающий достижение требуемых характеристик жаропрочных свойств за счет твердорастворного упрочнения и выделения внутризеренных когерентных частиц упрочняющих фаз, например, на основе интерметаллидов $\text{Ni}_3(\text{Al}, \text{Ti})$, привел к существенному снижению технологической пластичности сплавов, повышению трудоемкости при обработке, а также к снижению коэффициента использования металла [7-10].

Реализация эффективной технологии изготовления деталей сложной геометрии возможна при создании в исходной заготовке УМЗ состояния, которое обеспечивает высокую пластичность и низкие напряжения течения при деформационной обработке, что особо актуально для труднодеформируемых жаропрочных никелевых сплавов [11, 12]. В ЖНС на развитие процессов пластической деформации и, соответственно, рекристаллизации решающее влияние оказывает состояние упрочняющих фаз: их морфология и тип связи с матрицей [10-12]. Расширение технологических возможностей эффекта сверхпластичности (СП) при обработке труднодеформируемых ЖНС возможно за счет увеличения скорости деформации и снижения температуры ее проявления, что может быть достигнуто в результате формирования в указанных материалах УМЗ или нанокристаллической структуры [10-13].

Известно [14], что для титановых сплавов формирование в объемных полуфабрикатах УМЗ структуры также является необходимым

условием для реализации эффекта структурной сверхпластичности (СП) в технологических процессах изготовления из таких сплавов деталей сложной формы, например, методом сверхпластической формовки. Формирование УМЗ структуры в титановых сплавах методами ИПД возможно только при повышенных температурах из-за низкой деформационной способности этих материалов, так, в работах [6, 15] ВИК сплава Ti-6Al-4V проводили с понижением температуры в интервале 800-450 °С. В частности, как показали авторы работ [16-18], всестороннее прессование со ступенчатым понижением температуры для сплавов VT35 и VT22 позволяет сформировать достаточно однородную зеренно-субзеренную структуру со средним размером элементов менее 0,2 мкм. При этом значения механических свойств УМЗ сплавов VT22 и VT35 превышают аналогичные свойства рассматриваемых сплавов в крупнозернистом состоянии на 25-50% [18, 19]. В настоящее время, в том числе за рубежом, наблюдается повышенный интерес к получению УМЗ и нанокристаллических структур методами ИПД в материалах, ранее упрочняемых посредством термической обработки [20, 21]. Таким образом, разработка эффективных способов получения полуфабрикатов с УМЗ и НК структурой для никелевых и титановых сплавов является актуальной научной и материаловедческой задачей.

Целью работы является сравнительная оценка эффективности применения ВИК для получения УМЗ структуры в никелевых сплавах ЭК61 и ЭП741НП с различным типом упрочняющей фазы, а также в титановом сплаве VT22.

Материалы и методики исследований

Материалами для исследований были выбраны жаропрочный деформируемый поликристаллический никелевый сплав ЭК61, жаропрочный гранулированный никелевый сплав ЭП741НП и высокопрочный комплекснолегированный титановый псевдо-β-сплав VT22 стандартного химического состава. В исходном состоянии сплав ЭК61 представлял собой горячедеформированный пруткок с исходной крупнозернистой (КЗ) структурой (рис.1а): размер зерен матричной γ-фазы ~ 62 мкм, в теле зерен которой выделены когерентные частицы упрочняющей γ'-фазы ~ 40 нм. Сплав ЭП741НП имел КЗ структуру, представляющую собой относительно крупные γ-зерна (d ~ 35 мкм), в теле которых равномерно выделилась дисперсная (0,2 мкм) γ'-фаза (рис.1б). В исходном состоянии сплав VT22 представляет собой типичную микроструктуру с пластинчатыми выделениями α- и β-фаз с размером пластин до 10 мкм, коэффициентом вытянутости K = 5 и соотношением 40-60 % (рис.1в).

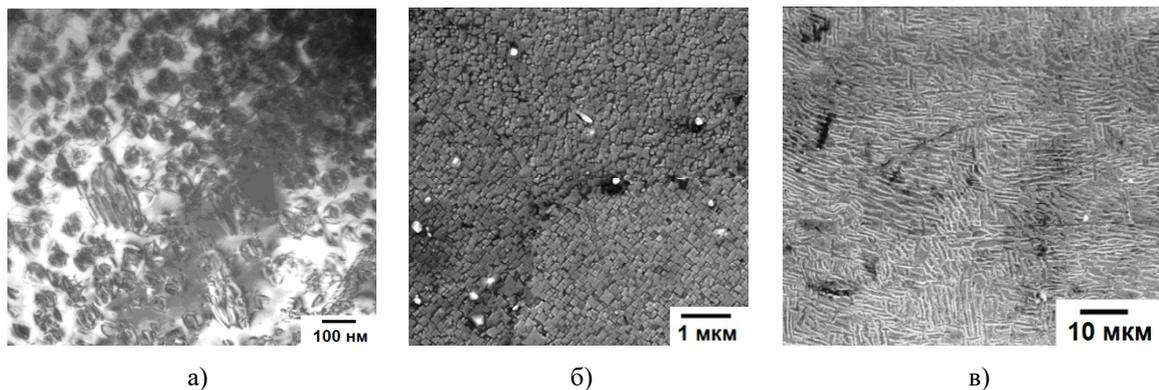


Рис.1. Исходная микроструктура сплавов ЭК61 (а), ЭП741НП (б) и VT22 (в)

Fig.1. The initial microstructure of the EK61 (a), EP741NP (b) superalloys and VT22 (c)

Получение УМЗ структуры проводили с использованием известного методологического подхода, основанного на использовании созданного в ИПСМ РАН способа получения УМЗ структуры (ВИК) [1-3, 5, 6] с использованием изотермического штампового блока с диаметром бойков 280 мм их жаропрочного сплава

ЖС6У, установленного на гидравлическом прессе с усилием 6,3 МН. Температурные режимы ВИК были определены по результатам предварительных исследований влияния температуры и степени деформации на формирование УМЗ структуры в исследуемых сплавах. Деформацию сплава ЭК61 с применением схе-

мы ВИК проводили в интервале температур, соответствующих $(0,93...0,71)T_{\delta}$ (T_{δ} – температура полного растворения δ -фазы), а сплава ЭП741НП – в две стадии: 1 стадия в интервале температур $T = 1160...1140$ °С; 2 стадия при $T = 950...900$ °С. Для VT22 применяли многократную ковку со сменой осей деформации заготовок в условиях постепенного охлаждения в интервале температур $(0,97...0,75)T_{\text{пп}}$ ($T_{\text{пп}}$ – температура полного полиморфного превращения).

Все микроструктурные исследования и механические испытания осуществляли на оборудовании Центра Коллективного Пользования ИПСМ РАН.

Микроструктуру изучали методом растровой и просвечивающей электронной микроскопии с использованием микроскопов Mira 3LMH (TESCAN) и JEM-2000EX. Измерения микротвердости проводили на приборе MHT-10 Microhardness Tester.

Результаты и обсуждение

Как известно [10], в сплавах типа ЭП741НП упрочняющей является γ' -фаза на основе интерметаллида $Ni_3(Al,Ti)$, которая при охлаждении с температуры обработки выделяется практически мгновенно вследствие близости

параметров решетки γ -твердого раствора (γ -фаза) и упрочняющей γ' -фазы. По-видимому, вследствие этого высоколегированный сплав ЭП741НП, содержащий $55\pm 60\%$ упрочняющей фазы, имеет низкую технологическую пластичность и его невозможно подвергать всесторонней изотермической ковке [10].

В данной работе показано, что даже гранульный сплав ЭП741НП удается продеформировать и получить в заготовках однородную УМЗ структуру типа субмикродуплекс с размером зерен $\sim 0,6$ мкм (рис.2а). Полученные результаты свидетельствуют о том, что при низкотемпературной деформационной обработке наряду с динамической рекристаллизацией интенсивно развивается динамический возврат, причем интенсивное внутризеренное скольжение развивается как в γ -зернах, так и в относительно крупных частицах γ' -фазы. Формирование менее развитой субструктуры в частицах γ' -фазы, в сравнении с γ -фазой, обусловлено, по всей видимости, большей прочностью и замедленностью процессов возврата в γ' -фазе по сравнению с γ -фазой.

Наиболее эффективен этот подход применительно к никелевым сплавам ЭК61 и его зарубежному аналогу сплаву Inconel 718.

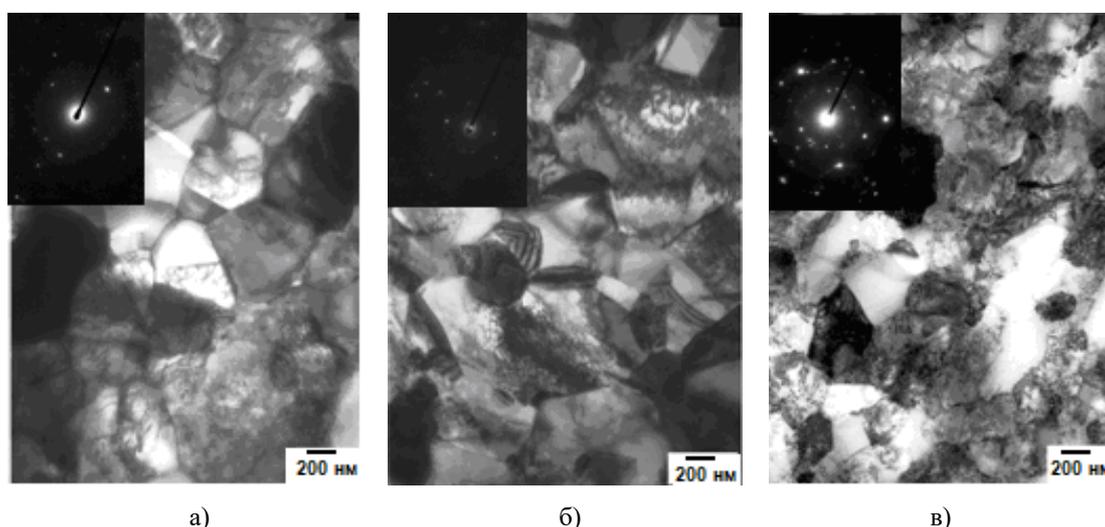


Рис.2. Микроструктура после ВИК сплавов ЭП741НП (а), ЭК61 (б), VT22 (в)

Fig.2. Microstructure of the EP741NP (a), EK61 (b) superalloys and VT22 (c) after MIF

В сплавах ЭК61 и Inconel 718 упрочнение достигается за счет выделения упрочняющей γ'' -фазы на основе интерметаллида Ni_3Nb [12]. Эти сплавы имеют высокую технологическую пластичность, что позволяет их подвергать все-

сторонней изотермической ковке в широком интервале температур благодаря тому, что инкубационный период выделения интерметаллидной фазы на основе Ni_3Nb составляет 5...10 минут в температурном интервале их об-

работки. Механизм формирования УМЗ структуры типа субмикродуплекс в сплаве ЭК61 при ДТО с использованием схемы ВИК во многом аналогичный, как и в сплаве Inconel 718 [12]. В сплаве ЭК61 удалось сформировать УМЗ структуру дуплексного типа (рис.2б), в которой наблюдали новые рекристаллизованные зерна γ -фазы равноосной формы, свободные от дислокаций. Причем на многих межзеренных границах выявляется характерный для равновесных высокоугловых границ полосчатый контраст. По границам и в тройных стыках зерен γ -фазы наблюдаются глобулярные некогерентные выделения термически стабильной δ -фазы эллипсоидной формы. Во всем объеме деформированного материала была сформирована однородная УМЗ структура дуплексного типа (средний размер зерен γ -фазы составил $\sim 0,3$ мкм).

