

ISSN 1811-1416

**ФУНДАМЕНТАЛЬНЫЕ  
ПРОБЛЕМЫ  
СОВРЕМЕННОГО  
МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЯ**

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

**Том 20**

**Март 2023 г.**

**№ 1**

# Фундаментальные проблемы современного материаловедения

## том 20 №1 2023 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):** 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

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

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

E-mail: jane\_5@mail.ru

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

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

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

**Регистрационный номер:** 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, главный научный сотрудник 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)

**Иванов С.Г.** (д.т.н., ведущий научный сотрудник АлтГТУ, г. Барнаул, Россия)

**Кащенко 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)

**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)

**Льгденов 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. 20 No.1 (2023))

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 Chernykh E.V.

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

## Editorial board:

**Starostenkov M.D.**, PhD, Hab., Professor, Chief Researcher, 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  
**Ivanov S.G.**, PhD, Hab., Chief Researcher, 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  
**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, Е.Л. Никоненко, Ю.В. Соловьёва, В.А. Старенченко*  
Внутренние напряжения и их источники в технически чистом никеле после  
равноканального углового прессования.....9
- Ю.Ф. Иванов, В.В. Шугуров, Е.А. Петрикова, О.С. Толкачев*  
Получение боридов металлов в системе с горячим анодом.....17
- А.А. Красников, О.В. Савельева, Г.А. Воронова, И.А. Курзина*  
Системы доставки активного компонента (новокаин) на основе ZIF-8.....23
- Г.М. Полетаев, В.В. Коваленко*  
Вычисление энергии образования краевой, винтовой и двойнивающей дислокаций  
с помощью метода молекулярной динамики.....33
- Ю.Ф. Иванов, В.Е. Громов, С.В. Коновалов, М.О. Ефимов,  
Ю.А. Шлярова, И.А. Панченко, М.Д. Старостенков*  
Структурно-фазовые состояния покрытия ВЭС Al-Fe-Co-Cr-Ni, сформированного  
на сплаве 5083.....41
- А.А. Серебрякова, Д.В. Загуляев, В.В. Шляров*  
Влияние магнитного поля с индукцией до 0,5 Тл на динамику деформационных  
характеристик свинца.....52
- Н.Н. Коваль, Ю.Ф. Иванов, Е.А. Петрикова, В.В. Шугуров,  
А.Д. Тересов, И.В. Лопатин*  
Формирование электронно-ионно-плазменным методом поверхностных слоев стали,  
содержащих силициды тугоплавких металлов.....59
- Ю.В. Соловьёва, А.Н. Соловьёв, Е.Л. Никоненко, В.А. Старенченко*  
Деформационное упрочнение, субструктура и рельеф поверхности  
монокристаллов Cu-12 ат. % Al.....66
- Ю.З. Васильева, А.Я. Пак, В.В. Сохорева*  
О возможности применения карбида молибдена, полученного безвакуумным электродуговым  
методом, в водородной топливной ячейке.....76

---

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

**Н.В. Абабков, В.И. Данилов, А.Н. Смирнов**

Формирование зон устойчивой локализации деформации в сварных соединениях  
конструкционных сталей, характеристики неразрушающих испытаний.....83

**С.Г. Иванов, А.М. Гурьев, М.А. Гурьев, Д.А. Астахов, Н.В. Мальков,  
В.В. Романенко, Е.В. Черных**

Влияние термической обработки на структуру и свойства хромистого низколегированного  
износостойкого чугуна ЧХЗ.....92

**Д.А. Чинахов, К.О. Акимов**

Формирование структуры наплавленных образцов в различных внешних условиях  
из аустенитной стали.....99

**Е.Ю. Классман, Р.Я. Лутфуллин**

Термическая обработка опытных листов титанового сплава BT22 (Ti-5Al-5Mo-5V-1Cr-1Fe).....109

**Е.А. Носова, А.В. Балякин, М.А. Олейник**

Исследование влияния отжига на микроструктуру и твёрдость сплава ЭП648  
после прямого лазерного выращивания.....115

**С.Г. Иванов, А.М. Гурьев, М.А. Гурьев, Н.В. Мальков, Д.А. Астахов,  
В.В. Романенко, Е.В. Черных**

Исследование влияния термической обработки на структуру и свойства высокопрочного  
чугуна марки ВЧ 35.....123

**Р.Я. Лутфуллин**

Влияние сверхпластичности на твердофазную свариваемость кристаллических материалов.....132

## CONTENTS

### SECTION 1. CONDENSED MATTER PHYSICS

<i>N.A. Popova, E.L. Nikonenko, Yu.V. Solov'eva, V.A. Starenchenko</i> Internal stresses and their sources in technically pure nickel after equal channel angular pressing.....	9
<i>Yu.F. Ivanov, V.V. Shugurov, E.A. Petrikova, O.S. Tolkachev</i> Production of metal borides in a heated anode system.....	17
<i>A.A. Krasnikov, O.V. Savelyeva, G.A. Voronova I.A. Kurzina</i> Active ZIF-8-based component (novocaine) delivery systems.....	23
<i>G.M. Poletaev, V.V. Kovalenko</i> Calculation of the energy of formation of edge, screw and twinning dislocations using the method of molecular dynamics.....	33
<i>Yu.F. Ivanov, V.E. Gromov, S.V. Konovalov, M.O. Efimov, Yu.A. Shliarova, I.A. Panchenko, M.D. Starostenkov</i> Structural and phase states of the Al-Fe-Co-Cr-Ni HEA coating formed on the 5083 alloy.....	41
<i>A.A. Serebryakova, D.V. Zagulyaev, V.V. Shlyarov</i> Influence of a magnetic field with induction up to 0.5 T on the dynamics of the deformation characteristics of lead.....	52
<i>N.N. Koval, Yu.F. Ivanov, E.A. Petrikova, V.V. Shugurov, A.D. Teresov, I.V. Lopatin</i> Formation by the electron-ion-plasma method of steel surface layers containing silicides of refractory metals.....	59
<i>Yu.V. Solov'eva, A.N. Solov'ev, E.L. Nikonenko, V.A. Starenchenko</i> Deformation surface relief and stages of plastic deformation of Cu-12 at. % Al single crystals.....	66
<i>Yu.Z. Vassilyeva, A.Ya. Pak, V.V. Sokhoreva</i> On the possibility of application of molybdenum carbide produced by non-vacuum electric arc method in a hydrogen fuel cell.....	76

---

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

***N.V. Ababkov, V.I. Danilov, A.N. Smirnov***

Formation of zones of stable deformation localization in welded joints of structural steel,  
characteristics of non-destructive testing.....83

***S.G. Ivanov, A.M. Guryev, M.A. Guryev, D.A. Astakhov, N.V. Mal'kov,  
V.V. Romanenko, E.V. Chernykh***

The effect of heat treatment on the structure and properties of chromium low-alloy wear-resistant  
cast iron ChKh3.....92

***D.A. Chinakhov, K.O. Akimov***

Formation of the structure of welded specimens from austenitic steel  
under various external conditions.....99

***E.Yu. Klassman, R.Ya. Lutfullin***

Heat treatment of experimental sheets of titanium alloy VT22 (Ti-5Al-5Mo-5V-1Cr-1Fe).....109

***E.A. Nosova, A.V. Balyakin, M.A. Oleinik***

Investigation of the effect of annealing on the microstructure and hardness of the EP648 alloy  
after direct metal deposition.....115

***S.G. Ivanov, A.M. Guryev, M.A. Guryev, N.V. Mal'kov, D.A. Astakhov,  
V.V. Romanenko, E.V. Chernykh***

Study of the effect of heat treatment on the structure and properties of high-strength  
cast iron VCH 35.....123

***R.Ya. Lutfullin***

The effect of superplasticity on the solid-phase weldability of crystalline materials.....132

## РАЗДЕЛ 1. ФИЗИКА КОНДЕНСИРОВАННОГО СОСТОЯНИЯ

Научная статья

1.3.8. Физика конденсированного состояния (физико-математические науки)

УДК 621.762

doi: 10.25712/ASTU.1811-1416.2023.01.001

### ВНУТРЕННИЕ НАПРЯЖЕНИЯ И ИХ ИСТОЧНИКИ В НИКЕЛЕ ПОСЛЕ РАВНОКАНАЛЬНОГО УГЛОВОГО ПРЕССОВАНИЯ

Наталья Анатольевна Попова<sup>1†</sup>, Елена Леонидовна Никоненко<sup>2</sup>,  
Юлия Владимировна Соловьёва<sup>3</sup>, Владимир Александрович Старенченко<sup>4</sup>

<sup>1, 2, 3, 4</sup> Томский государственный архитектурно-строительный университет, пл. Соляная, 2, 634003, Томск, Россия

<sup>2</sup> Национальный исследовательский Томский политехнический университет, ул. Ленина 30, 634050, Томск, Россия

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

<sup>2</sup> vilatomsk@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-0396-9541>

<sup>3</sup> j\_sol@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0003-2362-0555>

<sup>4</sup> star@tsuab.ru, <https://orcid.org/0000-0003-4741-7519>

**Аннотация.** Методом просвечивающей дифракционной электронной микроскопии проведено исследование внутренней структуры зерен, амплитуды внутренних напряжений и их источников в ультрамелкозернистом технически чистом никеле, полученном путем деформации равноканальным угловым прессованием. При равноканальном угловом прессовании образцы подвергались сдвиговой деформации сжатием по двум пересекающимся под углом  $120^\circ$  каналам равного диаметра при температуре  $T = 400^\circ\text{C}$  без промежуточных отжигов. Число проходов  $n = 4$ . Установлено, что равноканальное угловое прессование привело к образованию в ультрамелкозернистом никеле частиц вторичных фаз, обладающих нанометрическим размером и локализованных внутри, на границах и в стыках зерен. Выявлены источники внутренних напряжений и определена их амплитуда. Определение амплитуды внутренних напряжений базировалось на определении кривизны-кручения кристаллической решетки по изгибным экстинкционным контурам. Установлено, что источниками внутренних напряжений являются: стыки зерен, в которых присутствуют или отсутствуют частицы вторичных фаз; границы зерен, на которых присутствуют или отсутствуют частицы вторичных фаз; частицы, расположенные на дислокациях внутри зерен, и, наконец, дислокационная структура в зернах или части зерен, в которых отсутствуют частицы вторичных фаз. Установлено, что внутренние напряжения от всех источников охватывают все зерна независимо от их внутренней структуры и носят преимущественно упругий характер. Это означает, что равноканальное угловое прессование привело в основном к упругому искажению кристаллической решетки никеля.

**Ключевые слова:** равноканальное угловое прессование, амплитуда внутренних напряжений, источники внутренних напряжений, контур, кривизна-кручение кристаллической решетки, зерно, стыки зерен, граница зерна, частица.

**Благодарности:** Работа выполнена в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования Российской Федерации FEMN № 2023-0003.

**Для цитирования:** Попова Н.А., Никоненко Е.Л., Соловьёва Ю.В., Старенченко В.А. Внутренние напряжения и их источники в технически чистом никеле после равноканального углового прессования // Фундаментальные проблемы современного материаловедения. 2023. Т. 20, № 1. С. 9–16. doi: 10.25712/ASTU.1811-1416.2023.01.001.

Original article

**INTERNAL STRESSES AND THEIR SOURCES IN NICKEL  
AFTER EQUAL-CHANNEL ANGULAR PRESSING****Nataliy A. Popova<sup>1†</sup>, Elena L. Nikonenko<sup>2</sup>, Yulia V. Solov'eva<sup>3</sup>, Vladimir A. Starenchenko<sup>4</sup>**<sup>1,2,3,4</sup> Tomsk State University of Architecture and Building, Solyanaya Sq., 2, Tomsk, 634003, Russia<sup>2</sup> National Research Tomsk Polytechnic University, ave. Lenin, 30, 634003, Tomsk, Russia<sup>1</sup> natalya-popova-44@mail.ru<sup>†</sup>, <https://orcid.org/0000-0001-8823-4562><sup>2</sup> vilatomsk@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-0396-9541><sup>3</sup> j\_sol@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0003-2362-0555><sup>4</sup> star@tsuab.ru, <https://orcid.org/0000-0003-4741-7519>

**Abstract.** The internal structure of grains, the amplitude of internal stresses and their sources in ultrafine grained technically pure nickel obtained by equal-channel angular pressing deformation were studied by the method of transmission electron microscopy. At equal-channel angular pressing the samples were subjected to shear deformation by compression along two intersecting channels of equal diameter at an angle of  $120^\circ$  at temperature  $T = 400^\circ\text{C}$  without intermediate annealing. The number of passes  $n = 4$ . It was found that equal-channel angular pressing led to the formation of particles of secondary phases in ultrafine grained nickel with nanometric size and localized inside, on the boundaries and at the joints of grains. The sources of internal stresses are revealed and their amplitude is determined. Determination of the amplitude of internal stresses was based on the determination of the curvature-torsion of the crystal lattice by bending extinction contours. It was found that the sources of internal stresses are: grain junctions in which particles of secondary phases are present or absent; grain boundaries in which particles of secondary phases are present or absent; particles located on dislocations within grains; and, finally, dislocation structure in grains or parts of grains in which particles of secondary phases are absent. It has been found that internal stresses from all sources cover all grains regardless of their internal structure and are predominantly elastic in nature. This means that equal-channel angular pressing led mainly to the elastic distortion of the nickel lattice.

**Keywords:** equal-channel angular pressing, amplitude of internal stresses, sources of internal stresses, contour, curvature-twist of crystal lattice, grain, grain joints, grain boundary, particle.

**Acknowledgments:** The research was carried out within the state assignment of Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation FEMN No. 2023-0003.

**For citation:** Popova, N. A., Nikonenko, E. L., Solov'eva, Yu. V. & Starenchenko, V. A. (2023). Internal stresses and their sources in technically pure nickel after equal channel angular pressing. *Fundamental'nye problemy sovremennogo materialovedeniya (Basic Problems of Material Science (BPMS))*, 1(20), 9–16. (In Russ.). doi: 10.25712/ASTU.1811-1416.2023.01.001.

**Введение**

Как известно, значительному повышению прочностных характеристик в металлах и сплавах способствует формирование в них ультрамелкозернистой (УМЗ) структуры с помощью интенсивной пластической деформации (ИПД) [1-3]. Одним из эффективных методов ИПД является равноканальное угловое прессование (РКУП) [1-3]. Используя этот метод удается получать УМЗ-материалы. Причем объемы получаемых образцов таковы, что позволяют не только исследовать свойства этих материалов, но и изготавливать из них небольшие детали [2, 3].

Однако, УМЗ-материалы, полученные методом ИПД, обладают значительной избыточ-

ной энергией, локализованной в дефектной структуре многочисленных границ зерен, границ фрагментов внутри крупных зерен, в дислокационной структуре. Значительная часть избыточной энергии УМЗ-материала – это упругая энергия искажения кристаллической решетки [3-5], приводящая к нестабильности структуры этих материалов. Исследование природы внутренних упругих напряжений УМЗ-материалов является важной задачей. Изучение и анализ внутренних упругих напряжений проводится различными методами [3, 4, 6]. Однако при использовании большинства методов удается определить лишь интегральные характеристики, усредненные по всему объему образца. Поэтому к настоящему времени информация как об амплитуде внутренних напряжений, так

и об их источниках остается незначительной. Эта задача наиболее полно решается методом просвечивающей электронной микроскопии [3, 7, 8].

Настоящая работа посвящена детальному исследованию внутренних напряжений и идентификации их источников в технически чистом УМЗ-никеле, полученном методом РКУП.

### Материал и методы исследования

Работа проведена на образцах технически чистого никеля, приготовленных методом равноканального углового прессования (РКУП). Химический состав технически чистого никеля следующий (мас. %): С – 0,001; Mg – 0,001; Si – 0,001; P – 0,001; S – 0,001; Fe – 0,01; Cu – 0,1; Zn – 0,001; As – 0,001; Cd – 0,0006; Sn – 0,0005; Sb – 0,0005; Ni – остальное.

При РКУП образцы подвергались сдвиговой деформации путем сжатия по двум пересекающимся под углом 120 градусов каналам равного диаметра при температуре 400 °С без промежуточных отжигов. Число проходов соответствовало  $N = 4$ .

Исследования выполнены методом просвечивающей дифракционной электронной микроскопии (ПЭМ) на тонких фольгах в электронных микроскопах ЭМ-125К с использованием гониометрической приставки и ЭМ-125, обладающим более высокой разрешающей способностью. Фольги готовили методом электрополировки в специальных режимах, позволяющих получить большие площади при просмотре в электронном микроскопе. Статистическая обработка результатов проводилась по непрерывным участкам образца площадью  $\sim 80 \text{ мкм}^2$ , содержащей 500-1000 зерен. Среднее увеличение в колонне микроскопа было 40000-60000 крат.

В результате проведенных исследований проанализирована внутренняя структура зерен и определена величина скалярной плотности дислокаций в различных участках материала, выявлены источники внутренних напряжений и определена их амплитуда. Величину скалярной плотности дислокаций определяли методом секущих [9]. Определение амплитуды внутренних напряжений базировалось на определении кривизны-кручения кристаллической решетки по изгибным экстинкционным контурам [7-9]. Известно, что изгибный экстинкционный контур является результатом дифракционного контраста, наблюдаемого на ПЭМ-изображении

структуры сильно деформированного кристалла. Это геометрическое место точек, где данное семейство атомных плоскостей остается параллельным самим себе и, следовательно, находится в одинаковом отражающем положении. Изгиб кристаллической решетки может быть: 1) чисто упругим, создаваемым полями напряжений, накопленными из-за несовместности деформации, например, зерен поликристалла [8, 10], матрицы материала и недеформируемыми частицами [10]; 2) пластическим, если изгиб создается дислокационными зарядами, т.е. избыточной плотностью дислокаций, локализованной в некотором объеме материала [7, 8, 11], и 3) упругопластическим, когда в материале присутствуют оба источника полей [7, 8, 11].

Для этой цели измерялась ширина экстинкционного контура. Ранее было установлено, что его ширина в величинах разориентировок в никеле составляет  $\sim 1^\circ$  [11]. Известно, что амплитуда кривизны-кручения  $\chi$  определяется величиной градиента непрерывной разориентировки [7, 8, 11]:

$$\chi = \frac{d\varphi}{dl}, \quad (1)$$

где  $dl$  – перемещение контура,  $d\varphi$  – изменение ориентировки отражающей плоскости фольги. В деформируемом кристалле характеристики, входящие в (1), являются локальными. Если на изучаемом участке отсутствуют дислокации, то имеет место упругий изгиб-кручение кристаллической решетки. Тогда амплитуда внутренних напряжений может быть определена по следующей формуле [8]:

$$\sigma_y = m\alpha Gt \frac{\partial\varphi}{\partial l} = m\alpha Gt\chi, \quad (2)$$

где  $m$  – ориентационный множитель (фактор Шмида);  $\alpha$  – безразмерный коэффициент (коэффициент Струнина) [11];  $G$  – модуль сдвига материала,  $t$  – толщина фольги.

Пластический изгиб-кручение обеспечивается локальной избыточной плотностью дислокаций  $\rho_{\pm} = \rho_+ - \rho_-$  ( $\rho_+$  и  $\rho_-$  – плотность соответственно положительно и отрицательно заряженных дислокаций), рассчитываемой по формуле [7, 8, 11]:

$$\rho_{\pm} = \frac{1}{b} \frac{d\varphi}{dl} = \frac{\chi}{b}, \quad (3)$$

где  $b$  – вектор Бюргерса а амплитуда внутренних напряжений:

$$\sigma_{nl} = m\alpha Gb\sqrt{\rho_{\pm}} = m\alpha G\sqrt{b\chi}. \quad (4)$$

В случае пластического изгиба-кручения кристаллической решетки скалярная плотность дислокаций  $\rho$  должна быть не меньше избыточной, определенной согласно (3). Если величина скалярной плотности дислокаций, измеренная локально, меньше, чем величина  $\rho_{\pm}$ , то есть  $\rho < \rho_{\pm}$ , то имеет место упруго-пластический изгиб-кручение кристаллической решетки. В этом случае величина  $\rho_{\pm}$  условна, поскольку она никогда не может превышать  $\rho$ . Поэтому, в случае упруго-пластического изгиба производится разделение изгиба кристаллической решетки на пластическую компоненту, для которой  $\rho'_{\pm} = \rho$ , и упругую компоненту, для которой  $\rho''_{\pm} = \rho_{\pm} - \rho'_{\pm}$ . Тогда амплитуда кривизны кручения кристаллической решетки равна:

$$\chi = \chi_{nl} + \chi_{упр}, \quad (5)$$

где  $\chi$  рассчитывается из (1),  $\chi_{nl}$  – амплитуда кривизны-кручения при пластическом изгибе-кручении, обеспеченный избыточной плотностью дислокаций  $\rho'_{\pm} = \rho$  (локальные значения), рассчитывается согласно (3):

$$\chi_{nl} = b\rho'_{\pm} = b\rho, \quad (6)$$

Тогда амплитуда упругой составляющей кривизны-кручения кристаллической решетки из (5) равна:

$$\chi_{упр} = \chi - \chi_{nl}, \quad (7)$$

В результате амплитуда внутренних напряжений определяется:

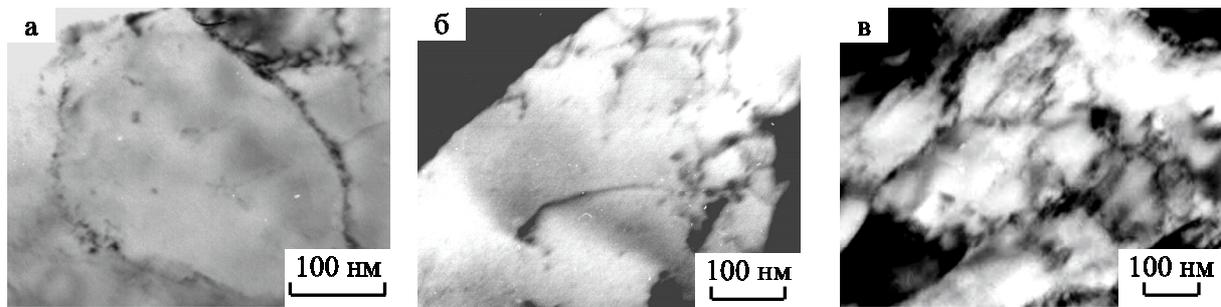
$$\sigma = \sigma_y + \sigma_{nl}, \quad (8)$$

Этот метод, используя выражения (1) – (8), позволил определить компоненты внутренних напряжений при упругом, пластическом и упругопластическом искажениях кристаллической решетки, а также выявить их источники.

Подчеркнем, что все количественные данные представлены в работе после проведенной статистической обработки.

### Результаты и их обсуждение

Ранее проведенными исследованиями было установлено [13], что зеренная структура технически чистого никеля после РКУП представлена анизотропными зёрнами трех типов. Это: 1) бездислокационные зёрна – зёрна, не обладающие субструктурой (в них практически отсутствуют дислокации); 2) зёрна, содержащие хаотически распределенные дислокации или сетчатую субструктуру, и 3) зёрна с ячеистой или фрагментированной субструктурой. Типичные ПЭМ-изображения этих типов зёрен приведены на рис. 1а-в.



**Рис.1.** ПЭМ-изображения бездислокационных зёрен (а), зёрен с хаотической дислокационной структурой (б) и зёрен с дислокационными ячейками (в)

**Fig.1.** TEM images of dislocation-free grains (a), grains with chaotic dislocation structure (b), and grains with dislocation cells (c)

Было установлено, что самыми мелкими зёрнами (средний размер –  $110 \times 190$  нм) являются зёрна первого типа – бездислокационные зёрна. Их объемная доля в материале – 22 %. Самыми крупными зёрнами, средний размер которых составляет  $180 \times 440$  нм, являются зёрна третьего типа – зёрна с ячеистой или фрагментированной субструктурой. Они занимают в материале наибольший объем (68%).

Зёрна второго типа, в которых присутствуют дислокации, расположенные либо хаотически, либо образуют сетчатую субструктуру, обладают средним размером  $160 \times 370$  нм. Объемная доля зёрен этого типа составляет в материале 10 %.

Проведенные измерения скалярной плотности дислокаций  $\rho$  в каждом типе зёрен показали, что наибольшей величиной  $\rho$  обладают

зерна второго типа (зерна, содержащие хаотически распределенные дислокации или сетчатую субструктуру). В этих зернах средняя величина скалярной плотности дислокаций составляет  $\langle \rho \rangle = 3.9 \cdot 10^{10} \text{ см}^{-2}$ . В зернах третьего типа (зерна с ячеистой или фрагментированной субструктурой) величина  $\langle \rho \rangle = 1.4 \cdot 10^{10} \text{ см}^{-2}$ . А в зернах первого типа – только лишь  $3 \cdot 10^8 \text{ см}^{-2}$ .

Также ранее было установлено [13], что РКУП технически чистого никеля привело к образованию нанометрических частиц вторичных фаз. В стыках образовавшихся зерен присутствуют частицы фазы NiO, обладающие ГЦК-кристаллической решеткой (Fm3m). Форма этих частиц близка к округлой, их размер составляет 15-25 нм. На границах зерен присутствуют частицы двух фаз: 1) Ni<sub>4</sub>N – частицы округлой формы (средний размер – 5-8 нм), обладающие простой кубической кристаллической решеткой (Pm3m), и 2) Ni<sub>3</sub>C – частицы пластинчатой формы (средний размер 10 × 80 нм), обладающие ромбоэдрической кристаллической решеткой (R  $\bar{3}c$ ). Внутри зерен, преимущественно на дислокациях, обнаружены частицы фазы Ni<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – частицы округлой формы (средний размер ~ 8 нм) с ГПУ-кристаллической решеткой. Частицы всех фаз образовались в процессе РКУП.

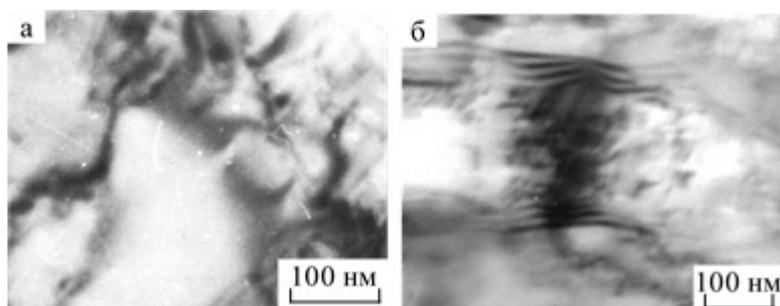
Выше мы отмечали, что УМЗ-материалы содержат внутреннюю энергию, значительная часть которой – это упругая энергия искажения кристаллической решетки. Известно, что искажение кристаллической решетки проявляется на ПЭМ-изображении в возникновении изгибных экстинкционных контуров, отражающих природу деформации локальных участков материала. Известно также, что по параметрам изгибных экстинкционных контуров можно опре-

делить амплитуду кривизны-кручения кристаллической решетки и, соответственно, амплитуду внутренних напряжений (см. выше формулы (1) – (8)). Кроме того, анализ изгибных экстинкционных контуров позволяет установить источники контуров, а значит и источники полей внутренних напряжений.

Проведенные исследования показали, что в УМЗ-никеле после РКУП присутствуют следующие источники внутренних полей напряжений.

Во-первых, это стыки зерен. Как было установлено, в стыках зерен могут присутствовать частицы вторичных фаз NiO. Детально выполненные исследования показали, что доля стыков, содержащих частицы вторичных фаз, в объеме материала составляет лишь 38 %. Кроме того, установлено, что не все стыки зерен являются источниками изгибных экстинкционных контуров, а именно, стыки зерен, содержащие частицы вторичных фаз, составляют 20 %, стыки зерен без частиц – 30 %.

Выше отмечалось, что наблюдаемые на ПЭМ-изображениях изгибные экстинкционные контуры отражают природу деформации локальных участков образца, которая может быть в общем случае, как чисто упругой, так и чисто пластической, а также и упруго-пластической. Первые идентифицируются по присутствию в материале бездислокационных изгибных экстинкционных контуров (рис.2а), вторые и третьи – дислокационных (рис.2б). В первом случае амплитуда поля внутренних напряжений максимальна, во втором и третьем – поле экранировано дислокационной структурой, и амплитуда оказывается существенно меньше, причем во втором случае амплитуда поля внутренних напряжений оказывается минимальной.



**Рис.2.** Примеры ПЭМ-изображений бездислокационных (а) и дислокационных (б) изгибных экстинкционных контуров в зернах УМЗ-никеля после РКУП

**Fig.2.** Examples of PEM images of dislocation-free (a) and dislocation-free (b) bending extinction contours in UFG-nickel grains after ECAP

Проведенные исследования показали, что после РКУП во всех стыках зерен УМЗ-никеля наблюдаются только бездислокационные изгибные экстинкционные контуры (рис.2а). Это означает, что присутствует только упругий изгиб-кручение кристаллической решетки, и амплитуда внутренних напряжений  $\sigma = \sigma_y$ . Полученные данные о величине амплитуды внут-

ренних напряжений приведены в таблице. Отметим, что измерение ширины изгибного экстинкционного контура для расчета амплитуды внутренних напряжений проводилось максимально близко к их источнику. Как видно из представленной таблицы, амплитуда внутреннего напряжения упруго поля практически в 3 раза больше.

**Таблица.** Амплитуды пластической и упругой составляющих внутренних напряжений от различных источников в структуре УМЗ-никеля после РКУП

**Table.** Amplitudes of plastic and elastic components of internal stresses from different sources in the UFG-nickel structure after ECAP

Источник внутреннего напряжения		$\sigma_{пл}$ , МПа	$\sigma_y$ , МПа
Стыки зерен	без частицы	0	$13,1 \cdot 10^3$
	с частицей	0	$32,5 \cdot 10^3$
Границы зерен	без частицы	$0,8 \cdot 10^3$	$9,5 \cdot 10^3$
	с частицей	0	$24,8 \cdot 10^3$
Тело зерна	без частицы	$0,30 \cdot 10^3$	0
	с частицей	$0,26 \cdot 10^3$	$2,3 \cdot 10^3$

Вторым источником внутренних напряжений являются границы зерен. Выше мы отмечали, что на границах зерен могут также присутствовать частицы вторичных фаз: частицы округлой формы  $Ni_4N$  и частицы пластинчатой формы  $Ni_3C$ . Проведенные исследования показали, что 43 % границ зерен содержат частицы, являющиеся источниками внутренних напряжений. Причем изгибные экстинкционные контуры от частиц – только бездислокационные. Это означает, что частицы, находящиеся на границах зерен, приводят только к упругому изгиб-кручению кристаллической решетки.

Изгибные экстинкционные контуры от границ зерен, на которых отсутствуют частицы вторичных фаз (а доля таких границ составляет 57 %) – дислокационные и бездислокационные. Это означает, что такие границы приводят как к упругому изгиб-кручению кристаллической решетки, так и изгиб-кручению, экранированному дислокациями. Причем амплитуда внутренних напряжений в случае изгиб-кручения, экранированного дислокациями, практически в 2,5 раза меньше (см. таблицу).

Ещё одним источником внутренних напряжений частицы окислов  $Ni_2O_3$ , находящиеся в теле зерен на дислокациях. Изгибные экстинкционные контуры от частиц – дислокационные. Это означает, что присутствие частиц на дислокациях внутри зерен приводит к упруго-пластическому изгибу, причем упругая состав-

ляющая внутренних напряжений на порядок больше пластической (см. таблицу).

Дислокационная структура в зернах или части зерен, в которых отсутствуют частицы вторичных фаз также является источником внутренних напряжений. Поля напряжений от этих источников по сравнению с другими источниками малы и носят чисто пластический характер. Амплитуда внутренних напряжений – наименьшая (см. таблицу).

Кроме описанных источников полей внутренних напряжений встречаются также случаи упругого изгиба зерна, обусловленного полями напряжений из-за несовместной деформации соседних зерен. Необходимо отметить, что различные источники полей внутренних напряжений, в том случае, когда они расположены сравнительно недалеко друг от друга, взаимодействуют между собой, и их поля перекрываются. Это хорошо видно по замыканию бездислокационных изгибных экстинкционных контуров различными концами на несколько источников (рис.2а).

Как показали проведенные исследования, внутренние напряжения от всех видов источников охватывают все типы зерен. Амплитуда упругой составляющей внутренних напряжений от этих источников во всех типах зерен, как правило, возрастает с измельчением размера зерна. Она максимальна в бездислокационных зернах.

## Заключение

В работе методом просвечивающей электронной дифракционной микроскопии детально исследованы зеренная структура, поля внутренних напряжений и идентифицированы их источники в технически чистом УМЗ-никеле, изготовленном методом РКУП. Установлено, что в соответствии с характером дислокационной структуры зеренная структура УМЗ-никеля – это, в основном, зерна с ячеистой или фрагментированной субструктурой (самые крупные зерна). В относительно небольших количествах присутствуют бездислокационные зерна – зерна, не обладающие субструктурой и являющиеся самыми мелкими зернами, а также зерна, содержащие хаотически распределенные дислокации или сетчатую субструктуру.

Внутри, на границах и в стыках зерен присутствуют нанометрические частицы вторых фаз, а именно,  $Ni_4N$ ,  $Ni_3C$ ,  $NiO$  и  $Ni_2O_3$ . Все частицы обладают нанометрическим размером и локализуются внутри ( $Ni_2O_3$ ), на границах ( $Ni_4N$ ,  $Ni_3C$ ) зерен, а также в их стыках ( $NiO$ ).

Установлены следующие источники внутренних напряжений в УМЗ никеле: 1) стыки зерен (с частицами вторичной фазы  $NiO$  и без частиц); 2) границы зерен (с частицами вторичных фаз  $Ni_4N$  и  $Ni_3C$ , находящихся на границах зерен, и без частиц); 3) частицы  $Ni_2O_3$ , находящиеся в объеме зерен на дислокациях и 4) дислокационная структура в зернах или части зерен, в которых отсутствуют частицы вторичных фаз. Установлено, что внутренние поля от всех видов источников охватывают все типы зерен независимо от их внутренней дефектной структуры и носят преимущественно упругий характер. Это означает, что равноканальное угловое прессование привело в основном к упругому искажению кристаллической решетки никеля.

## Список литературы

1. Носкова Н.И., Мулюков Р.Р. Субмикрористаллические и нанокристаллические металлы и сплавы. Екатеринбург: УрО РАН, 2003. 279 с.
2. Валиев Р.З., Александров И.В. Объемные наноструктурные металлические материалы. М.: ИКЦ Академкнига, 2007. 397 с.
3. Валиев Р.З., Жилиев А.П., Лэнгдон Т.Дж. Объемные наноструктурные материалы: фундаментальные основы и применение. СПб: Эко-Вектор, 2017. 479 с.

4. Кардашев Б.К., Нарыкова М.В., Бетехтин В.И., Кадомцев А.Г. Влияние интенсивной пластической деформации на упругие свойства Ti и его сплавов // Физическая мезомеханика. 2019. Т. 22. № 3. С. 71–76.

5. Wilde G., Divinski S. Grain Boundaries and Diffusion Phenomena in Severely Deformed Materials // Materials Transactions. 2019. V. 60, N 7. P. 1302–1315.

6. Skrotzki W. Deformation Heterogeneities in Equal Channel Angular Pressing // Materials Transactions. 2019. V. 60, N 7. P. 1331–1343.

7. Киселева С.Ф., Попова Н.А., Конева Н.А., Козлов Э.В. Распределение внутренних напряжений и плотности запасенной энергии в деформированной аустенитной стали // Фундаментальные проблемы современного материаловедения. 2014. Т. 11, № 4/2. С. 557–561.

8. Gleser A.M., Kozlov E.V., Koneva N.A., Popova N.A., Kurzina I.A. Plastic Deformation of Nanostructured Materials. CRC Press, Taylor & Francis Group, Boca Raton London, New York, 2017. 321 p.

9. Хирш П., Хови А., Николсон Р., Пэшли Д., Уэлан М. Электронная микроскопия тонких кристаллов. М.: Мир, 1968. 574 с.

10. Рыбин В.В. Большие пластические деформации и разрушение металлов. М.: Металлургия, 1986. 224 с.

11. Конева Н.А., Козлов Э.В., Тришкина Л.И., Лычагин Д.В. Дальнодействующие поля напряжений, кривизна-кручение кристаллической решетки и стадии пластической деформации. Методы измерений и результаты // Новые методы в физике и механике деформируемого твердого тела. Томск: ТГУ, 1990. С. 83–93.

12. Струнин Б.Н. О распределение внутренних напряжений при случайном расположении дислокаций // ФТТ. 1967. Т. 9, № 3. С. 805–812.

13. Попова Н.А., Никоненко Е.Л., Соловьева Ю.В., Старенченко В.А. Влияние равноканального углового прессования на структурно-фазовое состояние технически чистого никеля // Вестник ПНИПУ. Машиностроение, материаловедение. 2021. Т. 23, № 4. С. 77–84.