В титановых сплавах, как показано в работах [2, 5, 6], при деформации процесс перехода пластинчатой структуры в глобулярную в сплаве протекает благодаря развитию непрерывной динамической рекристаллизации. В пластинах фаз формируются поперечные малоугловые границы, которые постепенно перестраиваются в большеугловые границы зерен, а полуккогерентные межфазные границы трансформируются в некогерентные. Ввиду неравномерного распределения поля скоростей деформации в объеме заготовки при всесторонней изотермической ковке на каждом переходе со сменой оси деформации деформируются новые нерекристаллизованные объемы [5, 6]. В результате проведенных операций удастся полностью рекристаллизовать микроструктуру практически любой объемной заготовки [2]. Аналогичные процессы структурообразования имели место при ВИК сплава ВТ22. Структура титанового сплава ВТ22 послековки представлена на рис.2в. Как видно, она имеет смешанный характер. Наряду с зернами субмикроструктурного размера, имеющих высокоугловые границы, о чем свидетельствует полосчатый контраст на границах зерен, присутствуют ячейки дислокаций. Средний размер структурных составляющих порядка 0,38 мкм.

В таблице 1 представлены значения микротвердости исследованных материалов после ВИК. Для зависимости микротвердость – размер зерна выполняется соотношение Холла – Петча [22], значения микротвердости при этом

увеличились на: ЭП741НП ~ 10 %, ЭК61 ~ 34 %, ВТ22 ~ 5 %.

Таблица 1. Измерения микротвердости после ВИК

Table 1. Microhardness measurements after MIF

	Микротвердость, ГПа	
	Исходное состояние	После ВИК
ЭП741НП	5,07 \pm 0,2	5,12 \pm 0,19
ЭК61	3,14 \pm 0,15	4,23 \pm 0,18
ВТ22	3,95 \pm 0,19	4,17 \pm 0,16

Заключение

Экспериментально установлено, что ВИК является эффективным методом для получения УМЗ структуры в массивных объемных заготовках из жаропрочных никелевых сплавов ЭК61 и ЭП741НП с различным типом упрочняющей фазы, а также в титановом сплаве ВТ22.

Список литературы

1. Мулюков Р.Р., Имаев Р.М., Назаров А.А. и др. Сверхпластичность ультрамелкозернистых сплавов: эксперимент, теория, технология. М.: Наука, 2014. 284 с.
2. Мулюков Р.Р. Развитие принципов получения и исследование объёмных наноструктурных материалов в ИПСМ РАН // Российские нанотехнологии. 2007. Т. 2(7–8). С. 38–53.
3. Кайбышев О.А., Салищев Г.А., Галеев Р.М., Лутфуллин Р.Я., Валиахметов О.Р. Способ обработки титановых сплавов. Патент РФ № 2134308, 10.08.1999.
4. Валиев Р.З., Исламгалиев Р.К., Александров И.В. Объёмные наноструктурированные материалы полученные интенсивной пластической деформацией. Москва: Академкнига, 2007. 398 с.
5. Salishchev G.A., Imaev R.M., Imaev V.M. et al. Formation of a submicrocrystalline structure in TiAl and Ti₃Al intermetallics by hot working // Mat. Sci. Eng. 2000. V. 286. P. 236–243.
6. Zherebtsov S.V., Salishchev G.A., Galeyev R.M. et al. Production of submicrocrystalline structure in large-scale Ti–6Al–4V billet by warm severe deformation processing // Scripta Materialia. 2004. V. 51, N 12. P. 1147–1151.

7. Reed R.C. The superalloys: Fundamentals and Applications. Cambridge University Press, 2006. 372 p.
8. Логунов А.В. Жаропрочные никелевые сплавы для лопаток и дисков газовых турбин. Москва, ООО «Издательский дом «Газотурбинные технологии», 2017. 854 с.
9. Rao K.A. Nickel Based Superalloys – Properties and Their Applications // International Journal of Management, Technology And Engineering. 2018. V. 8, Is. V. P. 268–277.
10. Ganeev A.A., Valitov V.A., Nagimov M.I., Imayev V.M. Effect of hot forging on the microstructure and superplastic properties of the powder nickel base superalloy EP741NP // Lett. Mater. 2020. V. 10, N 1. P. 100–105.
11. Valitov V.A., Mulyukov R.R., Gigliotti M.F.X., Subramanian P.R. Superalloys 2008 // TMS. 2008. P. 325–331.
12. Валитов В.А., Лутфуллин Р.Я., Сафиуллин Р.В., Мухтаров Ш.Х., Мухаметрахимов М.Х. Низкотемпературная сверхпластичность никелевого сплава Inconel 718 с субмикросталлической структурой // Материаловедение. 2009. № 4. С. 21–27.
13. Valitov V., Mukhtarov Sh., Lutfullin R., Safiullin R., Mukhametrakhimov M. Microstructure and Properties of Nanostructured Alloy 718 // Advanced Materials Research. 2011. V. 278. P. 283–288.
14. Akula S.P. et al. A Review on Superplastic Forming of Ti-6Al-4V Alloy // Journal of Alloys and Compounds. 2019. Retrieved from: <https://www.researchgate.net/publication/335755437>.
15. Salishchev G.A. Development of Ti-6Al-4V sheet with low temperature superplastic properties // Journal of Materials Processing Technology. 2001. V. 116. P. 265–268.
16. Naydenkin E.V., Ratochka I.V., Mishin I.P., Lykova O.N. Development of near β titanium alloy with high strength and superplastic properties // AIP Conference Proceedings. 2017. 1909(1):020146.
17. Ratochka I.V., Naydenkin E.V., Lykova O.N., Mishin I.P. The Influence of Severe Plastic Deformation and Subsequent Annealing on Structure and Mechanical Properties of VT35 Titanium Alloy // Russian Physics Journal. 2021. V. 64. P. 636–642.
18. Ratochka I.V., Naydenkin E.V., Mishin I.P., Lykova O.N., Zabudchenko O.V. Low-temperature superplasticity of ultrafine-grained near β titanium alloy // Journal of Alloys and Compounds. 2022. V. 891. 161981.
19. Классман Е.Ю., Астанин В.В. Низкотемпературная сверхпластичность титанового сплава VT22 // Письма о материалах. 2020. Т. 10, № 1. С. 10–15.
20. Jiang B.Z., Emura S., Tsuchiya K. Microstructures and mechanical properties of Ti5553 alloy processed by high-pressure torsion // IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering. 2014. V. 63. 012069.
21. A. Zafari, X. S. Wei, W. Xu and K. Xia. Effects of severe plastic deformation on grain refinement and martensitic transformation in a metastable β -Ti alloy // IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng. 2015. V. 89. 012055.
22. Petch N.J. The Cleavage Strength of Polycrystals // Journal of the Iron and Steel Institute. 1953. V. 174. P. 25–28.

Информация об авторах

Е. Ю. Классман – аспирант, инженер Института проблем сверхпластичности металлов РАН.

Э. В. Галиева – кандидат технических наук, научный сотрудник Института проблем сверхпластичности металлов РАН.

В. А. Валитов – доктор технических наук, ведущий научный сотрудник Института проблем сверхпластичности металлов РАН.

Р. Я. Лутфуллин – доктор технических наук, главный научный сотрудник Института проблем сверхпластичности металлов РАН.

References

1. Mulyukov, R. R., Imayev, R. M. & Nazarov, A.A. et al. (2014). Superplasticity of ultrafine-grained alloys: Experiment, theory, technologies. Moscow, Nauka. P. 284. (In Russ.).
2. Mulyukov, R. R. (2007). Development of the principles of obtaining and research of bulk nanostructured materials in IPSM RAS. *Russian Nanotechnologies*, 2(7–8), 38–53. (In Russ.).
3. Kaibyshev, O. A., Salishchev, G. A., Galeev, R. M., Lutfullin, R. Ya. & Valiakhmetov, O.R. Processing method for titanium alloys. RF patent No. 2134308, 10.08.1999. (In Russ.).
4. Valiev, R. Z., Islamgaliev, R. K. & Alexandrov, I. V. (2007). Bulk nanostructured materials from severe plastic deformation. Moscow, Akademkniga. P. 398. (In Russ.).
5. Salishchev, G. A., Imayev, R. M. & Imayev, V. M. et al. (2000). Formation of a submi-

- crocrystalline structure in TiAl and Ti₃Al intermetallics by hot working. *Mat.Sci.Eng.*, 286, 236–243.
6. Zherebtsov, S. V., Salishchev, G. A. & Galeev, R. M. et al. (2004). Production of submicrocrystalline structure in largescale Ti–6Al–4V billet by warm severe deformation processing. *Scripta Materialia*, 51, 1147–1151.
7. Reed, R. C. (2006). The superalloys: Fundamentals and Applications. Cambridge University Press. P. 372.
8. 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.).
9. Rao, K. A. (2018). Nickel Based Superalloys – Properties and Their Applications. *International Journal of Management, Technology And Engineering*, 8(V).
10. Ganeev, A. A., Valitov, V. A., Nagimov, M. I. & Imayev, V. M. (2020). Effect of hot forging on the microstructure and superplastic properties of the powder nickel base superalloy EP741NP. *Lett. Mater.*, 10(1), 100–105.
11. Valitov, V. A., Mulyukov, R. R., Gigliotti, M. F. X. & Subramanian, P. R. (2008). Superalloys 2008. *TMS*, 325–331.
12. Valitov, V. A., Lutfullin, R. Ya., Safiullin, R. V., Mukhtarov, Sh. Kh. & Mukhametrakhimov, M. Kh. (2009). Low-Temperature Superplasticity of Inconel 718 Nickel Alloy with Submicrocrystalline Structure. *Materials Science*, (4), 21–27. (In Russ.).
13. Valitov, V., Mukhtarov, Sh., Lutfullin, R., Safiullin, R. & Mukhametrakhimov, M. (2011). Microstructure and Properties of Nanostructured Alloy 718. *Advanced Materials Research*, 278–283.
14. Akula, S. P. et al. (2019). A Review on Superplastic Forming of Ti-6Al-4V Alloy. *Journal of Alloys and Compounds*. Retrieved from: <https://www.researchgate.net/publication/335755437>
15. Salishchev, G. A. et al. (2001). Development of Ti-6Al-4V sheet with low temperature superplastic properties. *Journal of Materials Processing Technology*, 116, 265–268.
16. Naydenkin, E. V., Ratochka, I. V., Mishin, I. P. & Lykova, O. N. (2017). Development of near β titanium alloy with high strength and superplastic properties. *AIP Conference Proceedings*, 1909, 020146.
17. Ratochka, I. V., Naydenkin, E. V., Lykova, O. N. & Mishin, I. P. (2021). The Influence of Severe Plastic Deformation and Subsequent Annealing on Structure and Mechanical Properties of VT35 Titanium Alloy. *Russian Physics Journal*, 64, 636–642.
18. Ratochka, I. V., Naydenkin, E. V., Mishin, I. P., Lykova, O. N. & Zabudchenko, O. V. (2022). Low-temperature superplasticity of ultrafine-grained near β titanium alloy. *Journal of Alloys and Compounds*, 891, 161981.
19. Klassman, E. Yu. & Astanin, V. V. (2020). Low-temperature superplasticity of VT22 titanium alloy. *Letters on Materials*, 10(1), 10–15. (In Russ.).
20. Jiang, B. Z., Emura, S. & Tsuchiya, K. (2014). Microstructures and mechanical properties of Ti5553 alloy processed by high-pressure torsion. *IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering*, 63, 012069.
21. Zafari, A., Wei, X. S., Xu, W. & Xia, K. (2015). Effects of severe plastic deformation on grain refinement and martensitic transformation in a metastable β -Ti alloy. *IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng.*, 89, 012055.
22. Petch, N. J. (1953). The Cleavage Strength of Polycrystals. *Journal of the Iron and Steel Institute*, 174, 25–28.

Information about the authors

E. Yu. Klassman – Post-graduate Student, Engineer at the Institute for Metals Superplasticity Problems of the Russian Academy of Sciences.

E. V. Galieva – Candidate of Technical Sciences, Researcher at the Institute for Metals Superplasticity Problems of the Russian Academy of Sciences.

V. A. Valitov – Doctor of Technical Sciences, Leading Researcher at the Institute for Metals Superplasticity Problems of the Russian Academy of Sciences.

R. Ya. Lutfullin – Doctor of Technical Sciences, Chief Researcher at the Institute for Metals Superplasticity Problems of the Russian Academy of Sciences.

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

Статья поступила в редакцию 08.11.2022; одобрена после рецензирования 18.11.2022; принята к публикации 25.11.2022.

The article was received by the editorial board on 08 Nov. 22; approved after reviewing 18 Nov. 22; accepted for publication 25 Nov. 22.

Научная статья

1.3.8. Физика конденсированного состояния (физико-математические науки)

УДК 621.793.182

doi: 10.25712/ASTU.1811-1416.2022.04.013

СТРУКТУРА И СВОЙСТВА ПОКРЫТИЯ БОРА, НАНЕСЕННОГО МЕТОДОМ МАГНЕТРОННОГО РАСПЫЛЕНИЯ И МОДИФИЦИРОВАННОГО ЭЛЕКТРОННЫМ ПУЧКОМ

Юрий Федорович Иванов^{1†}, Георгий Юрьевич Юшков²

^{1,2} Институт сильноточной электроники СО РАН, пр. Академический, 2/3, 634055, Томск, Россия

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

² gyushkov@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-7615-6058>

Аннотация. Разработана методика нанесения покрытий бора на поверхность с использованием планарного магнетрона постоянного тока с мишенью из чистого непроводящего, при нормальных условиях, кристаллического бора. Скорость нанесения покрытия бора при мощности магнетронного разряда уровня 40 Вт составляла около 3,5 нм/мин. Покрытие было модифицировано электронным пучком в среде азота с энергией электронов 5 кэВ и плотностью тока пучка 5 мА/см². Приводятся параметры и свойства таких покрытий толщиной 1,1±0,1 мкм, нанесенных на нержавеющую сталь 12Х18Н10Т. Определена плотность, исследована морфология покрытия, микротвердость и модуль Юнга. Определено влияние электронно-пучкового воздействия на поверхность покрытия, исследован его элементный состав. Показано, что доля атомов бора в покрытии варьируется от 70,7 ат. % до 88,5 ат. %. Методами рентгеноструктурного анализа и просвечивающей электронной микроскопии обнаружено, что покрытие бора является аморфно-кристаллическим, т.е. содержит в объеме аморфной фазы кристаллические включения с размерами 3-7 нм. Выявлено наличие фаз боридов и гексаборидов хрома в приповерхностных областях подложки.

Ключевые слова: магнетронное нанесение покрытий, непрерывный электронный пучок, пленки бора, фазовый состав, дефектная структура, свойства.

Благодарности: Работа поддержана Российским Научным Фондом. Исследования по формированию и электронно-пучковой модификации покрытий бора, по изучению их морфологии и механических свойств выполнены за счет гранта Российского научного фонда № 22-29-00381, <https://rscf.ru/project/22-29-00381/>. Исследования свойств покрытий методами оптической, сканирующей и просвечивающей дифракционной электронной микроскопии выполнены за счет проекта Российского научного фонда № 19-19-00183, <https://rscf.ru/project/19-19-00183/>.

Для цитирования: Иванов Ю.Ф., Юшков Г.Ю. Структура и свойства покрытия бора, нанесенного методом магнетронного распыления и модифицированного электронным пучком // Фундаментальные проблемы современного материаловедения. 2022. Т. 19, № 4. С. 539–545. doi: 10.25712/ASTU.1811-1416.2022.04.013.

Original article

STRUCTURE AND PROPERTIES OF BORON COATING DEPOSITED BY MAGNETRON SPUTTERING AND MODIFIED BY ELECTRON BEAM

Yurii F. Ivanov^{1†}, Georgy Yu. Yushkov²

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

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

² gyushkov@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-7615-6058>

Abstract. A technique for deposition of boron coatings on a surface using a planar DC magnetron with a target made from pure crystalline, non-electrically-conducting (under normal conditions) boron has been developed. The

deposition rate of the boron coating with a magnetron discharge of 40 W power was about 3.5 nm/min. The coating was modified by an electron beam in a nitrogen atmosphere. The electron energy of the beam was 5 keV and a beam current density was 5 mA/cm². The parameters and properties of those coatings with a thickness of 1.1±0.1 μm, deposited on stainless steel 12Cr18Ni10Ti, are presented. Density, coating morphology, microhardness and Young's modulus of boron coatings were investigated. The effect of electron-beam modification on the coating surface was determined, and its elemental composition was studied. It was shown that the fraction of boron atoms in the coating varies from 70.7 to 88.5 at. %. Using X-ray diffraction analysis and transmission electron microscopy, it was found that the boron coating is amorphous-crystalline, i.e. contains crystalline inclusions with sizes of 3-7 nm in the volume of the amorphous phase. The presence of phases of borides and hexaborides of chromium in the subsurface regions was found.

Keywords: magnetron coating, DC electron beam, boron films, phase composition, defect structure, coating properties.

Acknowledgements: The work was supported by the Russian Science Foundation. Studies on the formation and electron beam modification of boron coatings, as well as the studies of their morphology and mechanical properties were carried out at the expense of the Russian Science Foundation grant No. 22-29-00381, <https://rscf.ru/project/22-29-00381/>. Studies of coating properties by optical, scanning and transmission diffraction electron microscopy were carried out at the expense of the Russian Science Foundation project No. 19-19-00183, <https://rscf.ru/project/19-19-00183/>.

For citation: Ivanov, Yu. F. & Yushkov, G. Yu. (2022). Structure and properties of boron coating deposited by magnetron sputtering and modified by electron beam. *Fundamental'nye problemy sovremennoy materialovedeniya (Basic Problems of Material Science (BPMS))*, 4(19), 539–545. (In Russ.). doi: 10.25712/ASTU.1811-1416.2022.04.013.

Введение

Поиск путей улучшения эксплуатационных характеристик металлов и сплавов представляется важной задачей современного материаловедения. Поскольку эксплуатационные характеристики большинства изделий определяются свойствами их поверхности, то нанесение покрытий, улучшающих эти свойства, является путем решения этой задачи. Среди методов нанесения покрытий в последнее время интенсивно развиваются плазменные методы, к которым относится магнетронное напыление [1]. Магнетронное напыление позволяет наносить на поверхность покрытия из требуемых материалов, обеспечивая улучшение её служебных свойств [2].

Среди разнообразия получаемых защитных покрытий интерес представляют покрытия на основе бора. Борирование поверхности деталей из сталей и сплавов позволяет повысить их функциональные свойства [3]. Кристаллический бор и его соединения имеют высокую твердость [4, 5], а бор в аморфном состоянии может использоваться как твердая жаростойкая смазка для снижения трения [6]. Использование магнетронов для нанесения покрытий бора представляется привлекательной методикой. Однако, при нормальных условиях, чистый бор имеет высокое удельное электрическое сопротивление уровня 10 МОм×см [7]. Такое сопротивление не позволяет обеспечить устойчивое

функционирование магнетронного разряда постоянного тока с распыляемым катодом (мишенью) из бора. Для решения этой проблемы термоизолированная мишень магнетрона из бора предварительно нагревалась в слаботоковом высоковольтном разряде. Так как бор имеет отрицательный температурный коэффициент электрического сопротивления, при нагреве мишени до температуры около 600 °C её сопротивление снижается до уровня 10 Ом×см. Это обеспечивает стабильное зажигание магнетронного разряда с нагретой мишенью из бора. Такой метод был опробован в магнетронном разряде, функционирующем в среде инертных газов [8].

Целью настоящей работы была реализация магнетронного нанесения покрытия бора и последующая его модификация непрерывным электронным пучком в среде азота, исследование структуры и свойства таких покрытий.

Методика нанесения и электронно-пучковой модификации покрытия бора

В качестве объекта исследования были выбраны покрытия бора, нанесенные на поверхность образцов из нержавеющей стали марки 12Х18Н10Т. Образцы имели прямоугольную форму размером 15×15 мм и толщиной 5 мм. Поверхность образцов, на которую наносилось покрытие, была отполирована до 10 класса чистоты.

Конструкция планарного магнетрона с мишенью из чистого (99,95 ат. %) бора, используемого для нанесения покрытий, имела несколько принципиальных отличий от стандартных устройств. Во-первых, это термическая изоляция мишени диаметром 5 см от электродов магнетрона, осуществляемая прокладками из электропроводящего граффлекса. Во-вторых, поскольку покрытие бора, осаждаемое на аноде магнетрона в процессе напыления, приводило к его электрической изоляции и погасанию разряда [9], стандартный анод магнетрона был дополнен системой из плоских анодных колец, с щелями шириной 2 мм между ними. В щелях формирование покрытия бора происходило с меньшей интенсивностью и это позволило обеспечить стабильное функционирование разряда в течение десятков часов. И, наконец, особенностью анода было наличие анодной полости с равномерно расположенными по её внутреннему диаметру двенадцатью отверстиями, обеспечивающими равномерное распределение потока рабочего газа (аргон особой чистоты - 99,999 %) в область мишени. Это позволяло снизить предельное давление и напряжение горения разряда магнетрона.

Вакуумная камера, в которой осуществлялось нанесение и модификация покрытия, предварительно откачивалась криогенным "безмасляным" насосом НВК-250-3.2 до остаточного давления 10^{-5} Па. Давление аргона в камере при нанесении покрытия поддерживалось регулятором расхода газа РРГ-10 на уровне 0,15 Па. Для электрического питания магнетронного разряда использовался стабилизированный источник Spellman SL6PN300 с регулируемым постоянным током до 50 мА и напряжением до 6 кВ.