## Информация об авторах

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

*Е. Л. Никоненко – кандидат физико-математических наук, доцент Томского государственного архитектурно-строительного университета; доцент Национального исследо-*

вательского Томского политехнического университета.

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

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

### References

1. Noskova, N. I. & Mulyukov, R. R. (2003). Submicrocrystalline and nanocrystalline metals and alloys. *UrO RAN, Yekaterinburg*. P. 279. (In Russ.).
2. Valiev, R. Z. & Alexandrov, I. V. (2007). Bulk nanostructured metallic materials. *Akademiya, Moscow*. P. 397. (In Russ.).
3. Valiev, R. Z., Zhilyaev, A. P. & Langdon, T. J. (2017). Bulk nanostructured materials: fundamental foundations and applications. *Eco-Vector, St. Petersburg*. P. 479. (In Russ.).
4. Kardashev, B. K., Narykova, M. V., Betekhtin, V. I. & Kadomtsev, A. G. (2019). Effect of severe plastic deformation on elastic properties of Ti and its alloys. *Fizicheskaya mezomekhanika (Physical meso-mechanics)*, 22(3), 71–76. (In Russ.).
5. Wilde, G. & Divinski, S. (2019). Grain Boundaries and Diffusion Phenomena in Severely Deformed Materials. *Mater. Trans.*, 60(7), 1302.
6. Skrotzki, W. (2019). Deformation Heterogeneities in Equal Channel Angular Pressing. *Mater. Trans.*, 60(7), 1331–1343.
7. Kiseleva, S. F., Popova, N. A., Koneva, N. A. & Kozlov, E. V. (2014). Distribution of internal stresses and stored energy density in deformed austenitic steel. *Fundamental'nye problemy sovremennoy materialovedeniya (Basic problems of materials science (BPMS))*, 11(4/2), 557–561. (In Russ.).
8. Gleser, A. M., Kozlov, E. V., Koneva, N. A., Popova, N. A. & Kurzina, I. A. (2017). Plastic Deformation of Nanostructured Materials. CRC

Press, Taylor & Francis Group, London, New York. P. 321.

9. Hirsch, P., Hovey A., Nicholson, R., Pashley, D. & Whelan, M. (1968). Electron microscopy of thin crystals. *Mir, Moscow*. P. 574. (In Russ.).

10. Rybin, V. V. (1986). Large plastic deformations and fracture of metals. *Metallurgiya, Moscow*. P. 224. (In Russ.).

11. Koneva, N. A., Kozlov, E. V., Trishkina, L. I. & Lychagin, D. V. (1990). Long-range stress fields, crystal lattice curvature-twist and plastic deformation stages. *Methods of measurements and results Novye metody v fizike i mekhanike deformiruemogo tverdogo tela (New methods in physics and mechanics of deformable solids)*, Tomsk: TSU, 83–93. (In Russ.).

12. Strunin, B. N. (1967). On the distribution of internal stresses at a random arrangement of dislocations. *Phisika Tverdogo tela (Physics of the Solid State)*, 9(3), 805–812. (In Russ.).

13. Popova, N. A., Nikonenko, E. L., Solovyova, Yu. V. & Starenchenko, V. A. (2021). Influence of equal-channel angular pressing on structural-phase state of technically pure nickel. *Vestnik PNIPU. Mashinostroenie, materialovedenie (Vestnik PNRPU. Engineering, Material Science)*, 23(4), 77–84. (In Russ.).

### Information about the authors

N. A. Popova – PhD, Senior Researcher of the Laboratory of Nanomaterials and Nanotechnologies of the Tomsk State University of Architecture and Building.

E. L. Nikonenko – PhD in Physics and Mathematics, Associate Professor of the Tomsk State University of Architecture and Building; Associate Professor of the National Research Tomsk Polytechnic University.

Yu. V. Solovyova – Doctor of Physical and Mathematical Sciences, Associate Professor, Head of the Department of Physics, Chemistry, Theoretical Mechanics of the Tomsk State University of Architecture and Building.

V. A. Starenchenko – Doctor of Physics and Mathematics, Professor, Head of the Department of Higher Mathematics of the 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 17.01.2023; принята к публикации 01.02.2023.

The article was received by the editorial board on 14 Nov. 22; approved after reviewing 17 Jan. 23; accepted for publication 01 Feb. 23.

Фундаментальные проблемы современного материаловедения. 2023. Т. 20. № 1. С. 17–22  
Fundamental'nye problemy sovremennogo materialovedeniya (Basic Problems of Material Science (BPMS)). 2023; 20(1): 17–22

Научная статья

1.3.8. Физика конденсированного состояния (физико-математические науки)

УДК 533.9:539.4.015.2

doi: 10.25712/ASTU.1811-1416.2023.01.002

## ПОЛУЧЕНИЕ БОРИДОВ МЕТАЛЛОВ В СИСТЕМЕ С ГОРЯЧИМ АНОДОМ

Юрий Федорович Иванов<sup>1†</sup>, Владимир Викторович Шугуров<sup>2</sup>,  
Елизавета Алексеевна Петрикова<sup>3</sup>, Олег Сергеевич Толкачев<sup>4</sup>

<sup>1, 2, 3, 4</sup> Институт сильноточной электроники СО РАН, пр. Академический, 2/3, 634055, Томск, Россия

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

<sup>2</sup> shugurov@inbox.ru, <http://orcid.org/0000-0001-6148-9442>

<sup>3</sup> petrikova@opec.hcei.tsc.ru, <http://orcid.org/0000-0002-1959-1459>

<sup>4</sup> ole.ts@mail.ru, <http://orcid.org/0000-0001-7816-9920>

**Аннотация.** Формирование покрытий является одним из активно используемых в различных областях промышленности методов расширения спектра применения изделий различного назначения, что свидетельствует об актуальности данного направления. Целью настоящей работы является исследование вакуумного ионно-плазменного метода получения покрытий на основе боридов металлов в системе с горячим анодом, анализ их структуры, фазового состава, твердости и износостойкости. Покрытия формировали на поверхности образцов нержавеющей стали на установке «КОМПЛЕКС» (Институт сильноточной электроники СО РАН). В используемом в работе методе испарение бора происходит в несамостоятельном разряде с накаливаемым и полым катодом и теплоизолированным анодом-тиглем; металлы испаряются с помощью вакуумно-дугового испарителя. В результате выполненных исследований подобраны оптимальные режимы нанесения покрытий, измерены скорости их осаждения. Покрытия толщиной 1 мкм были получены при одновременном осаждении металла и бора с ассистированием аргоновой плазмой. В качестве металла использовали титан, цирконий и хром. Показано, что покрытия являются многослойными, сформированы чередующимися слоями бора (толщина слоев (2,0-7,0) нм), находящегося в аморфном состоянии, и слоями из нанокристаллических частиц боридов металла (толщина слоев (2,0-2,5) нм). Установлено, что микротвердость многослойного покрытия зависит от типа металла и достигает максимальных значений (50,9 ГПа; стандартное отклонение 7,9 ГПа) для системы Ti-B. Модуль Юнга покрытия для этой системы, полученный при определении твердости, 360 ГПа.

**Ключевые слова:** бориды, тугоплавкие металлы, вакуумный ионно-плазменный метод, многослойные покрытия, дефектная субструктура, фазовый состав, твердость, износостойкость.

**Благодарности:** Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 19-19-00183, <https://rscf.ru/project/19-19-00183/>.

---

**Для цитирования:** Иванов Ю.Ф., Шугуров В.В., Петрикова Е.А., Толкачев О.С. Получение боридов металлов в системе с горячим анодом // Фундаментальные проблемы современного материаловедения. 2023. Т. 20, № 1. С. 17–22. doi: 10.25712/ASTU.1811-1416.2023.01.002.

---

Original article

## PRODUCTION OF METAL BORIDES IN A HEATED ANODE SYSTEM

Yurii F. Ivanov<sup>1†</sup>, Vladimir V. Shugurov<sup>2</sup>, Elizaveta A. Petrikova<sup>3</sup>, Oleg S. Tolkachev<sup>4</sup>

<sup>1, 2, 3, 4</sup> Institute of High Current Electronics SB RAS, Akademicheskyy Pr., 2/3, Tomsk, 634055, Russia

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

<sup>2</sup> shugurov@inbox.ru, <http://orcid.org/0000-0001-6148-9442>

<sup>3</sup> petrikova@opec.hcei.tsc.ru, <http://orcid.org/0000-0002-1959-1459>

<sup>4</sup> ole.ts@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0001-7816-9920>

**Abstract.** The formation of coatings is one of the methods actively used in various fields of industry to expand the range of applications for products for various purposes, which indicates the relevance of this direction. The purpose of this work is to study the vacuum ion-plasma method for obtaining coatings based on metal borides in a system with a heated anode, to analyze their structure, phase composition, hardness, and wear resistance. Coatings were formed on the surface of stainless steel specimens using a «COMPLEX» setup (Institute of High Current Electronics, Siberian Branch, Russian Academy of Sciences). Boron evaporation occurs in a non-self-sustained discharge with a thermionic and hollow cathode and a heat-insulated crucible anode in the method used in this work; metals are evaporated using a vacuum-arc evaporator. The optimal modes of coating deposition were selected, and their deposition rates were measured as a result of the performed studies. Coatings with a 1  $\mu\text{m}$  thickness were obtained by simultaneous deposition of metal and boron with the assistance of argon plasma. Titanium, zirconium and chromium were used as the metal. It is shown that the coatings are multilayer, formed by alternating layers of boron (layer thickness (2.0-7.0) nm), which is in the amorphous state, and layers of nanocrystalline particles of metal boride (layer thickness (2.0-2.5) nm). It was found that the microhardness of the multilayer coating depends on the type of metal and reaches the maximum values (50.9 GPa; standard deviation 7.9 GPa) for the Ti-B system. The Young's modulus of the coating for this system, obtained from hardness testing, is 360 GPa.

**Keywords:** borides, refractory metals, vacuum ion-plasma method, multilayer coatings, defective substructure, phase composition, hardness, wear resistance.

**Acknowledgements:** The work was supported by the Russian Science Foundation (Grant Number 19-19-00183, <https://rscf.ru/project/19-19-00183/>).

**For citation:** Ivanov, Yu. F., Shugurov, V. V., Petrikova, E. A. & Tolkachev, O. S. (2023). Production of metal borides in a heated anode system. *Fundamental'nye problemy sovremennogo materialovedeniya (Basic Problems of Material Science (BPMS))*, 20(1), 17–22. (In Russ.). doi: 10.25712/ASTU.1811-1416.2023.01.002.

## Введение

Создание на поверхности деталей машин и механизмов борсодержащих слоёв и покрытий является одним из наиболее эффективных способов повышения их твёрдости, коррозионной стойкости и износостойкости, в том числе, в условиях повышенных температур [1]. Наиболее распространёнными, в плане промышленного применения, методиками борирования являются насыщение бором в газообразной, жидкой и твердой средах [1]. Реже насыщение бором производится непосредственно при отливке деталей [2]. На стадии развития находятся методы термоциклического борирования [3], электронно-лучевого борирования [4] и борирования с использованием лучей лазера [5]. Часто данные методы являются экологически вредными и, иногда, взрывоопасными. Использование ионно-плазменных методов обработки поверхности позволяет решить большинство этих проблем и дает возможность реализовывать высокоэффективные, экологически чистые процессы упрочнения поверхности деталей машин и механизмов [6].

## Материал и методики исследования

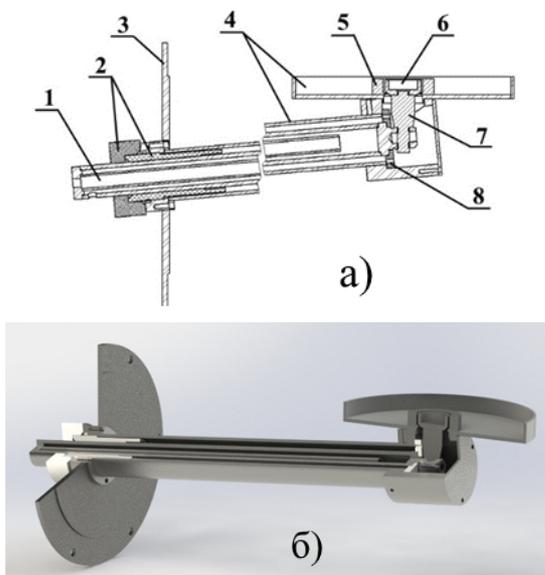
Обработка производилась на установке КОМПЛЕКС [7], разработанной и созданной в Институте сильноточной электроники СО РАН и входящий в перечень уникальных электрофи-

зических установок России (в составе комплекса УНИКУУМ, <http://ckp-rf.ru/usu/434216/>).

Основой системы является плазменный источник с накаливаемым катодом ПИНК и дуговой испаритель ДИ80 [8]. В качестве анода разряда ПИНКа используется не вакуумная камера, а графитовый тигель с порошком бора. Из-за малых размеров анода, функционирование несамостоятельного газового разряда ПИНКа затрудняется, в результате чего появляется положительное анодное падение, ускоряющее плазменные электроны на анод. Это приводит к интенсивному разогреву анода. С повышением температуры повышается проводимость бора и снижается проводимость графита. При достижении температуры порядка (873-973) К происходит переключение тока разряда на поверхность порошка бора, что приводит к его интенсивному разогреву и испарению.

Для испарения порошка бора был разработан специальный анодный узел для плазмогенератора ПИНК. На водоохлаждаемом вводе был установлен графитовый анод-тигель, боковая поверхность которого была закрыта графитовым экраном. В тигель укладывалась навеска порошка бора. На рисунке 1 представлена конструкция водоохлаждаемого анодного узла и его внешний вид. Схема эксперимента по нанесению плёнок боридов титана, хрома и циркония представлена на рис.2.

На боковой фланец вакуумной камеры 9 (рис.2) был установлен дуговой испаритель ДИ80 8 для осаждения плёнок титана, хрома и циркония. Направление магнитных полей в катушках дугового испарителя 8 и плазмодгенератора «ПИНК» 5 было выбрано таким образом, чтобы плазменный поток от дугового испарителя 8 поворачивал в сторону обрабатываемых образцов. Ввод горячего анода был модернизирован путём установки экрана, препятствующего попаданию металла от дугового испарителя на горячий анод. Образцы закреплялись на оснастке 7, температура измерялась хромель-алюмелевой термопарой 6.

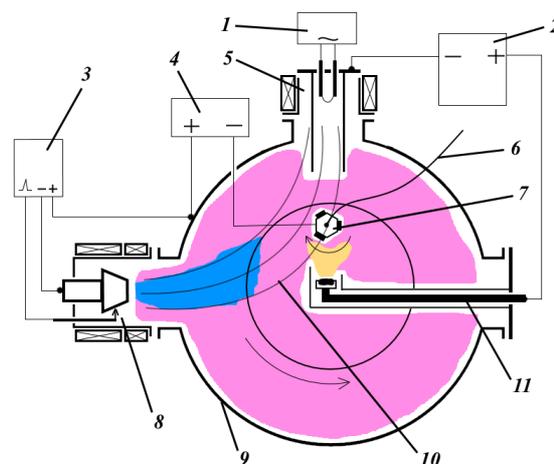


**Рис.1.** Анодный ввод для испарения бора. а) конструкция. 1 – водоохлаждаемый ввод, 2 – изоляторы ввода, 3 – фланец, 4 – экраны из нержавеющей стали, 5 – экран из графита, 6 – тигель для спекания бора, 7 – графитовый держатель тигля, 8 – керамический изолятор. б) внешний вид

**Fig.1.** Anode inlet for boron evaporation. a) construction. 1 – water-cooled inlet, 2 – inlet insulators, 3 – flange, 4 – stainless steel screens, 5 – graphite screen, 6 – boron sintering crucible, 7 – graphite crucible holder, 8 – ceramic insulator. b) appearance

Были подобраны оптимальные режимы нанесения плёнок металлов и бора и измерены скорости осаждения. При токе разряда плазмодгенератора «ПИНК», равном 20 А, скорость нанесения плёнки бора составила 1,1 мкм/ч. Скорость нанесения плёнки хрома составила 0,8 мкм/ч, титана – 1,2 мкм/ч, а циркония – 1,3 мкм/ч. Образцы размещались между полым катодом плазмодгенератора «ПИНК» и горячим анодом и закреплялись на вращающейся оснастке. Во всех случаях ток разряда дугового испарителя составлял 50 А, напряжение смещения при осаждении плёнок составляло -35 В, коэффициент заполнения 75 %, частота смещения 50 кГц, давление аргона – 0,3 Па, ток накала плазмодгенератора «ПИНК» 145 А. Плёнки на основе боридов титана, хрома и циркония были получены при одновременном осаждении соответствующего металла и бора и плазменном асистирувании аргоновой плазмой. Толщина плёнок составляла 1 мкм. Время напыления плёнок Ti+V составило 26 мин, Cr+V – 31,5 мин, Zr+V – 25 мин. Температура при напылении составляла (723-773) К.

парителя составлял 50 А, напряжение смещения при осаждении плёнок составляло -35 В, коэффициент заполнения 75 %, частота смещения 50 кГц, давление аргона – 0,3 Па, ток накала плазмодгенератора «ПИНК» 145 А. Плёнки на основе боридов титана, хрома и циркония были получены при одновременном осаждении соответствующего металла и бора и плазменном асистирувании аргоновой плазмой. Толщина плёнок составляла 1 мкм. Время напыления плёнок Ti+V составило 26 мин, Cr+V – 31,5 мин, Zr+V – 25 мин. Температура при напылении составляла (723-773) К.



**Рис.2.** Схема нанесения плёнок боридов металлов. 1 – блок питания накала плазмодгенератора «ПИНК», 2 – блок питания разряда «ПИНК», 3 – блок питания дугового испарителя металлов, 4 – блок электрического смещения, 5 – плазмодгенератор «ПИНК», 6 – термопара, 7 – оснастка с образцами, 8 – дуговой испаритель металлов, 9 – вакуумная камера, 10 – линии магнитного поля, 11 – ввод горячего анода

**Fig.2.** Metal boride films deposition scheme. 1 – power supply unit for the filament of the «PINK» plasma generator, 2 – power supply unit for the «PINK» discharge, 3 – power supply unit for the metal arc evaporator, 4 – electric displacement unit, 5 – «PINK» plasma generator, 6 – thermocouple, 7 – equipment with specimens, 8 – metal arc evaporator, 9 – vacuum chamber, 10 – magnetic field lines, 11 – heated anode inlet

## Результаты и их обсуждение

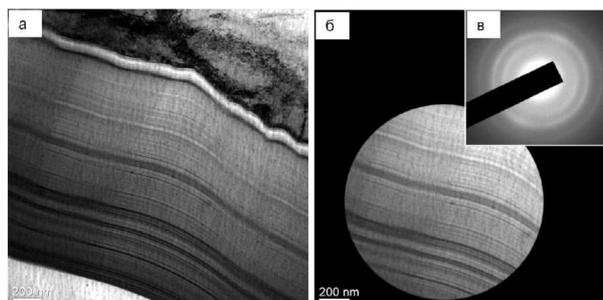
Основные результаты исследований были получены при изучении структуры и свойств (механических и трибологических) боридных покрытий, сформированных на образцах стали, прошедших комплексную обработку, сочетающую облучение импульсным электронным пучком и последующее нанесение плёнок боридов.

В результате механических испытаний установлено, что наибольшее значение микротвердости (нагрузка на индентор 0,5 Н) наблюдается у покрытия, формируемого при напылении из плазмы, содержащей ионы титана и бора, а именно, 14,5 ГПа (стандартное отклонение 4,7 ГПа). Покрытия, сформированные при напылении из плазмы, содержащей ионы циркония и бора, имеют микротвердость 2,8 ГПа (стандартное отклонение 0,16 ГПа); микротвердость покрытий, формируемых при напылении из плазмы, содержащей ионы хрома и бора, 3,1 ГПа (стандартное отклонение 0,48 ГПа). Используя нанотестер DУН-211S, была определена твердость и модуль Юнга твердых покрытий, сформированных на стали 12Х18Н10Т при малых (10 мН) нагрузках на индентор. Установлено, что наибольшими значениями твердости обладают покрытия, формируемые при напылении из плазмы, содержащей ионы титана и бора, а именно, 50,9 ГПа (стандартное отклонение 7,9 ГПа). Модуль Юнга таких покрытий 360 ГПа. Характеристики твердых покрытий состава Zr-B 4,4 ГПа (стандартное отклонение 1,1 ГПа), 170 ГПа; твердых покрытий состава Cr-B 29,0 ГПа (стандартное отклонение 4,1 ГПа), 200 ГПа.

Определен параметр износа (величина, обратно пропорциональная износостойкости) образцов стали 12Х18Н10Т с напыленными твердыми покрытиями. Установлено, что для стали с покрытием состава Ti-B параметр износа  $k = 9,5 \cdot 10^{-4}$  мм<sup>3</sup>/Н·м; коэффициент трения 0,8. Для стали с покрытием состава Cr-B параметр износа  $k = 11,8 \cdot 10^{-4}$  мм<sup>3</sup>/Н·м; коэффициент трения 0,8; для стали с покрытием состава Zr-B параметр износа  $k = 10,8 \cdot 10^{-4}$  мм<sup>3</sup>/Н·м; коэффициент трения 0,79. Таким образом, наиболее высокие показатели по износостойкости выявлены в случае напыления на поверхность образцов стали 12Х18Н10Т покрытий состава Ti-B.

Результаты, полученные при исследовании элементного состава покрытий, показали, что относительное содержание в покрытиях атомов бора значительно превосходит содержание атомов металлов.

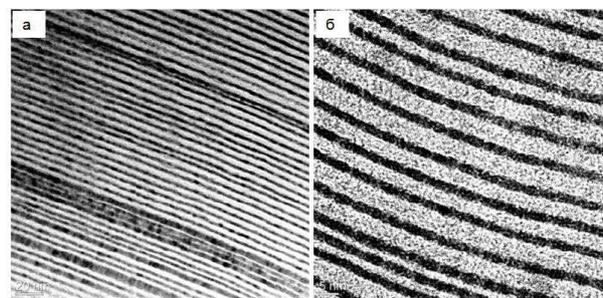
Детальное исследование структуры и фазового состава напыленных на сталь покрытий осуществляли методами просвечивающей электронной дифракционной микроскопии фольг, приготовленных из пластинок, вырезанных перпендикулярно поверхности модифицирования. На рис.3 приведено характерное изображение структуры покрытия системы Cr-B.



**Рис.3.** Электронно-микроскопическое изображение структуры покрытия состава Cr-B, сформированного на стали 12Х18Н10Т. На (б) указана область покрытия, с которой получена микроэлектроннограмма (в)

**Fig.3.** Electron microscopic image of the Cr-B coating structure formed on the AISI 304 steel (b) indicates the coverage area from what the microelectron diffraction pattern (c) was obtained

Отчетливо видно, что покрытие является многослойным. Анализ микроэлектроннограмм позволяет заключить, что слои, имеющие темный контраст, являются боридами хрома; слои, их разделяющие, сформированы бором в аморфном состоянии (рис.4). Толщина слоев боридов хрома изменяется в пределах (2,0-2,5) нм, толщина прослоек бора изменяется в пределах (2,0-7,0) нм.



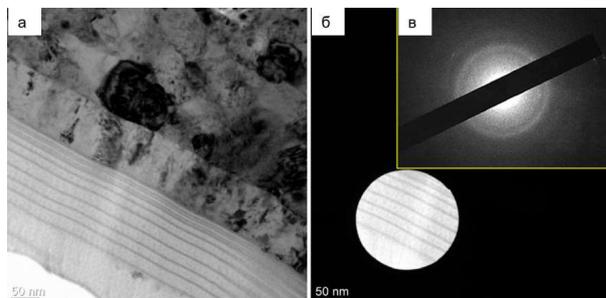
**Рис.4.** Электронно-микроскопическое изображение структуры покрытия состава Cr-B, сформированного на стали 12Х18Н10Т; а, б – светлые поля

**Fig.4.** Electron microscopic image of the Cr-B coating structure formed on AISI 304 steel; a, b – light fields

На рис.5 и рис.6 приведены характерные изображения структуры покрытия системы Ti-B.

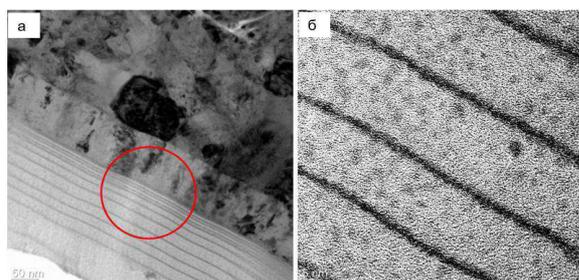
На рис.5б показана область покрытия, с которой получена микроэлектроннограмма (в). На микроэлектроннограмме присутствуют кольца, соответствующие аморфному состоянию вещества и точечные рефлексы, соответствующие фазе TiB. Отчетливо видно, что покрытие также является многослойным аморфнокристаллическим. Анализ микроэлектронно-

грамм позволяет заключить, что слои, имеющие темный контраст, являются боридами титана; слои, их разделяющие, сформированы бором в аморфном состоянии. Толщина слоев боридов титана изменяется в пределах (1,5-2,0) нм, толщина прослоек бора изменяется в пределах (12-15) нм (рис.6).



**Рис.5.** Электронно-микроскопическое изображение структуры покрытия состава Ti-B, сформированного на стали 12X18H10T; а, б – светлые поля; в – микроэлектроннограмма

**Fig.5.** Electron microscopic image of the Ti-B coating structure formed on the AISI 304 steel; a, b – light fields; c – microelectron diffraction pattern



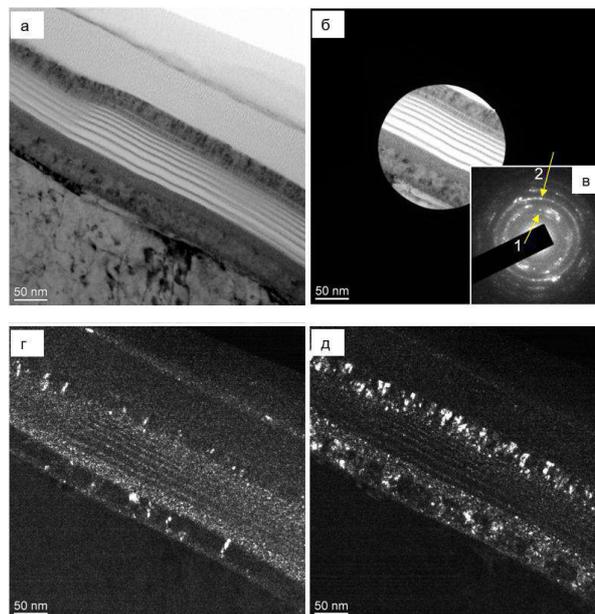
**Рис.6.** Электронно-микроскопическое изображение структуры покрытия состава Ti-B, сформированного на стали 12X18H10T; а, б – светлые поля. На (а) выделен участок покрытия, увеличенное изображение которого приведено на (б)

**Fig.6.** Electron microscopic image of the Ti-B coating structure formed on the AISI 304 steel; a, b – light fields. In (a), a section of the coating is highlighted, a magnified image of what is shown in (b)

На рис.7 приведены характерные изображения структуры покрытия системы Zr-B.

Отчетливо видно, что покрытие также является многослойным аморфно-кристаллическим. Анализ микроэлектроннограмм и использование темнопольных изображений позволяет заключить, что слои, имеющие темный контраст, являются боридами циркония; слои, их разделяющие, сформированы бором в аморфном состоянии. Толщина слоев боридов циркония изменяется в пределах

(2-2,5) нм, толщина прослоек бора изменяется в пределах (6-8) нм.



**Рис.7.** Электронно-микроскопическое изображение структуры покрытия состава Zr-B, сформированного на стали 12X18H10T; а, б – светлые поля; в – микроэлектроннограмма; г, д – темные поля, полученные в рефлексах  $[111]\gamma\text{-Fe} + [111]\text{Zr}_2\text{B}$  (рефлекс №1 на (б)) и  $[111]\gamma\text{-Fe} + [111]\text{FeB} + [101]\text{ZrB}_2$  (рефлекс №2 на (б))

**Fig.7.** Electron microscopic image of the Zr-B coating structure formed on AISI 304 steel; a, b – light fields; c – microelectron diffraction pattern; d, e – dark fields obtained in reflections  $[111]\gamma\text{-Fe} + [111]\text{Zr}_2\text{B}$  (reflection No.1 on (b)) and  $[111]\gamma\text{-Fe} + [111]\text{FeB} + [101]\text{ZrB}_2$  (reflex No.2 on (b))

## Выводы

Разработан новый метод нанесения покрытия на основе боридов металлов, включающий в себя испарение бора на горячем аноде несамостоятельного разряда с накалённым и полым катодом, и вакуумно-дуговое испарение металлов. Полученные покрытия имеют многослойную наноразмерную структуру, сформированную чередующимися слоями боридов металлов и аморфного бора. Показано, что полученные покрытия обладают высокой твёрдостью и износостойкостью.

## Список литературы

1. Ворошнин Л.Г., Ляхович Л.С. Борирование стали. М.: Металлургия, 1978. 240 с.
2. Wang X. The formation of  $\text{AlB}_2$  in an Al-B master alloy // J. Alloys and Compounds. 2005. 403. P. 283–287.

3. Гурьев А.М., Козлов Э.В., Игнатенко Л.Н., Попова Н.А. Физические основы термодинамического борирования. Барнаул: Изд-во АлтГУ, 2000. 216 с.

4. Дашеев Д.Э., Смирнягина Н.Н., Халтанова В.М. Особенности электронно-лучевого борирования низкоуглеродистых сталей в вакууме // Вестник Бурятского государственного университета. 2011. № 3. С. 195–199.

5. Kulka M., Pertek P. Microstructure and properties of borided 41Cr4 steel after laser surface modification with re-melting // Applied Surface Science. 2003. V. 214. P. 278–288.

6. Koval N.N., Ivanov Yu.F., Lopatin I.V., Akhmadeev Yu.H., Shugurov V.V., Krysina O.V., Denisov V.V. Generation of low-temperature gas discharge plasma in large vacuum volumes for plasma chemical processes // Russian Journal of General Chemistry. 2015. V. 85, N 5. P. 1326–1338.

7. Devyatkov V.N., Ivanov Yu.F., Krysina O.V., Koval N.N., Petrikova E.A., Shugurov V.V. Equipment and processes of vacuum electron-ion plasma surface engineering // Vacuum. 2017. V. 143. P. 464–472.

8. Крысина О.В., Коваль Н.Н., Лопатин И.В., Шугуров В.В. Генерация низкотемпературной плазмы дуговых разрядов низкого давления для синтеза износостойких нитридных покрытий // Известия ВУЗов. Физика. 2014. Т. 57, № 11/3. P. 88–92.

#### Информация об авторах

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

В. В. Шугуров – научный сотрудник Института Сильноточной электроники СО РАН.

Е. А. Петрикова – младший научный сотрудник Института Сильноточной электроники СО РАН.

О. С. Толкачев – младший научный сотрудник Института Сильноточной электроники СО РАН.

#### References

1. Voroshnin, L. G. & Lyakhovich, L. S. (1978). Steel boriding. M.: Metallurgy. P. 240. (In Russ.).

2. Wang, X. (2005). The formation of AlB<sub>2</sub> in an Al–B master alloy. *J. Alloys and Compounds*, 403, 283–287.

3. Guryev, A. M., Kozlov, E. V., Ignatenko, L. N. & Popova, N. A. (2000). Physical basis of thermocyclic boriding. Barnaul: Publishing House of AltGU. P. 216. (In Russ.).

4. Dasheev, D. E., Smirnyagina, N. N. & Khaltanova, V. M. (2011). Features of electron-beam boriding of low-carbon steels in vacuum. *Bulletin of the Buryat State University*, 3, 195–199. (In Russ.).

5. Kulka, M. & Pertek, P. (2003). *Applied Surface Science*, (214), 278–288.

6. Koval, N. N., Ivanov, Yu. F., Lopatin, I. V., Akhmadeev, Yu. H., Shugurov, V. V., Krysina, O. V. & Denisov, V. V. (2015). Generation of low-temperature gas discharge plasma in large vacuum volumes for plasma chemical processes. *Russian Journal of General Chemistry*, 5(85), 1326–1338.

7. Devyatkov, V. N., Ivanov, Yu. F., Krysina, O. V., Koval, N. N., Petrikova, E. A. & Shugurov, V. V. (2017). Equipment and processes of vacuum electron-ion plasma surface engineering. *Vacuum*, (143), 464–472.

8. Krysina, O. V., Koval, N. N., Lopatin, I. V. & Shugurov, V. V. (2014). Generation of low-temperature low-pressure arc discharge plasma for the synthesis of wear-resistant nitride coatings. *Izvestiya VUZov Fizika*, 11/3(57), 88–92. (In Russ.).

#### Information about the authors

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

V. V. Shugurov – Researcher, Institute of High Current Electronics SB RAS.

E. A. Petrikova – Junior Researcher, Institute of High Current Electronics SB RAS.

O. S. Tolkahev – Junior Researcher, 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 10.01.2023; одобрена после рецензирования 24.01.2023; принята к публикации 07.02.2023.

The article was received by the editorial board on 10 Jan. 23; approved after reviewing 24 Jan. 23; accepted for publication 07 Feb. 23.

Научная статья

1.3.8. Физика конденсированного состояния (физико-математические науки)

УДК 537.9, 538.93

doi: 10.25712/ASTU.1811-1416.2023.01.003

## СИСТЕМЫ ДОСТАВКИ АКТИВНОГО КОМПОНЕНТА (НОВОКАИН) НА ОСНОВЕ ZIF-8

Алексей Андреевич Красников<sup>1</sup>, Ольга Валерьевна Савельева<sup>2</sup>,  
Гульнара Альфридовна Воронова<sup>3</sup>, Ирина Александровна Курзина<sup>4†</sup>

<sup>1, 2, 3, 4</sup> Национальный исследовательский Томский государственный университет, пр. Ленина, 36, 634050, Томск, Россия

<sup>3</sup> Национальный исследовательский Томский политехнический университет, пр. Ленина, 30, 634050, Томск, Россия

<sup>1</sup> alexey.krasnikov@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0002-3699-9042>

<sup>2</sup> os.moxi.01@mail.ru

<sup>3</sup> gulnara.voronova@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0002-0367-1470>

<sup>4</sup> kurzina99@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0003-4976-2295>

**Аннотация.** В работе сравнивается эффективность методов загрузки лекарственного компонента (новокаина) в пористое пространство MOF: (1) одностадийная инкапсуляция *in situ*, когда новокаин добавляется к раствору во время синтеза ZIF-8 и структура каркаса формируется вокруг захваченной молекулы; (2) нанесение *ex situ* подразумевает нанесение новокаина посредством пропитки по влагоемкости носителя ZIF-8; (3) способ нанесения лекарственного компонента подразумевает метод *ex situ*, при котором диффузионной пропиткой (в избытке раствора лекарства) происходит адсорбция максимального количества новокаина. Полученные материалы анализировали с помощью РФА, УФ-спектроскопии, низкотемпературной адсорбции азота, РЭМ для сравнения методов внесения лекарственного компонента. Кинетические и текстурные данные показали, что наилучшим способом синтеза систем доставки лекарств для порошковых MOF являются методы пропитки. Кроме того, двухстадийный способ внесения лекарственного компонента обеспечивает контролируемую загрузку лекарственного компонента в пористое пространство и на внешнюю поверхность, и высвобождение в течение 2–4 дней.

**Ключевые слова:** ZIF-8, системы доставки лекарств, pH-контролируемое высвобождение, метод пропитки, одностадийный метод.

**Благодарности:** Работа выполнена в рамках государственного задания Минобрнауки России, проект № FSWM-2020-0037.

**Для цитирования:** Красников А.А., Савельева О.В., Воронова Г.А., Курзина И.А. Системы доставки активного компонента (новокаин) на основе ZIF-8 // Фундаментальные проблемы современного материаловедения. 2023. Т. 20, № 1. С. 23–32. doi: 10.25712/ASTU.1811-1416.2023.01.003.