Процедура нанесения покрытия была следующей. Сначала зажигался магнетронный разряд с током уровня 3 мА и напряжением горения около 4 кВ, который начинал разогревать мишень из бора. По мере разогрева мишени, её сопротивление снижалось, а ток разряда увеличивался. Приблизительно через 3 мин ток разряда достигал рабочего значения 50 мА, а напряжение горения снижалось до 850 В. После этого, производилось позиционирование образца, закрепленного на подвижном держателе, для нанесения покрытия. Образец располагался в центре на расстоянии 7 см от поверхности мишени магнетрона. Толщина покрытия бора была пропорциональна времени процесса его напыления. В настоящей работе, для удобства сравнения различных характеристик покрытия,

все данные приведены для образцов со временем нанесения покрытия 5 часов.

После нанесения покрытия вакуумная камера заполнялась азотом 99,9 % чистоты до давления 4 Па, поддерживаемого откачкой безмасляным спиральным насосом ISP-500B, и проводилась модификация поверхности нанесенного покрытия непрерывным электронным пучком, генерируемым форвакуумным источником электронов. Ток пучка составлял 40 мА при энергии электронов 5 кэВ. Диаметр фокусного пятна пучка в плоскости образца превышал его размер и составлял 30 мм. Плотность мощности пучка на образец была 25 ± 3 Вт/см². Более подробно принцип функционирования, характеристики и параметры электронного источника представлены в работе [10]. Покрытие обрабатывалось электронным пучком в течение 3 часов. В процессе обработки температура покрытия контролировалась быстродействующим оптическим пирометром Raytek-ММ1МН и составляла около 600 °С.

Морфология и микротвердость покрытия

Толщина покрытия, измеренная микроинтерферометром МИИ-4М, составляла $1,1 \pm 0,1$ мкм. Таким образом, скорость нанесения покрытия бора составляла около 3,5 нм/мин. Это существенно выше, чем скорость нанесения покрытий ВЧ магнетронным распылителем, прибором для распыления диэлектрических материалов [11], которая, по оценкам, при такой же средней мощности разряда составляет менее 1 нм/мин.

Средняя плотность покрытия бора для образца была определена методом взвешивания до и после нанесения покрытия аналитически весами ВЛ-220М с точностью измерения 10 мкг. Плотность образцов после нанесения покрытия составляла около 1,6 г/см³, а после отжига электронным пучком в азоте она увеличивалась до 1,9 г/см³. Это ниже, чем плотность кристаллов бора (2,34 г/см³), но существенно выше, чем средняя плотность мишени магнетрона из бора (1,2 г/см³), которая была изготовлена методом горячего прессования в вакууме порошка бора с размерами частиц (1-10) мкм.

Морфология поверхности покрытий была изучена с использованием сканирующего атомно-силового микроскопа Solver P47 с кантилевером NSG-01. Пример рельефа поверхности покрытия приведен на рис.1. Из анализа рис.1 следует, что на поверхности покрытия присут-

ствуют цепочки пиков характерной шириной около 0,5 мкм (светлые области), а также линейные впадины шириной около 0,3 мкм (темные полосы). Перепад высот от этих впадин до пиков составляет около 65 нм, что на порядок меньше толщины покрытия бора. Шероховатость поверхности покрытия $R_a = 4,9$ нм, что характерно для магнетронного метода. Асимметрия для покрытия положительная ($R_{sk} = 1,2$), что означает преобладание пиков над впадинами.

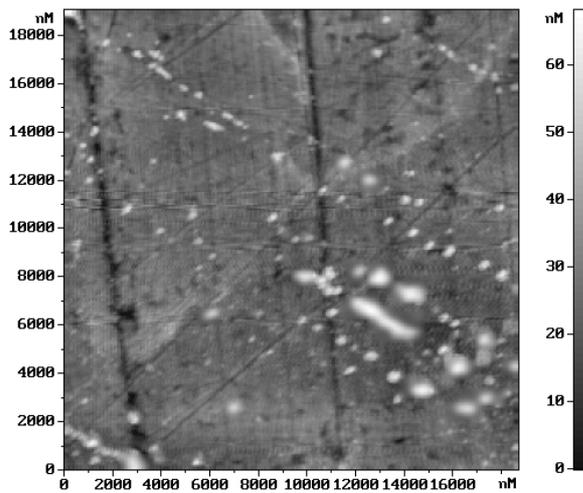


Рис.1. Атомно-силовая микроскопия рельефа поверхности покрытия бора, нанесенного на образцы из нержавеющей стали

Fig.1. Atomic force microscopy of the surface morphology of a boron coating deposited on stainless steel samples

Измерение микротвердости покрытия было проведено с использованием установки NanoTest 600 по методу Оливера-Фарра [12] при усреднении результатов по 10 измерениям. При проведении измерений глубина проникновения индентора в покрытие не превышала 15 % от его толщины, что соответствовало нагрузке на индентор Берковича 2-5 мН. Результаты измерения параметров покрытия были следующими: микротвердость $H = 4,53 \pm 0,08$ ГПа, модуль Юнга $E = 192,2 \pm 8,3$ ГПа. Микротвердость покрытия была существенно ниже, чем, например, у кристаллических аллотропий бора, что может свидетельствовать о преобладании аморфной фазы бора в покрытии.

Состав и структура покрытия

Изображения покрытий бора, полученные с использованием сканирующего электронного

микроскопа Philips SEM 515 до и после обработки покрытия непрерывным электронным пучком (рис.2), показали, что воздействие пучка приводит к фрагментации и частичному разрушению покрытия.

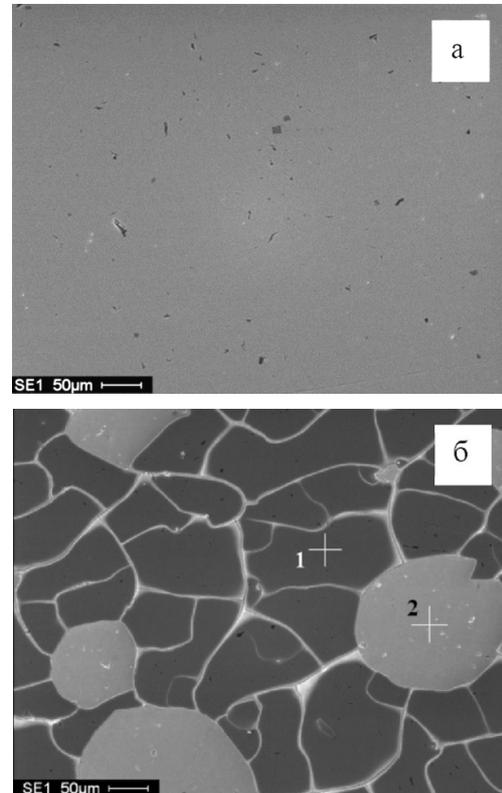


Рис.2. Электронно-микроскопическое изображение покрытия бора до (а) и после (б) облучения электронным пучком

Fig.2. Electron microscopic image of the boron coating before (a) and after (b) the electron beam treatment

Методами микрорентгеноспектрального анализа установлено, что после нанесения покрытия относительное содержание атомов бора в поверхностном слое стали составляет около 89,1 ат. %. Наряду с бором, в покрытии присутствует кислород концентрацией около 7,3 ат. %. По-видимому, использование аргона особой чистоты и криогенная откачка не гарантируют полное удаление из вакуумной системы кислорода, который может присутствовать на поверхностях системы в виде адсорбированных или оксидных пленок. Определение содержания бора в темных и светлых областях покрытия, обработанного пучком, указанных на рис.2б цифрами 1 и 2, показало, что, в первом случае, концентрация атомов бора и кислорода составляют 88,5 и 8,4 ат. %; во втором случае (светлые области) - 70,7 и 10,4 ат. %, соответ-

ственно. Следовательно, полного разрушения покрытия не происходит, а трещины имеют глубину существенно меньше толщины покрытия (см. рис.1).

Рентгенофазовый анализ был проведен с использованием дифрактометра Shimadzu XRD-6000. Съемка осуществлялась монохроматором SM-3121 в медном отфильтрованном излучении Cu-K α 1. Анализ не показал наличия кристаллического бора и фаз на основе бора в стали. Это указывает как на аморфное состояние покрытия, так и на возможное малое количество боридных фаз. Аморфное состояние бора в покрытии подтверждается изменением степени кристалличности системы «покрытие/подложка», а именно, при формировании покрытия бора она составляет 0,67, а после облучения электронным пучком - 0,82, что может указывать на частичную кристаллизацию аморфного бора и формирование наноразмерных борсодержащих включений второй фазы.

Анализ фазового состава покрытия, облученного электронным пучком, был осуществлен методами просвечивающей электронной дифракционной микроскопии с использованием микроскопа JEM-2100F JEOL. Характерное изображение структуры поверхностного слоя образца приведено на рис.3. Отчетливо видно, что в поверхностном слое стали формируется нанокристаллическая (50-110 нм) зеренно-субзеренная структура (рис.3а). На темнопольном изображении (рис.3в) в объеме и на границах кристаллитов γ -фазы наблюдаются наноразмерные (8-10 нм) частицы второй фазы. Анализ микроэлектроннограммы (рис.3б) позволяет заключить, что данные кристаллиты являются боридами хрома Cr₂B. На поверхности образцов обнаруживается тонкий, до 100 нм, слой, содержащий наноразмерные включения гексаборидов хрома CrB₆ (рис.3г).

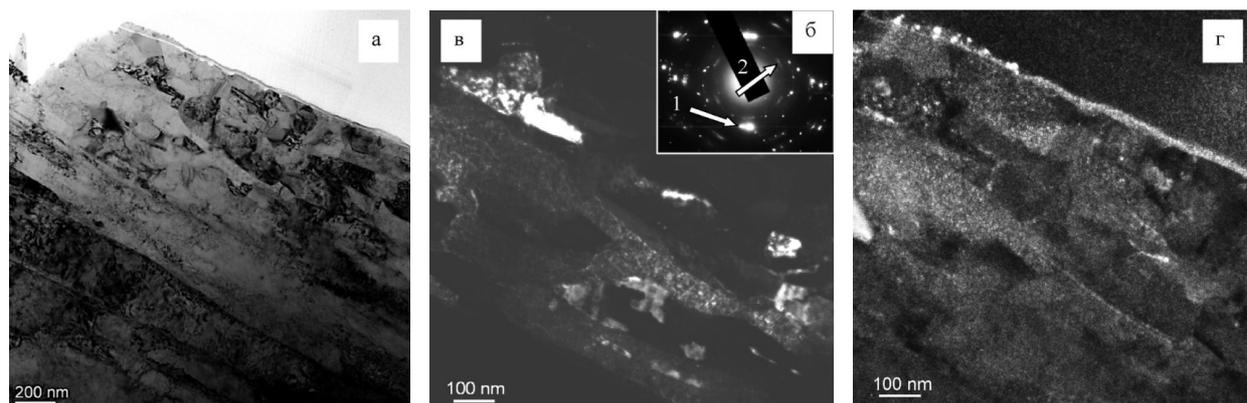


Рис.3. Электронно-микроскопическое изображение структуры поверхностного слоя покрытия бора; а – светлое поле; б – микроэлектроннограмма; в, г – темные поля, полученные в рефлексах $\langle 111 \rangle \gamma\text{-Fe} + \langle 002 \rangle \text{Cr}_2\text{B}$ и $\langle 201 \rangle \text{CrB}_6 + \langle 002 \rangle \text{CrO}_7$ (рефлексы указаны на (б) стрелками: 1 – для (в), 2 – для (г))

Fig.3. Electron microscopic image of surface structure of the boron coating; a – bright field; b – microelectron diffraction pattern; (c, d) dark fields obtained in the $\langle 111 \rangle \gamma\text{-Fe} + \langle 002 \rangle \text{Cr}_2\text{B}$ and $\langle 201 \rangle \text{CrB}_6 + \langle 002 \rangle \text{CrO}_7$ reflections (the reflections are indicated in (b) by arrows: 1 for (c), 2 for (d))

Методами прямого разрешения кристаллической решетки установлено, что покрытие бора, модифицированное электронным пучком, в основном является аморфным, но содержит в своем объеме включения, имеющие кристаллическую решетку (рис.4, включения указаны стрелками). Размеры включений составляют 3-7 нм.

Несмотря на то, что облучение покрытия бора электронным пучком проводилось в атмосфере азота, фаз нитридов бора в исследовани-

ях зарегистрировано не было. Аморфные покрытия бора могут находить применение в машиностроении, где они могут использоваться в качестве твердых смазок для уменьшения трения [6]. Кроме этого, покрытия бора, обогащенные изотопом ¹⁰B, перспективны при создании детекторов нейтронов, а также для покрытия элементов активной зоны ядерного реактора в качестве выгорающего поглотителя нейтронов с целью снижения реактивности реактора в начале его эксплуатации.

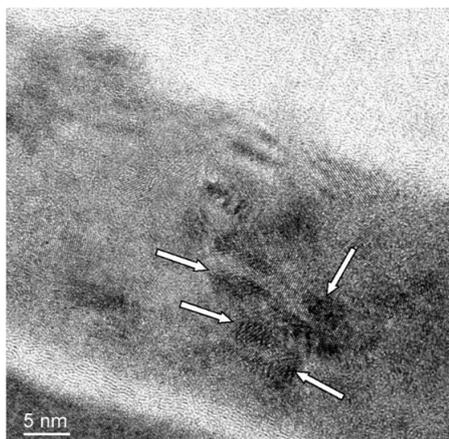


Рис.4. Электронно-микроскопическое изображение структуры поверхностного слоя системы «покрытие бора/ подложка из 12X18H10T»

Fig.4. Electron microscopic image of the structure of the surface layer of the "boron coating/substrate of 12X18H10T" system

Заключение

Разработана методика нанесения покрытий бора на поверхность с использованием планарного магнетрона с мишенью из чистого кристаллического бора. Особенностью устройства являлась термоизоляция мишени от электродов магнетрона и нагрев ее до состояния проводимости в слаботочной высоковольтной фазе разряда. Скорость нанесения покрытия бора при мощности магнетронного разряда уровня 40 Вт составляла около 3,5 нм/мин, что, при указанной средней мощности, существенно выше аналогичной величины ВЧ магнетрона, используемого для нанесения покрытий из диэлектрических материалов. Покрытие было модифицировано электронным пучком в среде азота с энергией электронов 5 кэВ и плотностью тока пучка 5 мА/см².

Проведены исследования параметров таких покрытий толщиной $1,1 \pm 0,1$ мкм нанесенных на нержавеющую сталь 12X18H10T. Найдено, что воздействие электронного пучка приводит к увеличению плотности покрытия с 1,6 до 1,9 г/см³. Показано, что шероховатость покрытия 4,9 нм. Микротвердость покрытия $4,53 \pm 0,08$ ГПа, что свидетельствует о преобладании в нем аморфной фазы. Установлено, что облучение покрытия электронным пучком приводит к появлению трещин и сколов. На неразрушенных участках концентрация бора в покрытии была 88,5 ат. %, на участках сколов на 25 % ниже. Методом рентгенофазового анализа подтверждено преобладание аморфного состояния бора в покрытии; методом прямого разрешения кристаллической структуры выяв-

лено присутствие в объеме покрытия кристаллических включений размерами 3-7 нм. В приповерхностном слое подложки выявлены наноразмерные частицы боридов и гексаборидов хрома.

Список литературы

1. Baptista A., Silva F.J.G., Porteiro J., Míguez J.L., Pinto G., Fernandes L. On the physical vapour deposition (PVD): evolution of magnetron sputtering processes for industrial applications // *Procedia Manufacturing*. 2018. V. 17. P. 746–757.
2. Hovsepian P.Eh., Lewis D.B., Munz W.-D. Recent progress in large scale manufacturing of multilayer/superlattice hard coatings // *Surface and Coatings Technology*. 2000. V. 133–134. P. 166–175.
3. Лыгденов Б.Д., Гармаева И.А., Попова Н.А., Козлов Э.В., Гурьев А.М., Иванов С.Г. Исследование фазового состава и дефектного состояния градиентных структур борированных сталей 20Л, 45, 55 И 5ХНВ // *Фундаментальные проблемы современного материаловедения*. 2012. Т. 9, № 4–2. С. 681–689.
4. Гурьев А.М., Иванов С.Г., Гурьев М.А., Иванов А.Г., Лыгденов Б.Д., Земляков С.А., Долгоров А.А. Структура и свойства упрочненных бором и бором совместно с титаном поверхности штамповых сталей 5ХНВ И 5Х2НМВФ // *Фундаментальные проблемы современного материаловедения*. 2010. Т. 7, № 1. С. 27–31.
5. Ипатов А.Г., Харанжевский Е.В. Триботехнические свойства сверхтвердых функциональных покрытий на основе карбида и нитрида бора // *Трение и износ*. 2019. Т. 40, № 6. С. 776–782.
6. Greco A., Mistry K., Sista V., Eryilmaz O., Erdemir A. Friction and wear behavior of boron based surface treatment and nano-particle lubricant additives for wind turbine gearbox applications // *Wear*. 2011. V. 271, N 9–10. P. 1754–1760.
7. Greiner E.S., Gutowski J.A. Electrical resistivity of boron // *Journal of Applied Physics*. 1957. V. 28, N 11. P. 1364–1365.
8. Gushenets V.I., Oks E.M., Savkin K.P., Vizir A.V., Yushkov G.Yu., Hershcovitch A., Kulevoy T.V. Boron ion beam generation using a self-sputtering planar magnetron // *Review of Scientific Instruments*. 2010. V. 81, N 2. P. 02B303.
9. Belkind A., Jansen F. Anode effects in magnetron sputtering // *Surface and Coatings Technology*. 1998. V. 99, N 1–2. P. 52–59.
10. Yushkov Y.G., Oks E.M., Tyunkov A.V., Zolotukhin D.B. Alumina coating deposition by

electron-beam evaporation of ceramic using a forevacuum plasma-cathode electron source // *Ceramics International*. 2019. V. 45, N 8. P. 9782–9787.

11. Pascual E., Martínez E., Esteve J., Lousa A. Boron carbide thin films deposited by tuned-substrate RF magnetron sputtering // *Diamond and Related Materials*. 1999. V. 8, N 2–5. P. 402–405.

12. Oliver W. C., Pharr G. M. Measurement of hardness and elastic modulus by instrumented indentation: advances in understanding and refinements to methodology // *Journal of Materials Research*. 2004. V. 19, N 1. P. 3–20.

Информация об авторах

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

Г. Ю. Юшков – доктор технических наук, главный научный сотрудник Института сильноточной электроники СО РАН.

References

1. Baptista, A., Silva, F. J. G., Porteiro, J., Míguez, J. L., Pinto, G. & Fernandes, L. (2018). On the physical vapour deposition (PVD): evolution of magnetron sputtering processes for industrial applications. *Procedia Manufacturing*, (17), 746–757.

2. Hovsepian, P. Eh., Lewis, D. B. & Munz, W.- D. (2000). Recent progress in large scale manufacturing of multilayer/superlattice hard coatings. *Surface and Coatings Technology*, (133–134), 166–175.

3. Ligdenov, B. D., Garmaeva, I. A., Popova, N. A., Kozlov, E. V., Guriev, A. M. & Ivanov, S. G. (2012). Research of phase structure and defective condition gradient of structures boronizing steels 20L, 45, 55 and 5HNV. *Fundamental'nye problemy sovremennogo materialovedenia (Basic Problems of Material Science (BPMS))*, 4–2(9), 681–689. (In Russ.).

4. Guriev, A. M., Ivanov, S. G., Guriev, M. A., Ivanov, A. G., Ligdenov, B. D., Zemlyakov, S. A. & Dolgorov A. A. (2010). Structure and properties of surfaces of 5HNV and 5H2NMVF stamp steels hardened with boron and boron together with

titanium. *Fundamental'nye problemy sovremennogo materialovedenia (Basic Problems of Material Science (BPMS))*, 1(7), 27–31. (In Russ.).

5. Ipatov, A. G. & Kharanzhevsky, E. V. (2019). The tribological properties of super-hard and functional coatings based on carbide and boron nitride. *Journal of Friction and Wear*, 6(40), 588–592.

6. Greco, A., Mistry, K., Sista, V., Eryilmaz, O. & Erdemir, A. (2011). Friction and wear behavior of boron based surface treatment and nanoparticle lubricant additives for wind turbine gearbox applications. *Wear*, 9–10(271), 1754–1760.

7. Greiner, E. S. & Gutowski, J. A. (1957). Electrical resistivity of boron. *Journal of Applied Physics*, 11(28), 1364–1365.

8. Gushenets, V. I., Oks, E. M., Savkin, K. P., Vizir, A. V., Yushkov, G. Yu., Hershcovitch, A. & Kulevoy, T. V. (2010). Boron ion beam generation using a self-sputtering planar magnetron. *Review of Scientific Instruments*, 2(81), 02B303.

9. Belkind, A. & Jansen, F. (1998). Anode effects in magnetron sputtering. *Surface and Coatings Technology*, 1–2(99), 52–59.

10. Yushkov, Y. G., Oks, E. M., Tyunkov, A. V. & Zolotukhin, D. B. (2019). Alumina coating deposition by electron-beam evaporation of ceramic using a forevacuum plasma-cathode electron source. *Ceramics International*, 8(45), 9782–9787.

11. Pascual, E., Martinez, E., Esteve, J. & Lousa, A. (1999). Boron carbide thin films deposited by tuned-substrate RF magnetron sputtering. *Diamond and Related Materials*, 2–5(8), 402–405.

12. Oliver, W. C. & Pharr, G. M. (2004). Measurement of hardness and elastic modulus by instrumented indentation: advances in understanding and refinements to methodology. *Journal of Materials Research*, 1(19), 3–20.