Original article

## ACTIVE ZIF-8-BASED COMPONENT (NOVOCAINE) DELIVERY SYSTEMS

Alexey A. Krasnikov<sup>1</sup>, Olga V. Savelyeva<sup>2</sup>, Gulnara A. Voronova<sup>3</sup>, Irina A. Kurzina<sup>4†</sup>

<sup>1, 2, 3, 4</sup> National Research Tomsk State University, Lenin Pr., 36, Tomsk, 634050, Russia

<sup>3</sup> National Research Tomsk Polytechnic University, Lenin Pr., 30, Tomsk, 634050, Russia

<sup>1</sup> alexey.krasnikov@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0002-3699-9042>

<sup>2</sup> os.moxi.01@mail.ru

<sup>3</sup> gulnara.voronova@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0002-0367-1470>

<sup>4</sup> kurzina99@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0003-4976-2295>

**Abstract.** The paper compares the efficiency of methods for loading a medicinal component (novocaine) into the porous MOF space. The first method is single-stage *in situ* encapsulation, when novocaine is added to the solution during ZIF-8 synthesis and the framework structure is formed around the captured molecule. The second method consists in *ex situ* application implying the novocaine application through incipient wetness impregnation of the

ZIF-8 carrier. The third technique of applying the medicinal component represents an ex situ method when the maximum amount of novocaine is adsorbed by diffusion impregnation (abundant in the drug solution). The obtained materials were analyzed by XRD, UV-spectroscopy, low-temperature nitrogen adsorption, and SEM to compare the application methods of the medicinal component. Kinetic and textural data have shown that impregnation methods are the best way to synthesize drug delivery systems for powder MOFs. In addition, a two-stage technique of introducing the medicinal component provides controlled loading of the medicinal component into the porous space, onto the outer surface, and its release within 2-4 days.

**Keywords:** ZIF-8, drug delivery systems, pH-controlled release, impregnation method, single-stage method.

**Acknowledgements:** This work was carried out with the support of the Ministry of Sciences and Higher Education of the Russian Federation (grant No. FSWM-2020-0037).

**For citation:** Krasnikov, A. A., Savelyeva, O. V., Voronova, G. A. & Kurzina, I. A. (2023). Active ZIF-8-based component (novocaine) delivery systems. *Fundamental'nye problemy sovremennogo materialovedeniya (Basic Problems of Material Science (BPMS))*, 20(1), 23–32. (In Russ.). doi: 10.25712/ASTU.1811-1416.2023.01.003.

## Введение

Создание новых систем локализованной доставки лекарственных препаратов в организм человека является актуальной задачей в лечении широкого спектра заболеваний. Система доставки лекарственного компонента может представлять собой лекарственную форму или лекарство с носителем, содержащее лекарственный компонент для введения в организм, направленный на повышение специфичности и локализованности транспорта лекарственного компонента в требуемые мишени (ткани) при определенных условиях, что повысит безопасность, эффективность действия лекарства. Одним из классов материалов, который могут выполнить требуемые задачи являются металлоорганические каркасы (англ. metal-organic frameworks, MOF).

Металлоорганические каркасы (MOF) представляют собой особый класс материалов, они состоят из ионов или кластеров металлов и органических многофункциональных лигандов. MOF обладают разнообразными свойствами, такими как огромная площадь удельной поверхности, высокая пористость, большой объем пор для адсорбции разных веществ или газов, высокая химическая и термическая стабильность [1]. Они находят применения в различных областях, таких как хранение газа [2], фотохимия [3], катализ [4], адсорбционные свойства [5], диагностические [6], антимикробные свойства [7] и в качестве систем доставки различных лекарств [8] биомедицине [9] и методы визуализации лекарственных компонентов.

Среди MOF перспективным в создании систем доставки лекарств является ZIF-8. Он состоит из эндогенных ионов цинка (Zn (II)), которые тетраэдрически координируют 2-метилимидазол с образованием разветвленных, объемных каркасных структур. ZIF-8 сочетает

такие свойства, как высокие значения пористости и удельной поверхности ( $1000-1800 \text{ м}^2/\text{г}$  по БЭТ), высокая термическая (до  $400 \text{ }^\circ\text{C}$ ) и гидротермальная стабильность, большой объем пор  $0,6-0,8 \text{ см}^3/\text{г}$ , гибкий диаметр микропор  $11-12,6 \text{ \AA}$ , легкость модификации, низкая токсичность и отличная биосовместимость (цинк второй по распространенности металл в организме человека, а группа имидазола находится в гистидине), стабильность в нейтральной и щелочной средах, способность к распаду в кислой среде поможет создать pH-контролируемую систему адресной доставки на его основе.

Для наиболее эффективной загрузки лекарственного компонента в носитель необходимо выбрать подходящую стратегию, которая будет обеспечивать нанесение и последующее высвобождение лекарственного компонента (рис.1):

1 способ: Одностадийный метод синтеза или инкапсулирование лекарственного компонента в поры MOF in situ. При этой стратегии лекарственное вещество вносится в раствор лиганда или ионов металла, затем растворы смешивают и проводят традиционный синтез носителя.

2 способ: Использование лекарственного компонента в качестве лиганда или его будущего прекурсора во время синтеза in situ, что аналогично первому, однако при данном методе происходит формирование координационных связей лекарственного компонента с ионами металла. Ограничение метода – возможная потеря лекарственной активности.

3 способ: Постсинтетическая модификация MOF путем использования метода пропитки ex situ. При данном методе предполагается, что лекарственный компонент будет диффундировать в поры/каналы MOF благодаря капиллярным эффектам, физической адсорбции. Методы пропитки подразделяется на пропитку по: вла-

гоемкости, когда  $V_{\text{пор}} = V$  пропиточного раствора, к сухому носителю по каплям вносят раствор и тщательно перемешивают; диффузионный режим пропитки, когда дисперсия MOF перемешивается в избытке раствора лекарственного компонента, который проникает и ад-

сорбируется в пористом пространстве и на внешней поверхности.

Актуальным является определение способа внесения лекарственного компонента, который обеспечивает лучшую загрузку и обеспечит контролируемое высвобождение без эффекта “концентрационного шторма”.

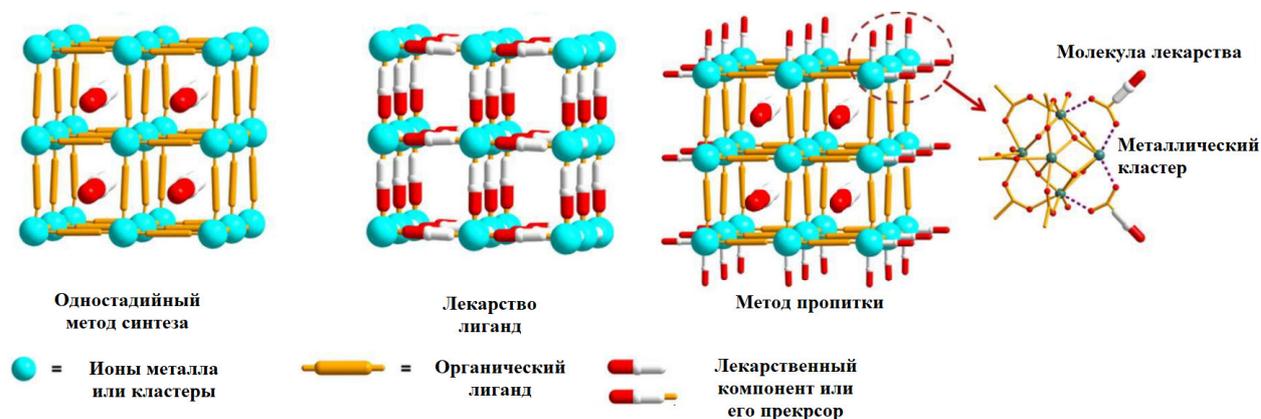


Рис.1. Схема методов синтеза систем доставки лекарств на основе MOF [10]

Fig.1. Scheme of methods for synthesizing MOF-based drug delivery systems [10]

В настоящее время известно несколько примеров использования композитов ZIF-8/лекарственный компонент в качестве систем доставки лекарств (таблица 1).

Таблица 1. Системы доставки лекарственных компонентов на основе ZIF-8

Table 1. Drug delivery systems based on ZIF-8

Метод синтеза ZIF-8	Метод загрузки лекарства / лекарство	Выход лекарственного компонента, время	Применение средства доставки	Ссылка
сольвотермальный	пропитка по влагоемкости/доксорубицин	Высвобождение доксорубицина составило 56 % за 30 дней в фосфатном буфере pH 7,4	Лечение рака (карцинома, аденокарцинома, лейкоз)	[11]
соосаждение	Одностадийный/метформин	11 % в фосфатном буфере за 24 часа; 80 % в фосфатном буфере за 24 часа в присутствии глюкозы 4мг/мл	Лечение диабета	[12]
соосаждение	одностадийный/зеленый индоцианин/доксорубицин	53,7 % доксорубицина высвобождается за 60 ч при pH 5,0 и 24,9% за 60 ч при pH 6,0 без действия лазера. При действии лазера 57 % доксорубицина высвобождается при pH 5,0	Фототермическая терапия лечения рака	[13]

сольвотермальный	одностадийный/доксепин	12 % доксопеина возможно загрузить в расчетном эксперименте	Антидепрессант при лечении боли	[14]
сонохимический	одностадийный/симвастан	30,77% за 8 дней	Лечение гиперлипидемии	[15]
соосаждение	одностадийный/рапамицин	Высвободилось 45,7 % рапамицина за 97 часов при pH 7,4; 70,9 % за 97 часов при pH 6,5; 86,6 % за 49 часов при pH 5	Лечение рака аутофагией	[16]
соосаждение	одностадийный/6-меркаптопурин	982 мг за 12 дней	Лечение хронических заболеваний (лейкоза, воспалительных заболеваний кишечника, ревматоидного артрита и т.д.)	[17]
сонохимический	одностадийный/ибупрофен	29 % возможно загрузить в расчетном эксперименте	Анальгетик и противовоспалительное средство	[18]
соосаждение	по избытку пропиточного раствора/5-фторурацил	За 10 часов выход – фторурацила составляет 53 % и 89 % при pH 7,4 и pH 5; 92 % лекарства высвобождается за 7 дней при pH 5	Лечение рака	[19]
соосаждение	одностадийный/дигидроартемизин	72 %, 60 %, 24,5 % дигидроартемизина высвобождается за 24 часа при pH 5,5, 6,8, 7,4 соответственно	Лечение рака	[20]
сольвотермальный	одностадийный / бензнидазол	83 % бензнидазола высвободилось за 2 часа при pH 4,5 и pH 7,6 высвободилось 80 % через 7 часов	Лечение Болезни Шагаса	[21]

Системы доставки лекарств имеют в основном два способа загрузки лекарств в ZIF-8 (таблица 1): (1) в процессе роста MOF с помощью одностадийного метода конструирования материалов MOF/лекарство. Наиболее часто применяется одностадийный метод синтеза, который сочетает в себе преимущества простого способа реализации, равномерного нанесения в пористое пространство материала, но и недостатки в виде того, что большая часть лекарства

вымывается и удаляется при фильтрации во время фильтрования и промывки, неизвестно какое количество лекарства внесено. (2) способ метод пропитки, при котором лекарства загружаются в поры MOF за счет капиллярной силы, электростатического взаимодействия или координационной превращений. Внесение лекарственного компонента пропиткой более экономично и обеспечивает контроль вносимой концентрации при пропитке, однако есть вероят-

ность того, что большая часть лекарства адсорбируется на внешней поверхности, что приведет к неконтролируемому высвобождению. Минимизировать это явление поможет способ, при котором носитель вносится в избыток пропиточного раствора, и разница концентраций показывает количество вносимого лекарства.

Новокаин (Procaine, НК). НК – нестероидный противовоспалительный препарат (НПВП), который используется для облегчения боли и воспаления [1]. В данной работе используется как модельное лекарство для понимания механизма высвобождения из носителя ZIF-8, а также сравнения способа загрузки лекарства в носитель.

Таким образом, это исследование направлено на определение выбора метода синтеза системы доставки и сравнения способа загрузки лекарственного компонента на основании кинетики высвобождения новокаина из пористого пространства носителя.

### Материалы и методы

Синтез ZIF-8 осуществляли гидротермальным методом. Необходимое количество прекурсоров (0,594 г  $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  и 3,28 г 2-метилимидазола) растворяли в 20 мл дистиллированной воды, приготовленной по ГОСТ 6709-72, смешивали растворы, тщательно пе-

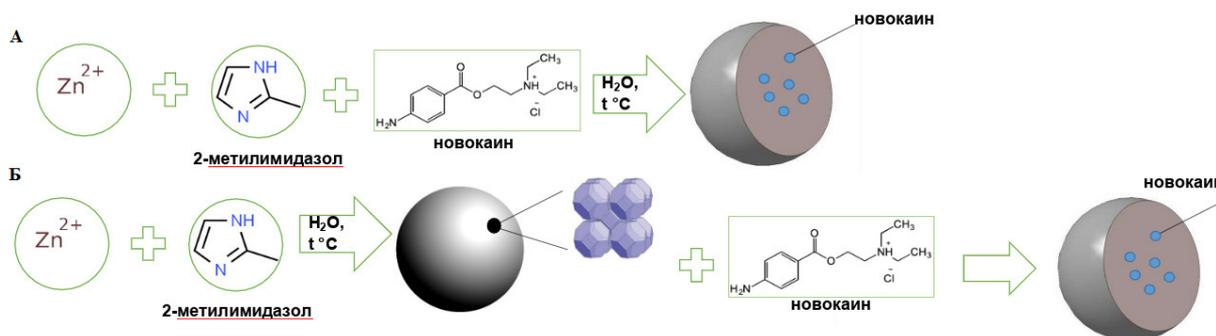
ремешивали и переносили в тefлоновый автоклав, который помещали в сушильный шкаф на 45 минут при температуре 120 °С, затем дважды промывали и сушили в течении ночи, дважды дегазировали 1 ч при 90 °С, 3 ч при 150 °С, причем повторная дегазация увеличивает площадь удельной поверхности, за счет удаления непрореагировавшего 2-метилимидазола.

Загрузку лекарственного компонента новокаина производили тремя способами:

**1 способ (одностадийный метод синтеза):** определенное количество лекарства (0,1362 г) добавляли в раствор лиганда, который смешивали с раствором ионов металла и проводили стандартный синтез;

**2 способ (метод пропитки по влагеомкости):** на 1 г дегазированного ZIF-8 наносили по каплям 0,8 мл пропиточного раствора с концентрацией новокаина  $C = 0,07$  мг/мл, тщательно перемешивали, затем сушили, промывали и проводили дегазацию указанную выше;

**3 способ (по избытку пропиточного раствора):** 0,3 г дегазированного ZIF-8 вносили в 30 мл раствора новокаина с концентрацией  $C = 0,07$  мг/мл при постоянном перемешивании до установления адсорбционного равновесия, которое определяли взятием проб раствора и анализом на спектрофотометре в УФ-области (рис.2).



**Рис.2.** Схемы синтезов материалов: первая схема А – одностадийный способ синтеза, Б – двухстадийный способ (метод пропитки раствором)

**Fig.2.** Schemes for synthesizing materials: the first scheme A is a single-stage synthesis method method, B is a two-stage method (solution impregnation method)

Исследование образцов методом рентгенофазового (XRD) проводили с использованием дифрактометра XRD-7000 Shimadzu, Япония,  $CuK\alpha$ -излучение. Паттерны регистрировали в диапазоне  $2\theta$  от 3 до 65° с шагом по углу 0.02° и временем счета на шаг 1 с.

Морфологию ZIF-8 анализировали с помощью сканирующего электронного микроскопа

(СЭМ) и с использованием микроскопа (JEOL 1200 EX2 (Hitachi, Япония) соответственно. В обоих случаях SEM распределение частиц по размерам определялось с помощью программного обеспечения ImageJ с данными, измеренными более чем 900 частиц.

Текстульные свойства материалов ZIF-8 определяли по адсорбции и десорбции азота при

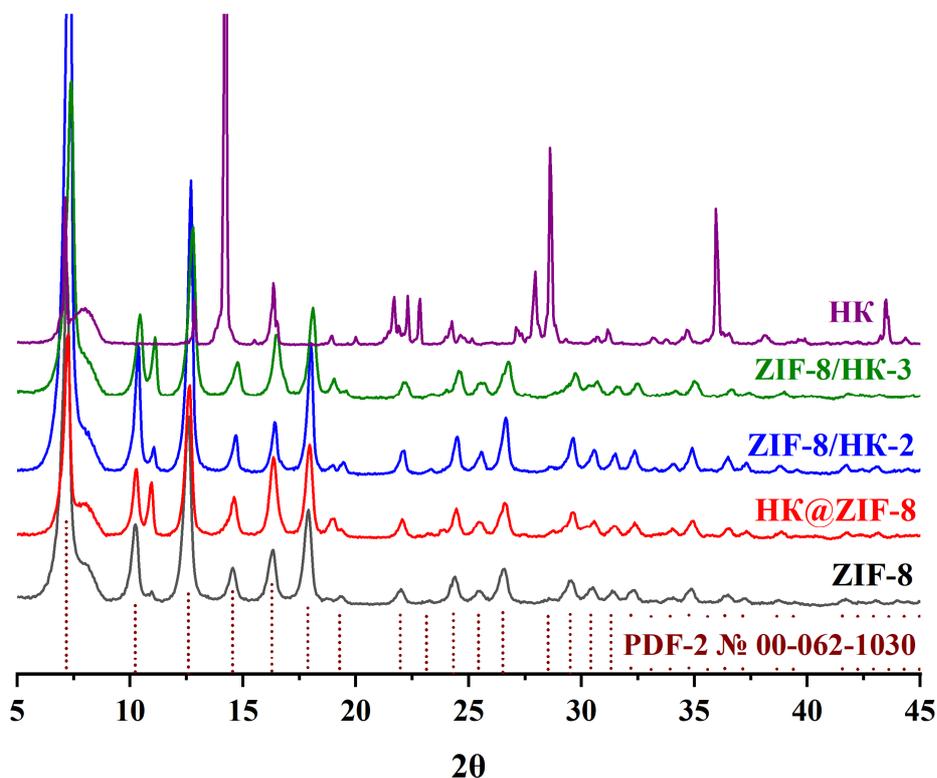
температуре  $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$  с использованием прибора Micromeritics Tristar. Перед анализом  $\approx 30$  мг образца дегазировали при  $90\text{ }^{\circ}\text{C}$  в течение 1 часа, затем  $150\text{ }^{\circ}\text{C}$  в течение 3 часов. Удельную площадь поверхности рассчитывали, используя линейаризацию БЭТ вокруг монослоя, а объем пор и оценивали, используя метод Horváth-Kawazoe.

Исследование кинетики высвобождения новокаина трех систем доставки проводили в виалах 30 мл при постоянном перемешивании магнитной мешалкой при комнатной температуре. В растворы фосфатных буферов с кислым (рН 5,5) и нейтральным рН (7,4) помещали 0,06 г систем доставки с новокаином на основе ZIF-8 и фиксировали процесс высвобождения лекарства отбором проб 3 мл через определенные промежутки времени (1,5, 5, 10, 15 минут,

затем каждые 30 минут, час), затем возвращали 3 мл буферного раствора. ZIF-8 отделяли от раствора центрифугированием и возвращали в виалы, в растворе определяли концентрацию новокаина спектрофотометрически на спектрофотометре СФ-2000 в кварцевой кювете 1 см и длине волны при 290 нм.

### Результаты и обсуждения

При одностадийном способе синтеза и при пропитке носителя раствором новокаина на дифрактограмме не наблюдается изменений в фазовом составе образцов: присутствует фаза ZIF-8, посторонние фазы отсутствуют, что показано на рис.3.



**Рис.3.** Дифрактограммы образцов на основе ZIF-8, где внесение лекарства проводилось разными методами: HK@ZIF-8 – одностадийный метод, ZIF-8/HK-2 методом пропитки по влагоемкости ( $V_{\text{solv}}=V_{\text{pore}}$ ), ZIF-8/HK-3 метод пропитки в избытке пропиточного раствора

**Fig.3.** X-ray diffraction patterns of samples based on ZIF-8, where the loading of the drug was carried out by different methods: NK@ZIF-8 – one-stage method, ZIF-8/NK-2 method of impregnation by moisture capacity ( $V_{\text{solv}}=V_{\text{pore}}$ ), ZIF-8/NK-3 method of impregnation in excess impregnating solution

Согласно результатам низкотемпературной адсорбции азота, приведенным в таблице 2. При одностадийном синтезе, так и при пропитке носителя лекарством (ZIF-8) наблюдаем

снижении величины удельной поверхности и величин объема пор, что свидетельствует о заполнении пористого пространства и поверхности лекарством.

**Таблица 2.** Текстуальные характеристики материалов**Table 2.** Textural characteristics of materials

Образец	Суд., м <sup>2</sup> /г	V <sub>пор</sub> , см <sup>3</sup> /г
ZIF-8	1527	0,84
НК@ZIF-8	889	0,56
ZIF-8/НК-2	1342,21	0,74
ZIF-8/НК-3	659,14	0,72

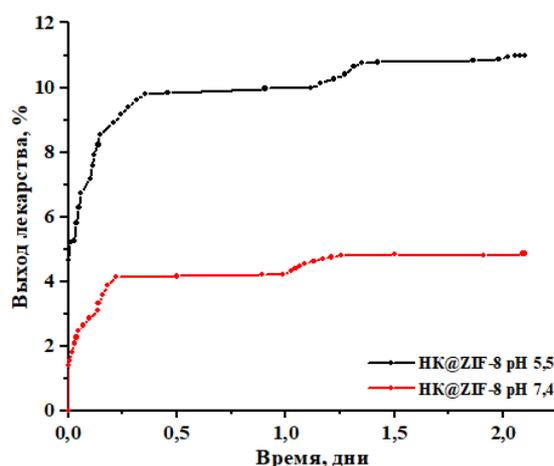
Из кривой высвобождения новокаина для всех образцов, приготовленных одностадийным способом синтеза, можем заметить, что процесс высвобождения новокаина протекает в 3 стадии: на первой стадии наблюдаем заметный рост концентрации (от 0 до 0,25 дня), что обусловлено десорбцией лекарства с внешней поверхности носителя, затем наблюдаем период плато (от 0,25 до 1-3 дней), которое характерно для диффузии растворителя в пористое пространство носителя с лекарством, третий рост концентрации (после 1-3 дней) обусловлен десорбцией лекарства из пор носителя растворителем. Данный процесс высвобождения характерен для всех образцов, однако стадии различаются по времени. При pH 4,5 высвобождение новокаина для системы НК@ZIF-8 достигало 9 %, для нейтральной среды (pH 7,4) величина

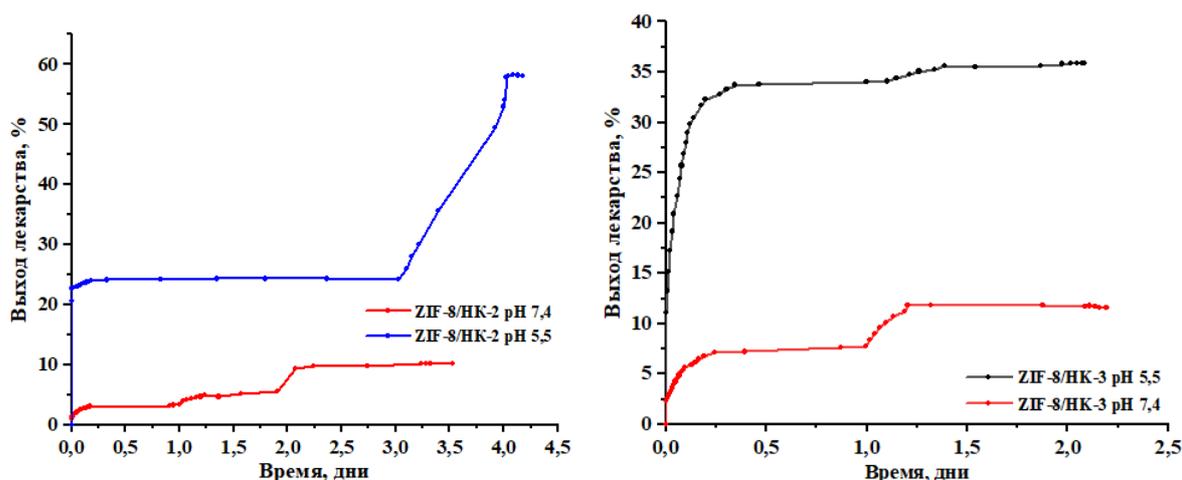
составила 4,2 % через 5,2 часа эксперимента, более высокие значения выхода новокаина обусловлены явлениями дыхания структуры [21] в кислой среде и частичным разрушением координационных связей ионов цинка с 2-метилимидазолом в каркасе вызвавшими лучшее высвобождение лекарства.

Наилучшие значения за 3000 минут (таблица 3 и рис.4) эксперимента в кислой среде показали системы: ZIF-8/НК-3 (36 %) и ZIF-8/НК-2 (24,4 %) приготовленные методами пропитки по влагоемкости и избытку растворителя, такие системы позволяют загрузить заданное количество активного компонента проникает в пористое пространство носителя, что является ключевым фактором при создании систем доставки лекарств. Образец, приготовленным одностадийным способом синтеза НК@ZIF-8 показал результат хуже (11 %) за 3000 мин, для нейтральной среды тенденция сохраняется. При одностадийном методе синтеза не контролируется количество вещества, которое внесется в носитель, т.к. неизвестно количество лекарственного компонента, которое инкапсулируется при носителем при синтезе, а какая часть останется в маточном растворе. Наибольшее значение высвобождения 58,2 % в течение эксперимента (4,02 дня) показала система ZIF-8/НК-2, приготовленная методом пропитки.

**Таблица 3.** Выходы новокаина при одинаковом времени**Table 3.** Drug release of novocaine at the same time

Образец, pH	Время, 3000 минут (2,083 дня)	Выход, %
НК@ZIF-8, pH 5,5	3005	11
НК@ZIF-8, pH 7,4	2994	4,9
ZIF-8/НК-2, pH 5,5	3006	24,4
ZIF-8/НК-2, pH 7,4	3007	9,7
ZIF-8/НК-3, pH 5,5	3000	36
ZIF-8/НК-3, pH 7,4	3005	12





**Рис.4.** Кинетические кривые высвобождения новокаина для образцов на основе ZIF-8, где внесение лекарства проводилось разными методами: НК@ZIF-8 – одностадийный метод, ZIF-8/НК-2 методом пропитки по влагоемкости ( $V_{\text{раствора}}=V_{\text{пор}}$ ), ZIF-8/НК-3 метод пропитки в избытке пропиточного раствора

**Fig.4.** Kinetic curves of novocaine release for samples based on ZIF-8, where the introduction of the drug was carried out by different methods: NK@ZIF-8 – one-stage method, ZIF-8 / NK-2 by the method of impregnation by water capacity ( $V_{\text{solution}} = V_{\text{por}}$ ), ZIF-8 / NK-3 method of impregnation in excess impregnating solution

### Выводы

По результатам экспериментальных исследований установлено, что кислотом pH 5,5 наблюдаем более быстрое высвобождение новокаина по сравнению с нейтральным pH 7,4 (рис.4), что может быть использовано для создания pH-чувствительных систем доставки лекарств на основе ZIF-8 к опухоли. Высвобождение активного компонента характеризовалось тремя стадиями: десорбцией лекарства с внешней поверхности, плато, которое характеризуется диффузией растворителя в пористое пространство и высвобождением лекарства из пор MOF. Наиболее подходящими методами загрузки активного компонента в носитель для создания систем доставки лекарств являются методы, основанные на пропитке раствором активного компонента, поскольку позволяют контролировать концентрацию вносимого компонента и способны загрузить больше активного компонента (36 и 24,4 %) по сравнению с одностадийным способом синтеза (11 %) за равный промежуток времени.

### Список литературы

1. Park K.S., Ni Z., Côté A.P., Choi J.Y., Huang R., Uribe-Romo, F.J., Yaghi O.M. Exceptional chemical and thermal stability of zeolitic imidazolate frameworks // *Proceedings of the National Academy of Sciences*. 2006. V. 103. P. 10186–10191.

2. Mu L., Liu B., Liu H., Yang Y., Sun C., Chen G. A novel method to improve the gas storage capacity of ZIF-8 // *Journal of Materials Chemistry*. 2012. V. 22. P. 12246–12252.

3. Jing H.P., Wang C.C., Zhang Y.W., Wang P., Li R. Photocatalytic degradation of methylene blue in ZIF-8 // *Rsc Advances*. 2014. V. 4. P. 54454–54462.

4. Oozeerally R., Ramkhelawan S.D., Burnett D.L., Tempelman C.H., Degirmenci V. ZIF-8 metal organic framework for the conversion of glucose to fructose and 5-hydroxymethyl furfural // *Catalysts*. 2019. V. 9. P. 812.

5. Yamamoto D., Maki T., Watanabe S., Tanaka H., Miyahara M.T., Mae K. Synthesis and adsorption properties of ZIF-8 nanoparticles using a micromixer // *Chemical Engineering Journal*. 2013. V. 227. P. 145–150.

6. Yan J., Liu C., Wu Q., Zhou J., Xu X., Zhang L., Zhang H. Mineralization of pH-sensitive doxorubicin prodrug in ZIF-8 to enable targeted delivery to solid tumors // *Analytical chemistry*. 2020. V. 92. P. 11453–11461.

7. Taheri M., Ashok D., Sen T., Enge T.G., Verma N.K., Tricoli A., Tsuzuki T. Stability of ZIF-8 nanopowders in bacterial culture media and its implication for antibacterial properties // *Chemical Engineering Journal*. 2021. V. 413. P. 127511.

8. Wang Q., Sun Y., Li S., Zhang P., Yao Q. Synthesis and modification of ZIF-8 and its application in drug delivery and tumor therapy // *RSC advances*. 2020. V. 10. P. 37600–37620.

9. Zou F., Jiang J., Lv F., Xia X., Ma X. Preparation of antibacterial and osteoconductive 3D-printed PLGA/Cu (I)@ ZIF-8 nanocomposite scaffolds for infected bone repair // *Journal of Nanobiotechnology*. 2020. V. 18. P. 1–14.
10. Wang L., Zheng M., Xie Z. Nanoscale metal-organic frameworks for drug delivery: a conventional platform with new promise // *Journal of Materials Chemistry B*. 2018. V. 6. P. 707–717.
11. Vasconcelos I.B., Silva T.G., Militao G.C.G., Soares T.A., Rodrigues N.M., Rodrigues M.O., Costa N.B. Jr., Freire R.O., Junior S.A. Cytotoxicity and slow release of the anti-cancer drug doxorubicin from ZIF-8 // *RSC Advances*. 2012. V. 2. P. 9437–9442.
12. Yin Z., Lina M., Xu Y., Wang Z., Cai Y., Yang X. Enzyme and Au nanoparticles encapsulated ZIF-8 for glucose responsive closed-loop drug delivery // *Materials Letters*. 2012. V. 301. P. 130–276.
13. Yang C., Xu J., Yang D., Wang X., Liu B., He N., Wang Z. ICG@ZIF-8: One-step encapsulation of indocyanine green in ZIF-8 and use as a therapeutic nanoplatform // *Chinese Chemical Letters*. 2018. V. 29. P. 1421–1424.
14. Doua X., Keywanlub M., Tayebbeb R., Mahdab B. Simulation of adsorption and release of doxepin onto ZIF-8 including in vitro cellular toxicity and viability // *Journal of Molecular Liquids*. 2021. V. 329. P. 115557.
15. Qiao M., Xu Z., Pei X., Liu Y., Wang J., Chen J., Zhu Z., Wan Q. Nano SIM@ZIF-8 modified injectable High-intensity biohydrogel with bidirectional regulation of osteogenesis and Anti-adipogenesis for bone repair // *Chemical Engineering Journal*. 2022. V. 434. P. 134583.
16. Xu M., Hu Y., Ding W., Li F., Lin J., Wu M., Wu J., Wen L.-P., Qiu B., Wei P.-F., Lia P. Rationally designed rapamycin-encapsulated ZIF-8 nanosystem for overcoming chemotherapy resistance // *Biomaterials*. 2020. V. 258. P. 120308.
17. Kaura H., Mohanta G.C., Gupta V., Kukara D., Tyagi S. Synthesis and characterization of ZIF-8 nanoparticles for controlled release of 6-mercaptopurine drug // *Journal of Drug Delivery Science and Technology*. 2017. V. 41. P. 106–112.
18. Phuoc H.H., Salles F., Renzo F.D., Trens P. One-pot synthesis of 5-FU@ZIF-8 and ibuprofen@ZIF-8 nanoparticles // *Inorganica Chimica Acta*. 2020. V. 500. P. 119–229.
19. Sun C.-Y., Qin C., Wang X.-L., Yang G.-S, Shao K.-Z, Lan Y.-Q., Su Z.-M., Huang P., Wanga C.-G., Wang E.-B. Zeolitic imidazolate framework-8 as efficient pH-sensitive drug delivery vehicle // *Dalton Transactions*. 2012. V. 41. P. 6906.
20. Li Y. et al. MOF nanoparticles with encapsulated dihydroartemisinin as a controlled drug delivery system for enhanced cancer therapy and mechanism analysis // *Journal of Materials Chemistry B*. 2020. V. 8. P. 7382–7389.
21. de Moura Ferraz L.R. et al. Benzimidazole in vitro dissolution release from a pH-sensitive drug delivery system using Zif-8 as a carrier // *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*. 2021. V. 32. P. 1–15.

### Информация об авторах

А. А. Красников – аспирант Национального исследовательского Томского государственного университета.

О. В. Савельева – студент Национального исследовательского Томского государственного университета.

Г. А. Воронова – кандидат химических наук, доцент, Национальный исследовательский Томский государственный университет; Национальный исследовательский Томский политехнический университет.

И. А. Курзина – доктор физико-математических наук, профессор, Национальный исследовательский Томский государственный университет.

### References

1. Park, K. S., Ni, Z., Côté, A. P., Choi, J. Y., Huang, R., Uribe-Romo, F. J. & Yaghi, O. M. (2006). Exceptional chemical and thermal stability of zeolitic imidazolate frameworks. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, (103), 10186–10191.
2. Mu, L., Liu, B., Liu, H., Yang, Y., Sun, C. & Chen, G. (2012). A novel method to improve the gas storage capacity of ZIF-8. *Journal of Materials Chemistry*, (22), 12246–12252.
3. Jing, H. P., Wang, C. C., Zhang, Y. W., Wang, P. & Li, R. (2014). Photocatalytic degradation of methylene blue in ZIF-8. *Rsc Advances*, (4), 54454–54462.
4. Oozeerally, R., Ramkhelawan, S. D., Burnett, D. L., Tempelman, C. H. & Degirmenci, V. (2019). ZIF-8 metal organic framework for the conversion of glucose to fructose and 5-hydroxymethyl furfural. *Catalysts*, (9), 812.
5. Yamamoto, D., Maki, T., Watanabe, S., Tanaka, H., Miyahara, M. T. & Mae, K. (2013). Synthesis and adsorption properties of ZIF-8 nanoparticles using a micromixer. *Chemical Engineering Journal*, (227), 145–150.
6. Yan, J., Liu, C., Wu, Q., Zhou, J., Xu, X., Zhang, L. & Zhang, H. (2020). Mineralization of pH-sensitive doxorubicin prodrug in ZIF-8 to en-

able targeted delivery to solid tumors. *Analytical chemistry*, (92), 11453–11461.

7. Taheri, M., Ashok, D., Sen, T., Enge, T. G., Verma, N. K., Tricoli, A. & Tsuzuki, T. (2021). Stability of ZIF-8 nanopowders in bacterial culture media and its implication for antibacterial properties. *Chemical Engineering Journal*, (413), 127511.

8. Wang, Q., Sun, Y., Li, S., Zhang, P. & Yao, Q. (2020). Synthesis and modification of ZIF-8 and its application in drug delivery and tumor therapy. *RSC advances*, (10), 37600–37620.

9. Zou, F., Jiang, J., Lv, F., Xia, X. & Ma, X. (2020). Preparation of antibacterial and osteoconductive 3D-printed PLGA/Cu (I)@ ZIF-8 nanocomposite scaffolds for infected bone repair. *Journal of Nanobiotechnology*, (18), 1–14.

10. Wang, L., Zheng, M. & Xie, Z. (2018). Nanoscale metal-organic frameworks for drug delivery: a conventional platform with new promise. *Journal of Materials Chemistry B*, (6), 707–717.

11. Vasconcelos, I. B., Silva, T. G., Militao, G. C. G., Soares, T. A., Rodrigues, N. M., Rodrigues, M. O., Costa, N. B. Jr., Freiree, R. O. & Junior, S. A. (2012). Cytotoxicity and slow release of the anti-cancer drug doxorubicin from ZIF-8. *RSC Advances*, (2), 9437–9442.

12. Yin, Z., Lina, M., Xu, Y., Wang, Z., Cai, Y. & Yang, X. (2012). Enzyme and Au nanoparticles encapsulated ZIF-8 for glucose responsive closed-loop drug delivery. *Materials Letters*, (301), 130–276.

13. Yang, C., Xu, J., Yang, D., Wang, X., Liu, B., He, N. & Wang, Z. (2018). ICG@ZIF-8: One-step encapsulation of indocyanine green in ZIF-8 and use as a therapeutic nanoplatform. *Chinese Chemical Letters*, (29), 1421–1424.