Information about the authors

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

G. Yu. Yushkov – Doctor of Technical Sciences, Chief Scientist, Institute of High Current Electronics SB RAS.

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

Статья поступила в редакцию 11.11.2022; одобрена после рецензирования 22.11.2022; принята к публикации 29.11.2022.

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

Научная статья

2.6.1. Металловедение и термическая обработка металлов и сплавов (технические науки)

УДК 669.15, 621.785.5

doi: 10.25712/ASTU.1811-1416.2022.04.014

**ПОВЫШЕНИЕ ПЛАСТИЧНОСТИ БОРИДНОГО ПОКРЫТИЯ
НА НИЗКОУГЛЕРОДИСТОЙ СТАЛИ****Василий Николаевич Корнопольцев^{1†}, Степан Алексеевич Лысых²,
Александр Станиславович Милонов³**¹ Байкальский институт природопользования СО РАН, ул. Сахьяновой, 6, 670047, Улан-Удэ, Россия^{2,3} Институт физического материаловедения СО РАН, ул. Сахьяновой, 6, 670047, Улан-Удэ, Россия¹ kompo@mail.ru[†], <https://orcid.org/0000-0003-1970-2945>² lysyh.stepa@yandex.ru, <https://orcid.org/0000-0002-1421-5251>³ terwer81@mail.ru, <http://orcid.org/0000-0001-7397-3581>

Аннотация. В работе представлены сравнительные исследования структуры, микротвердости, коэффициента диффузии и пластичности борированного и боромедненного слоев, полученных на низкоуглеродистой стали Ст3 за время выдержки 3, 4 и 5 ч при помощи разработанного совмещенного твердофазного метода с использованием высокотемпературного синтеза насыщающих элементов из окислов бора и меди в процессе термической обработки (ТО), что приводит к интенсификации процесса легирования поверхности железоуглеродистых сплавов (ЖУС). При чистом борировании в процессе химической термообработки (ХТО) формирование покрытия происходит по классическому варианту с образованием слоя со структурой игольчатые кристаллиты, ориентированные от поверхности вглубь металла. После 5-ти часовой обработки формируется двухфазное покрытие из высшего бориды FeB с микротвердостью 21-22 ГПа и расположенного под ним слоя низшего бориды Fe₂B с микротвердостью 18-19 ГПа. Толщина слоя высшего бориды составляет до трети от общей протяженности борированного покрытия. Максимальная длина игл для борирования составила 120 мкм. Структура боромедненного покрытия также имеет структуру игольчатых кристаллитов, но отличается более плотной упаковкой и большей длиной игл – до 200 мкм. При боромеднении устанавливается положительный градиент роста микротвердости от поверхности вглубь слоя с максимальной величиной 18-18,5 ГПа на расстоянии 10...20 % от поверхности от общей толщины покрытия. Коэффициент диффузии бора при наличии в грануле окиси меди увеличивается до 4-х раз, определенный расчетом и уравнениями, полученными при помощи программного обеспечения Excel. Величина хрупкости $\epsilon_{пред}$ для борирования составила 1,25-1,27, для боромеднения – 2,21-2,42, что оценивается баллами хрупкости: для борирования – 3, для боромеднения – 1. Наличие окиси меди в реакционной грануле способствует диффузии бора вглубь ЖУС с формированием фазы из низшего бориды железа, что положительно сказывается на финишной обработке и эксплуатации обрабатываемых деталей.

Ключевые слова: борирование, боромеднение, пластичность, коэффициент диффузии, структура, микротвердость.

Благодарности: Работа выполнена при финансовой поддержке государственного задания Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (№ 0273-2021-0007, № 0270-2021-0001).

Для цитирования: Корнопольцев В.Н., Лысых С.А., Милонов А.С. Повышение пластичности боридного покрытия на низкоуглеродистой стали // Фундаментальные проблемы современного материаловедения. 2022. Т. 19, № 4. С. 546–553. doi: 10.25712/ASTU.1811-1416.2022.04.014.

Original article

INCREASING THE PLASTICITY OF BORIDE COATING ON LOW CARBON STEEL

Vasily N. Kornopol'tsev^{1†}, Stepan A. Lysykh², Alexandr S. Milonov³¹ Baikal Institute of Nature Management SB RAS, Sakhyanovoy Str., 6, Ulan-Ude, 670047, Russia^{2,3} Institute of Physical Materials Science SB RAS, Sakhyanovoy Str., 6, Ulan-Ude, 670047, Russia¹ kompo@mail.ru[†], <https://orcid.org/0000-0003-1970-2945>² lisyh.stepa@yandex.ru, <https://orcid.org/0000-0002-1421-5251>³ terwer81@mail.ru, <http://orcid.org/0000-0001-7397-3581>

Abstract. The paper presents a comparative study of the structure, microhardness, diffusion coefficient and plasticity of borated and boron-copper layers obtained on low-carbon steel St3 using the developed combined solid-phase method for saturating the steel surface using high-temperature synthesis of saturating elements from boron and copper oxides during heat treatment (HT) in reactive granules in which aluminum is used as an oxide reducing agent. The exothermic reaction of the simultaneous reduction of boric anhydride obtained from dehydrated boric acid and copper oxide leads to an intensification of the process of alloying the iron-carbon alloys (ICA) surface. In pure boriding using the reduction reaction of boric anhydride in the process of chemical heat treatment (CHT), the coating is formed according to the classical version with the formation of a layer with the structure of acicular crystallites oriented from the surface into the depth of the metal. After 5-hour treatment, a two-phase coating is formed from a higher FeB boride with a microhardness of 21-22 GPa and an underlying layer of a lower Fe₂B boride with a microhardness of 18-19 GPa. The thickness of the higher boride layer is up to a third of the total length of the borated coating. The maximum length of needles for boriding was 120 μm. The structure of the boron-copper coating also has the structure of acicular crystallites, but differs in denser packing and greater thickness, which reaches 200 μm. When boron-copper plating, a non-standard distribution of microhardness along the length of the layer was established. There is a positive gradient of microhardness growth from the surface deep into the layer with a maximum value of 18-18.5 GPa at a distance of 20-30 % from the surface of the total coating thickness. The diffusion coefficient of boron in the presence of copper oxide in the granule increases up to 4 times, determined by the calculation and equations obtained using the Excel software. The brittleness value ϵ_{lim} for boron plating was 1.25-1.27, for boron-copper plating – 2.21-2.42, which is estimated by brittleness points in for boron plating – 3, for boron-copper plating – 1. The presence of copper oxide in the reaction granule contributes to the diffusion of boron into depth of the ICA with the formation of a phase from the lower iron boride, which has a positive effect on the finishing and operation of the machined parts.

Keywords: boriding, boron-copper plating, plasticity, diffusion coefficient, structure, microhardness.

Acknowledgments: The work was supported by the state task of the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation (No. 0273-2021-0007, No. 0270-2021-0001).

For citation: Kornopol'tsev, V. N., Lysykh, S. A. & Milonov, A. S. (2022). Increasing the plasticity of boride coating on low carbon steel. *Fundamental'nye problemy sovremennogo materialovedeniya (Basic Problems of Material Science (BPMS))*, 4(19), 546–553. (In Russ.). doi: 10.25712/ASTU.1811-1416.2022.03.014.

Введение

Поверхностное легирование деталей машин и механизмов, изготовленных из недорогих железоуглеродистых сплавов, остается одним из перспективных методов снижения производственных и эксплуатационных затрат при создании техники.

Для того, чтобы максимально повысить износостойкость различных деталей из недорогих ЖУС (втулки, опоры, ролики и т.п.) внимание привлекают методы диффузионного насыщения поверхности ЖУС различными химическими элементами, в частности бором [1, 2]. При этом, оцениваются такие преимущества борирования как универсальность методов с

получением одной из самых высоких показателей микротвердости, толщины покрытий и повышения стойкости к истиранию с низкой склонностью к холодной сварке (схватыванию). Для более широкого использования борирования в мировой практике сегодня большое внимание уделяется повышению пластичности боридных покрытий с применением различных методов борирования [3-8].

Во многом этот вопрос решается применением комплексного метода насыщения поверхности ЖУС бором с другими химическими элементами твердофазным методом [9-11]. В наших предыдущих работах разработан смещенный твердофазный метод насыщения поверхности ЖУС бором с соединениями меди

[12-15]. Порошковые смеси включают в свой состав реакционноспособные гранулы из обезвоженной борной кислоты, окиси меди и алюминия, как восстановителя этих окислов. Установлено, что в отличие простого дополнения в составы для борирования окиси меди, введение ее в состав гранул с использованием экзотермической реакции восстановления окислов непосредственно в процессе термической обработки наблюдается увеличение толщины боридных покрытий.

Целью данной работы стало дополнительное исследование свойств боридных покрытий, полученных на стали Ст3 (коэффициент диффузии, параметры пластичности).

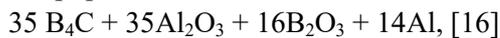
Материалы и методы

В качестве образцов использована сталь Ст3.

Процесс диффузионного насыщения проводился твердофазным методом в герметичном контейнере установкой контейнера в разогретую до рабочей температуры муфельную печь SNOL8,2/1100 с регулятором температуры Е5СК-Т. Стабильность температуры в установленном тепловом режиме ± 2 град. Диффузионное насыщение проводилось при температуре 1120 К в течение 3-х, 4-х и 5-ти часов с использованием в процессе ХТО экзотермической реакции алюмотермического восстановления окислов насыщающей смеси.

Состав насыщающей смеси имел следующее процентное содержание компонентов (масс. %):

– борирование



– боромеднение



В качестве активатора использован NaF в количестве 2-3 масс. % от массы насыщающей смеси.

Металлографические исследования выполнялись на оптическом микроскопе «Neophot-21».

Для определения коэффициента диффузии варьировалось время выдержки образцов в печи в течение 3, 4 и 5 часов.

Коэффициент диффузии D определен по следующей методике. Так как процесс насыщения проводится в герметичном контейнере с убывающей концентрацией насыщающего элемента за счет его диффузии в стальную основу, а также изменением концентрацией диффунди-

рующего элемента по протяженности диффузионного покрытия, процесс диффузии удобнее описывать при помощи метода расчета параметров диффузии из непостоянного источника. При этом коэффициент диффузии определяется по формуле [19]:

$$D = X^2 / 2t, \quad (1)$$

где X – толщина диффузионного слоя, м; t – время диффузионного процесса, с.

Для оценки хрупкости слоев использовали напряжение скола и предельную деформацию, которую оценивали с помощью испытания на индуцированное разрушение методом микровдавливания по Виккерсу на разных расстояниях отпечатка по толщине слоя бориды железа и определили по формуле Скудна В.А.:

$$\varepsilon_{\text{пред}} = D_{\text{отп}} / L_{\text{тр}}, \quad (2)$$

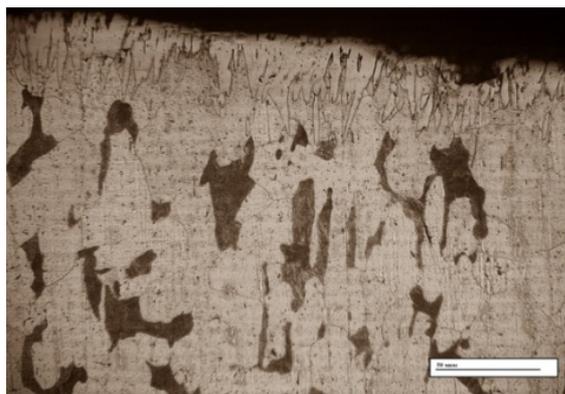
где, $D_{\text{отп}}$ – диагональ отпечатка; $L_{\text{тр}}$ – длина трещины между отпечатками.