14. Doua, X., Keywanlub, M., Tayebbeb, R. & Mahdavi, B. (2021). Simulation of adsorption and release of doxepin onto ZIF-8 including in vitro cellular toxicity and viability. *Journal of Molecular Liquids*, (329), 115557.

15. Qiao, M., Xu, Z., Pei, X., Liu, Y., Wang, J., Chen, J., Zhu, Z. & Wan, Q. (2022). Nano SIM@ZIF-8 modified injectable High-intensity biohydrogel with bidirectional regulation of osteo-

genesis and Anti-adipogenesis for bone repair. *Chemical Engineering Journal*, (434), 134583.

16. Xu, M., Hu, Y., Ding, W., Li, F., Lin, J., Wu, M., Wu, J., Wen, L.-P., Qiu, B., Wei, P.-F. & Lia, P. (2020). Rationally designed rapamycin-encapsulated ZIF-8 nanosystem for overcoming chemotherapy resistance. *Biomaterials*, (258), 120308.

17. Kaura, H., Mohanta, G. C., Gupta, V., Kukkara, D. & Tyagi, S. (2017). Synthesis and characterization of ZIF-8 nanoparticles for controlled release of 6-mercaptopurine drug. *Journal of Drug Delivery Science and Technology*, (41), 106–112.

18. Phuoc, H. H., Salles, F., Renzo, F. D. & Trens, P. (2020). One-pot synthesis of 5-FU@ZIF-8 and ibuprofen@ZIF-8 nanoparticles. *Inorganica Chimica Acta*, (500), 119–229.

19. Sun, C.-Y., Qin, C., Wang, X.-L., Yang, G.-S., Shao, K.-Z., Lan, Y.-Q., Su, Z.-M., Huang, P., Wang, C.-G. & Wang, E.-B. (2012). Zeolitic imidazolate framework-8 as efficient pH-sensitive drug delivery vehicle. *Dalton Transactions*, (41), 6906.

20. Li, Y. et al. (2020). MOF nanoparticles with encapsulated dihydroartemisinin as a controlled drug delivery system for enhanced cancer therapy and mechanism analysis. *Journal of Materials Chemistry B*, (8), 7382–7389.

21. de Moura Ferraz, L. R. et al. (2021). Benzimidazole in vitro dissolution release from a pH-sensitive drug delivery system using Zif-8 as a carrier. *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*, (32), 1–15.

#### Information about the authors

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

G. A. Voronova – Candidate of Chemical Sciences, associate professor, National Research Tomsk State University; National Research Tomsk Polytechnic University.

A. A. Krasnikov – Postgraduate Student, National Research Tomsk State University.

O. V. Savelyeva – Student, 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 23.12.2022; одобрена после рецензирования 16.01.2023; принята к публикации 31.01.2023.

The article was received by the editorial board on 23 Dec. 22; approved after reviewing 16 Jan. 23; accepted for publication 31 Jan. 23.

Научная статья  
1.3.8. Физика конденсированного состояния (физико-математические науки)  
УДК 538.911  
doi: 10.25712/ASTU.1811-1416.2023.01.004

## ВЫЧИСЛЕНИЕ ЭНЕРГИИ ОБРАЗОВАНИЯ КРАЕВОЙ, ВИНТОВОЙ И ДВОЙНИКУЮЩЕЙ ДИСЛОКАЦИЙ С ПОМОЩЬЮ МЕТОДА МОЛЕКУЛЯРНОЙ ДИНАМИКИ

Геннадий Михайлович Полетаев<sup>1†</sup>, Виктор Викторович Коваленко<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Алтайский государственный технический университет им. И.И. Ползунова, пр. Ленина, 46, 656038, Барнаул, Россия

<sup>2</sup> Сибирский государственный индустриальный университет, ул. Кирова, 42, 654007, Новокузнецк, Россия

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

<sup>2</sup> vikt.kovalencko@yandex.ru, <https://orcid.org/0000-0003-1664-003X>

**Аннотация.** Предложен метод определения с помощью молекулярной динамики энергии движущихся краевой, винтовой и двойнивающей дислокаций в ГЦК металлах, заключающийся в построении и анализе графика зависимости от времени энергии расчетной области, через которую проходит дислокация. В качестве ГЦК металлов взяты никель, медь, серебро и аустенит. Для описания межатомных взаимодействий в никеле, меди и серебре использовались потенциалы Клери-Росато, для аустенита – потенциал Лау. Инициирование образования и движения дислокации проводилось за счет сдвига двух частей торца расчетной ячейки в разные стороны. Полная дислокация появлялась при моделировании сразу в виде расщепленной на пару частичных дислокаций Шокли, разделенных дефектом упаковки. Расстояние между частичными дислокациями составляло несколько нанометров. При высоких скоростях сдвига оно уменьшалось. Выяснено, что скорость сдвига влияет на энергию дислокации только до значений, равных примерно 40 м/с. При больших значениях скорости энергия дислокации повышается. Кроме этого, выяснено, что, начиная с 8 межатомных расстояний (примерно 20 Å), ширина моделируемой расчетной ячейки с периодическими условиями не влияет на получаемые значения энергии дислокации. Согласно полученным данным, энергия краевой дислокации примерно в полтора раза выше энергии винтовой дислокации. Для рассматриваемых металлов энергии дислокаций коррелируют с упругими характеристиками. Энергия двойнивающей дислокации существенно меньше энергии краевой или винтовой дислокаций. Движущаяся двойнивающая дислокация в модели была получена в результате расщепления винтовой дислокации на двойнике на две частичные дислокации, скользящие после расщепления вдоль двойника.

**Ключевые слова:** молекулярная динамика, металл, дислокация, энергия дислокации, двойнивающая дислокация.

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

**Для цитирования:** Полетаев Г.М., Коваленко В.В. Вычисление энергии образования краевой, винтовой и двойнивающей дислокаций с помощью метода молекулярной динамики // Фундаментальные проблемы современного материаловедения. 2023. Т. 20, № 1. С. 33–40. doi: 10.25712/ASTU.1811-1416.2023.01.004.

Original article

## CALCULATION OF THE ENERGY OF FORMATION OF EDGE, SCREW AND TWINNING DISLOCATIONS USING THE METHOD OF MOLECULAR DYNAMICS

Gennady M. Poletaev<sup>1†</sup>, Viktor V. Kovalenko<sup>2</sup>

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

<sup>2</sup> Siberian State Industrial University, Kirova Str., 42, Novokuznetsk, 654007, Russia

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

<sup>2</sup> vikt.kovalencko@yandex.ru, <https://orcid.org/0000-0003-1664-003X>

**Abstract.** A method is proposed for determining the energy of moving edge, screw, and twinning dislocations in fcc metals using molecular dynamics, which consists in constructing and analyzing the time dependence of the energy of the computational region through which the dislocation passes. Nickel, copper, silver, and austenite were taken as fcc metals. The Cleri-Rosato potentials were used to describe interatomic interactions in nickel, copper, and silver, and the Lau potential was used for austenite. The initiation of the formation and movement of a dislocation was carried out by shifting two parts of the end face of the calculation cell in different directions. A perfect dislocation appeared in the simulation immediately in the form of a split into a pair of partial Shockley dislocations separated by a stacking fault. The distance between partial dislocations was several nanometers. At high shear rates, it decreased. It was found that the shear rate affects the dislocation energy only up to values equal to approximately 40 m/s. At high velocities, the dislocation energy increases. In addition, it was found that, starting from 8 interatomic distances (approximately 20 Å), the width of the simulated computational cell with periodic conditions does not affect the obtained values of the dislocation energy. According to the data obtained, the energy of an edge dislocation is approximately one and a half times higher than the energy of a screw dislocation. For the metals under consideration, the dislocation energies correlate with the elastic characteristics. The energy of a twinning dislocation is substantially less than the energy of edge or screw dislocations. The moving twinning dislocation in the model was obtained as a result of the splitting of a screw dislocation on the twin into two partial dislocations that slide along the twin after splitting.

**Keywords:** molecular dynamics, metal, dislocation, dislocation energy, twinning dislocation.

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

**For citation:** Poletaev, G. M. & Kovalenko, V. V. (2023). Calculation of the energy of formation of edge, screw and twinning dislocations using the method of molecular dynamics. *Fundamental'nye problemy sovremennogo materialovedeniya (Basic Problems of Material Science (BPMS))*, 20(1), 33–40. (In Russ.). doi: 10.25712/ASTU.1811-1416.2023.01.004.

## Введение

Образование, движение и взаимодействие дислокаций друг с другом и другими дефектами являются важными вопросами, поиск ответов на которые необходим для развития представлений о механизмах пластической деформации кристаллических материалов. Многообразие кристаллических систем, систем скольжения и типов дислокаций, а также вариантов взаимодействия дислокаций с другими дефектами порождает сложность и комплексность данного явления.

Дислокациям в металлах посвящено много работ, в том числе выполненных с помощью компьютерного моделирования [1-5]. Помимо сложных вопросов взаимодействия дислокаций друг с другом и с различными дефектами, внимание в современных работах обращено и на относительно простые вопросы: например, зависимость скорости скольжения дислокации от температуры и скорости деформирования [3, 6]. С ростом скорости деформирования скорость дислокаций, как известно, сначала растет, а затем достигает некоторого предела, который, как правило, меньше скорости звука в данном материале. Причем разные авторы приводят разные значения этого предела в отношении к скорости звука [3, 6-8]. С ростом температуры,

как отмечает большинство исследователей, скорость скольжения дислокаций снижается [3, 6, 7].

Ранее, в работах [9, 10], с помощью метода молекулярной динамики было проведено исследование скольжения краевой и винтовой дислокации в ГЦК металле на примере никеля и серебра в зависимости от температуры и скорости сдвига, а также влияния на скорость скольжения дислокации примесных атомов углерода, азота и кислорода.

Настоящая работа посвящена определению с помощью метода молекулярной динамики энергии образования краевой, винтовой и двойнивающей дислокаций в ГЦК металлах: никеле, меди, серебре и аустените.

Теоретически, энергия дислокации  $W$ , приходящейся на единицу ее длины  $l$ , определяется по формуле [7, 11]

$$\frac{W}{l} = \frac{\mu b^2}{4\pi K} \ln \frac{R}{r_0}, \quad (1)$$

где  $\mu$  – модуль сдвига,  $b$  – модуль вектора Бюргерса,  $R$  – радиус расчетной области,  $r_0$  – условный радиус. Параметр  $K$  зависит от типа дислокации:  $K=1$  для винтовой дислокации и  $K=1-\nu$ , где  $\nu$  – коэффициент Пуассона, для краевой.

Энергия полной краевой дислокации сравнительно большая и для разных металлов может принимать значения 1-3 эВ/Å [7, 11, 12]. Даже в алюминии, со сравнительно низкой энергией связи атомов, согласно [12], энергия дислокации, в зависимости от ориентации и вектора Бюргерса, может принимать значения даже до нескольких эВ/Å.

### Определение энергии краевой и винтовой дислокаций

Для описания межатомных взаимодействий в рассматриваемых металлах использовались ЕАМ потенциалы: Клери-Росато [13] для моделирования взаимодействий в никеле, меди и серебре, и потенциал Лау [14] для моделирования взаимодействий в  $\gamma$ -Fe. Оба потенциала неоднократно использовались в молекулярно-динамических моделях и прошли успешную апробацию по большому числу структурных, энергетических и механических характеристик рассматриваемых металлов [15-18].

В кристаллах с ГЦК решеткой преимущественной является система скольжения  $\{111\}\langle 110\rangle$  [7, 8]. Вектор Бюргерса полной дислокации равен  $1/2\langle 110\rangle$ . Полная дислокация, как правило, расщепляется на две частичные дислокации с векторами Бюргерса  $1/6\langle 112\rangle$ , между которыми формируется дефект упаковки.

Для моделирования движущейся дислокации в настоящей работе была создана расчетная ячейка, содержащая около 30000 атомов (рис.1), с ориентацией осей: X –  $[\bar{1}10]$ , Y –  $[\bar{1}\bar{1}2]$ , Z –  $[111]$ . Плоскость XY (рис.1) в данном случае соответствует плоскости скольжения дислокации (111). Для инициации движения дислокации создавался сдвиг от торца расчетной ячейки. На рис.1 изображена схема создания движущейся полной краевой дислокации  $\frac{1}{2}[\bar{1}01](111)$ . Закрашенные области с левого торца перемещались как единое целое вдоль направлений, показанных на рисунке: в случае моделирования краевой дислокации верхняя часть торца смещалась вдоль плотноупакованного направления  $[\bar{1}01]$ , нижняя – вдоль противоположного направления  $[10\bar{1}]$ . В случае моделирования винтовой дислокации – верхняя часть смещалась вдоль направления  $[\bar{1}10]$  (ось X), а нижняя – вдоль  $[1\bar{1}0]$ . Атомы внутри закрашенной области в процессе компьютерного

моделирования смещались только вдоль указанных направлений с постоянной скоростью сдвига  $V_\tau$ . Граничные условия с этой стороны, таким образом, были жесткими. Вдоль оси X, вдоль ядра дислокации, граничные условия задавались периодическими, то есть имитировалось бесконечное повторение структуры расчетной ячейки вдоль оси X. По другим границам мы использовали специальный тип граничных условий – условно жесткий: все приграничные атомы сверху, снизу и справа в процессе моделирования имели возможность двигаться только вдоль плоскости XY, движение вдоль оси Z исключалось. Этого было достаточно для удержания, с одной стороны, заданной прямоугольной формы расчетного блока и, с другой стороны, свободного выхода дислокаций за пределы расчетной ячейки.

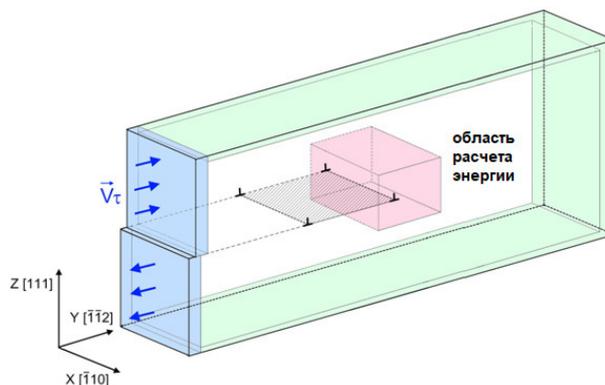


Рис.1. К описанию метода определения энергии краевой и винтовой дислокаций

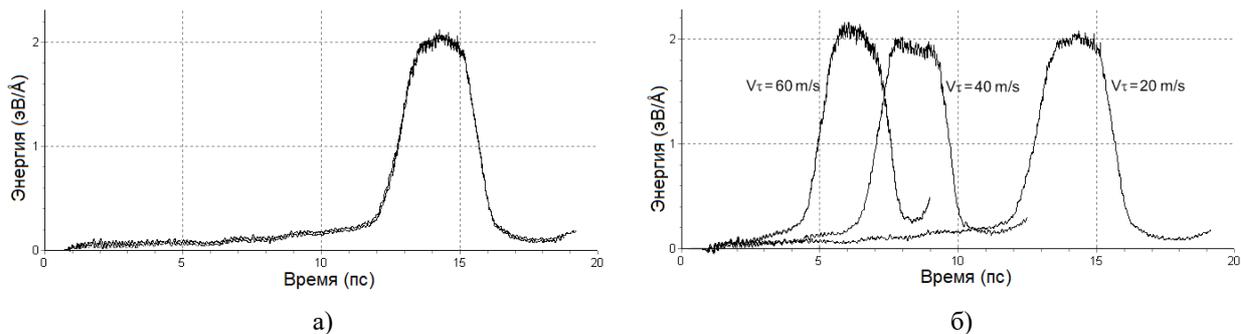
Fig.1. To the description of the method for determining the energy of edge and screw dislocations

Шаг интегрирования по времени в методе молекулярной динамики был равен 2 фс. Температура в модели задавалась через начальные скорости атомов согласно распределению Максвелла. Для сохранения температуры постоянной в процессе моделирования использовался термостат Нозе-Гувера.

В некоторый момент времени сдвиг в левой части расчетной ячейки провоцировал появление дислокации – краевой или винтовой в зависимости от направления сдвига. Полная дислокация появлялась сразу в виде расщепленной на пару частичных дислокаций Шокли, разделенных дефектом упаковки в плоскости (111). Для краевой дислокации реакция расщепления имела вид  $\frac{1}{2}[\bar{1}01] \rightarrow \frac{1}{6}[\bar{2}11] + \frac{1}{6}[\bar{1}\bar{1}2]$ , для винтовой –  $\frac{1}{2}[\bar{1}10] \rightarrow \frac{1}{6}[\bar{1}2\bar{1}] + \frac{1}{6}[\bar{2}11]$ .

Расстояние между частичными дислокациями определяется, как известно, энергией дефекта упаковки [7, 8]. В настоящей работе оно составляло несколько нанометров (в зависимости от скорости сдвига), что согласуется с результатами моделирования других авторов, например [3-5].

Во время движения дислокации через расчетную область (выделена цветом в середине расчетной ячейки на рис.1), строился график изменения потенциальной энергии расчетной области в зависимости от времени. Ширина расчетной области подбиралась такой, чтобы она, с одной стороны, была шире расстояния между частичными дислокациями (чтобы в расчетной области мог одновременно поместиться весь комплекс из двух частичных дислокаций) и, с другой, не такой большой, чтобы в нее могла войти часть следующей дислокации.



**Рис.2.** Наложения изменения энергии расчетной области при прохождении краевой дислокации в  $\gamma$ -Fe: а) при разной ширине расчетной ячейки (здесь наложены четыре графика при ширине 8, 10, 16, 20 межатомных расстояний); б) при разной скорости сдвига (20, 40 и 60 м/с)

**Fig.2.** Overlays of changes in the energy of the computational region during the passage of an edge dislocation in  $\gamma$ -Fe: a) at different widths of the computational cell (here, four graphs are superimposed at a width of 8, 10, 16, 20 interatomic distances); b) at different shear rates (20, 40 and 60 m/s)

Как можно видеть, начиная с 8 межатомных расстояний (примерно 20 Å), ширина не влияет вообще – наложенные зависимости очень хорошо повторяют друг друга, несмотря на то, что на рисунке наложены друг на друга зависимости для четырех разных значений ширины. До 8 межатомных расстояний, как было показано в [17], скорость дислокации может зависеть от ширины ячейки.

Скорость сдвига  $V_t$ , как оказалось, тоже почти не влияет на высоту пика энергии расчетной области, но до значений примерно 40-50 м/с. При скорости сдвига  $V_t$  больше 40-50 м/с энергия слабо увеличивается из-за дополнительных напряжений и меньшего расстояния между соседними дислокациями. Скорость самих дислокаций при прохождении рас-

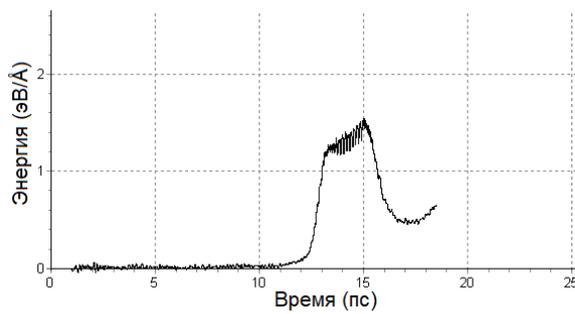
температура задавалась близкой к 0 К (точнее, стартовая температуры была равна 0 К, но в процессе создания и движения дислокации расчетная ячейка нагревалась до небольшой температуры порядка 10 К).

В первую очередь в настоящей работе было проведено исследование влияния на получаемые значения энергии полных дислокаций (то есть всего комплекса из двух частичных дислокаций плюс энергия дефекта упаковки между ними) ширины расчетной ячейки (размера вдоль оси X на рис.1) и скорости сдвига  $V_t$ .

На рис.2 изображены наложения друг на друга графиков изменения удельной энергии расчетной области (эВ/Å) при прохождении полной краевой дислокации в чистом ГЦК железом при разной ширине расчетной ячейки (рис.2а) и разной скорости сдвига (рис.2б).

четной области при этом тоже увеличивается, что видно, например, по более узкому пику для 60 м/с на рис.2б. Кстати, скорость дислокации можно определять также по ширине этого пика – это еще один возможный метод ее определения. В дальнейших исследованиях ширина расчетной ячейки обычно принималась 10 или 12 межатомных расстояний.

На рис.3 приведен график изменения энергии расчетной области для винтовой дислокации в  $\gamma$ -Fe. Видно, что энергия винтовой дислокации заметно меньше, чем краевой. Найденные значения энергии краевой и винтовой дислокаций в рассматриваемых металлах приведены ниже в общей таблице.



**Рис.3.** Изменение энергии расчетной области при прохождении винтовой дислокации в  $\gamma$ -Fe при скорости сдвига 20 м/с

**Fig.3.** Change in the energy of the computational domain during the passage of a screw dislocation in  $\gamma$ -Fe at a shear rate of 20 m/s

### Определение энергии двойнивающей дислокации

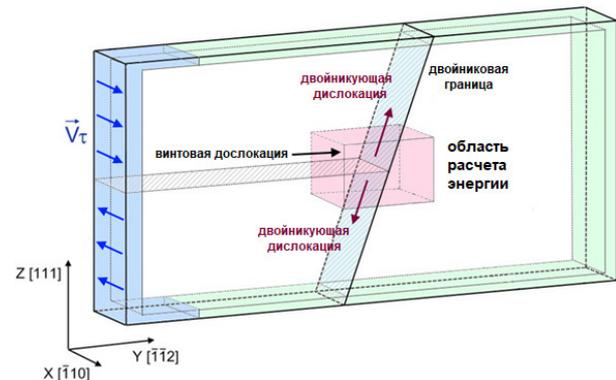
Двойнивающие дислокации образуются при формировании и миграции двойников (двойниковых границ). Как было показано в [17], при преодолении двойниковой границы краевой дислокацией и смены плоскости скольжения на самой границе образуется двойнивающая дислокация, которая быстро перемещается вдоль двойниковой границы, и, если нет препятствия для ее движения, она «залечивает» границу. Винтовая дислокация не проходит двойник, а поглощается им, меняя при этом плоскость скольжения. Это происходит при гораздо меньших напряжениях по сравнению с краевой дислокацией. После смены плоскости скольжения обе частичные дислокации расходятся в разные стороны вдоль двойниковой границы, «залечивая» границу, как и в случае прохождения краевой дислокации.

Для расчета энергии двойнивающей дислокации было сделано предположение, что энергия двойнивающих дислокаций, которые образуются при прохождении краевой дислокации и расщеплении винтовой, одинаковы. Методика определения энергии двойнивающей дислокации, получающейся при расщеплении винтовой дислокации на двойниковой границе, была следующей (рис.4). Как и в случае краевой или винтовой дислокации, строился аналогичный график изменения потенциальной энергии расчетной области, приходящейся на единицу ее ширины вдоль оси X, в процессе расщепления винтовой дислокации на двойнике. Одновременно с этим выводился график смещения реперной точки, находящейся на двойнике. При

расщеплении, которое можно было фиксировать по пику смещения реперной точки, происходил небольшой спад энергии расчетной области  $\Delta E$ . Энергия двойнивающей дислокации определялась по формуле

$$E_T = \frac{1}{2}(E_S - \Delta E), \quad (2)$$

где  $E_S$  – энергия полной винтовой дислокации.



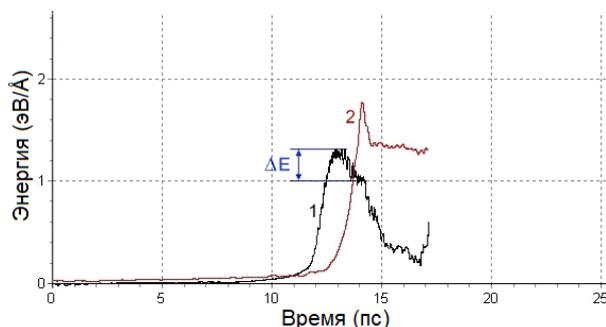
**Рис.4.** К описанию метода определения энергии двойнивающей дислокации

**Fig.4.** To the description of the method for determining the energy of a twinning dislocation

На рис.5 приведен пример изменения энергии расчетной области при вхождении в нее винтовой дислокации и ее последующего расщепления на две двойнивающие дислокации. Сравнивая эти графики с графиками прохождения винтовой дислокации через расчетную область в чистом кристалле на рис.3, следует заметить, что ширина пиков заметно меньше, что означает, что двойнивающие дислокации покидают расчетную область быстрее, чем винтовая дислокация, т.е. они являются более подвижными, что также отмечалось в [17]. В Таблице приведены полученные значения энергий краевой, винтовой и двойнивающей дислокаций.

Согласно полученным данным, энергия краевой дислокации примерно в полтора раза выше энергии винтовой дислокации, что согласуется с теоретической формулой (1). Для рассматриваемых металлов энергии дислокаций коррелируют с упругими характеристиками, что также согласуется с формулой (1). Энергия двойнивающей дислокации существенно меньше энергии краевой или винтовой дислокаций. По сути, согласно методике ее получения в модели, это одна из частичных дислокаций, которая образовалась при расщеплении

винтовой дислокации на двойнике, поэтому она, очевидно, должна быть примерно в два раза ниже энергии полной винтовой дислокации за вычетом половины энергии дефекта упаковки между частичными дислокациями в исходной винтовой дислокации.



**Рис.5.** Изменения энергии расчетной области при расщеплении винтовой дислокации на две двойникующие в  $\gamma$ -Fe при скорости сдвига 20 м/с: 1 – энергия расчетной области, 2 – смещение реперного атома на двойниковой границе для определения момента расщепления винтовой дислокации

**Fig.5.** Changes in the energy of the computational domain during the splitting of a screw dislocation into two twinning ones in  $\gamma$ -Fe at a shear rate of 20 m/s: 1 – energy of the computational domain, 2 – displacement of the reference atom on the twin boundary to determine the moment of splitting of the screw dislocation

**Таблица.** Энергии краевой, винтовой и двойникующей дислокаций в Ni, Cu, Ag и  $\gamma$ -Fe (эВ/Å)

**Table.** Edge, screw and twinning dislocation energies in Ni, Cu, Ag and  $\gamma$ -Fe (eV/Å)

	Краевая	Винтовая	Двойникующая
Ni	1,7	1,1	0,4
Cu	1,0	0,6	0,2
Ag	0,7	0,5	0,2
$\gamma$ -Fe	2,0	1,3	0,5

### Заключение

Предложен метод определения с помощью молекулярной динамики энергии движущихся краевой, винтовой и двойникующей дислокаций в ГЦК металлах, заключающийся в построении и анализе графика зависимости от времени энергии расчетной области, через которую проходит дислокация. В качестве ГЦК металлов взяты никель, медь, серебро и аустенит.

Полная краевая или винтовая дислокация появлялась при моделировании сразу в виде расщепленной на пару частичных дислокаций Шокли, разделенных дефектом упаковки. Расстояние между частичными дислокациями составляло несколько нанометров. При высоких скоростях сдвига оно уменьшалось.

Выяснено, что скорость сдвига влияет на энергию дислокации только до значений, равных примерно 40 м/с. При больших значениях скорости энергия дислокации повышается. Кроме этого, выяснено, что, начиная с 8 межатомных расстояний (примерно 20 Å), ширина моделируемой расчетной ячейки с периодическими условиями не влияет на получаемые значения энергии дислокации.

Согласно полученным данным, энергия краевой дислокации примерно в полтора раза выше энергии винтовой дислокации. Для рассматриваемых металлов энергии дислокаций коррелируют с упругими характеристиками. Энергия двойникующей дислокации существенно меньше энергии краевой или винтовой дислокаций. Движущаяся двойникующая дислокация в модели была получена в результате расщепления винтовой дислокации на двойнике на две частичные дислокации, скользящие после расщепления вдоль двойника.

### Список литературы

1. Chen C., Meng F., Ou P., Lan G., Li B., Chen H., Qiu Q., Song J. Effect of indium doping on motions of  $\langle a \rangle$ -prismatic edge dislocations in wurtzite gallium nitride // Journal of Physics: Condensed Matter. 2019. V. 31. P. 315701.
2. Olmsted D.L., Hector Jr L.G., Curtin W.A., Clifton R.J. Atomistic simulations of dislocation mobility in Al, Ni and Al/Mg alloys // Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering. 2005. V. 13. P. 371–388.
3. Zhao Sh., Osetsky Yu.N., Zhang Y. Atomic-scale dynamics of edge dislocations in Ni and concentrated solid solution NiFe alloys // Journal of Alloys and Compounds. 2017. V. 701. P. 1003–1008.
4. Rodney D., Ventelon L., Clouet E., Pizzagalli L., Willaime F. Ab initio modeling of dislocation core properties in metals and semiconductors // Acta Materialia. 2017. V. 124. P. 633–659.
5. Hunter A., Beyerlein I.J., Germann T.C., Koslowski M. Influence of the stacking fault energy surface on partial dislocations in fcc metals

with a three-dimensional phase field dislocations dynamics model // *Physical Review B*. 2011. V. 4. P. 144108.

6. Po G., Cui Y., Rivera D., Cereceda D., Swinburne T.D., Marian J., Ghoniem N. A phenomenological dislocation mobility law for bcc metals // *Acta Materialia*. 2016. V. 119. P. 123–135.

7. Friedel J. *Dislocations*. Pergamon press, 1964. P. 660.

8. Hirth J.P., Lothe J. *Theory of Dislocations*. 2nd ed. Wiley, 1982. P. 600.

9. Poletaev G.M., Zorya I.V., Starostenkov M.D. Molecular dynamics modeling of dislocation glide in fcc metal // *Fundamental'nye problemy sovremennogo materialovedeniya (Basic Problems of Material Science (BPMS))*. 2019. V. 16, N 4. P. 527–532.

10. Poletaev G.M., Zorya I.V. Effect of light element impurities on the edge dislocation glide in nickel and silver: molecular dynamics simulation // *Journal of Experimental and Theoretical Physics*. 2020. V. 131, N 3. P. 432–436.

11. Cahn R.W., Haasen P. *Physical Metallurgy*. 3th ed. North-Holland Physics Publishing, 1983. P. 2050.

12. Zhou X.W., Sills R.B., Ward D.K., Karnesky R.A. Atomistic calculations of dislocation core energy in aluminium // *Physical Review B*. 2017. V. 95. P. 054112.

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

14. Lau T.T., Forst C.J., Lin X., Gale J.D., Yip S., Van Vliet, K.J. Many-body potential for point defect clusters in Fe-C alloys // *Physical Review Letters*. 2007. V. 98. P. 215501.

15. Poletaev G.M., Zorya I.V. Influence of light impurities on the crystal-melt interface velocity in Ni and Ag. Molecular dynamics simulation // *Technical Physics Letters*. 2020. V. 46, N 6. P. 575–578.

16. Poletaev G.M. Self-diffusion in liquid and solid alloys of the Ti–Al system: molecular-dynamics simulation // *Journal of Experimental and Theoretical Physics*. 2021. V. 133, N 4. P. 455–460.

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

18. Poletaev G.M., Novoselova D.V., Kaygorodova V.M. The causes of formation of the triple junctions of grain boundaries containing excess free volume in fcc metals at crystallization // *Solid State Phenomena*. 2016. V. 249. P. 3–8.

### Информация об авторах

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

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

### References

1. Chen, C., Meng, F., Ou, P., Lan, G., Li, B., Chen, H., Qiu, Q. & Song, J. (2019). Effect of indium doping on motions of <a>-prismatic edge dislocations in wurtzite gallium nitride. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 31, 315701.

2. Olmsted, D. L., Hector, Jr L. G., Curtin, W. A. & Clifton, R. J. (2005). Atomistic simulations of dislocation mobility in Al, Ni and Al/Mg alloys. *Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering*, 13, 371–388.

3. Zhao, Sh., Osetsky, Yu. N. & Zhang, Y. (2017). Atomic-scale dynamics of edge dislocations in Ni and concentrated solid solution NiFe alloys. *Journal of Alloys and Compounds*, 701, 1003–1008.

4. Rodney, D., Ventelon, L., Clouet, E., Pizzagalli, L. & Willaime, F. (2017). Ab initio modeling of dislocation core properties in metals and semiconductors. *Acta Materialia*, 124, 633–659.

5. Hunter, A., Beyerlein, I. J., Germann, T. C. & Koslowski, M. (2011). Influence of the stacking fault energy surface on partial dislocations in fcc metals with a three-dimensional phase field dislocations dynamics model. *Physical Review B*, 84, 144108.

6. Po, G., Cui, Y., Rivera, D., Cereceda, D., Swinburne, T. D., Marian, J. & Ghoniem, N. (2016). A phenomenological dislocation mobility law for bcc metals. *Acta Materialia*, 119, 123–135.

7. Friedel, J. (1964). *Dislocations*. Pergamon press. P. 660.

8. Hirth, J. P. & Lothe, J. (1982). *Theory of Dislocations*. 2nd ed. Wiley. P. 600.

9. Poletaev, G. M., Zorya I. V. & Starostenkov, M. D. (2019). Molecular dynamics modeling of dislocation slide in fcc metal. *Fundamental'nye problemy sovremennogo materialovedeniya (Basic Problems of Material Science (BPMS))*, 16(4), 527–532.
10. Poletaev, G. M. & Zorya, I. V. (2020). Effect of light element impurities on the edge dislocation glide in nickel and silver: molecular dynamics simulation. *Journal of Experimental and Theoretical Physics*, 131(3), 432–436.
11. Cahn, R. W. & Haasen, P. (1983). *Physical Metallurgy*. 3th ed. North-Holland Physics Publishing. P. 2050.
12. Zhou, X. W., Sills, R. B., Ward, D. K. & Karnesky, R. A. (2017). Atomistic calculations of dislocation core energy in aluminium. *Physical Review B*, 95, 054112.
13. Cleri, F. & Rosato, V. (1993). Tight-binding potentials for transition metals and alloys. *Physical Review B*, 48, 22–33.
14. Lau, T. T., Forst, C. J., Lin, X., Gale, J. D., Yip, S. & Van Vliet, K. J. (2007). Many-body potential for point defect clusters in Fe-C alloys. *Physical Review Letters*, 98, 215501.
15. Poletaev, G. M. & Zorya, I. V. (2020). Influence of light impurities on the crystal-melt interface velocity in Ni and Ag. Molecular dynamics simulation. *Technical Physics Letters*, 46(6), 575–578.
16. Poletaev, G. M. (2021). Self-diffusion in liquid and solid alloys of the Ti–Al system: molecular-dynamics simulation. *Journal of Experimental and Theoretical Physics*, 133(4), 455–460.
17. Chen, C., Zhang, F., Xu, H., Yang, Z. & Poletaev, G. M. (2022). Molecular dynamics simulations of dislocation-coherent twin boundary interaction in face-centered cubic metals. *Journal of Materials Science*, 57, 1833–1849.
18. Poletaev, G. M., Novoselova, D. V. & Kaygorodova, V. M. (2016). The causes of formation of the triple junctions of grain boundaries containing excess free volume in fcc metals at crystallization. *Solid State Phenomena*, 249, 3–8.

#### Information about the authors

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

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

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

Статья поступила в редакцию 06.01.2023; одобрена после рецензирования 20.01.2023; принята к публикации 27.01.2023.

The article was received by the editorial board on 06 Jan. 23; approved after reviewing 20 Jan. 23; accepted for publication 27 Jan. 23.