Микротвердость и оценку хрупкости покрытий проводили на образцах после 5-ти часовой обработки. Для испытаний использовали микротвердомер ПМТ-3 при нагрузке 0,5 Н и 1,5 Н.

Результаты и их обсуждение

На серии рисунков 1 и 2 представления фотографии поперечных шлифов стали Ст3 после 3-х, 4-х, и 5-ти часовой выдержки при борировании и боромеднении.

Как видно из рис.1, при поверхностном насыщении стали Ст3 при чистом борировании формирование покрытия происходит по классическому варианту с образованием слоя со структурой игольчатых кристаллитов, ориентированных от поверхности вглубь металла. Причем, игольчато-кристаллическая структура зарождается уже при 3-х часовой термообработке. После постепенного обогащения поверхности легируемым элементом с увеличением времени выдержки наблюдается постепенный рост игольчатых кристаллов вглубь металла с более компактной упаковкой в поверхностном слое. Максимальная величина боридных игл после 5-ти часовой выдержки достигает 120 мкм, что на 15-20 % превышает борирование из карбида бора при тех же режимах ТО [1-3, 16]. При этом на поверхности формируется двухфазное покрытие из высшего бориды железа FeB с микротвердостью 21-22 ГПа и расположенным под ним слое низшего бориды Fe₂B с микротвердостью 18-19 ГПа. По протяженности слой высшего бориды составляет до трети от общей толщины покрытия.



а)



б)



в)

Рис.1. Диффузионные слои на поверхности стали Ст3 после борирования: а) 3 ч ($\times 600$), б) 4 ч ($\times 400$), в) 5 ч ($\times 400$)

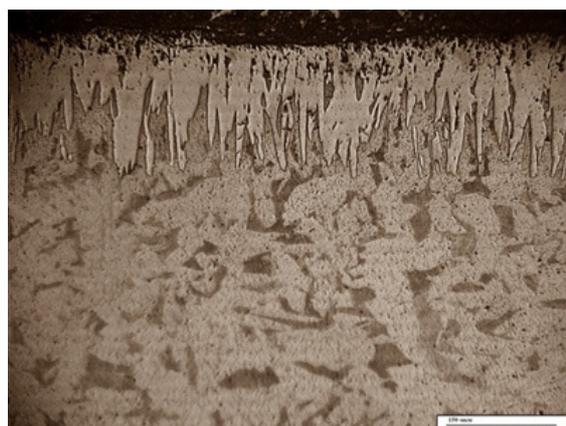
Fig.1. Diffusion layers on the surface of steel St3 after boriding; а) 3 h ($\times 600$), б) 4 h ($\times 400$), в) 5 h ($\times 400$)

Как видно из рис.2а, при наличии в насыщающей смеси продуктов восстановления алюминия окиси меди образующийся при 3-х часовой обработке диффузионный слой имеет отличительное строение. В отличие от «классического» игольчатого строения боридного слоя формируется сплошной слой, при котором бор диффундирует вглубь металла по кристаллам, и

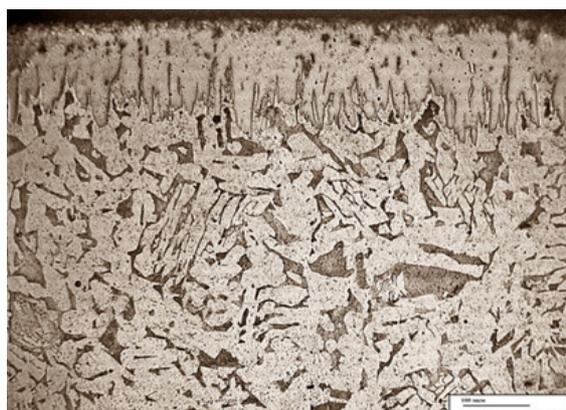
имеет хлопьевидное строение с образованием зародышей кристаллизации боридов железа. При 3-х часовой выдержке наблюдается существенная разница по толщине покрытия боромедненного слоя, которая в 2 раза превышает борированный, представленный для сравнения.



а)



б)



в)

Рис.2. Диффузионные слои на поверхности стали Ст3 после боромеднения: а) 3 ч ($\times 600$), б) 4 ч ($\times 400$), в) 5 ч ($\times 200$)

Fig.2. Diffusion layers on the surface of steel St3 after boron-copper plating: а) 3 h ($\times 600$), б) 4 h ($\times 400$), в) 5 h ($\times 200$)

Дальнейший рост боридного слоя с увеличением времени термообработки при боромеднении мало отличается от классического варианта, при котором происходит формирование слоя со структурой игольчатых кристаллитов.

Также наблюдается нестандартное распределение микротвердости по протяженности покрытия с положительным градиентом роста вглубь слоя с максимально микротвердостью 18-18,5 ГПа на расстоянии 20-30 % от обработанной поверхности.

В работе [18] РФА анализом показано, что при введении медьсодержащих компонентов в насыщающую смесь в структуре боридного слоя наличие высшего борида ограничено поверхностным слоем в 20-25 мкм, тогда как образование низшего борида просматривается на глубину до 170-180 мкм.

Причем поверхностный слой, содержащий высший борид не имеет определенной структуры, присущей боридной игольчатой структуре. Поверхностный слой содержит большую концентрацию разориентированных кристаллов борида FeB, примеси низшего борида и железомедный сплав. Также установлено [15], что при повторных использованиях смесей для борирования с регенерацией свежими реакционными гранулами и насыщением смеси восстанавливаемой медью происходит трансформация боридного покрытия в сплошной слой с отсутствием игольчатой кристаллической структуры. При этом микротвердость покрытия снижается до 12 ГПа.

Таблица 1. Свойства диффузионных покрытий при различных способах борирования

Table 1. Properties of diffusion coatings for various boriding methods

Способ обработки	Уравнение коэффициента диффузии, $D \times 10^{-13} \text{ м}^2/\text{с}$	$\varepsilon_{\text{пред}}$	Бал хрупкости
Борирование	$D = -0,185t^2 + 1,978t - 3,702$	1,25-1,27	3
Боромеднение	$D = -0,876t^2 + 8,377t - 15,25$	2,21-2,42	1

В таблице 1 также представлены данные расчетов предельной деформации боридных покрытий при борировании и боромеднении. Результаты расчетов показывают, что предельная деформация при разработанном методе боромеднения увеличивается более чем в 2 раза, и более чем в четыре раза увеличивается коэффициент диффузии.

Сравнивая полученные расчетные данные с работами [1, 9-11, 20, 21] наблюдается явное преимущество. При использовании совмещен-

ного метода ТО в порошковых смесях с применением восстановления окислов экзотермическим способом в процессе ТО возможно ожидать образование в герметичном контейнере насыщенной атмосферы легирующих компонентов с повышенной химической активностью. Раскрытие влияние компонентов меди в насыщающей смеси на рост диффузионного покрытия и формирование преимущественно покрытия из низшего борида является нашими дальнейшими исследованиями.

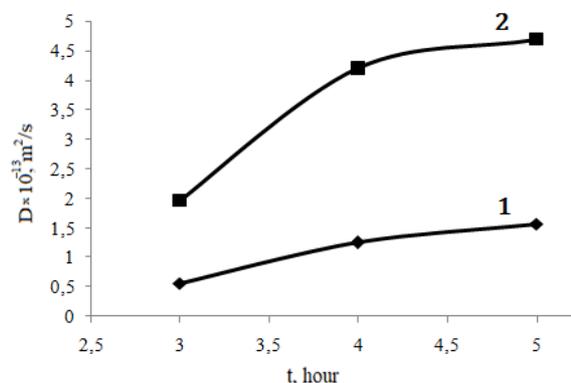


Рис.3. Графическая зависимость коэффициента диффузии бора в сталь Ст3 от продолжительности термообработки по разработанному методу: 1 – борирование, 2 – боромеднение

Fig.3. Graphical dependence of the diffusion coefficient of boron in steel St3 on the duration of heat treatment according to the developed method: 1 – boron plating, 2 – boron-copper plating

Используя программное обеспечение Excel коэффициент диффузии в зависимости от времени ТО с величиной достоверности аппроксимации $R^2 > 0,95$ описываются полиномиальной кривой, уравнения которых представлены в таблице 1.

Выводы

Дополнительными исследованиями определены коэффициенты диффузии бора и хрупкость боридных покрытий на стали Ст3 при использовании разработанных насыщающих смесей для твердофазного метода легирования ЖУС. Так, величина хрупкости $\epsilon_{\text{пред}}$ для борирования составила 1,25-1,27, для боромеднения – 2,21-2,42, что оценивается баллами хрупкости в для борирования – 3, для боромеднения – 1.

Использование экзотермической реакции восстановления окислов бора и меди в процессе ТО приводит к интенсификации процесса легирования поверхности ЖУС. Коэффициент диффузии бора в поверхность низкоуглеродистой стали увеличивается до 4-х раз, что определено сравнительными показателями толщины покрытия и уравнениями, полученными при помощи программного обеспечения Excel.

Установлено нестандартное для боридного покрытия распределение микротвердости по протяженности слоя. При боромеднении наблюдается положительный градиент роста микротвердости от поверхности вглубь слоя с максимальной величиной 18-18,5 ГПа на расстоянии 5-10 % от поверхности от общей толщины покрытия.

Наличие окиси меди в реакционной грануле способствует диффузии бора вглубь ЖУС с формированием фазы из низшего бориды железа, что положительно сказывается на финишной обработке и эксплуатации обрабатываемых деталей.

Список литературы

1. Ворошнин Л.Г. Борирование промышленных сталей и чугунов. Минск, 1981. 205 с.
2. Гурьев А.М., Грешилов А.Д., Лыгденов Б.Д. Диффузионное борирование – перспективное направление в поверхностном упрочнении изделий из сталей и сплавов // Ползуновский альманах. 2010. № 1. С. 80–88.
3. Крукович М.Г., Прусаков Б.А., Сизов И.Г. Пластичность борированных слоев. М.: ФИЗМАТЛИТ, 2010. 384 с.
4. Üçışık A.H., Bindal C. Fracture toughness of boride formed on low-alloy steels // Surf. Coat. Technol. 1997. V. 94–95. P. 561–565.
5. Kulka M., Makuch N., Piasecki A. Nanomechanical characterization and fracture toughness of FeB and Fe₂B iron borides produced

by gas boriding of Armco iron // Surf. Coat. Technol. 2017. V. 325. P. 515–532.

6. Campos-Silva I., Flores-Jiménez M., Rodríguez-Castro G., Hernández-Sánchez E., Martínez-Trinidad J., Tadeo-Rosas R. Improved fracture toughness of boride coating developed with a diffusion annealing process // Surf. Coat. Technol. 2013. V. 237. P. 429–439.

7. Sen S., Ozbek I., Sen U., Bindal C. Mechanical behavior of borides formed on borided cold work tool steel // Surf. Coat. Technol. 2001. V. 135. P. 173–177.

8. Hernández-Sánchez E., Rodríguez-Castro G., Meneses-Amador A., Bravo-Bárceñas D., Arzate-Vazquez I., Martínez-Gutiérrez H., Romero-Romo M., Campos-Silva I. Effect of the anisotropic growth on the fracture toughness measurements obtained in the Fe₂B layer // Surf. Coat. Technol. 2013. V. 237. P. 292–298.

9. Гурьев А.М., Иванова Т.Г., Иванов С.Г., Гурьев М.А., Мэй Ш. Особенности микроструктуры стали Ст3 после совмещенного диффузионного насыщения поверхности бором, хромом и титаном // Фундаментальные проблемы современного материаловедения. 2016. Т. 13, № 2. С. 230–232.

10. Иванов С.Г., Гармаева И.А., Гурьев А.М. Особенности диффузии атомов бора и хрома при двухкомпонентном насыщении поверхности стали Ст3 // Фундаментальные проблемы современного материаловедения. 2012. Т. 9, № 1. С. 86–88.

11. Шевчук Е.П., Плотников В.А., Бектасова Г.С. Диффузия бора в стали 20 // Известия АлГТУ. Физика. 2020. Т. 111, № 1. С. 58–61.

12. Лысых С.А., Хараев Ю.П., Корнопольцев В.Н., Бутуханов В.А. Исследование формирования диффузионных слоев на стали 20 при одновременном насыщении бором и медью // Современные наукоемкие технологии. 2018. № 9. С. 56–60.

13. Лысых С.А., Хараев Ю.П., Корнопольцев В.Н., Чжун Хэ Сяо, Лыгденов Б.Д., Гурьев А.М. Формирование диффузионных слоев и исследование шероховатости при комплексном насыщении поверхности стали 5ХНМ бором и медью // Ползуновский Вестник. 2020. № 3. С. 77–82.

14. Корнопольцев В.Н., Лысых С.А., Гурьев А.М. Влияние окиси меди на свойства и структуру боридных покрытий // Фундаментальные проблемы современного материаловедения. 2021. Т. 18, № 2. С. 196–202.

15. Корнопольцев В.Н., Мосоров В.И. Получение комплексных боридных покрытий и исследование насыщающей способности смесей при повторных использованиях // Актуальные проблемы в машиностроении. 2014. № 1. С. 403–411.

16. Корнопольцев В.Н. Интенсификация процессов борирования углеродистых сталей порошковыми смесями // Фундаментальные проблемы современного материаловедения. 2013. Т. 10, № 2. С. 266–271.

17. Способ и состав для боромеднения железоуглеродистых сплавов: пат. 2708020. МПК C23C 8/68; Рос. Федерация № 201846154; заявл. 25.12.2018; опубл. 03.12.2019, Бюл. № 34. 4 с.

18. Корнопольцев В.Н., Субанакоев А.К., Мосоров В.И. Исследования комплексного боридного покрытия физическими методами // Актуальные проблемы в машиностроении. 2014. № 1. С. 412–418.

19. Урусов В.С. Теоретическая кристаллохимия. М.: Изд. МГУ, 1987. 75 с.

20. Yu L.G., Chen X.J., Khor K.A., Sundararajan G. FeB/Fe₂B phase transformation during SPS pack-boriding: boride layer growth kinetics // Acta Mater. 2005. V. 53. P. 2361–2368.

21. Jain V., Sundararajan G. Influence of the pack thickness of the boronizing mixture on the boriding of steel // Surf. Coat. Technol. 2002. V. 149. P. 21–26.

Информация об авторах

В. Н. Корнопольцев – кандидат технических наук, научный сотрудник Байкальского института природопользования СО РАН.

С. А. Лысых – младший научный сотрудник Института физического материаловедения СО РАН.

А. С. Милонов – кандидат технических наук, старший научный сотрудник Института физического материаловедения СО РАН.

References

1. Voroshnin, L. G. (1981). Borirovaniye promyshlennykh staley i chugunov. Minsk. P. 205. (In Russ.).

2. Gur'yev, A. M., Greshilov, A. D. & Lygdenov, B. D. (2010). Diffuzionnoye borirovaniye – perspektivnoye napravleniye v poverkhnostnom uprochnenii izdeliy iz staley i splavov. *Polzunovskiy al'manakh*, 1, 80–88. (In Russ.).

3. Krukovich, M. G., Prusakov, B. A. & Sizov, I. G. (2010). Plastichnost' borirovannykh sloyev. M.: FIZMATLIT. P. 384. (In Russ.).

4. Üçışık, A. H. & Bindal, C. (1997). Fracture toughness of boride formed on low-alloy steels. *Surf. Coat. Technol.*, (94–95), 561–565.

5. Kulka, M., Makuch, N. & Piasecki, A. (2017). Nanomechanical characterization and fracture toughness of FeB and Fe₂B iron borides produced by gas boriding of Armco iron. *Surf. Coat. Technol.*, (325), 515–532.

6. Campos-Silva, I., Flores-Jiménez, M., Rodríguez-Castro, G., Hernández-Sánchez, E., Martínez-Trinidad, J. & Tadeo-Rosas, R. (2013). Improved fracture toughness of boride coating developed with a diffusion annealing process. *Surf. Coat. Technol.*, (237), 429–439.

7. Sen, S., Ozbek, I., Sen, U. & Bindal, C. (2001). Mechanical behavior of borides formed on borided cold work tool steel. *Surf. Coat. Technol.*, (135), 173–177.

8. Hernández-Sánchez, E., Rodríguez-Castro, G., Meneses-Amador, A., Bravo-Bárceñas, D., Arzate-Vazquez, I., Martínez-Gutiérrez, H., Romero-Romo, M. & Campos-Silva, I. (2013). Effect of the anisotropic growth on the fracture toughness measurements obtained in the Fe₂B layer. *Surf. Coat. Technol.*, (237), 292–298.

9. Gur'yev, A. M., Ivanova, T. G., Ivanov, S. G., Gur'yev, M. A. & Mey, Sh. (2016). Osobnosti mikrostruktury stali St3 posle sovmeshchennogo diffuzionnogo nasyshcheniya poverkhnosti borom, khromom i titanom. *Fundamental'nye problemy sovremennogo materialovedenia (Basic Problems of Material Science (BPMS))*, 2(13), 230–232. (In Russ.).

10. Ivanov, S. G., Garmayeva, I. A. & Gur'yev, A. M. (2012). Osobnosti diffuzii atomov bora i khroma pri dvukhkompontnom nasyshchenii poverkhnosti stali St3. *Fundamental'nye problemy sovremennogo materialovedenia (Basic Problems of Material Science (BPMS))*, 1(9), 86–88. (In Russ.).

11. Shevchuk, E. P., Plotnikov, V. A. & Bektasova, G. S. (2020). Diffusion of boron in steel 20. *Izvestia AIGTU. Physics*, 1(111), 58–61. (In Russ.).

12. Lysykh, S. A., Kharayev, Yu. P., Kornopol'tsev, V. N. & Butukhanov, V. A. (2018). Issledovaniye formirovaniya diffuzionnykh sloyev na stali 20 pri odnovremennom nasyshchenii borom i med'yu. *Sovremennyye naukoymkiye tekhnologii*, 9, 56–60. (In Russ.).

13. Lysykh, S. A., Kharayev, Yu. P., Kornopol'tsev, V. N., Chzhun, Khe Syao, Lygdenov, B. D. & Gur'yev, A. M. (2020). Formirovaniye diffuzionnykh sloyev i issledovaniye sherokhovatosti pri kompleksnom nasyshchenii poverkhnosti stali 5KHNМ borom i med'yu. *Polzunovskiy Vestnik*, 3, 77–82. (In Russ.).
14. Kornopol'tsev, V. N., Lysykh, S. A. & Gur'yev, A. M. (2021). Vliyaniye okisi medi na svoystva i strukturu boridnykh pokrytiy. *Fundamental'nye problemy sovremennogo materialovedeniya (Basic Problems of Material Science (BPMS))*, 2(18), 196–202. (In Russ.).
15. Kornopol'tsev, V. N. & Mosorov, V. I. (2014). Polucheniye kompleksnykh boridnykh pokrytiy i issledovaniye nasyshchayushchey sposobnosti smesey pri povtornykh ispol'zovaniyakh. *Aktual'nyye problemy v mashinostroyenii*, 1, 403–411. (In Russ.).
16. Kornopol'tsev, V. N. (2013). Intensifikatsiya protsessov borirovaniya uglirodistykh staley poroshkovymi smesyami. *Fundamental'nye problemy sovremennogo materialovedeniya (Basic Problems of Material Science (BPMS))*, 2(10), 266–271. (In Russ.).
17. Sposob i sostav dlya boromedneniya zhelezouglerodistykh splavov: pat. 2708020. MPK S23S 8/68; Ros. Federatsiya No. 201846154; zayavl. 25.12.2018; opubl. 03.12.2019, Byul. No. 34. 4 s. (In Russ.).
18. Kornopol'tsev, V. N., Subanakov, A. K. & Mosorov, V. I. (2014). Issledovaniya kompleksnogo boridnogo pokrytiya fizicheskimi metodami. *Aktual'nyye problemy v mashinostroyenii*, 1, 412–418. (In Russ.).
19. Urusov, V. S. (1987). Teoreticheskaya kristallohimiya. M.: Izd. MGU. P. 75. (In Russ.).
20. Yu, L. G., Chen, X. J., Khor, K. A. & Sundararajan, G. (2005). FeB/Fe₂B phase transformation during SPS pack-boriding: boride layer growth kinetics. *Acta Mater.*, (53), 2361–2368.
21. Jain, V. & Sundararajan, G. (2002). Influence of the pack thickness of the boronizing mixture on the boriding of steel. *Surf. Coat. Technol.*, (149), 21–26.

Information about the authors

V. N. Kornopol'tsev – Candidate of Technical Sciences, Researcher of the Baikal Institute of Nature Management SB RAS.

S. A. Lysykh – Junior Researcher of the Institute of Physical Materials Science SB RAS.

A. S. Milonov – Candidate of Technical Sciences, Senior Researcher of the Institute of Physical Materials Science SB RAS.

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

Статья поступила в редакцию 08.11.2022; одобрена после рецензирования 18.11.2022; принята к публикации 25.11.2022.

The article was received by the editorial board on 08 Nov. 22; approved after reviewing 18 Nov. 22; accepted for publication 25 Nov. 22.

Отпечатано в типографии АлтГТУ. Адрес: 656038, Алтайский край, г. Барнаул, пр. Ленина, д. 46

Сдано в набор 19.12.2022 г. Подписано в печать 23.12.2022 г. Дата выхода в свет 26.12.2022 г.
Формат 60x84 1/8 Бумага офсет Гарнитура Таймс Печать цифровая
Усл. печ. л. 13,48 / Тираж 250 экз. Заказ № 57