Научная статья

1.3.8. Физика конденсированного состояния (физико-математические науки)

УДК 536.425:539.25:539.531

doi: 10.25712/ASTU.1811-1416.2023.01.005

## СТРУКТУРНО-ФАЗОВЫЕ СОСТОЯНИЯ ПОКРЫТИЯ ВЭС Al-Fe-Co-Cr-Ni, СФОРМИРОВАННОГО НА СПЛАВЕ 5083

Юрий Федорович Иванов<sup>1†</sup>, Виктор Евгеньевич Громов<sup>2</sup>, Сергей Валерьевич Коновалов<sup>3</sup>,  
Михаил Олегович Ефимов<sup>4</sup>, Юлия Андреевна Шлярова<sup>5</sup>, Ирина Алексеевна Панченко<sup>6</sup>,  
Михаил Дмитриевич Старостенков<sup>7</sup>

<sup>1</sup> Институт сильноточной электроники СО РАН, пр. Академический, 2/3, 634055, Томск, Россия

<sup>2, 3, 4, 5, 6</sup> Сибирский государственный индустриальный университет, ул. Кирова, 42, 654007, Новокузнецк, Россия

<sup>7</sup> Алтайский государственный технический университет им. И.И. Ползунова, пр. Ленина, 46, 656038, Барнаул, Россия

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

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

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

<sup>4</sup> moefimov@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-4890-3730>

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

<sup>6</sup> i.r.i.ss@yandex.ru, <https://orcid.org/0000-0002-1631-9644>

<sup>7</sup> genphys@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-6326-7613>

**Аннотация.** Используя технологию холодного переноса металла (проволочно-дуговое аддитивное производство (WAAM), совмещенное со сварочной наплавкой (СМТ)) на подложке из сплава 5083 сформировано покрытие высокоэнтропийным сплавом (ВЭС) Al-Fe-Co-Cr-Ni неэквивалентного состава. Методами современного физического материаловедения выполнен анализ структуры, фазового и элементного состава, дефектной субструктуры системы «покрытие-подложка». Показано, что элементный и фазовый состав, дефектная субструктура покрытия зависят от расстояния до зоны контакта покрытия и подложки. В слое толщиной до 200 мкм, примыкающем к зоне контакта, выявлено присутствие включений второй фазы на границах зерен ВЭС, обогащенной атомами хрома и железа. Микродифракционным анализом установлено, что это включения  $Al_3Cr_5$ . В зоне перемешивания покрытия и подложки выявлено формирование нанокристаллической фазы  $Al_2O_3$  и  $MgAlO$  размером 10-20 нм и субзеренной структуры (размер субзерен 140-170 нм). Структура 1-го типа характеризуется неоднородным распределением химических элементов ВЭС, выявлены области пластинчатой формы, обогащенные атомами Cr и сферической формы, обогащенные атомами Ni, Fe, Co. По границам субзерен структуры располагаются наноразмерные частицы  $(NiCo)_3$ ,  $Al_4$  и  $Al_{13}Fe_4$ . Высказано предположение о физических механизмах повышения твердости материала в зоне контакта «покрытие-подложка».

**Ключевые слова:** высокоэнтропийный сплав, метод холодного переноса металла, сплав алюминия 5083, элементный и фазовый состав, дефектная субструктура.

**Благодарности:** Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ (проект № 20-19-00452) – изготовление системы «покрытие/подложка», исследование дефектной субструктуры и элементного состава методами электронной микроскопии; за счет гранта Российского научного фонда № 19-19-00183, <https://rscf.ru/project/19-19-00183/> – исследование фазового состава зоны контакта системы «покрытие/подложка».

**Для цитирования:** Иванов Ю.Ф., Громов В.Е., Коновалов С.В., Ефимов М.О., Шлярова Ю.А., Панченко И.А., Старостенков М.Д. Структурно-фазовые состояния покрытия ВЭС Al-Fe-Co-Cr-Ni, сформированного на сплаве 5083 // Фундаментальные проблемы современного материаловедения. 2023. Т. 20, № 1. С. 41–51. doi: 10.25712/ASTU.1811-1416.2023.01.005.

Original article

## STRUCTURAL AND PHASE STATES OF THE Al-Fe-Co-Cr-Ni HEA COATING FORMED ON THE 5083 ALLOY

Yurii F. Ivanov<sup>1†</sup>, Victor E. Gromov<sup>2</sup>, Sergey V. Kononov<sup>3</sup>, Mikhail O. Efimov<sup>4</sup>, Yulia A. Shliarova<sup>5</sup>, Irina A. Panchenko<sup>6</sup>, Mikhail D. Starostenkov<sup>7</sup><sup>1</sup> Institute of High Current Electronics SB RAS, Akademicheskyy Pr., 2/3, Tomsk, 634055, Russia<sup>2, 3, 4, 5, 6</sup> Siberian State Industrial University, Kirova Str., 42, Novokuznetsk, 654007, Russia<sup>7</sup> I.I. Polzunov Altai State Technical University, Lenin Pr., 46, Barnaul, 656038, Russia<sup>1</sup> yufi55@mail.ru<sup>†</sup>, <https://orcid.org/0000-0001-8022-7958><sup>2</sup> gromov@physics.sibsiu.ru, <https://orcid.org/0000-0002-5147-5343><sup>3</sup> kononov@sibsiu.ru, <https://orcid.org/0000-0003-4809-8660><sup>4</sup> moefimov@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-4890-3730><sup>5</sup> rubannikova96@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0001-5677-1427><sup>6</sup> i.r.i.ss@yandex.ru, <https://orcid.org/0000-0002-1631-9644><sup>7</sup> genphys@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-6326-7613>

**Abstract.** Using the technology of cold metal transfer (wire-arc additive manufacturing (WAAM) combined with welding surfacing (CMT)) on a 5083 alloy substrate, a coating with a high-entropy alloy (HEA) Al-Fe-Co-Ni of non-equiatom composition is formed. Using the methods of modern physical materials science, the analysis of the structure, phase and elemental composition, defective substructure of the "coating-substrate" system was carried out. It is shown that the elemental and phase composition, the defective substructure of the coating depend on the distance to the contact zone between the coating and the substrate. In a layer up to 200  $\mu\text{m}$  thick adjoining the contact zone, the presence of inclusions of the second phase at the grain boundaries of HEA enriched with chromium and iron atoms was revealed. Microdiffraction analysis established that these are inclusions of  $\text{Al}_8\text{Cr}_5$ . In the mixing zone of the coating and substrate, the formation of a nanocrystalline  $\text{Al}_2\text{O}_3$  and  $\text{MgAlO}$  phase 10-20 nm in size and a subgrain structure (subgrain size 140-170 nm) were revealed. Structure of the first type is characterized by the heterogeneous distribution of HEA chemical elements, the regions of lamellar form enriched by Cr atoms and spherical form enriched by Ni, Fe, Co atoms were revealed. Nanosized particles  $(\text{NiCo})_3$ ,  $\text{Al}_4$  and  $\text{Al}_{13}\text{Fe}_4$  are located along the boundaries of the subgrains of the structure. An assumption is made about the physical mechanisms of increasing the hardness of the material in the contact zone "coating-substrate".

**Keywords:** high-entropy alloy, cold metal transfer method, 5083 aluminum alloy, elemental and phase composition, defective substructure.

**Acknowledgements:** The work was carried out with the support of a grant from Russian Science Foundation (project 20-19-00452) – fabrication of the "coating/substrate" system, study of the defective substructure and elemental composition by electron microscopy; at the expense of the Russian Science Foundation grant 19-19-00183, <https://rscf.ru/project/19-19-00183/> – study of the phase composition of the contact zone of the "coating/substrate" system.

**For citation:** Ivanov, Yu. F., Gromov, V. E., Kononov, S. V., Efimov, M. O., Shliarova Yu. A., Panchenko, I. A. & Starostenkov, M. D. (2023). Structural and phase states of the Al-Fe-Co-Cr-Ni HEA coating formed on the 5083 alloy. *Fundamental'nye problemy sovremennogo materialovedeniya (Basic Problems of Material Science (BPMS))*, 20(1), 41–51. (In Russ.). doi: 10.25712/ASTU.1811-1416.2023.01.005.

## Введение

В начале этого века появились работы по созданию и комплексному исследованию так называемых высокоэнтروпийных полиметаллических сплавов (ВЭС), включающих 5 и более основных элементов [1-5]. К настоящему времени в экономически развитых странах опубликовано свыше 10000 работ по базам Scopus и Web of Science [1, 6]. Такой стремительный рост публикаций обусловлен уникальными свойствами ВЭС, такими как высокотемпературная прочность, суперпарамагнетизм, сопро-

тивление износу и коррозии, высокая твердость наряду с пластичностью и другие [7-12]. Этот комплекс высоких свойств обуславливает возможность применения ВЭС в ядерной энергетике, инструментальной и аэрокосмической промышленности, биомедицине и как материалы для хранения водорода.

В дальнейшем решение проблемы использования ВЭС с высоким комплексом свойств пойдет по пути создания покрытий. Уже достигнуты успехи использования нитридных покрытий на основе ВЭС в биомедицине. Защитные покрытия для биомедицинского примене-

ния должны обладать низким модулем эластичности, высокой химической стабильностью, износостойкостью и коррозионной стойкостью в физиологических средах, низким коэффициентом трения, биосовместимостью и отличной адгезией к поверхности, на которую наносятся покрытия [7].

Наличие нескольких составляющих элементов в составе ВЭС позволяет получать разнообразные покрытия с требуемыми физико-химическими свойствами, например, для применения в особых условиях. Вне зависимости от способов получения покрытий ВЭС основу их исследований должен составлять анализ структурно-фазового состояния и дефектной субструктуры на микро- и наномасштабном уровнях.

Целью настоящей работы является анализ элементного и фазового состава, дефектной субструктуры слоя ВЭС Al-Fe-Cr-Co-Ni, сформированного на сплаве 5083 методом холодного переноса металла.

#### Материал и методики исследования

В качестве материала исследования использованы образцы системы «покрытие/подложка». Покрытием являлся высокоэнтропийный сплав элементного состава Al-Fe-Cr-Co-Ni, который был сформирован на подложке методом холодного переноса металла [1]. Выбор ВЭС Al-Fe-Cr-Co-Ni, обусловлен его хорошей изученностью [13-19]. Подложкой являлся сплав 5083 на основе алюминия. Эффективность применения метода холодного пере-

носа металла (СМТ-процесс) при наплавке связана с тем, что за счет низкой температуры сварочной ванны перемешивание основного и электродного металла значительно меньше, чем при наплавке с применением классического сварочного MIG/MAG оборудования. Считается что изменения металлургической структуры, химического состава, а, следовательно, и эксплуатационных свойств наплавленного слоя при использовании метода холодного переноса металла минимальны. Это позволяет осуществлять наплавку меньшего количества слоев и в некоторых случаях отказаться от использования буферных или промежуточных слоев. Таким образом, существенно сокращается длительность операции наплавки и расход наплавочной проволоки.

Исследование элементного и фазового состава, состояния дефектной субструктуры зоны контакта покрытия и подложки осуществляли методами просвечивающей дифракционной (прибор JEM-2100) электронной микроскопии [20-22]. Фольги для просвечивающего электронного микроскопа изготавливали ионным утонением (установка Ion Slicer EM-091001S, утонение осуществляется ионами аргона) пластинок, вырезанных из массивных образцов на установке Isomet Low Speed Saw перпендикулярно поверхности наплавленного слоя ВЭС из области границы раздела подложки и наплавки, что позволяло проследить изменение структуры и фазового состава материала по мере удаления от зоны контакта покрытия с подложкой.

Таблица 1. Химический состав сплава 5083, вес. %

Table 1. The chemical composition of the alloy 5083, wt. %

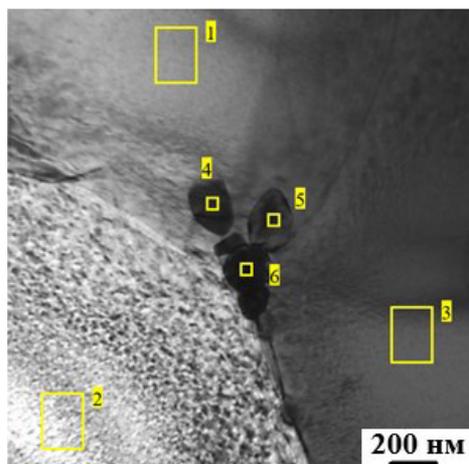
Cr	Cu	Fe	Mg	Mn	Si	Ti	Zr	Другие элементы	Al
< 0,25	< 0,10	< 0,40	4,0-4,9	< 1,0	< 0,10	< 0,15	< 0,25	< 0,15	Остальное

#### Результаты исследования и их обсуждение

Высокоэнтропийный сплав, сформированный методом холодного переноса металла на подложке из сплава 5083, является поликристаллическим агрегатом, имеет простую кубическую кристаллическую решетку. Следую результатам рентгенофазового анализа данного сплава, приведенным в работе [1], параметр кристаллической решетки сплава 0,28914 нм.

Характерной особенностью слоя толщиной до 200 мкм, примыкающего к зоне контакта покрытия и подложки, является присутствие на границах зерен ВЭС включений второй фазы. В стыках зерен данные включения имеют преимущественно округлую форму (рис.1). Иссле-

дование элементного состава зерен ВЭС и включений, расположенных в стыке зерен, осуществленное методами микрорентгеноспектрального анализа (табл.2) показало, что усредненный по трем зернам элементный состав данного слоя ВЭС таков: 26,6Al-0,3Si-6,8Cr-18,8Fe-7,5Co-44,0Ni. Элементный состав исследуемого ВЭС, приведенный в [1], 35,6Al-8,3Cr-17,3Fe-5,0Co-33,8Ni. Сопоставляя приведенные результаты, можно констатировать, что основными химическими элементами ВЭС в обоих случаях являются алюминий и никель. Частицы второй фазы, расположенные в стыке зерен ВЭС, обогащены атомами хрома и железа (табл.2, спектры № 4, 5, 6).



**Рис.1.** Электронно-микроскопическое изображение структуры ВЭС. Указаны участки микрорентгеноспектрального анализа элементного состава сплава

**Fig.1.** Electron microscopic image of the HEA structure. The areas of micro-X-ray spectral analysis of the elemental composition of the alloy are indicated

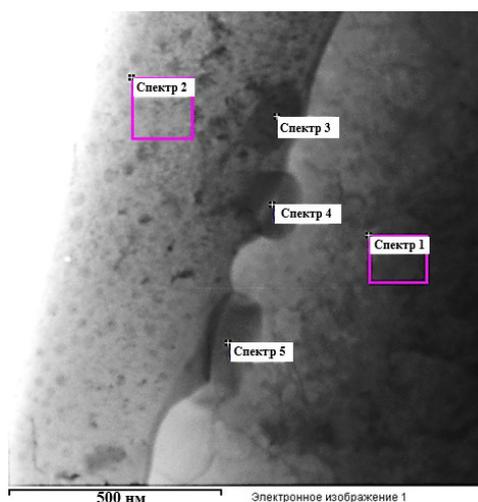
**Таблица 2.** Результаты микрорентгеноспектрального анализа элементного состава участка сплава, изображенного на рис.1

**Table 2.** The results of X-ray microspectral analysis of the elemental composition of the alloy section shown in Fig.1

Спектр	Al, ат. %	Si, ат. %	Cr, ат. %	Fe, ат. %	Co, ат. %	Ni, ат. %
1	28,6	0,0	4,7	16,0	6,7	44,0
2	24,7	1,1	7,9	20,0	8,3	38,0
3	26,7	0,3	6,8	18,8	7,5	39,9
4	17,6	2,0	33,0	19,0	5,8	22,6
5	12,3	1,3	29,8	27,5	7,3	21,8
6	2,0	0,0	71,7	16,5	3,5	6,3

Частицы, расположенные вдоль границ зерен, имеют форму прослоек или округлую форму. Методами картирования показано, что данные включения преимущественно обогащены атомами хрома. При среднем содержании хи-

мических элементов на участке фольги, равном 30,0Al-1,3Si-10,4Cr-18,1Fe-6,8Co-33,4Ni, в частицах, расположенных на границе зерна, концентрация хромакратно выше (рис.2, табл.3).



**Рис.2.** Электронно-микроскопическое изображение структуры ВЭС с частицами второй фазы на границах зерен. Указаны участки микрорентгеноспектрального анализа элементного состава сплава

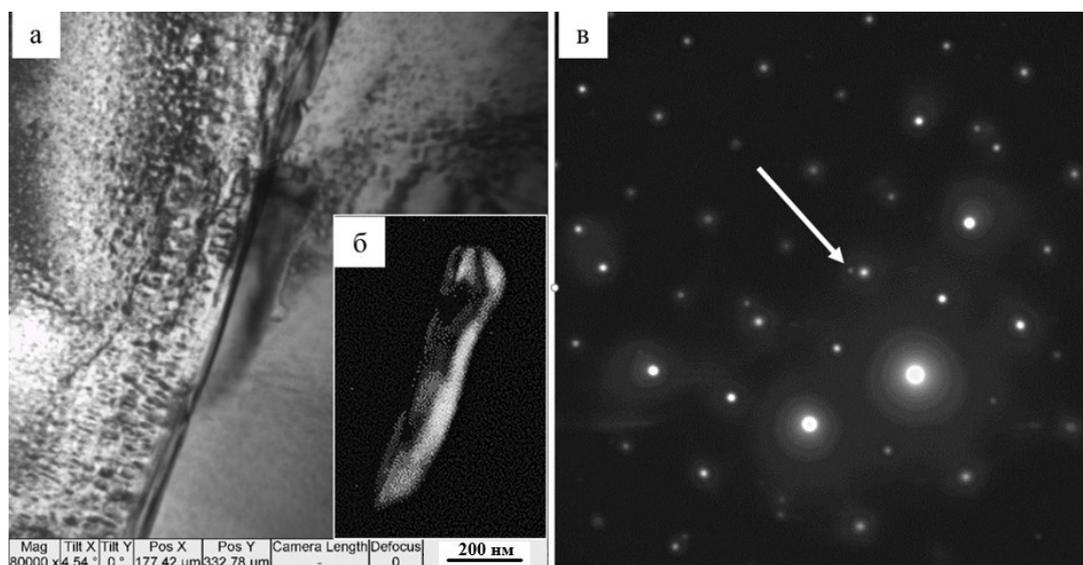
**Fig.2.** Electron microscopic image of the HEA structure with particles of the second phase at the grain boundaries. The sections of X-ray microspectral analysis of the elemental composition of the alloy are indicated

**Таблица 3.** Результаты микрорентгеноспектрального анализа элементного состава участка сплава, изображенного на рис.2**Table 3.** The results of X-ray microanalysis of the elemental composition of the alloy section shown in Fig.2

Спектр (ат. %)	Al	Si	Cr	Fe	Co	Ni
Спектр 1	26,36		8,40	19,39	7,52	38,34
Спектр 2	37,76		6,76	16,85	5,42	33,21
Спектр 3	12,40	2,45	53,67	11,33	3,78	16,38
Спектр 4	7,23		75,81	8,78	2,11	6,07
Спектр 5	20,36		52,28	11,04	3,78	12,53

Микродифракционный анализ участка фольги, электронно-микроскопическое изображение которого приведено на рис.2, с привлечением темнопольных изображений и методики индирования микроэлектроннограмм показал, что выявленные частицы сформированы твердым раствором на основе хрома, что свидетельствует о расслоении твердого раствора ВЭС и обособлении атомов хрома на границах зерен.

Микродифракционный анализ участка фольги, содержащего на границах зерен прослойки второй фазы, выполненный с привлечением темнопольных изображений и методики индирования микроэлектроннограмм, выявил присутствие на границах зерен ВЭС фазы  $Al_8Cr_5$  (рис.3).



**Рис.3.** Электронно-микроскопическое изображение структуры ВЭС вблизи ( $\approx 50$  мкм) зоны контакта с подложкой; а – светлое поле; б – темное поле, полученное в рефлексе  $[152]Al_8Cr_5$ ; в – микроэлектроннограмма, стрелкой указан рефлекс, в котором получено темное поле

**Fig.3.** Electron microscopic image of the HEA structure near ( $\approx 50$   $\mu m$ ) the zone of contact with the substrate; a – bright field; b – dark field obtained in the reflection  $[152]Al_8Cr_5$ ; c – microelectron diffraction pattern, the arrow indicates the reflection in which the dark field was obtained

Методами микрорентгеноспектрального анализа «по точкам» выявлено расслоение твердого раствора ВЭС в объеме зерен. Установлено формирование в объеме зерен микрообластей, элементный состав которых отличается от элементного состава, усредненного по объему. Выявлено, что наиболее ликвидующим элементом сплава является хром, наименее ликвидующими элементами – алюминий и кобальт.

В зоне перемешивания (сплавления) покрытия и подложки наблюдаются два типа

структур. Во-первых, структура (далее по тексту структура типа 1), имеющая нанокристаллическое (10-20 нм) строение и, во-вторых, структура (далее по тексту структура типа 2), имеющая субзеренное (140-170 нм) строение.

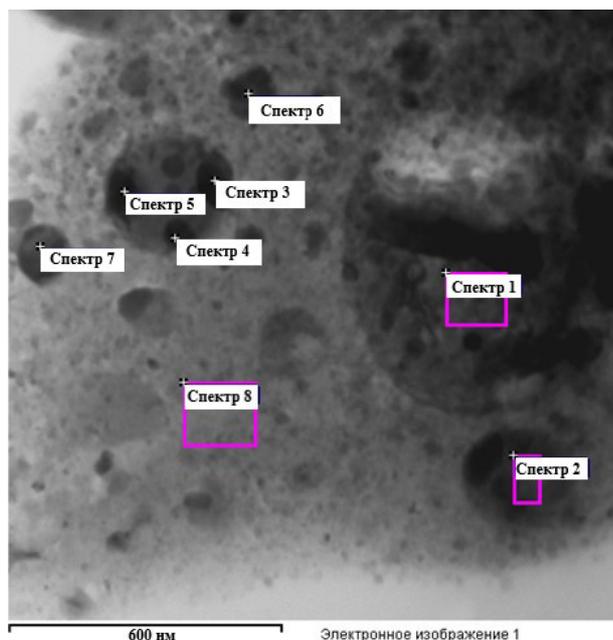
Результаты элементного анализа, выполненные методом картирования, показывают, что структуры типа 1 характеризуется неоднородным распределением химических элементов сплава. Выявляются области преимущественно пластинчатой формы, обогащенные атомами

хрома, и области преимущественно сферической формы, обогащенные атомами никеля, железа и кобальта. Структура типа 2 является существенно более однородной по элементному составу сплава.

Методами микрорентгеноспектрального анализа был выявлен следующий элементный состав данных структур: структура типа №1 (ат. %) – 10,2Mg-64,7Al-5,2Cr-0,9Mn-9,4Fe-2,3Co-7,3 Ni; структура типа №2 (ат. %) – 61.1

Al-7,0 Cr-10,6 Fe-3,8 Co-17,5 Ni. Отчетливо видно, что зона контакта покрытия и подложки существенно обогащена алюминием и магнием (элементы подложки).

Методом «по точкам» осуществлен элементный анализ различных участков структуры типа 1 зоны контакта покрытия и подложки (рис.4). Результаты количественного анализа элементного состава указанных на рис.4 участков, приведены в табл.4.



**Рис.4.** Электронно-микроскопическое изображение структуры типа 1 зоны контакта покрытия и подложки. Указаны участки микрорентгеноспектрального анализа элементного состава сплава

**Fig.4.** Electron microscopic image of the type 1 structure of the contact zone between the coating and the substrate. The sections of X-ray microanalysis of the elemental composition of the alloy are indicated

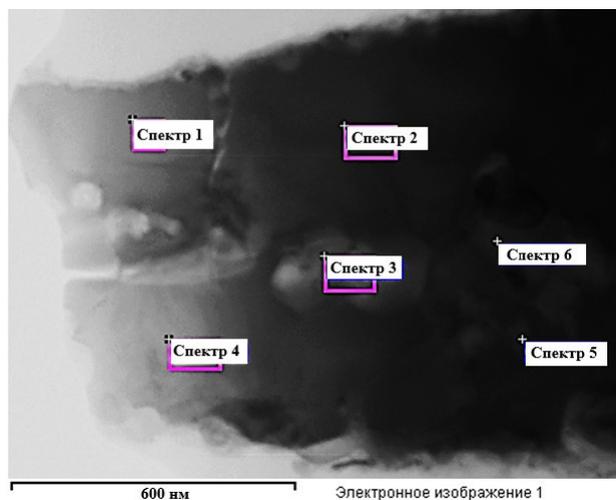
**Таблица 4.** Результаты микрорентгеноспектрального анализа элементного состава участка сплава, изображенного на рис.4

**Table 4.** The results of X-ray microspectral analysis of the elemental composition of the alloy section shown in Fig.4

Спектр	Mg	Al	Cr	Mn	Fe	Co	Ni
Суммарный спектр	10,12	64,65	5,23	0,89	9,38	2,30	7,43
Спектр 1		46,69	1,96	1,86	23,53	7,11	18,84
Спектр 2	2,39	55,66	2,67	1,16	18,06	4,17	15,90
Спектр 3	3,12	22,79	35,06	2,16	25,04	3,48	8,34
Спектр 4		31,35	26,60	2,63	20,82	4,44	14,16
Спектр 5		11,00	43,39	4,20	30,54	3,66	7,20
Спектр 6	2,41	56,00			14,91	5,45	21,23
Спектр 7		49,18	1,92		18,41	6,51	23,99
Спектр 8	22,21	77,79					
Макс.	22,21	77,79	43,39	4,20	30,54	7,11	23,99
Мин.	2,39	11,00	1,92	0,89	9,38	2,30	7,20

Методом «по точкам» осуществлен элементный анализ различных участков структуры типа 2 зоны контакта покрытия и подложки (рис.5).

Результаты количественного анализа элементного состава указанных на рис.5 участков, приведены в табл.5.



**Рис.5.** Электронно-микроскопическое изображение структуры типа 2 зоны контакта покрытия и подложки. Указаны участки микрорентгеноспектрального анализа элементного состава сплава

**Fig.5.** Electron microscopic image of the type 2 structure of the contact zone between the coating and the substrate. The areas of micro-X-ray spectral analysis of the elemental composition of the alloy are indicated

**Таблица 5.** Результаты микрорентгеноспектрального анализа элементного состава участка сплава, изображенного на рис.5

**Table 5.** The results of X-ray microspectral analysis of the elemental composition of the alloy section shown in Fig.5

Спектр	Al	Cr	Fe	Co	Ni
Суммарный спектр	61,14	7,01	10,55	3,75	17,55
Спектр 1	56,26	5,89	10,68	4,23	22,94
Спектр 2	52,57	7,00	10,73	3,65	26,05
Спектр 3	70,64	4,28	7,48	2,91	14,69
Спектр 4	58,27	8,94	11,61		21,19
Спектр 5	69,89	8,44	11,95	2,38	7,34
Спектр 6	69,70	8,51	12,48	2,54	6,78
Макс.	70,64	8,94	12,48	4,23	26,05
Мин.	52,57	4,28	7,48	2,38	6,78

Сопоставляя результаты микрорентгеноспектрального анализа, приведенные в табл.4 и табл.5, можно отметить следующие особенности элементного состава участков типа 1 и типа 2 зоны контакта покрытия и подложки. Во-первых, отсутствие магния и марганца среди элементов, формирующих участок типа 2; во-вторых, существенно более однородное распределение химических элементов, формирующих участок типа 2; в-третьих, существенно более высокая концентрация никеля в объеме участка типа 2.

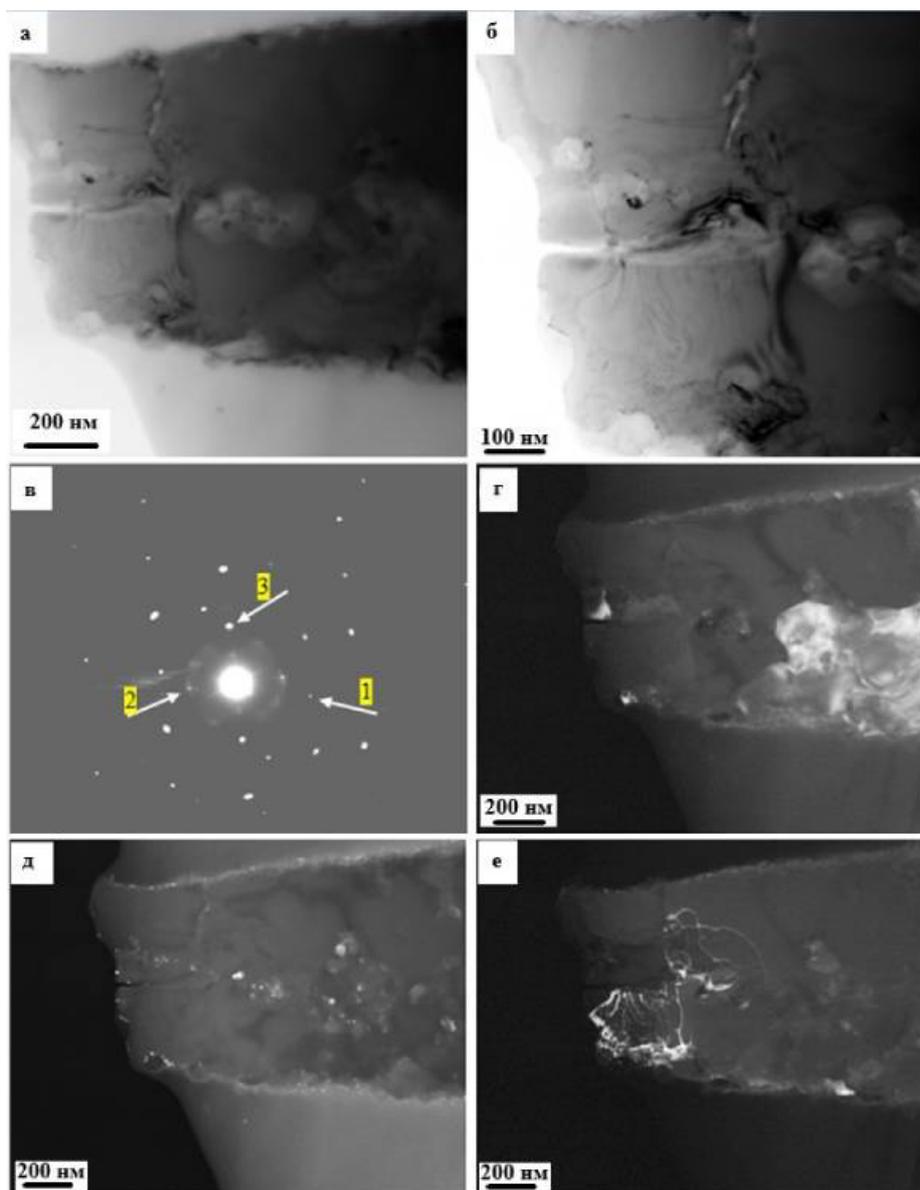
Фазовый состав рассмотренных выше участков зоны контакта покрытия и подложки

(рис.4-рис.5) изучали путем индицирования микроэлектроннограмм и использования методики темнопольного анализа. В результате выполненных исследований на микроэлектроннограмме были выявлены рефлексы оксидов состава  $Al_2O_3$  и  $MgAlO$ , алюминия и рефлексы, принадлежащие ВЭС.

На рис.6 приведен результат анализа фазового состава структуры типа 2 зоны контакта покрытия и подложки, выполненные методами просвечивающей электронной дифракционной микроскопии. В результате выполненного анализа микроэлектроннограммы, приведенной на рис.6,в, было показано, что данный участок

фольги сформирован высокоэнтропийным сплавом, имеющим субзернистую структуру (рис.6г,е). На границах субзерен располагаются

наноразмерные частицы  $(\text{NiCo})_3\text{Al}_4$  (рис.6г) и  $\text{Al}_{13}\text{Fe}_4$  (рис.6д).



**Рис.6.** Электронно-микроскопическое изображение структуры типа 2 зоны контакта покрытия и подложки; а, б – светлые поля; в – микроэлектроннограмма, г-е – темные поля, полученные в рефлексах  $[210]\text{ВЭС} + [840]$   $(\text{NiCo})_3\text{Al}_4$  (г),  $[620]\text{Al}_{13}\text{Fe}_4$  (д),  $[111]\text{ВЭС}$  (е); стрелками на (б) указаны рефлексы, в которых получены темные поля: 1 – для (г), 2 – для (д), 3 – для (е)

**Fig.6.** Electron microscopic image of the type 2 structure of the zone of contact between the coating and the substrate; a, b – light fields; (c) microelectron diffraction pattern, (d-f) dark fields obtained in  $[210]\text{HEA} + [840]$   $(\text{NiCo})_3\text{Al}_4$  (d),  $[620]\text{Al}_{13}\text{Fe}_4$  (e),  $[111]\text{HEA}$  (f) reflections; arrows in (b) indicate reflections in which dark fields were obtained: 1 for (d), 2 for (e), 3 for (f)

### Закключение

Методом холодного переноса металла на сплаве 5083 сформировано покрытие элементного состава  $\text{Al-Fe-Cr-Co-Ni}$ . Показано, что элементный и фазовый состав, дефектная субструктура покрытия зависят от расстояния до

зоны контакта покрытия и подложки. В зоне контакта (зона перемешивания (сплавления) покрытия и подложки) выявлено формирование двух типов структур. Во-первых, структуры, сформированной наноразмерными (10-20 нм) частицами окисной фазы ( $\text{Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{MgAlO}$ ), субзернами алюминия и ВЭС. Во-вторых, структу-

ры, сформированной субзернами (140-170 нм) ВЭС, и наноразмерными частицами  $(\text{NiCo})_3\text{Al}_4$  и  $\text{Al}_{13}\text{Fe}_4$ , расположенными на границах субзерен.

### Список литературы

- Gromov V.E., Konovalov S.V., Ivanov Yu.F., Osintsev K.A. Structure and properties of high-entropy alloys. Springer. Advanced structured materials, 2021. V. 107. 110 p.
- Yeh J.W. Alloy design strategies and future trends in high-entropy alloys // JOM. The Journal of the minerals, metals and materials society. 2013. V. 65, N 12. P. 1759–1771.
- Yeh J.W. Recent progress in high-entropy alloys // Annales de Chimie: Science des Matériaux. 2006. V. 31, N 6. P. 633–648.
- Осинцев К.А., Громов В.Е., Коновалов С.В., Иванов Ю.Ф., Панченко И.А. Высокоэнтропийные сплавы: структура, механические свойства, механизмы деформации и применение // Изв. вузов. Черная металлургия. 2021. Т. 64, № 4. С. 249–258.
- Yeh J.W., Chen S.K., Lin S.J., Gan J.Y., Chin T.S., Shun T.T., Tsau C.H., Chang S.Y. Nanostructured high-entropy alloys with multiple principal elements: Novel alloy design concepts and outcomes // Advanced Engineering Materials. 2004. V. 6, N 5. P. 299–303.
- Рогачев А.С. Структура, стабильность и свойства высокоэнтропийных сплавов // Физика металлов и металловедение. 2020. Т. 121, № 8. С. 807–841.
- Погребняк А.Д., Багдасарян А.А., Якущенко И.В., Береснев В.М. Структура и свойства высокоэнтропийных сплавов и нитридных покрытий на их основе // Успехи химии. 2014. Т. 83, № 11. С. 1027–1061.
- Zhang Y. High-Entropy Materials. Singapore: Springer Singapore, 2019. 152 p.
- Murtu B.S., Yeh J.W., Ranganathan S. High-Entropy Alloys. 1st Edition. Butterworth-Heinemann: Elsevier, 2014. 218 p.
- Egami T., Gou W., Rack P.D., Nagase T. Irradiation Resistance of Multicomponent Alloys // Metall. Mater. Trans. A. 2014. V. 45, N 1. P. 180–183.
- Kao Y.-F., Chen S.-K., Sheu J., Lin J.-T., Lin W.-E., Yeh J., Lin S.-J., Liou T.-H., Wang C.-W. Hydrogen storage properties of multi-principal-component  $\text{CoFeMnTi}_x\text{V}_y\text{Zr}_z$  alloys // Int. J. Hydrogen Energy. 2010. V. 35, N 17. P. 9046–9059.
- Li Z., Zhao S., Ritchie R.O., Meyers M.A. Mechanical properties of high-entropy alloys with emphasis on face-centered cubic alloys // Progress in Materials Science. 2019. V. 102. P. 296–345.
- Jiao Z.M., Ma S.-G., Yuan G.-Z., Wang Z.-H., Yang H.-J., Qiao J.-W. Plastic Deformation of  $\text{Al}_{0.3}\text{CoCrFeNi}$  and  $\text{AlCoCrFeNi}$  High-Entropy Alloys Under Nanoindentation // J. Mater. Eng. Perform. 2015. V. 24, N 8. P. 3077–3083.
- Tian Q., Zhang G., Yin K., Wang W., Cheng W., Wang Y. The strengthening effects of relatively lightweight  $\text{AlCoCrFeNi}$  high entropy alloy // Mater. Charact. 2019. V. 151. P. 302–309.
- Alagarsamy K., Fortier A., Komarasamy M., Kumar N., Mohammad A., Banerjee S., Han H.-C., Mishra R.S. Mechanical Properties of High Entropy Alloy  $\text{Al}_{0.1}\text{CoCrFeNi}$  for Peripheral Vascular Stent Application // Cardiovasc. Eng. Technol. 2016. V. 7, N 4. P. 448–454.
- Shun T.T., Hung W.J. Effects of Cr Content on Microstructure and Mechanical Properties of  $\text{AlCoCrFeNi}$  High-Entropy Alloy // Adv. Mater. Sci. Eng. 2018. V. 2018.
- Zhang L.S., Ma G.-L., Fu L.-C., Tian J.-Y. Recent progress in high-entropy alloys // Advanced Materials Research. 2013. Vol. 631–632. P. 227–232.
- Zhang Y., Zuo T.T., Tang Z., Gao M.C., Dahmen K.A., Liaw P.K., Lu Z.P. Microstructures and properties of high-entropy alloys // Progress in Materials Science. 2014. V. 61. P. 1–93.
- Gali A., George E.P. Tensile properties of high- and medium-entropy alloys // Intermetallics. 2013. V. 39. P. 74–78.
- Egerton F.R. Physical Principles of Electron Microscopy. Basel: Springer International Publishing, 2016. 196 p.
- Kumar C.S.S.R. Transmission Electron Microscopy. Characterization of Nanomaterials. New York: Springer, 2014. 717 p.
- Carter C.B., Williams D.B. Transmission Electron Microscopy. Berlin: Springer International Publishing, 2016. 518 p.

### Информация об авторах

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

В. Е. Громов – доктор физико-математических наук, профессор, заведующий кафедрой естественнонаучных дисциплин им.

проф. В.М. Финкеля Сибирского государственного индустриального университета.

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

М. О. Ефимов – аспирант кафедры естественнонаучных дисциплин им. проф. В.М. Финкеля Сибирского государственного индустриального университета.

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

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

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

## References

- Gromov, V. E., Konovalov, S. V., Ivanov, Yu. F. & Osintsev, K. A. (2021). Structure and properties of high-entropy alloys. Springer. Advanced structured materials. V. 107. P. 110.
- Yeh, J. W. (2013). Alloy design strategies and future trends in high-entropy alloys. *JOM. The Journal of the minerals, metals and materials society*, 65(12), 1759–1771.
- Yeh, J. W. (2006). Recent progress in high-entropy alloys. *Annales de Chimie: Science des Matériaux*, 31(6), 633–648.
- Osintsev, K. A., Gromov, V. E., Konovalov, S. V., Ivanov, Yu. F. & Panchenko, I. A. (2021). High-entropy alloys: Structure, mechanical properties, deformation mechanisms and application. *Izvestiya. Ferrous Metallurgy*. 64(4), 249–258. (In Russ.).
- Yeh, J. W., Chen, S. K., Lin, S. J., Gan, J. Y., Chin, T. S., Shun, T. T., Tsau, C. H. & Chang, S. Y. (2004). Nanostructured high-entropy alloys with multiple principal elements: Novel alloy design concepts and outcomes. *Advanced Engineering Materials*, 6(5), 299–303.
- Rogachev, A. S. (2020). Structure, stability, and properties of high-entropy alloys. *The Physics of Metals and Metallography*, 121(8), 733–764.
- Pogrebnyak, A. D., Bagdasaryan, A. A., Yakushchenko I. V. & Beresnev, V. M. (2014). The structure and properties of high-entropy alloys and nitride coatings based on them. *Russ. Chem. Rev.*, 83(11), 1027–1061. (In Russ.).
- Zhang, Y. (2019). High-Entropy Materials. Singapore: Springer Singapore. P. 152.
- Murtu, B. S., Yeh, J. W. & Ranganathan, S. (2014). High-Entropy Alloys. 1st Editio. Butterworth-Heinemann: Elsevier. P. 218.
- Egami, T., Gou, W., Rack, P. D. & Nagase, T. (2014). Irradiation Resistance of Multi-component Alloys. *Metall. Mater. Trans. A.*, 45(1), 180–183.
- Kao, Y.-F., Chen, S.-K., Sheu, J., Lin, J.-T., Lin W.-E., Yeh, J., Lin, S.-J., Liou, T.-H. & Wang, C.-W. (2010). Hydrogen storage properties of multi-principal-component CoFeMnTi<sub>x</sub>V<sub>y</sub>Zr<sub>z</sub> alloys. *Int. J. Hydrogen Energy*, 35(17), 9046–9059.
- Li, Z., Zhao, S., Ritchie, R. O. & Meyers, M. A. (2019). Mechanical properties of high-entropy alloys with emphasis on face-centered cubic alloys. *Progress in Materials Science*, 102, 296–345.
- Jiao, Z. M., Ma, S.-G., Yuan, G.-Z., Wang, Z.-H., Yang, H.-J. & Qiao, J.-W. (2015). Plastic Deformation of Al<sub>0.3</sub>CoCrFeNi and AlCoCrFeNi High-Entropy Alloys Under Nanoindentation. *J. Mater. Eng. Perform.*, 24(8), 3077–3083.
- Tian, Q., Zhang, G., Yin, K., Wang, W., Cheng, W. & Wang, Y. (2019). The strengthening effects of relatively lightweight AlCoCrFeNi high entropy alloy. *Mater. Charact.*, 151, 302–309.
- Alagarsamy, K., Fortier, A., Komarasamy, M., Kumar, N., Mohammad, A., Banerjee, S., Han, H.-C. & Mishra, R.S. (2016). Mechanical Properties of High Entropy Alloy Al<sub>0.1</sub>CoCrFeNi for Peripheral Vascular Stent Application. *Cardiovasc. Eng. Technol.*, 7(4), 448–454.
- Shun, T. T. & Hung, W. J. (2018). Effects of Cr Content on Microstructure and Mechanical Properties of AlCoCr<sub>x</sub>FeNi High-Entropy Alloy. *Adv. Mater. Sci. Eng.*, 2018.
- Zhang, L. S., Ma, G.-L., Fu, L.-C. & Tian, J.-Y. (2013). Recent progress in high-entropy alloys. *Advanced Materials Research*, 631–632, 227–232.
- Zhang, Y., Zuo, T. T., Tang, Z., Gao, M. C., Dahmen, K. A., Liaw, P. K. & Lu, Z. P. (2014). Microstructures and properties of high-entropy alloys. *Progress in Materials Science*. 61, 1–93.

19. Gali, A. & George, E. P. (2013). Tensile properties of high- and medium-entropy alloys. *Intermetallics*, 39, 74–78.

20. Egerton, F. R. (2016). *Physical Principles of Electron Microscopy*. Basel: Springer International Publishing. P. 196.

21. Kumar, C. S. S. R. (2014). *Transmission Electron Microscopy. Characterization of Nanomaterials*. New York: Springer. 717 p.

22. Carter, C. B. & Williams, D. B. (2016). *Transmission Electron Microscopy*. Berlin: Springer International Publishing. 518 p.

### **Information about the authors**

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

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

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

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

*M. O. Efimov – Post-graduate student of the Department of Natural Science named after prof. V.M. Finkel, 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, Siberian State Industrial University.*

*I. A. Panchenko – Candidate of Technical Sciences, Head of the Laboratory of Electron Microscopy and Image Processing, Siberian State Industrial 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 10.01.2023; одобрена после рецензирования 24.01.2023; принята к публикации 07.02.2023.

The article was received by the editorial board on 10 Jan. 23; approved after reviewing 24 Jan. 23; accepted for publication 07 Feb. 23.

Научная статья

1.3.8. Физика конденсированного состояния (физико-математические науки)

УДК 669.713.017:538.9

doi: 10.25712/ASTU.1811-1416.2023.01.006

## **ВЛИЯНИЕ МАГНИТНОГО ПОЛЯ С ИНДУКЦИЕЙ ДО 0,5 Тл НА ДИНАМИКУ ДЕФОРМАЦИОННЫХ ХАРАКТЕРИСТИК СВИНЦА**

**Анна Александровна Серебрякова<sup>1†</sup>, Дмитрий Валерьевич Загуляев<sup>2</sup>,  
Виталий Владиславович Шляров<sup>3</sup>**

<sup>1, 2, 3</sup> Сибирский государственный индустриальный университет, ул. Кирова, 42, 654007, Новокузнецк, Россия

<sup>1</sup> aserebrakova87@gmail.com<sup>†</sup>, <https://orcid.org/0000-0003-3979-7777>

<sup>2</sup> zagulyaev\_dv@physics.sibsiu.ru, <https://orcid.org/0000-0002-9859-8949>

<sup>3</sup> ShlyarovVitaly@yandex.ru, <https://orcid.org/0000-0001-8130-648X>

**Аннотация.** В работе отражены результаты исследований воздействия внешнего магнитного поля (МП) на деформационные характеристики диамагнитного материала свинца марки С2. Первоначально, были проведены исследования процесса ползучести и микротвердости в исходном состоянии, затем производились исследования данных характеристик с применением постоянного магнитного поля. Для более качественной оценки влияния магнитного поля на динамику микротвердости и процесс ползучести в работе варьировали индукцией магнитного поля (0,3 Тл, 0,4 Тл и 0,5 Тл). В качестве материала исследования применялся свинец С2 технически чистый (99,98 %). Результаты испытаний на ползучесть свидетельствуют о наличии неоднородного характера влияния магнитного поля на скорость ползучести, обнаружен знакопеременный эффект при увеличении значения индукции магнитного поля до 0,4 Тл и 0,5 Тл. Также, знакопеременный характер влияния магнитного поля установлен и при исследовании микротвердости. Кроме того, было обнаружено, что применение магнитного поля в процессе ползучести образца, количественно влияет на процент относительного остаточного удлинения при разрушении и продолжительность процесса ползучести. Выявлено рациональное время выдержки в магнитном поле при испытаниях на микротвердость, обнаружено, что максимальный эффект влияния магнитного поля проявляется при выдержке в течении 1 часа, в связи с чем дополнительно исследованы 2 режима выдержки в этом диапазоне (0,25 ч и 0,5 ч).

**Ключевые слова:** свинец, диамагнетик, магнитное поле, индукция, деформационные характеристики, относительное остаточное удлинение, ползучесть, микротвердость.

---

**Для цитирования:** Серебрякова А.А., Загуляев Д.В., Шляров В.В. Влияние магнитного поля с индукцией до 0,5 Тл на динамику деформационных характеристик свинца // Фундаментальные проблемы современного материаловедения. 2023. Т. 20, № 1. С. 52–58. doi: 10.25712/ASTU.1811-1416.2023.01.006.

---

Original article

## **INFLUENCE OF A MAGNETIC FIELD WITH INDUCTION UP TO 0.5 T ON THE DYNAMICS OF THE DEFORMATION CHARACTERISTICS OF LEAD**

**Anna A. Serebryakova<sup>1†</sup>, Dmitry V. Zagulyaev<sup>2</sup>, Vitaly V. Shlyarov<sup>3</sup>**

<sup>1, 2, 3</sup> Siberian State Industrial University, Kirova Str., 42, Novokuznetsk, 654007, Russia

<sup>1</sup> aserebrakova87@gmail.com<sup>†</sup>, <https://orcid.org/0000-0003-3979-7777>

<sup>2</sup> zagulyaev\_dv@physics.sibsiu.ru, <https://orcid.org/0000-0002-9859-8949>

<sup>3</sup> ShlyarovVitaly@yandex.ru, <https://orcid.org/0000-0001-8130-648X>

**Abstract.** The paper reflects the results of studies effect of a magnetic field (MF) on the deformation characteristics of a diamagnetic material lead grade C2. Initially, studies of the process of creep and microhardness in the initial state were carried out, then studies were carried out using a magnetic field in the process of creep of the samples and magnetic processing of the samples to study the dynamics of microhardness and the plasticity parameter. For the

study, the values of magnetic induction were chosen 0.3 T, 0.4 T and 0.5 T. The results of creep tests indicate the presence of an ambiguous nature of the influence of the magnetic field on the creep rate, a change in the sign of the effect was found with an increase in the value of the magnetic field induction to 0.4 T and 0.5 T. Also, the alternating nature of the influence of the magnetic field was also established in the study of microhardness. In addition, it was found that the use of a magnetic field in the process of sample creep quantitatively affects the percentage of relative residual elongation of the sample (decreased compared to the initial one with an increase in the magnetic field induction) upon destruction and the duration of the creep process (increases compared to the initial one at increase in magnetic field induction). A rational exposure time in a magnetic field during tests for microhardness was revealed, it was found that the effect of the influence of a magnetic field manifests itself maximum when holding for 1 hour, in connection with which 2 exposure modes in this range (0.25 h and 0.5 h).

**Keywords:** lead, diamagnet, magnetic field, induction, deformation characteristics, relative residual elongation, creep, microhardness.

**For citation:** Serebryakova, A. A., Zagulyaev, D. V. & Shlyarov, V. V. (2023). Influence of a magnetic field with induction up to 0.5 T on the dynamics of the deformation characteristics of lead. *Fundamental'nye problemy sovremennogo materialovedeniya (Basic Problems of Material Science (BPMS))*, 20(1), 52–58. (In Russ.). doi: 10.25712/ASTU.1811-1416.2023.01.006.

## Введение

Интерес к изучению влияния магнитных полей на сплавы и металлы весьма актуален в последнее время [1-2]. Особенно это касается области магнитной обработки. По определению, магнитная обработка металлов и сплавов заключается в воздействии в течение некоторого времени на материал или готовое изделие постоянного, переменного или импульсного магнитного поля без каких-либо иных внешних воздействий с целью управляемого изменения структуры и свойств обрабатываемого объекта. Результаты данных воздействий зависят от многих факторов, в том числе и от магнитных свойств материала. Как известно, металлы и сплавы по своим магнитным свойствам классифицируются на несколько основных групп: парамагнетики, диамагнетики, ферромагнетики, антиферромагнетики [3-4]. Каждая из этих групп изучается авторскими коллективами по всему миру. Так, например, в работах [5-6], группой исследователей представлен анализ экспериментальных данных по влиянию магнитного поля на микротвердость алюминиевых, медных, титановых и магниевых сплавов. Установлено, что происходит заметное изменение микротвердости сплавов, по сравнению с образцами, не подвергнутых выдержке в слабом магнитном поле. Подтверждено, что магнитное поле влияет на тип, структуру и свойства препятствия дислокаций в процессе пластической деформации. Исследования влияния магнитного поля на подвижность дислокаций [7] было проведено путем изменений индукции магнитного поля. Выявлено, что изменение интенсивности индукции магнитного поля в меньшую сторону, увеличивает пластичность материала.

Воздействие магнитного поля, как показали исследования, влияет на макропластические свойства металлов. В вышеприведенных публикациях, изучалось влияние магнитного поля на деформационное поведение меди, которая по своей магнитной природе является диамагнетиком. В данной работе, показаны результаты исследований диамагнитного материала, такого как свинец марки С2, что является актуальным для продолжения изучения деформационного поведения диамагнетиков во внешнем магнитном поле.

## Материалы и методы исследований

В качестве исследуемых характеристик выбраны скорость ползучести, процент относительного остаточного удлинения, продолжительность процесса ползучести, микротвердость. Выбор данных характеристик обусловлен тем, что детали и составные части приборов, изготавливаемые из исследуемого материала постоянно подвержены механическим повреждениям в процессе эксплуатации.

В качестве материала для исследований процесса ползучести использован свинец марки С2 (проволока диаметром 2 мм) 99,98 % чистоты, содержание примесей не превышало 0,12 %. Для испытаний на микротвердость применялись образцы свинца С2 в форме прямоугольного параллелепипеда, высотой 12 мм, шириной 5 мм, длиной 15 мм.

Процесс ползучести исследовали на установке, разработанной и изготовленной в СибГИУ, с электромагнитом и датчиком движения [8]. Значения индукции МП регулировались путем изменения силы тока в катушках и составили: 0,3 Тл, 0,4 Тл и 0,5 Тл.

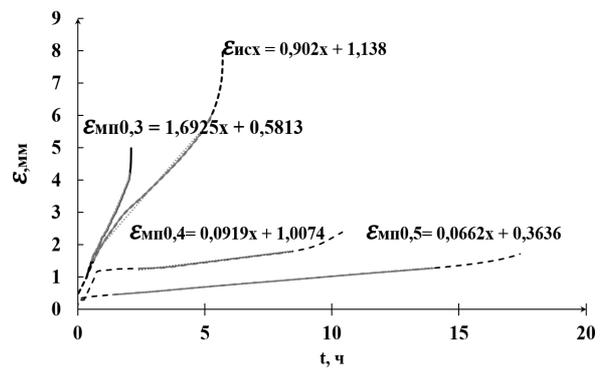
Обработку магнитным полем перед процедурой микроиндентирования в настоящей работе проводили по четырем режимам. Режимы 1, 2, 3 и 4 представляли собой выдержку внутри поля со значениями магнитной индукции  $B$  0,3 Тл, 0,4 Тл, 0,5 Тл в течение 1 ч, 2 ч, 3 ч, 4 ч. После чего проводилась процедура микроиндентирования. Процедура микроиндентирования проводилась на микротвердомере HVS-1000 по Виккерсу. Испытательная нагрузка: 10 г. Время нагружения и под нагрузкой составляло 10 с время разгрузки 5 с. Обработка массива данных, полученных в ходе эксперимента, проводилась в Excel и Origin Pro 8.

### Результаты и их обсуждение

На основании данных механических испытаний (удлинение образца –  $\epsilon$ , мм и время процесса  $t$ , ч) построены кривые процесса ползучести технически чистого свинца (рис.1).

На рис.1 представлены наиболее характерные кривые ползучести, полученные при разрушении свинца в исходном состоянии « $\epsilon_{исх}$ » и при воздействии постоянного магнитного поля « $\epsilon_{мп}$ », которые содержат стадии логарифмической, установившейся и ускоренной ползучести. Линейная стадия обозначена сплошной линией. Скоростью ползучести является тангенс угла наклона этой линии. В исходном состоянии скорость ползучести составила 0,902 мм/ч (рис.1,  $\epsilon_{исх}$ ). При включении магнитного поля на всем протяжении процесса ползучести можно отметить динамику значений скорости ползучести в зависимости от величины индукции магнитного поля. При значении индукции  $B=0,3$  Тл, скорость ползучести составила

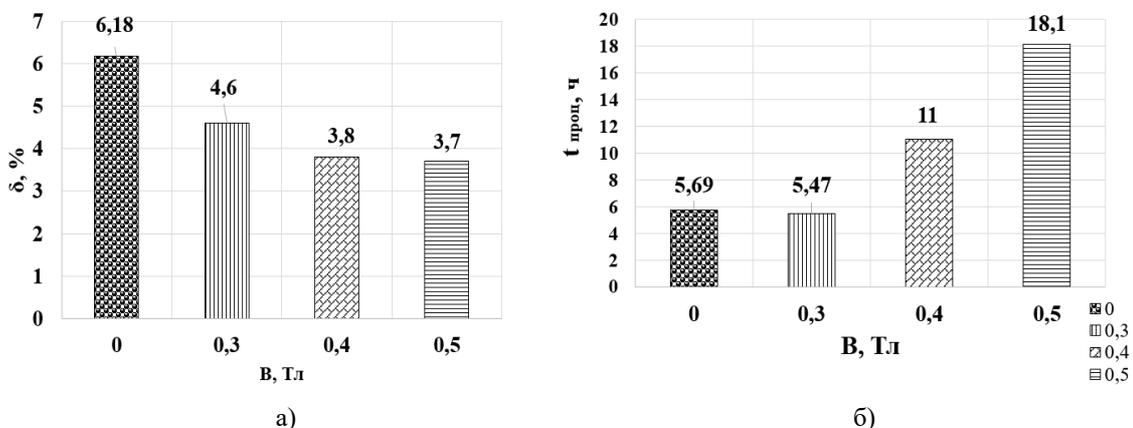
1,692 мм/ч (рис.1,  $\epsilon_{мп0,3}$ ), по сравнению с исходным значением произошло увеличение на 87 %. При индукции  $B=0,4$  скорость ползучести показывает снижение по сравнению с исходной, и составляет 0,0919 мм/ч (рис.1,  $\epsilon_{мп0,4}$ ). Со значением индукции  $B=0,5$  Тл скорость ползучести также снизилась по сравнению с исходными значением и составила 0,0662 мм/ч (рис.1,  $\epsilon_{мп0,5}$ ). Таким образом, вследствие применения увеличенных значений индукции в процессе ползучести, скорости снизились на 94 % и 97 % соответственно.



**Рис.1.** Кривые ползучести поликристаллического свинца в исходном состоянии (« $\epsilon_{исх}$ ») и при воздействии магнитного поля (« $\epsilon_{мп}$ ») с индукцией  $B=0,3$  Тл,  $B=0,4$  Тл,  $B=0,5$  Тл

**Fig.1.** Creep curves of polycrystalline lead in the initial state (« $\epsilon_{ini}$ ») and when exposed to a magnetic field (« $\epsilon_{mf}$ ») with induction  $B=0.3$  T,  $B=0.4$  T,  $B=0.5$  T

Далее проанализируем изменения процента относительного остаточного удлинения образца  $\delta$  и длительности процесса  $t_{проц}$  по данным на рис.2.



**Рис.2.** Зависимость процента относительного остаточного удлинения образца при разрушении  $\delta$  (а) и продолжительности процесса ползучести  $t_{проц}$  (б) от  $B$ , Тл

**Fig.2.** Dependence of the percentage of relative residual elongation of the sample at failure  $\delta$  (a) and the duration of the creep process  $t_{proc}$  (b) on  $V$ , T

На рис.2а приведен процент относительного остаточного удлинения образца при испытаниях без магнитного поля,  $\delta_{исх}=6,18$  %. Далее по гистограмме (рис.2а), можно отметить монотонное снижение процента относительного остаточного удлинения образца по мере увеличения значений индукции магнитного поля  $B$ , применяемого в процессе пластической деформации. При деформации и разрушении образцов в МП со значением  $B=0,3$  Тл, процент относительного остаточного удлинения образца снизился до  $\delta_{0,3}=4,6$  % (рис.2а). С повышением величины индукции до  $B=0,4$  Тл и  $B=0,5$ Тл, проценты относительного остаточного удлинения образца составили  $\delta_{0,4}=3,8$  % (рис.2а) и  $\delta_{0,5}=3,7$  % (рис.2а) соответственно. Максимальное снижение процента относительного остаточного удлинения образца выявлено при воздействии в процессе ползучести индукции  $B=0,5$  Тл, что в 1,6 раз меньше чем в исходном состоянии, при отсутствии магнитного поля.

Далее, рассмотрим динамику средней продолжительности процесса. Значение средней продолжительности процесса рассчитывалось по показателям 5 образцов для каждого режима. Выявлены следующие значения длительности: без воздействия МП  $t_{проц} = 5,69$  ч; при  $B=0,3$  Тл  $t_{проц0,3}= 5,47$  ч; при  $B=0,4$  Тл  $t_{проц0,4}=11$  ч, а при  $B=0,5$  Тл  $t_{проц0,5}=18,1$  ч. По данным значениям и на гистограмме рис.2б, видно, что при применении магнитного поля с  $B=0,3$  Тл произошло незначительное сокращение продолжительности процесса. Затем, с увеличением индукции применяемого в ползучести магнитного поля, продолжительность процесса возрастает. Максимальное увеличение в 3,1 раза установлено при воздействии на свинец индукцией  $B=0,5$  Тл. Отметим, что наблюдается корреляция: с увеличением магнитного поля процесс ползучести стал длиться более долго, а подвергаться деформации наоборот стал меньше (исходя из динамики процента относительного остаточного удлинения). Можно предположить, что увеличение магнитного поля тормозит процесс образования дислокаций в материале и разрушение происходит в несколько раз медленнее.

В таблице 1 представлены результаты исследования влияния магнитного поля на микротвердость свинца марки С2. На каждый режим было выполнено по 20 измерений микротвердости, в таблице представлены усредненные данные. В процессе испытаний было использовано 3 образца, по одному на каждое значение индукции. Среднее значение HV образца без выдержки в магнитном поле составляет 7,51.

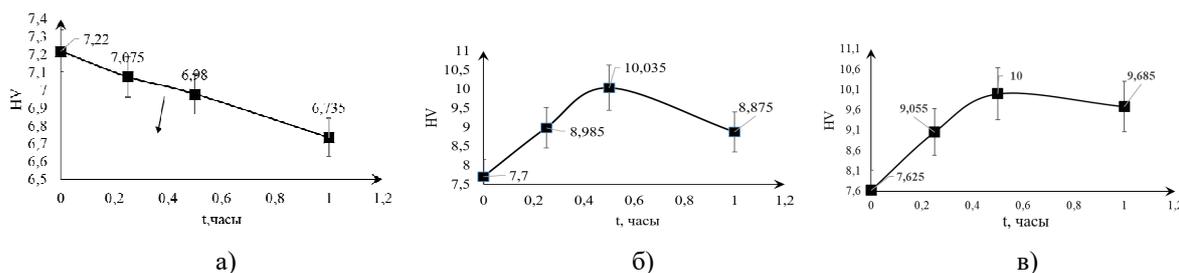
**Таблица 1.** Результаты исследований микротвердости свинца марки С2 в магнитном поле при различных значениях индукции

**Table 1.** Results of studies of the microhardness of lead grade С2 in a magnetic field at various values of induction

t, час	B, Тл	0,3	0,4	0,5
		HV	HV	HV
0		7,22	7,7	7,62
1		6,73	8,875	9,68
2		6,655	8,87	9,69
3		6,66	8,874	9,7
4		6,66	8,875	9,69

Исследования изменения микротвердости во внешнем магнитном поле (Табл.1), были проведены при времени выдержки 1, 2, 3 и 4 часа и в исходном состоянии. На основании данных микроиндентирования установлено, что максимальный эффект влияния обнаруживается при времени экспозиции в магнитном поле в течение 1 часа (выделено цветом в Табл.1) и наблюдается сразу после изъятия образца из магнитного поля (начальный эффект). В связи с этим был расширен диапазон времен обработки, так как появился вопрос о поведении микротвердости в промежутке от 0 до 1 ч. Дополнительно, анализ изменений микротвердости в условиях действия магнитного поля проводили также для трех значений индукции 0,3, 0,4 и 0,5 Тл и двух времен выдержки в магнитном поле 0,25 часа, 0,5 часа, сразу после выдержки образцов в магнитном поле. На основании исследований микротвердости (HV), построены зависимости динамики данных величин от времени выдержки (0 ч, 0,25 ч, 0,5 ч, 1 ч) и значений индукций магнитного поля (0,3 Тл, 0,4 Тл и 0,5 Тл) (рис.3).

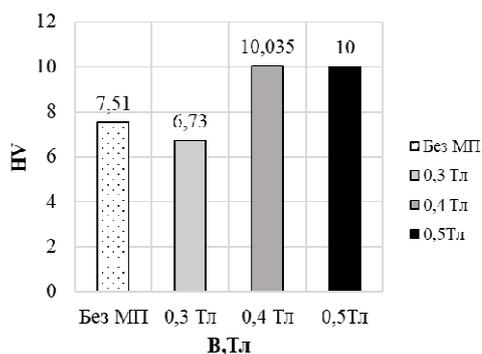
Обнаружен неоднозначный характер динамики микротвердости (HV) (рис.3), при индукции магнитного поля 0,3 Тл происходит снижение микротвердости, а при индукции 0,4 Тл и 0,5 Тл наблюдается противоположный характер. В ходе исследований установлено, что влияние магнитного поля с индукцией 0,3 Тл на микротвердость свинца С2 выражается снижением микротвердости на 7,2 % (за 1 час обработки произошло снижение с 7,22 до 6,735, на рис.3а) по сравнению с исходным значением (Табл.1). Таким образом, снижение на этом участке носит монотонный характер, критичных изменений при времени выдержки 0,25 ч и 0,5 ч не наблюдается. Снижение микротвердости может свидетельствовать о повышении пластичности материала под действием магнитного поля.



**Рис.3.** Зависимость изменения HV от времени выдержки в диапазоне от 0 до 1 ч:  
а)  $V=0,3$  Тл; б)  $V=0,4$  Тл; в)  $V=0,5$  Тл

**Fig.3.** Dependence of HV change on exposure time in the range from 0 to 1 h:  
а)  $V=0.3$  T; б)  $V=0.4$  T; в)  $V=0.5$  T

Исследования динамики микротвердости свинца на дополнительных значениях времени с повышенными значениями индукции до 0,4 Тл и 0,5 Тл, наоборот, показывают повышенные твердости материала. Микротвердость свинца при воздействии магнитного поля с индукцией 0,4 Тл увеличилась на 23,75 % (за 0,5 ч. обработки произошло увеличение с 7,7 до 10,035, на рис.3б) по сравнению с исходным значением. Значение микротвердости свинца при воздействии магнитного поля с индукцией 0,5 Тл увеличилось на 23,26 % (за 0,5 ч обработки произошло увеличение с 7,6 до 10, на рис.3в) по сравнению с начальным значением. Максимально измененные под воздействием магнитного поля разной величины значения микротвердости в сравнении со значением без магнитного поля показаны на рис.4.



**Рис.4.** Зависимость значений микротвердости HV от применения магнитного поля и значений индукции  $V$

**Fig.4.** Dependence of the values of microhardness HV on the application of a magnetic field and values of induction  $V$

## Выводы

1. Выполнены испытания на ползучесть и микротвердость образцов диамагнитного свинца

марки С2, получены данные о динамике деформационных характеристик.

2. Проанализированы скорости ползучести на линейной стадии без магнитного поля и с магнитным полем при значениях индукции  $V$ , 0,3, 0,4 и 0,5 Тл. Установлено, что при  $V=0,3$  Тл, скорость ползучести увеличилась на 87 %, а при  $V=0,4$  и 0,5 Тл скорость ползучести снижается по сравнению с исходными значениями на 94 % и 97 % соответственно.

3. Установлено, что процент относительного остаточного удлинения образцов до разрушения  $\delta$  при ползучести свинца снижается по мере увеличения индукции МП. Максимальное снижение процента относительного остаточного удлинения образца выявлено при воздействии в процессе ползучести индукции  $V=0,5$  Тл, что в 1,6 раз меньше чем в исходном состоянии, при отсутствии магнитного поля.

4. Выявлены следующие значения длительности: без воздействия МП  $t_{\text{проц}} = 5,69$  ч; при  $V=0,3$  Тл –  $t_{\text{проц}0,3} = 5,47$  ч; при  $V=0,4$  Тл –  $t_{\text{проц}0,4} = 11$  ч, а при  $V=0,5$  Тл –  $t_{\text{проц}0,5} = 18,1$  ч. Максимальное увеличение в 3,1 раза установлено при воздействии на свинец индукцией  $V=0,5$  Тл. Выявлена корреляция: с увеличением магнитного поля процесс ползучести стал длиться более долго, а подвергаться деформации наоборот стал меньше.

5. Измерения микротвердости показали неоднозначный (знакопеременный) характер влияния магнитного поля на пластические свойства свинца. Отличие явлений наблюдается при изменении индукции, переход с  $V=0,3$  Тл на значения  $V=0,4$  Тл и  $V=0,5$  Тл при обработке образцов показывает увеличение микротвердости. Подобный случай выявлен в исследованиях алюминия [8].

6. При увеличении времени обработки более 1 часа, при всех значениях индукции, не

происходит значительных изменений. Диапазон выдержки в МП от 0,25 ч до 1 ч оказывает наибольший эффект. А именно, максимальное увеличение HV при выдержке 0,5 ч с индукцией  $B=0,4$  Тл и  $B=0,5$  Тл составило 10,035 и 10, что на 23,75 % и 23,26 % больше по сравнению с исходным значением. Максимальное снижение обнаружено при выдержке 1ч. с индукцией  $B=0,3$  Тл составило 6,73, что на 7,2 % меньше чем в исходном состоянии.

7. Таким образом, в ходе исследований выявлен эффект воздействия магнитного поля на деформационные характеристики свинца. Предположительно, причиной эффекта является воздействие индукции магнитного поля на процессы образования и движение дислокационной субструктуры материала [10]. Подтвердить эти предположения планируется в дальнейших исследованиях с помощью РЭМ и ПЭМ анализа участка разрушения образца.

#### Список литературы

1. Краев М.В., Краева В.С. Пластическая деформация металлов и сплавов с применением постоянного магнитного поля // *Материалы 6-й международной конференции «Космические технологии: настоящее и будущее»*. 2017. С. 75.
2. Gillon P. Uses of intense d.c. magnetic fields in materials processing // *Materials Science and Engineering: A*. 2000. V. 287. P. 146–152.
3. Misra P. *Diamagnetism and Paramagnetism*. Elsevier, 2012. 664 p.
4. Kadhemi M. *Ferromagnetism and Antiferromagnetism*. 2014.
5. Покоев А.В., Осинская Ю.В., Шахбанова С.Г., Ямщикова К.С. Магнитопластический эффект в алюминиевых сплавах // *Известия Российской академии наук. Серия физическая*. 2018. Т. 82, № 7. С. 961–964.
6. Pokoev A.V., Osinskaya J.V. Manifestation of Magnetoplastic Effect in Some Metallic Alloys // *Defect and Diffusion Forum*. 2018. V. 383. P. 180–184.
7. Li G.-R., Wang H., Li P.-S., Gao L.-Z., Peng C.-X., Zheng R. Mechanism of dislocation kinetics under magnetoplastic effect // *Acta Physica Sinica*. 2015. V. 64, N 14. 148102.
8. Коновалов С.В., Данилов В.И., Зуев Л.Б., Дружилов А.С., Громов В.Е. Автоматизированная установка для регистрации и анализа ползучести металлов и сплавов // *Заводская лаборатория. Диагностика материалов*. 2007. № 8. С. 64–66.

9. Zagulyaev D., Konovalov S., Shlyarov V., Chen X. Influence of constant magnetic field on plastic characteristics of paramagnetic metals // *Materials Research Express*. 2019. V. 6, N 9. 096523.

10. Пинчук А.И., Шаврей С.Д. Корреляция между микротвердостью и подвижностью двойникующихся дислокаций в кристаллах висмута при приложении постоянного магнитного поля и импульсов тока // *Письма в ЖТФ*. 2002. Т. 28, Вып. 12. С. 80–84.

#### Информация об авторах

А. А. Серебрякова – аспирант кафедры ЕНД им. профессора В.М. Финкеля Сибирского государственного индустриального университета.

Д. В. Загуляев – кандидат технических наук, доцент кафедры ЕНД им. профессора В.М. Финкеля Сибирского государственного индустриального университета.

В. В. Шляров – аспирант кафедры ЕНД им. профессора В.М. Финкеля Сибирского государственного индустриального университета.

#### References

1. Kraev, M. V. & Kraeva, V. S. (2017). Plastic deformation of metals and alloys using a constant magnetic field. *Proceedings of the 6th international conference «Space technologies: present and future»*. P. 75. (In Russ.).
2. Gillon, P. (2000). Uses of intense d.c. magnetic fields in materials processing. *Materials Science and Engineering: A*, (287), 146–152.
3. Misra, P. (2012). *Diamagnetism and Paramagnetism*. Elsevier. P. 664.
4. Kadhemi, M. (2014). *Ferromagnetism and Antiferromagnetism*.
5. Pokoev, A. V., Osinskaya, Yu. V., Shakhbanova, S. G. & Yamshchikova, K. S. (2018). Magnetoplastic effect in aluminum alloys. *Izvestiya Rossiiskoi Akademii Nauk. Physical series*, 7(82), 961–964. (In Russ.).
6. Pokoev, A. V. & Osinskaya, J. V. (2018). Manifestation of Magnetoplastic Effect in Some Metallic Alloys. *Defect and Diffusion Forum*, (383), 180–184.
7. Li, G.-R., Wang, H., Li, P.-S., Gao, L.-Z., Peng, C.-X. & Zheng, R. (2015). Mechanism of dislocation kinetics under magnetoplastic effect. *Acta Physica Sinica*, 14(64), 148102.

8. Konovalov, S. V., Danilov, V. I., Zuev, L. B., Druzhilov, A. S. & Gromov, V. E. (2007). Automated installation for registration and analysis of the creep of metals and alloys. *Zavodskaya laboratory. material diagnostics*, 8, 64–66. (In Russ.).

9. Zagulyaev, D., Konovalov, S., Shlyarov, V. & Chen, X. (2019). Influence of constant magnetic field on plastic characteristics of paramagnetic metals. *Materials Research Express*, 9(6), 096523.

10. Pinchuk, A. I. & Chavrey, S. D. (2002). Correlation between microhardness and mobility of twinning dislocations in bismuth crystals under the application of a constant magnetic field and current pulses. *Pis'ma v ZHTF*, 12(28), 80–84. (In Russ.).

### **Information about the authors**

*A. A. Serebryakova – Postgraduate Student of the Department of Natural Science named after. professor V.M. Finkel Siberian State Industrial University.*

*D. V. Zagulyaev – Candidate of Technical Sciences, Associate Professor of the Department of Natural Science named after. professor V.M. Finkel Siberian State Industrial University.*

*V. V. Shlyarov – Postgraduate Student of the Department of Natural Science named after. professor V.M. Finkel Siberian State Industrial University.*

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

Статья поступила в редакцию 07.12.2022; одобрена после рецензирования 10.01.2023; принята к публикации 30.01.2023.

The article was received by the editorial board on 07 Dec. 22; approved after reviewing 10 Jan. 23; accepted for publication 30 Jan. 23.

Научная статья

1.3.8. Физика конденсированного состояния (физико-математические науки)

УДК 533.9:539.4.015.2

doi: 10.25712/ASTU.1811-1416.2023.01.007

## ФОРМИРОВАНИЕ ЭЛЕКТРОННО-ИОННО-ПЛАЗМЕННЫМ МЕТОДОМ ПОВЕРХНОСТНЫХ СЛОЕВ СТАЛИ, СОДЕРЖАЩИХ СИЛИЦИДЫ ТУГОПЛАВКИХ МЕТАЛЛОВ

Николай Николаевич Коваль<sup>1</sup>, Юрий Федорович Иванов<sup>2†</sup>,  
Елизавета Алексеевна Петрикова<sup>3</sup>, Владимир Викторович Шугуров<sup>4</sup>,  
Антон Дмитриевич Тересов<sup>5</sup>, Илья Викторович Лопатин<sup>6</sup>

<sup>1, 2, 3, 4, 5, 6</sup> Институт сильноточной электроники СО РАН, пр. Академический, 2/3, 634055, Томск, Россия

<sup>1</sup> koval@opec.hcei.tsc.ru, <https://orcid.org/0000-0001-5339-7994>

<sup>2</sup> yufi55@mail.ru<sup>†</sup>, <https://orcid.org/0000-0001-8022-7958>

<sup>3</sup> petrikova@opec.hcei.tsc.ru, <https://orcid.org/0000-0002-1959-1459>

<sup>4</sup> shugurov@inbox.ru, <https://orcid.org/0000-0001-6148-9442>

<sup>5</sup> tad514@yandex.ru, <https://orcid.org/0000-0002-5363-0108>

<sup>6</sup> lopatin@opec.hcei.tsc.ru, <https://orcid.org/0000-0002-5192-871X>

**Аннотация.** Результатом модификации поверхности металлов и сплавов путем комбинированной обработки (напыления тонких металлических пленок с последующим перемешиванием под действием высокоинтенсивных потоков энергии) является формирование градиентной структуры поверхностного слоя материала, характеризующейся изменяющимися по глубине концентрацией легирующих элементов, фазовым составом и состоянием дефектной субструктуры, что положительно сказывается на механических и трибологических свойствах материала. Целью настоящей работы является формирование высокопрочных силицидо- и нитридосодержащих поверхностных слоев при комплексной обработке в едином вакуумном цикле, включающей нанесение покрытий тугоплавкого металла и кремния, облучение высокоинтенсивным импульсным электронным пучком и дополнительное азотирование в плазме газового разряда низкого давления. Модифицирование, сочетающее многоцикловое (до пяти циклов облучения системы «пленка/подложка») высокоскоростное плавления системы «пленка (Si (0.2 мкм) + Nb (0.2 мкм))/(сталь 40X) подложка» интенсивным импульсным электронным пучком осуществляли на установке «КОМПЛЕКС» (Институт сильноточной электроники СО РАН) в едином вакуумном пространстве. Часть образцов была дополнительно подвергнута азотированию в плазме газового разряда низкого давления (773–873 К, 1–5 час.). Выполнены исследования и выявлен режим комплексного модифицирования, позволивший многократно повысить износостойкость (более чем в 100 раз) и микротвердость (более чем в 5 раза) поверхностного слоя исходной стали. Высказаны предположения о физической природе повышения трибологических и прочностных свойств материала.

**Ключевые слова:** сталь, комплексное модифицирование, импульсный электронный пучок, азотирование, плазма газового разряда, структура, микротвердость, износостойкость.

**Благодарности:** Исследование выполнено за счет гранта РФФИ № 19-08-00248 (комплексное модифицирование поверхностного слоя стали) и гранта Российского научного фонда № 19-19-00183, <https://rscf.ru/project/19-19-00183/> (исследование структуры и свойств модифицированного материала).

**Для цитирования:** Коваль Н.Н., Иванов Ю.Ф., Петрикова Е.А., Шугуров В.В., Тересов А.Д., Лопатин И.В. Формирование электронно-ионно-плазменным методом поверхностных слоев стали, содержащих силициды тугоплавких металлов // Фундаментальные проблемы современного материаловедения. 2023. Т. 20, № 1. С. 59–65. doi: 10.25712/ASTU.1811-1416.2023.01.007.

Original article

**FORMATION BY THE ELECTRON-ION-PLASMA METHOD OF STEEL SURFACE LAYERS CONTAINING SILICIDES OF REFRACTORY METALS****Nikolai N. Koval<sup>1</sup>, Yurii F. Ivanov<sup>2†</sup>, Elizaveta A. Petrikova<sup>3</sup>, Vladimir V. Shugurov<sup>4</sup>, Anton D. Teresov<sup>5</sup>, Iliia V. Lopatin<sup>6</sup>**<sup>1, 2, 3, 4, 5, 6</sup> Institute of High Current Electronics SB RAS, Akademichesky Pr., 2/3, Tomsk, 634055, Russia<sup>1</sup> koval@opee.hcei.tsc.ru, <http://orcid.org/0000-0001-5339-7994><sup>2</sup> yufi55@mail.ru<sup>†</sup>, <http://orcid.org/0000-0001-8022-7958><sup>3</sup> petrikova@opee.hcei.tsc.ru, <http://orcid.org/0000-0002-1959-1459><sup>4</sup> shugurov@inbox.ru, <http://orcid.org/0000-0001-6148-9442><sup>5</sup> tad514@yandex.ru, <http://orcid.org/0000-0002-5363-0108><sup>6</sup> lopatin@opee.hcei.tsc.ru, <http://orcid.org/0000-0002-5192-871X>

**Abstract.** The result of the modification of the surface of metals and alloys by combined treatment (deposition of thin metal films with subsequent mixing under the action of high-intensity energy flows) is the formation of a gradient structure of the surface layer of the material, characterized by depth-changing concentration of alloying elements, phase composition and the state of the defective substructure, which has a positive effect on mechanical and tribological properties of the material. The aim of this work is the formation of high-strength silicide- and nitride-containing surface layers during combined processing in a single vacuum cycle, including the deposition of coatings of refractory metal and silicon, irradiation with a high-intensity pulsed electron beam, and additional nitriding in a low-pressure gas discharge plasma. Modification combining multi-cycle (up to five cycles of irradiation of the «film/substrate» system) high-speed melting of the «film (Si (0.2 μm)+Nb (0.2 μm))/(40Cr steel) substrate» system with an intense pulsed electron beam was carried out using the COMPLEX installation (Institute of High-Current Electronics SB RAS) in a single vacuum space. Some of the specimens were additionally subjected to nitriding in a low-pressure gas discharge plasma (773-873 K, 1-5 hours). Studies were carried out and a combined modification mode, which made it possible to repeatedly increase the wear resistance (more than 100 times) and microhardness (more than 5 times) of the surface layer of the original steel was identified. Assumptions about the physical nature of the increase in the tribological and strength properties of the material were proposed.

**Keywords:** steel, combined modification, pulsed electron beam, nitriding, gas discharge plasma, structure, microhardness, wear resistance.

**Acknowledgements:** The study was supported by RFBR grant No. 19-08-00248 (combined modification of the surface layer of steel) and the Russian Science Foundation grant No. 19-19-00183 (<https://rscf.ru/project/19-19-00183/>) (study of the structure and properties of the modified material).

**For citation:** Koval, N. N., Ivanov, Yu. F., Petrikova, E. A., Shugurov, V. V., Teresov, A. D. & Lopatin, I. V. (2023). Formation by the electron-ion-plasma method of steel surface layers containing silicides of refractory metals. *Fundamental'nye problemy sovremennogo materialovedeniya (Basic Problems of Material Science (BPMS))*, 20(1), 59–65. (In Russ.). doi: 10.25712/ASTU.1811-1416.2023.01.007.

## Введение

Результаты последних исследований выявили перспективность модификации поверхности металлов и сплавов путем комбинированной обработки – напыления тонких металлических пленок с последующим перемешиванием под действием высокоинтенсивных потоков энергии [1, 2]. Следствием такой обработки является градиентное строение поверхностного слоя материала, характеризующееся изменяющимися по глубине концентрацией легирующих элементов, фазовым составом и состоянием дефектной субструктуры. Существенным недостатком такого состояния является нерав-

новесный характер формирующихся структур, что приводит к снижению свойств материала при длительной выдержке при повышенных температурах. В работах [3-5] было показано, что одним из перспективных классов термически стабильных соединений (в том числе и в воздушной атмосфере) являются силициды тугоплавких металлов (Nb, Mo, Zr, Cr, Ti), которые обладают высокой температурой плавления, низкой диффузионной подвижностью кислорода в их кристаллической решетке. Силициды таких металлов рассматриваются в последнее время как кандидаты для замены никелевых суперсплавов при изготовлении лопаток

газовых турбин. Силициды ниобия и титана являются интересными как с научной, так и с технологической точки зрения ввиду их высокой температуры плавления, низкой плотности, по сравнению с никелевыми суперсплавами, и высокого сопротивления высокотемпературной ползучести. Известно, что силициды проявляют ограниченную способность к пластической деформации, что существенно сужает сферу их практического использования [6]. Следует ожидать, что синтез силицидосодержащих слоев с помощью высокоэнергетического электронно-пучкового воздействия позволит сформировать поверхностные слои, упрочненные наноразмерными частицами силицидов, сочетающие повышенную термическую стабильность, высокие механические и трибологические свойства.

Целью настоящей работы является формирование высокопрочных силицидо- и нитридо-содержащих поверхностных слоев при комплексной обработке в едином вакуумном цикле, включающей нанесение покрытий тугоплавкого металла и кремния, облучение высокоинтенсивным импульсным электронным пучком и дополнительное азотирование в плазме газового разряда низкого давления.

### Материал и методики исследования

В качестве объекта исследования использована активно применяемая во многих отраслях промышленности низколегированная конструкционная сталь марки 40X ((0.31-0.44)C-(0.17-0.37)Si-(0.5-0.8)Mn-0.3Ni-0.035S-0.035P-(0.8-1.1)Cr-0.3Cu, остальное – Fe, вес. %). Образцы имели форму цилиндров высотой 10 мм и диаметром 12 мм. Обрабатываемая сторона образцов была отполирована до 10 класса чистоты. Модифицирование поверхностного слоя стали осуществляли комплексным электронно-ионно-плазменным методом в многоцикловом (1, 3, 5 циклов) режиме. Один цикл модифицирования состоял из (1) электродугового плазменно-ассистированного напыления на полированную поверхность образцов стали тонкой (0,2 мкм) пленки кремния; (2) последующего напыления на пленку кремния тонкой (0,2 мкм) пленки ниобия; (3) сверхскоростного (до  $10^5$  К/с) плавления системы «пленка (Si+Nb)/(сталь 40X) подложка» интенсивным импульсным электронным пучком. После одного, трех и пяти циклов модифицирования часть

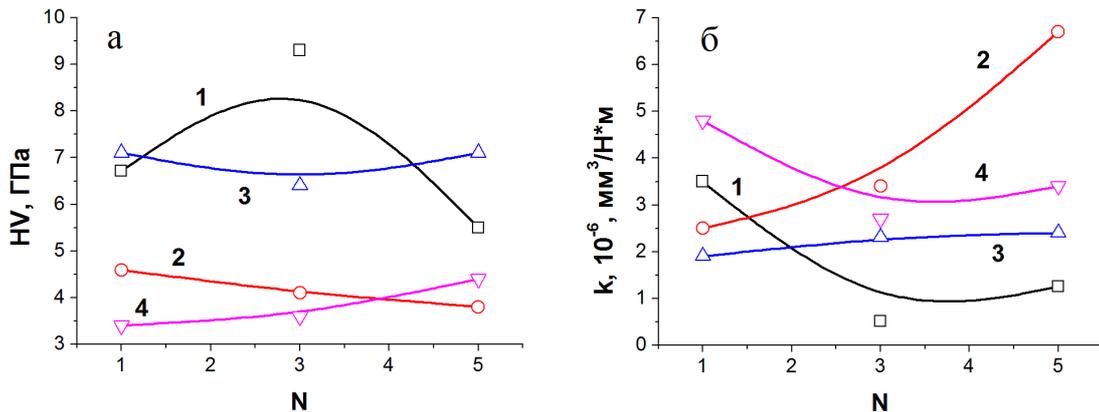
образцов подвергались дополнительному азотированию в плазме газового разряда низкого давления.

Обработку системы «пленка/подложка» импульсным электронным пучком проводили при двух режимах, отличающихся плотностью энергии пучка электронов (20 и 50) Дж/см<sup>2</sup>, длительность импульса 200 мкс, количество импульсов 3 и 30, энергия ускоренных электронов 18 кэВ, частота следования импульсов 0,3 с<sup>-1</sup>, облучение проводили в остаточной атмосфере аргона при давлении 0,02 Па. Ранее в [2] методами математического моделирования поля температур, формирующегося при обработке, было показано, что выбранные режимы облучения соответствуют разной степени высокоскоростного плавления поверхностного слоя стали. Азотирование осуществляли при температурах (773, 823, 873) К в течение (1-5) час. в плазме газового разряда низкого давления. Все указанные процессы модифицирования (формирование системы «пленка/подложка», облучение интенсивным импульсным электронным пучком, азотирование) поверхностного слоя стали осуществлены в едином вакуумном цикле на уникальной электрофизической установке «КОМПЛЕКС», созданной в Институте сильноточной электроники СО РАН (ИСЭ СО РАН) и входящей в перечень уникальных электрофизических установок России (в составе комплекса УНИКУУМ, <http://ckp-rf.ru/usu/434216/>) [7]. Структуру и фазовый состав стали исследовали методами сканирующей электронной микроскопии (прибор SEM 515 Philips) и рентгенофазового анализа (дифрактометр XRD-6000, CuK $\alpha$ -излучение). Анализ элементного состава стали осуществляли методами SEM/EDAX (микрорентгеноспектральный анализ, микроанализатор EDAX ECON IV, установленный на сканирующем электронном микроскопе). Свойства стали характеризовали микротвердостью (прибор ПМТ-3, нагрузка на индентор 0,5 Н), параметром износа (величина, обратная износоустойчивости) и коэффициентом трения. Трибологические испытания осуществляли на трибометре Pin on Disc and Oscillating TRIBOtester (TRIBOtechnic, Франция); параметры испытаний: шарик из твердого сплава ВК8 диаметром 6 мм, радиус трека – 4 мм, нагрузка на индентор 10 Н, скорость вращения образца 25 мм/с, температура испытаний комнатная; степень износа материала определяли по результатам профилометрии канавки износа.

### Результаты и их обсуждение

На рис.1а приведены результаты, полученные при определении микротвердости поверхностного слоя стали, модифицированной при облучении импульсным электронным пучком системы «пленка/подложка». Установлено, что максимальное значение микротвердости поверхностного слоя модифицированной стали 40Х, равное 9300 МПа (в 3,2 раза превышающее твердость стали 40Х в исходном состоя-

нии), достигается после 3 циклов напыления/облучения (параметры облучения 20 Дж/см<sup>2</sup>, 200 мкс, 3 имп.) (рис.1а, кривая 1). Увеличение количества импульсов до 30 при данных параметрах облучения приводят к существенно меньшим значениям твердости модифицированной стали (рис.1а, кривая 2). Подобная закономерность отмечается и для модифицирования стали с использованием электронного пучка с плотностью энергии 50 Дж/см<sup>2</sup> (рис.1а, кривые 3 и 4).



**Рис.1.** Зависимость микротвердости (а) и параметра износа (б) поверхностного слоя системы «пленка (Si (0,2 мкм)+Nb (0,2 мкм)) / (сталь 40Х) подложка» от количества циклов модифицирования. Режимы облучения системы «пленка/подложка» импульсным электронным пучком: 20 Дж/см<sup>2</sup>, 200 мкс, 3 имп. (кривая 1); 20 Дж/см<sup>2</sup>, 200 мкс, 30 имп. (кривая 2); 50 Дж/см<sup>2</sup>, 200 мкс, 3 имп. (кривая 3); 50 Дж/см<sup>2</sup>, 200 мкс, 30 имп. (кривая 4). Твердость стали 40Х в исходном состоянии 2,9 ГПа; параметр износа стали 40Х в исходном состоянии 46,2·10<sup>-6</sup> мм<sup>3</sup>/Н·м

**Fig.1.** Dependence of microhardness (a) and wear parameter (b) of the surface layer of the «film (Si (0.2 μm)+Nb (0.2 μm))/(40Cr steel) substrate» system on the number of modification cycles. Modes of irradiation of the «film/substrate» system with a pulsed electron beam: 20 J/cm<sup>2</sup>, 200 μs, 3 pulses. (curve 1); 20 J/cm<sup>2</sup>, 200 μs, 30 pulses (curve 2); 50 J/cm<sup>2</sup>, 200 μs, 3 pulses (curve 3); 50 J/cm<sup>2</sup>, 200 μs, 30 pulses (curve 4). The hardness of 40Cr steel in the initial state is 2.9 GPa; the wear parameter of 40Cr steel in the initial state is 46.2·10<sup>-6</sup> mm<sup>3</sup>/N·m

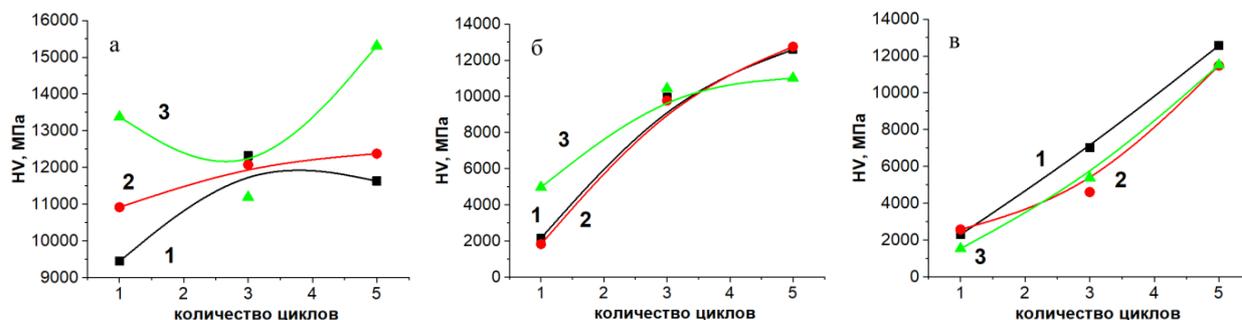
Зависимости параметра износа (величина, обратная износостойкости) поверхности стали 40Х от количества циклов модифицирования, приведены на рис.1б. Анализируя представленные результаты, можно констатировать, что минимальный параметр износа модифицированной стали 40Х (максимальная износостойкость) наблюдается после трех циклов обработки при параметрах пучка электронов 20 Дж/см<sup>2</sup>, 200 мкс, 3 имп. (рис.1б, кривая 1), что более чем в 90 раз меньше параметра износа стали 40Х в исходном (феррито-перлитная структура) состоянии. Минимальный коэффициент трения модифицированной стали 40Х наблюдается при одном цикле обработки при параметрах пучка электронов 20 Дж/см<sup>2</sup>, 200 мкс, 30 имп. и составляет 0,39, что более чем на 10 % меньше коэффициента трения стали 40Х в исходном состоянии.

Таким образом, в результате механических и трибологических испытаний выявлен режим модифицирования стали 40Х, а именно, 3 цикла напыления/облучения (20 Дж/см<sup>2</sup>, 200 мкс, 3 имп.), позволяющий сформировать поверхностный слой, легированный кремнием и ниобием, микротвердость которого в 3,2 раза, а износостойкость – более чем в 90 раз выше соответствующих характеристик стали 40Х в исходном состоянии.

Учитывая результаты, представленные выше, дополнительному азотированию подвергали образцы, подвергнутые многоцикловогому (1, 3, 5 циклов) модифицированию при параметрах пучка электронов 20 Дж/см<sup>2</sup>, 200 мкс, 3 имп. Результаты, полученные при исследовании микротвердости азотированных образцов стали 40Х, приведены на рис.2. Анализируя представленные результаты, можно отметить,

что дополнительное азотирование образцов сопровождается ростом микротвердости стали с увеличением количества циклов модифицирования. Максимальное значение микротвердости достигается на образцах, подвергнутых пятицикловогой обработке и последующему азотированию при температуре 773 К в течение 5 часов

(рис.2, кривая 3) и составляет 15,3 ГПа. Следовательно, комплексная обработка – пятицикловое модифицирование и последующее азотирование при 773 К в течение 5 часов, позволяет увеличить твердость поверхностного слоя стали более чем в 5 раз.



**Рис.2.** Зависимость от количества циклов модифицирования микротвердости поверхностного слоя образцов стали 40Х, подвергнутых азотированию при температурах 773 К (а), 823 К (б) и 873 К (в) в течение 1 час. (кривая 1), 3 час. (кривая 2), 5 час. (кривая 3)

**Fig.2.** Dependence of the microhardness of the surface layer of 40Cr steel specimens subjected to nitriding at temperatures of 773 K (a), 823 K (b) and 873 K (c) for 1 h (curve 1), 3 h (curve 2), 5 h (curve 3) on the number of cycles of modification

Результаты трибологических испытаний стали 40Х, подвергнутой комплексной обработке (многоцикловогой обработке и последующее азотирование), показали, что модифицирование поверхностного слоя стали позволяет многократно понизить параметр износа (повысить износостойкость) материала. Наиболее высокие значения износостойкости (низкие значения параметра износа  $k$ ) материала выявлены при следующих режимах модифицирования: (1) 3-х цикловая обработка и последующее азотирование при 773 К, 1 час. ( $k = 1,4 \cdot 10^{-7} \text{ мм}^3/\text{Н}\cdot\text{м}$ ); (2) 5-ти цикловая обработка и последующее азотирование при 823 К, 1 час. ( $k = 1,8 \cdot 10^{-7} \text{ мм}^3/\text{Н}\cdot\text{м}$ ); (3) 3-х цикловая обработка и последующее азотирование при 873 К, 3 часа ( $k = 1,1 \cdot 10^{-7} \text{ мм}^3/\text{Н}\cdot\text{м}$ ). Сопоставляя с результатами трибологических испытаний стали 40Х в исходном состоянии ( $k = 462 \cdot 10^{-7} \text{ мм}^3/\text{Н}\cdot\text{м}$ ), можно отметить многократное (более чем в 320 раз) увеличение износостойкости модифицированного материала. Сопоставление с образцами стали после многоцикловогой обработки выявило повышение износостойкости азотированных образцов более чем в 3,5 раза. Менее значительно изменяется коэффициент трения ( $\mu$ ): в лучшем случае (1 цикл легирования с последующим азотированием при 773 К, 5 часов)  $\mu = 0,31$ , что меньше коэффициента трения исходной стали в 1,4 раза; относи-

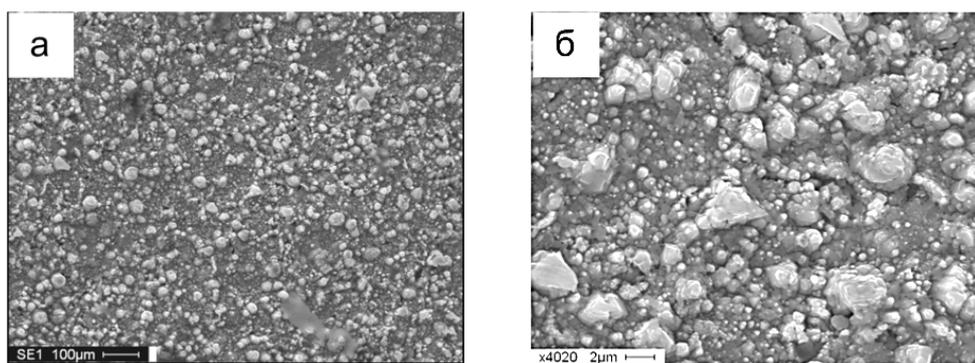
тельно стали, подвергнутой многоцикловогой обработке – меньше в 1,26 раз.

Установлено, методами микрорентгеноспектрального анализа, что концентрация азота в поверхностном слое стали увеличивается с ростом (1) количества циклов легирования (при одинаковых значениях температуры и времени азотирования); (2) температуры азотирования (при одинаковых значениях циклов легирования и времени азотирования); (3) времени азотирования (при одинаковых значениях циклов легирования и температуры азотирования).

Показано, что модифицирование стали сопровождается формированием на поверхности образцов островковой структуры (рис.3).

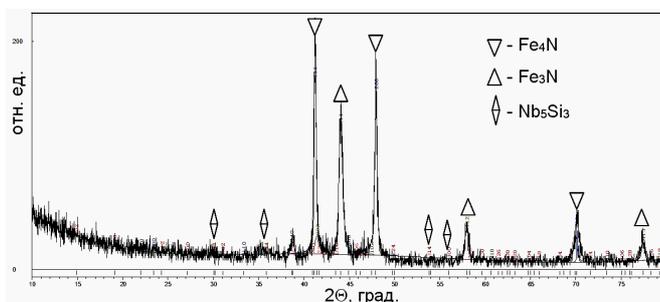
Повышение температуры азотирования от 773 К до 873 К сопровождается увеличением размеров и количества островков. Методами микрорентгеноспектрального анализа показано, что островки обогащены атомами азота и ниобия, что предполагает образование нитрида ниобия.

Методами рентгеноструктурного анализа показано, что основными упрочняющими фазами модифицированного слоя являются нитриды  $\text{Fe}_4\text{N}$ ,  $\text{Fe}_3\text{N}$  и силицид  $\text{Nb}_5\text{Si}_3$ ; твердые растворы на основе  $\alpha\text{-Fe}$  или  $\gamma\text{-Fe}$  в поверхностном слое стали 40Х не обнаружены (рис.4), т.е. формируется поверхностный слой, содержащий исключительно нитриды железа и силициды ниобия.



**Рис.3.** Структура поверхности образца стали 40Х, подвергнутой комплексному модифицированию, сочетающему облучение системы «пленка (Si (0,2 мкм)+Nb (0,2 мкм) / (сталь 40Х) подложка) импульсным электронным пучком (20 Дж/см<sup>2</sup>, 200 мкс, 3 имп.) (3 цикла) и последующее азотирование при температуре 773 К в течение 1 часа (а) и 5 часов (б)

**Fig.3.** The surface structure of a 40Cr steel specimen subjected to complex modification, combining the irradiation of the «film (Si (0.2 μm))+Nb (0.2 μm)/(40Cr steel) substrate» system with a pulsed electron beam (20 J/cm<sup>2</sup>, 200 μs, 3 pulses) (3 cycles) and subsequent nitriding at a temperature of 773 K for 1 hour (a) and 5 hours (b)



**Рис.4.** Участок рентгенограммы образца стали 40Х, подвергнутой комплексному модифицированию, сочетающему облучение системы «пленка (Si (0,2 мкм)+Nb (0,2 мкм) / (сталь 40Х) подложка) импульсным электронным пучком (20 Дж/см<sup>2</sup>, 200 мкс, 3 имп.) (5 циклов) и последующее азотирование в течение 1 часа при температуре 823 К

**Fig.4.** Section of the X-ray diffraction pattern of a 40Cr steel specimen subjected to complex modification, combining irradiation of the «film (Si (0.2 μm)) + Nb (0.2 μm)/(40Cr steel) substrate» system with a pulsed electron beam (20 J/cm<sup>2</sup>, 200 μs, 3 pulses) (5 cycles) and subsequent nitriding for 1 hour at a temperature of 823 K

## Выводы

Таким образом, комплексное модифицирование поверхностного слоя стали 40Х, сочетающее облучение системы «пленка (Si (0,2 мкм)+Nb (0,2 мкм) / (сталь 40Х) подложка) импульсным электронным пучком (20 Дж/см<sup>2</sup>, 200 мкс, 3 имп.) (1-5 циклов) и последующее азотирование при вариации температуры (773-873) К и времени (1-5) час. позволило многократно увеличить износостойкость и микротвердость стали, что обусловлено формированием поверхностного слоя, упрочненного частицами второй фазы (нитридами и силицидами железа и ниобия).

Формирование поверхностного слоя стали 40Х, обладающего высокими значениями износостойкости и твердости, позволяет существенно расширить сферу возможных применений

материала, включая изготовление инструмента для экструзированного прессования легких металлов (алюминия), инструментальных штампов для горячего прессования, изготовления пар трения широкого назначения и других деталей и узлов, где в настоящее время используются дорогостоящие высоколегированные труднообрабатываемые стали.

## Список литературы

1. Shimansky V.I., Uglov V.V., Cherenda N.N., Astashinsky V.M., Kuzmitsky A.M. Modification of structure and mechanical properties of titanium alloys by compression plasma flows influence // Известия высших учебных заведений. Физика. 2012. Т. 55, № 12–3. С. 128–32.
2. Эволюция структуры поверхностного слоя стали, подвергнутой электроно-ионно-

плазменным методам обработки / под общ. ред. Н.Н. Ковалья и Ю.Ф. Иванова. Томск: Изд-во НТЛ, 2016. 304 с.

3. Veprek S., Reiprich S. A concept for the design of novel superhard coatings // *Thin Solid Films*. 1995. V. 268, Is. 1–2. P. 64–71.

4. Liu W., Fu Y., Sha J. Microstructure and mechanical properties of Nb–Si alloys fabricated by spark plasma sintering // *Progress in Natural Science: Materials International*. 2013. V. 23, Is. 1. P. 55–63.

5. Cao G.H., Jian G.Y., Liu N., Zhang W.H., Russell A.M., Gerthsen D. Microstructure and mechanical properties of an ultrafine Ti–Si–Nb alloy // *Materials Chemistry and Physics*. 2015. V. 163. P. 512–517.

6. Диаграммы состояния двойных металлических систем / под ред. Н.П. Лякишева. Москва: Машиностроение, 2001. 872 с.

7. Коваль Н.Н., Иванов Ю.Ф., Девятков В.Н., Шугуров В.В., Тересов А.Д., Петрикова Е.А. Развитие комплексного электронно-ионно-плазменного метода модификации поверхности материалов и изделий // *Известия ВУЗов. Физика*. 2020. Т. 63, № 10. С. 174–183.

#### Информация об авторах

Н. Н. Коваль – доктор технических наук, профессор, главный научный сотрудник Института сильноточной электроники СО РАН.

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

Е. А. Петрикова – младший научный сотрудник Института сильноточной электроники СО РАН.

В. В. Шугуров – научный сотрудник Института сильноточной электроники СО РАН.

А. Д. Тересов – научный сотрудник Института сильноточной электроники СО РАН.

И. В. Лопатин – кандидат технических наук, старший научный сотрудник Института сильноточной электроники СО РАН.

#### References

1. Shimansky, V. I., Uglov, V. V., Cherenda, N. N., Astashinsky, V. M. & Kuzmitsky, A. M. (2012). Modification of structure and mechanical

properties of titanium alloys by compression plasma flows influence. *Izvestiya VUZov. Fizika*, 12–3(55), 128–32. (In Russ.).

2. Evolution of the structure of the surface layer of steel subjected to electron-ion-plasma processing methods (2016). Ed. by N. N. Koval and Yu. F. Ivanov. Tomsk: NTL Publishing House. P. 304. (In Russ.).

3. Veprek, S. & Reiprich, S. (1995). A concept for the design of novel superhard coatings. *Thin Solid Films*, 1–2(268), 64–71.

4. Liu, W., Fu, Y. & Sha, J. (2013). Microstructure and mechanical properties of Nb–Si alloys fabricated by spark plasma sintering. *Progress in Natural Science: Materials International*, 1(23), 55–63.

5. Cao, G. H., Jian, G. Y., Liu, N., Zhang, W. H., Russell, A. M. & Gerthsen, D. (2015). Microstructure and mechanical properties of an ultrafine Ti–Si–Nb alloy. *Materials Chemistry and Physics*, (163), 512–517.

6. State Diagrams of Binary Metallic Systems (2001). Ed. by N. P. Lyakisheva. Moscow: Mashinostroenie. P. 872. (In Russ.).

7. Koval, N.N., Ivanov, Yu.F., Devyatkov, V. N., Shugurov, V. V., Teresov, A. D. & Petrikova, E. A. (2020). Development of a complex electron-ion-plasma method for modifying the surface of materials and products. *Izvestiya VUZov. Fizika*, 10(63), 174–83. (In Russ.).

#### Information about the authors

N. N. Koval – Doctor of Technical Sciences, Professor, Chief Researcher, Institute of High Current Electronics SB RAS.

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

E. A. Petrikova – Junior Researcher, Institute of High Current Electronics SB RAS.

V. V. Shugurov – Researcher, Institute of High Current Electronics SB RAS.

A. D. Teresov – Researcher, Institute of High Current Electronics SB RAS.

I. V. Lopatin – Ph.D., Senior Researcher, 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 10.01.2023; одобрена после рецензирования 24.01.2023; принята к публикации 07.02.2023.

The article was received by the editorial board on 10 Jan. 23; approved after reviewing 24 Jan. 23; accepted for publication 07 Feb. 23.

Научная статья

1.3.8. Физика конденсированного состояния (физико-математические науки)

УДК 669.24:539.89/.25: 519.25

doi: 10.25712/ASTU.1811-1416.2023.01.008

## **ДЕФОРМАЦИОННОЕ УПРОЧНЕНИЕ, СУБСТРУКТУРА И РЕЛЬЕФ ПОВЕРХНОСТИ МОНОКРИСТАЛЛОВ Cu–12 АТ. %Al**

**Юлия Владимировна Соловьева<sup>1†</sup>, Артем Николаевич Соловьев<sup>2</sup>,  
Елена Леонидовна Никоненко<sup>3</sup>, Владимир Александрович Старенченко<sup>4</sup>**

<sup>1,3,4</sup> Томский государственный архитектурно-строительный университет, пл. Соляная, 2, 634003, Томск, Россия

<sup>2</sup> Томский манометровый завод, ОАО «Манотомь», пр. Комсомольский, 62, 634061, Томск, Россия

<sup>1</sup> j\_sol@mail.ru<sup>†</sup>, <https://orcid.org/0000-0003-2362-0555>

<sup>2</sup> tsk\_san@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-2927-932X>

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

<sup>4</sup> star@tsuab.ru, <https://orcid.org/0000-0003-4741-7519>

**Аннотация.** Методами просвечивающей электронной микроскопии проведены исследования деформационного рельефа на разных стадиях деформационного упрочнения монокристаллов Cu–12 ат. % Al. Проанализирована взаимосвязь рельефа поверхности со стадиями деформационного упрочнения и субструктурной эволюцией. Подтверждено, что стадия III деформационного упрочнения определяется процессами микродвойникования. Выявлены особенности рельефа поверхности, связанные с развитием микродвойникования в плоскостях скольжения. Показано, что деформационный рельеф на стадии IV деформации содержит короткие искривленные линии сдвига. Сформулировано условие начала процесса микродвойникования. Проведены оценки плотности дислокаций, необходимой для начала процесса микродвойникования, которые показали хорошее совпадение со средней плотностью дислокаций, измеренной экспериментально.

**Ключевые слова:** монокристаллы, Cu–12 ат. % Al, пластическая деформация, деформационный рельеф поверхности, стадии деформации, микродвойникование, дислокационная структура, просвечивающая электронная микроскопия.

**Благодарности:** Работа выполнена в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (тема № FEMN-2023-0003).

---

**Для цитирования:** Соловьева Ю.В., Соловьев А.Н., Никоненко Е.Л., Старенченко В.А. Деформационное упрочнение, субструктура и рельеф поверхности монокристаллов Cu–12 ат. % Al // Фундаментальные проблемы современного материаловедения. 2023. Т. 20, № 1. С. 66–75. doi: 10.25712/ASTU.1811-1416.2023.01.008.

---

Original article

## **STRAIN HARDENING, SUBSTRUCTURE AND SURFACE RELIEF OF Cu–12 AT. % Al SINGLE CRYSTALS**

**Yuliya V. Solov'eva<sup>1†</sup>, Artem N. Solov'ev<sup>2</sup>, Elena L. Nikonenko<sup>3</sup>, Vladimir A. Starenchenko<sup>4</sup>**

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

<sup>2</sup> OJSC «Manotom», Komsomolsky Ave., 62, 634061, Tomsk, Russia

<sup>1</sup> j\_sol@mail.ru<sup>†</sup>, <https://orcid.org/0000-0003-2362-0555>

<sup>2</sup> tsk\_san@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-2927-932X>

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

<sup>4</sup> star@tsuab.ru, <https://orcid.org/0000-0003-4741-7519>

**Abstract.** Transmission electron microscopy was used to study the deformation relief at different stages of work hardening of Cu–12 at. % Al single crystals. The interrelation of the surface relief with the work hardening stages and substructural evolution was analyzed. The stage III of work hardening was confirmed to be determined by mi-

crotwinning processes. Features of the surface relief associated with the development of microtwinning in slip planes were revealed. The deformation relief at IV stage of deformation was shown to contain short curved shear lines. The condition for the beginning of the microtwinning process was formulated. The dislocation density required to start the microtwinning process was estimated. The estimates showed good agreement with the average dislocation density measured experimentally.

**Keywords:** single crystals, Cu–12 at. % Al, plastic deformation, deformation surface relief, deformation stages, microtwinning, dislocation structure, transmission electron microscopy.

**Acknowledgements:** The research was carried out within the state assignment of Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation (theme No. FEMN-2023-0003).

**For citation:** Solov'eva, Yu. V., Solov'ev, A. N., Nikonenko, E. L. & Starenchenko, V. A. (2023). Deformation surface relief and stages of plastic deformation of Cu–12 at. % Al single crystals. *Fundamental'nye problemy sovremennogo materialovedeniya (Basic Problems of Material Science (BPMS))*, 20(1), 66–75. (In Russ.). doi: 10.25712/ASTU.1811-1416.2023.01.008.

## Введение

Исследование пластического поведения модельного сплава на основе чистой меди, содержащего 12 ат. % Al, несомненно, представляет большой практический и теоретический интерес. Твердые растворы на основе меди, легированные алюминием, относятся к классу алюминиевых бронз, которые широко применяются в различных отраслях машиностроения [1, 2]. Особое значение алюминиевые бронзы приобрели в последнее время в связи с развитием аддитивных технологий [3-5]. Бинарный сплав Cu–12 ат. % Al без дополнительных легирующих элементов является модельным объектом для определения свойств и механизмов структурно более сложных многокомпонентных алюминиевых бронз. Также сплавы Cu–Al представляют значительный теоретический интерес, поскольку изменение концентрации второго компонента позволяет менять энергию дефекта упаковки и, соответственно, подвижность носителей пластической деформации – дислокаций. В настоящей работе использованы монокристаллы, в которых отсутствие границ зерен позволяет изучать процессы, протекающие в деформационной подсистеме кристалла вне осложняющих факторов влияния исходных границ раздела. У сплава рассматриваемого состава – Cu–12 ат. % Al – энергия дефекта упаковки в 7-10 раз меньше по сравнению с чистой медью (для Cu–12 ат. % Al  $\gamma_{\text{дв}} = 5-12 \text{ мДж/м}^2$ , для Cu  $\gamma_{\text{дв}} = 78 \text{ мДж/м}^2$  [6]), что является дополнительным фактором мотивации изучения процессов деформации – от малых до глубоких ( $\epsilon > 1$ ) степеней. Ранее субструктурные превращения в процессе пластической деформации сплавов данного типа были изучены на поликристаллах [7-10]. На монокристаллах сплава Cu–12 ат. % Al был получен большой объем экспериментальных данных об эволюции дис-

локационной структуры и субструктурных превращениях, их связи со стадийностью деформационного упрочнения [11], были определены количественные параметры субструктур [12], проведена оценка вкладов различных механизмов в сопротивление деформированию [13]. Необходимо отметить, что большинство исследований проводили с целью наблюдения эволюции дислокационной структуры, без ее сопоставления с деформационным рельефом. В то же время нужно подчеркнуть важность наблюдения эволюции рельефа поверхности деформируемого образца, поскольку именно состояние поверхности отражает процесса деформации. В отличие от электронно-микроскопической картины внутренней структуры образца, которая показывает *post mortem* – постдеформационное, релаксированное состояние деформационной структуры образца, рельеф поверхности сохраняет *in situ* (мгновенную) картину деформации. Особенно в этом отношении важны опыты с переполировкой, которые позволяют наблюдать изменения рельефа поверхности в конкретном интервале деформаций.

В настоящей работе была поставлена задача наблюдения как эволюции дислокационной структуры, так и сопровождающей ее эволюции деформационного рельефа монокристаллов сплава Cu–12 ат. % Al. Проведен анализ взаимосвязи рельефа поверхности со стадиями деформационного упрочнения, выявленными в ходе анализа кривой течения.

## Материал и методика эксперимента

Монокристаллы Cu–12 ат. % Al были выращены методом Бриджмена на установке ОКБ–8093. После гомогенизирующего отжига при 973 К в течение 50 ч из массивных монокристаллов вырезали образцы для механиче-

ских испытаний размером  $4 \times 4 \times 8$  мм с осью сжатия [001] и боковыми гранями (011). Ориентацию кристаллов определяли в результате съемки лауэграмм. Отклонение оси сжатия от направления [001] не превышала  $2.5^\circ$ . Пластическую деформацию (одноосное сжатие) проводили при температуре 293 К на испытательной машине типа “Инстрон” со скоростью 1,5 % в мин. Сдвиговые напряжения рассчитывали по формуле  $\tau = \alpha\sigma$ , где  $\sigma$  – внешнее приложенное напряжение,  $\alpha$  – фактор Шмида первичной октаэдрической системы скольжения. Дислокационную структуру исследовали на образцах в виде тонких фольг в просвечивающем электронном микроскопе (ПЭМ) ЭМВ-100-АК,

снабженном гониометром с углом наклона  $30^\circ$ . Фольги толщиной 0,3–0,4 мм вырезали электроискровым способом из деформированных монокристаллов Cu–12 ат. % Al, далее механически утоняли до 0,1 мм, а затем окончательно утоняли в электролите. Плотность дислокаций измеряли методом секущей.

### Результаты эксперимента

На рис. 1а представлена кривая деформационного упрочнения монокристаллов Cu–12 ат. % Al, деформированных сжатием вдоль оси [001].

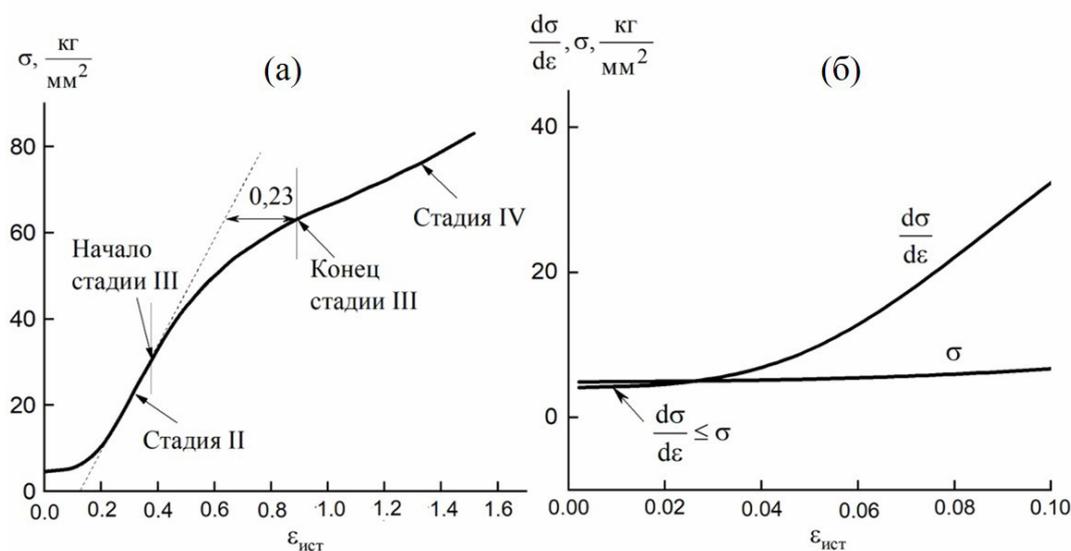


Рис.1. Кривая деформации монокристалла Cu–12 ат. % Al (а) и начальная стадия деформационного упрочнения (б).  $T = 293$  К, ось сжатия [001]

Fig.1. Strain curve of the Cu–12 at % Al single crystal (a) and the initial stage of strain hardening (b).  $T = 293$  K and compression axis [001]

Кривая разделена на стадии деформационного упрочнения по методике [14]. На кривой обнаруживается стадия II линейного деформационного упрочнения, которая описывается аппроксимирующей функцией:

$$\sigma = \{-13,66 \pm 0,49\} + \{116,2 \pm 1,6\} \epsilon_{\text{ист}} \text{ кг/мм}^2.$$

Стадия III деформационного упрочнения, на которой наблюдается уменьшение коэффициента упрочнения, начинается при  $\epsilon_{\text{ист}} = 0,37$  и  $\sigma = 31,2$  кг/мм<sup>2</sup> (см. рис.1а). Конец стадии III наблюдается при  $\epsilon_{\text{ист}} = 0,89$  и  $\sigma = 63,4$  кг/мм<sup>2</sup>. Затем начинается стадия IV пластической деформации, характерная для испытаний на сжатие. Наряду с традиционными стадиями, которые наблюдаются при сжатии монокристаллов,

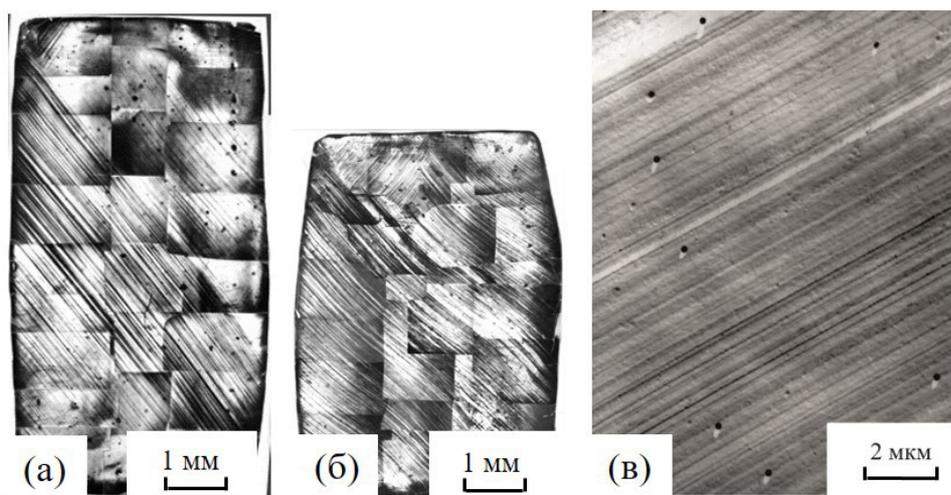
ориентированных для множественного скольжения, в сплавах с твердорастворным упрочнением обнаруживается начальная стадия с малым коэффициентом деформационного упрочнения. Эта стадия связана с увеличением напряжения трения  $\tau_f$  в твердых растворах и уменьшением интенсивности накопления дислокаций при начальных деформациях в кристаллах, ориентированных для множественного скольжения [15]. На начале этой стадии для Cu–12 ат. % Al (рис.1б) выполняется соотношение  $\frac{d\sigma}{d\epsilon} \leq \sigma$  в интервале деформаций 0–0,03.

Согласно [16, 17] при выполнении этого условия при экспериментальном сжатии следует ожидать сдвиговой неустойчивости. Исследо-

вание макроскопического деформационного рельефа показывает, что, несмотря на ориентацию для множественного скольжения, наблюдается полоса локализации деформации, которая преимущественно развивается по одной системе плоскостей скольжения (рис.2а). Следует отметить, что согласно исследованию, при аналогичных испытаниях чистой меди не наблюдается ни начальная стадия, ни полоса локализации скольжения. Дальнейшая деформация монокристалла Cu–12 ат. % Al приводит

к возрастанию коэффициента упрочнения и невыполнению соотношения  $\frac{d\sigma}{d\varepsilon} \leq \sigma$ . Развитие

полосы локализованного скольжения останавливается, и дальнейшая деформация осуществляется в результате множественного скольжения (рис.2б). Деформационный рельеф, формирующийся на микроуровне на этой стадии, представляет собой однородное распределение микрополос скольжения (рис.2в).

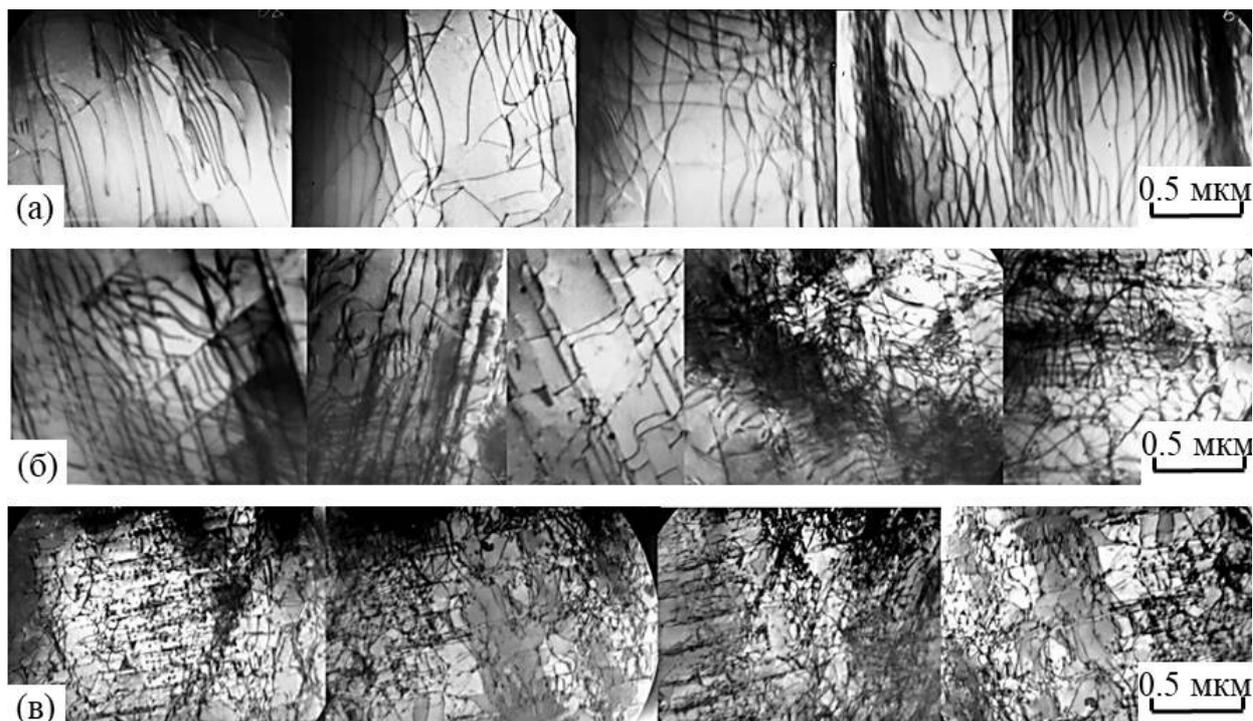


**Рис.2.** Деформационный макрорельеф монокристаллов Cu–12 ат.%Al при разных степенях деформации  $\varepsilon_{ист}$ : 0,04 (а); 0,2 (б); 0,07 + 0,05 – микрорельеф сформирован на начальной и переходной стадии I–II, опыты с переполировкой (в)

**Fig.2.** Strain macrorelief of Cu–12 at % Al single crystals at different degrees of strain  $\varepsilon_{true}$ : 0.04 (a); 0.2 (b); 0.07 + 0.05 is the microrelief formed at initial and transitional stages I–II, experiments with repolishing (c)

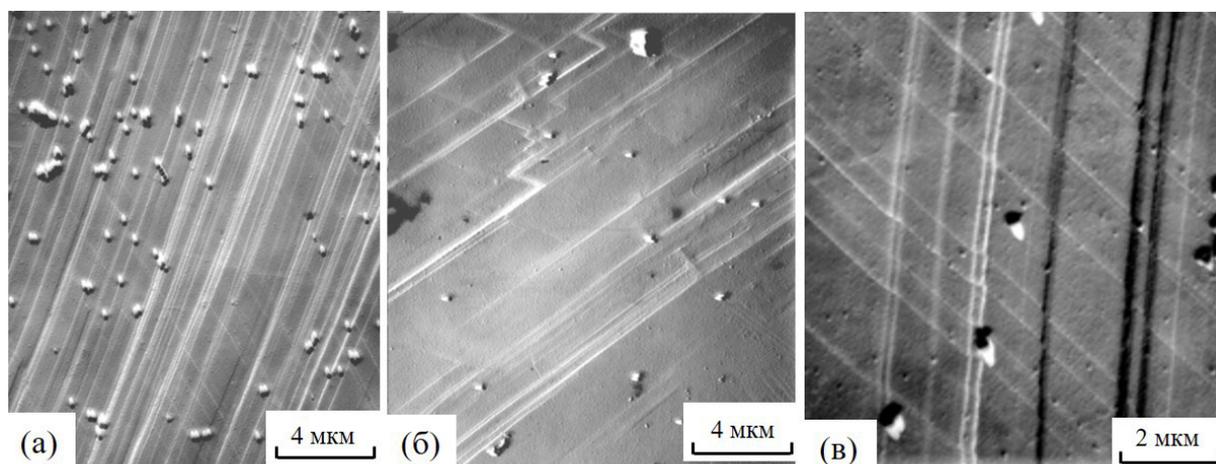
Панорамные ПЭМ-изображения дислокационной структуры (рис.3) демонстрируют, что на стадии I в монокристаллах Cu–12 ат. % Al формируется сетчатая дислокационная структура, которая впоследствии оказывается основным структурным элементом на переходной стадии I–II и на стадии II деформационного упрочнения. Сетчатая дислокационная структура монокристалла Cu–12 ат. % Al имеет свои особенности на каждой стадии деформации. Как видно из рис.3а, на стадии I она имеет полигональную структуру и содержит мультипольные конфигурации дислокаций и дислокации, хаотически распределенные в плоскостях скольжения. Вторая стадия характеризуется однородным микрорельефом (рис.4), сформированным из линий и полос скольжения, образованных разными системами скольжения (рис.4б, рис.4в). Наблюдаются также фрагменты рельефа, представленного преимущественно одной системой плоскостей скольжения (рис.4а). На

переходной стадии упрочнения полигональная дислокационная сетка и ее мультипольные конфигурации постепенно исчезают. Как показано на рис.3б, в основном наблюдается хаотическая дислокационная сетка, сформированная вследствие множественного скольжения. На стадии II в дефектной структуре наблюдается принципиально новый элемент. Этот тип дефектов получил название микрополосовой дислокационной субструктуры [18]. С увеличением деформации на стадии II доля микрополосовой дислокационной субструктуры растет и достигает значений 0,4–0,5 (рис.3в). Таким образом, в середине стадии II дефектная структура в основном состоит из двух элементов – микрополосы и дислокационной сетки. В конце этой стадии в дефектной структуре наряду с областями, занятыми микрополосами и дислокационными сетками, появляются микродвойники (рис.5).



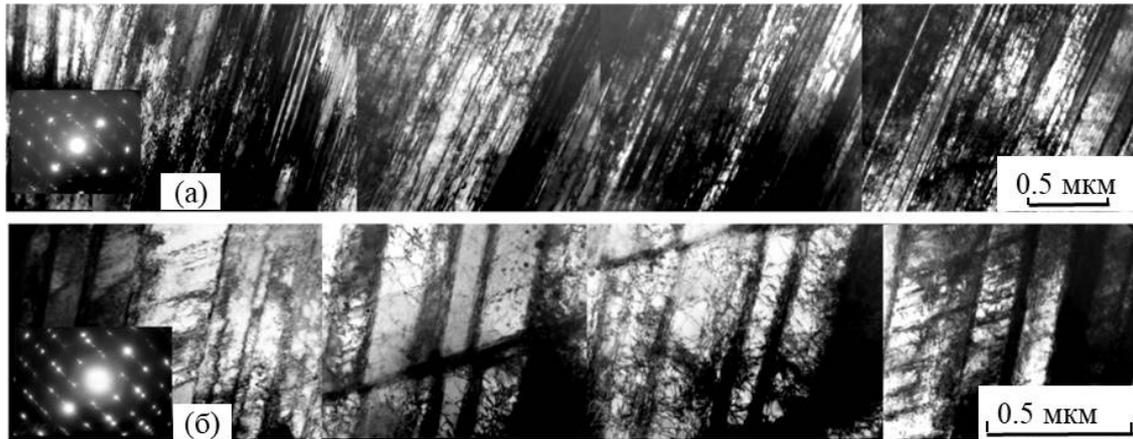
**Рис.3.** Панорамные ПЭМ-изображения дислокационных структур на разных стадиях деформации монокристалла Cu–12 ат. % Al при  $T = 293$  К: а – стадия I,  $\varepsilon = 0,09$ ; б – переходная стадия I–II,  $\varepsilon = 0,18$ ; в – стадия II,  $\varepsilon = 0,25$ . Ось сжатия [001]

**Fig.3.** Panoramic PET images of dislocation structures at different stages of deformation of Cu–12 at. % Al monocrystal at  $T = 293$  K: a – stage I,  $\varepsilon = 0.09$ ; b – transitional stage I–II,  $\varepsilon = 0.18$ ; c – stage II,  $\varepsilon = 0.25$ . Axis of compression [001]



**Рис.4.** Микрорельеф второй стадии деформационного упрочнения Cu–12 ат. % Al, опыты с реполировкой ( $\varepsilon_{ист} = 0,3 + 0,05$ ): а – преимущественно одна система следов скольжения; б – одна система следов скольжения с элементами поперечного скольжения; в – две системы следов скольжения

**Fig.4.** Microrelief of the second stage of Cu–12 at. % Al strain-hardening, experiments with repolishing ( $\varepsilon_{true} = 0.3 + 0.05$ ): a – predominantly one system of slip traces; b – one system of slip traces with cross-slip elements; c – two systems of slip traces



**Рис.5.** Панорамные ПЭМ-изображения дислокационной структуры стадии III деформации монокристалла Cu–12 ат. % Al при  $T = 293$  К,  $\varepsilon = 0,53$ : а – микродвойниковые структуры; б – сетчатые дислокационные структуры внутри микродвойников. Ось сжатия [001]

**Fig.5.** Panoramic PET images of dislocation structure of stage III deformation of Cu–12 at. % Al monocrystal at  $T = 293$  K,  $\varepsilon = 0,53$ : a – microtwin structures; b – net dislocation structures inside microtwins. The compression axis [001]

Увеличение деформирующих напряжений до значений, соответствующих стадии III, дает возможность начаться микродвойникованию, и уже в начале этой стадии микродвойники преобладают в дефектной структуре. Согласно рис.5б промежутки между микродвойниками заполнены хаотической сетчатой дислокационной структурой с высокой плотностью дислокаций. Начало третьей стадии характеризуется возникновением особых, не характерных для чистых металлов полос скольжения (рис.6). В дислокационной структуре при этих деформациях наблюдаются многочисленные микродвойники и дефекты упаковки. Известно, что в сплавах с низкой энергией дефекта упаковки при определенных условиях возможно вовлечение в процесс деформации двойникования.

Рассмотрим условие, которое может определять начало процесса двойникования. В ГЦК-сплавах краевые дислокации расщеплены на частичные дислокации Шокли в соответствии с реакцией  $\frac{a}{2}[01\bar{1}] = \frac{a}{6}[\bar{1}2\bar{1}] + \frac{a}{6}[11\bar{2}]$ . Движение частичной дислокации Шокли сопровождается генерацией дефекта упаковки, который можно рассматривать как зародыш двойниковой прослойки. Можно полагать, что движение частичных дислокаций является условием начала процесса микродвойникования. Условием движения частичных дислокаций через дислокационный лес является достижение такой плотности дислокаций, при которой напряжение, необходимое для движения частичной дислокации Шокли с разворачиванием дефекта упаков-

ки, окажется меньше, чем для движения полной дислокации. Это условие запишется как:

$$\alpha G \frac{a\sqrt{2}}{2} \rho^{\frac{1}{2}} \geq \alpha_1 G \frac{a\sqrt{6}}{6} \rho^{\frac{1}{2}} + \frac{\gamma}{a\sqrt{6}}, \quad (1)$$

где  $\alpha$  и  $\alpha_1$  – параметры междислокационного взаимодействия;  $G$  – модуль сдвига,  $a$  – параметр решетки,  $\rho$  – плотность дислокаций,  $\gamma$  – энергия дефекта упаковки.

Из (1) в предположении  $\alpha = \alpha_1$  следует:

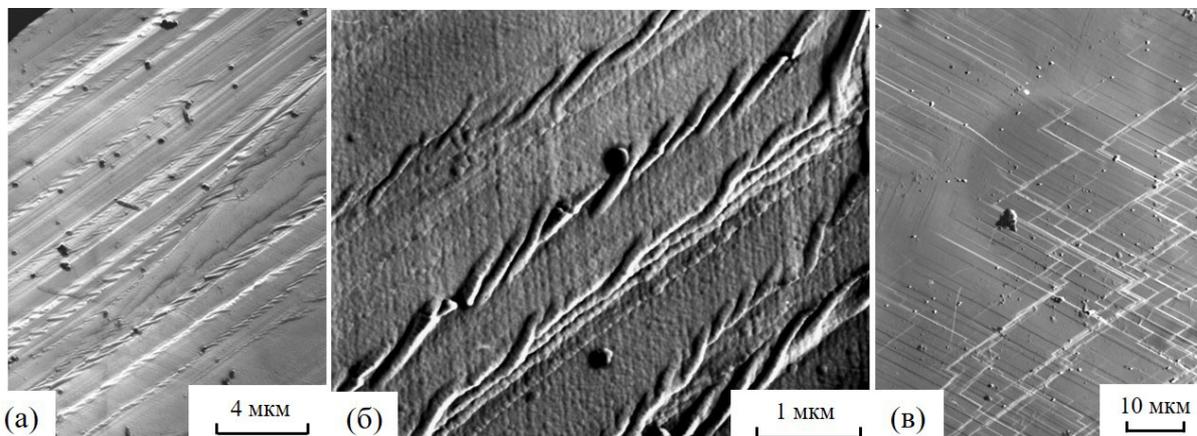
$$\rho_{кр} \approx \left( \frac{8,2\gamma}{\alpha G a^2} \right)^2. \quad (2)$$

Полагая, что  $G = 39,0$  ГПа (характерно для бронзы),  $a = 3,6$  Å (параметр решетки меди),  $\alpha = 0,18$  [12],  $\gamma = 0,005-0,012$  [6], получим  $\rho_{кр} \approx (0,9-1,8) \times 10^{10}$  см<sup>-2</sup>. Оценка плотности дислокаций [12], проведенная на микроструктуре, где впервые наблюдаются микродвойники, дает значения  $\rho_{кр} \approx (1,5-2,0) \times 10^{10}$  см<sup>-2</sup>, что находится в хорошем согласии с проведенной оценкой.

Можно полагать, что из-за повышенной плотности дислокаций внутри полос скольжения начинается процесс двойникования, формируется необычный рельеф скольжения (рис.6а, рис.6б). Также наблюдаются области обычного множественного скольжения – фрагменты с различными системами скольжения (рис.6в). Оценка деформации, связанной с полным передвойникованием кристалла осью деформации [001], показывает, что относительная

деформация, вызванная этим процессом, равна 0,23. Можно полагать, что на третьей стадии наряду с обычным процессом скольжения, определяющим линейное упрочнение, происходит

двойникование, которое определяет стадию III. Окончание двойникования соответствует концу третьей стадии и началу четвертой.

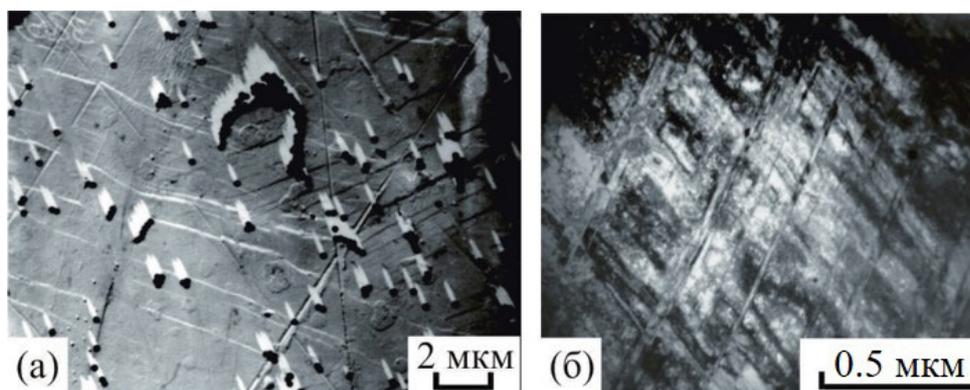


**Рис.6.** Характерный деформационный рельеф, формирующийся на третьей стадии деформации со следами микродвойников внутри полос скольжения (а), (б) и в областях, где отсутствует микродвойникование (в). Опыты с переполировкой ( $\epsilon_{\text{ист}} = 0,35 + 0,05$ )

**Fig.6.** Characteristic deformation relief forming at the third stage of deformation with traces of microtwinning within the slip bands (a), (b) and in the areas where microtwinning is absent (c). Experiments with overpolishing ( $\epsilon_{\text{true}} = 0.35 + 0.05$ )

Стадия IV соответствует деформированию полностью сдвойникового материала (рис.7б). Процесс деформации происходит в результате сдвигов через микродвойниковую структуру. Образуется характерный рельеф (рис.7а), содержащий короткие искривленные

линии сдвига. Такой рельеф свидетельствует о том, что в результате развития пластической деформации происходит потеря строгой монокристалличности образца, что отражается на геометрии сдвигов.



**Рис.7.** Рельеф поверхности (а) и дислокационная структура (б), сформированные на стадии IV деформации монокристалла Cu–12 ат. % Al

**Fig.7.** Surface topography (a) and dislocation structure (b) formed during stage IV deformation of Cu–12 at. % Al single crystal

### Обсуждение и выводы

Формирование стадий деформационного упрочнения в монокристаллах сплава Cu–12 ат. %Al однозначно связано с субструктурными превращениями в этом сплаве, происхо-

дящими в процессе деформации. На первой, переходной и второй стадиях формируется сетчатая дислокационная структура, содержащая различные составляющие. Сопротивление деформированию на этих стадиях определяется характером междислокационного взаимодейст-

вия внутри сетчатых структур. Переход ко второй стадии возникает вследствие формирования и развития сетчатых структур во вторичных системах скольжения. Основываясь на измерениях плотности локальных стопоров и расстояний между дислокациями, можно сделать вывод о том, что процесс образования точечных препятствий вдоль дислокационной линии полностью контролируется механизмами взаимного пересечения дислокаций [12].

В случае монокристаллов чистых ГЦК-металлов с высокой энергией дефекта упаковки переход к стадии III традиционно связывают с активизацией процессов аннигиляции и трансформации сетчатых, относительно однородных структур в субструктуры с разориентацией: ячеистую разориентированную субструктуру, микрополосовую, фрагментированную [19]. В металлах и сплавах с низкой энергией дефекта упаковки в силу высокого расщепления дислокаций такие процессы, как поперечное скольжение винтовых дислокаций, переползание краевых дислокаций под действием точечных дефектов, генерация неравновесных точечных дефектов, определяющие перестроение однородных дислокационных структур в фрагментированные, значительно подавлены. Однако при определенных условиях, когда движение частичных двойникоующих дислокаций сквозь дислокационный лес, сформированный сетчатыми структурами, оказывается меньше, чем сопротивление движению полных дислокаций ( $\alpha_n Gb\sqrt{\rho} + \tau_f > \alpha_v Gb\sqrt{\rho} + \tau_f$ ), открывается новый канал деформации – микродвойникование. Это приводит к уменьшению коэффициента деформационного упрочнения, а также к переходу к третьей стадии с меньшим, чем на второй стадии, упрочнением. Микродвойникование приводит к существенному снижению скорости накопления дислокаций, что проявляется в появлении третьей стадии.

Каждой стадии деформационного упрочнения наряду с типичными дислокационными структурами соответствует характерный рельеф: начальная стадия характеризуется формированием макрополосы сдвиговой неустойчивости; вторая стадия – стадия множественного скольжения с характерным рельефом множественных сдвигов по разным системам скольжения; третья стадия – стадия микродвойникования с характерным рельефом микродвойников в полосах скольжения; четвертая – стадия деформации среды, сформированной микродвойниками с характерными искривленными короткими полосами скольжения.

## Список литературы

1. Осинцев О.Е., Федоров В.Н. Медь и медные сплавы. Отечественные и зарубежные марки: справочник. М.: Инновационное машиностроение, 2016. 360 с.
2. Машиностроение: энциклопедия. Т. II-3. Цветные металлы и сплавы. Композиционные металлические материалы / Ред. Фридляндер И.Н. М.: Машиностроение, 2001. 880 с.
3. Хорошко Е.С., Филиппов А.В., Тарасов С.Ю., Шамарин Н.Н., Колубаев Е.А., Москвичев Е.Н., Лычагин Д.В. Исследование структуры и механических свойств алюминиевой бронзы, напечатанной методом электронно-лучевого аддитивного производства // Обработка металлов (технология, оборудование, инструменты). 2020. Т. 22, № 2. С. 118–129.
4. Li B., Han C., Lim C.W.J., Zhou K. Interface formation and deformation behaviors of an additively manufactured nickel-aluminum-bronze/15-5 PH multimaterial via laser-powder directed energy deposition // Mater. Sci. Engin. A. 2022. V. 829. P. 142101.
5. Geng Y., Konovalov S.V., Chen X. Research Status and Application of the High-Entropy and Traditional Alloys Fabricated via the Laser Cladding // Progress Phys. Metals. 2020. V. 21(1). P. 26–45.
6. Thornton P.R., Mitchell T.E., Hirsch P.B. The dependence of cross-slip on stacking-fault energy in face-centred cubic metals and alloys // Philosophical Magazine. 1962. V. 7(80). P. 1349–1369.
7. Конева Н.А., Козлов Э.В., Тришкина Л.И., Черкасова Т.В. Эволюция дислокационной структуры при деформации поликристаллических сплавов на основе меди и их пластичность // Фундаментальные проблемы современного материаловедения. 2016. Т. 13, № 2. С. 162–167.
8. Тришкина Л.И., Черкасова Т.В., Конева Н.А., Козлов Э.В. Влияние размера зерен на дислокационную структуру сплавов на основе меди // Фундаментальные проблемы современного материаловедения. 2014. Т. 11, № 4–2. С. 628–632.
9. Конева Н.А., Тришкина Л.И., Черкасова Т.В., Попова Н.А., Черкасов Н.В. Накопление дефектов в поликристаллических твердых растворах медь–алюминий и роль энергии дефекта упаковки // Известия РАН. Серия физическая. 2021. Т. 85, № 9. С. 1224–1228.
10. Конева Н.А., Тришкина Л.И., Черкасова Т.В., Соловьев А.Н., Черкасов Н.В. Эволюция микроструктуры и ее параметров с

деформацией в поликристаллических сплавах медь–алюминий с разной энергией дефекта упаковки // Известия вузов. Физика. 2021. Т. 64, № 7. С. 43–47.

11. Соловьев А.Н., Старенченко С.В., Соловьева Ю.В., Старенченко В.А. Особенности субструктурных превращений в монокристаллах Cu–12 ат. % Al с осью деформации [001] // Известия вузов. Физика. 2020. Т. 63, № 7(751). С. 115–119.

12. Старенченко С.В., Соловьева Ю.В., Старенченко В.А., Соловьев А.Н. Влияние деформации и деформирующих напряжений на параметры дефектной структуры монокристаллов Cu–12 ат. % Al // Известия вузов. Физика. 2021. Т. 64, № 4(761). С. 56–62.

13. Соловьева Ю.В., Соловьев А.Н., Геттингер В., Пантюхова О.Д., Старенченко В.А. Оценка вкладов различных механизмов в сопротивление деформированию монокристаллов сплава Cu–12 ат. % Al // Деформация и разрушение материалов. 2022. № 1. С. 19–26.

14. Старенченко В.А., Лычагин Д.В. Геометрический эффект в упрочнении и локализации деформации ГЦК-монокристаллов // Физическая мезомеханика. 2000. Т. 3. С. 47–54.

15. Колупаева С.Н., Старенченко В.А., Попов Л.Е. Неустойчивости пластической деформации кристаллов. Томск: Изд-во Томского ун-та, 1994. 300 с.

16. 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 вузов. Физика. 2018. Т. 61, № 4(724). С. 106–112.

17. 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.

18. Конева Н.А., Тришкина Л.И., Черкасова Т.В., Козлов Э.В. Зарождение и эволюция микрополосовой дислокационной субструктуры при деформации ГЦК твердых растворов // Вестник Тамбовского университета. Серия: Естественные и технические науки. 2013. Т. 18, № 4–2. С. 1529–1530.

19. Соловьев А.Н., Старенченко С.В., Соловьева Ю.В. Эволюция дислокационной субструктуры в монокристаллах никеля и механизмы деформации // Известия вузов. Физика. 2017. Т. 60, № 4. С. 73–78.

### Информация об авторах

Ю. В. Соловьева – доктор физико-математических наук, заведующий кафедрой ФХТМ, профессор Томского государственного архитектурно-строительного университета.

А. Н. Соловьев – директор по цифровой трансформации ОАО «Манотомь».

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

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

### References

1. Osintsev, O. E. & Fedorov, V. N. (2016). Copper and copper alloys. Domestic and foreign grades: Handbook. Moscow. Innovative Engineering. P 360. (In Russ.).

2. (2001). Mechanical Engineering: Encyclopedia. V. II-3. Non-ferrous metals and alloys. Composite metallic materials. Ed. Friedlander I. N. M.: Machine-building. P. 880. (In Russ.).

3. Khoroshko, E. S., Filippov, A. V., Tarasov, S. Yu., Shamarin, N. N., Kolubayev, E. A., Moskvichev, E. N. & Lychagin, D. V. (2020). Issledovaniye struktury i mekhanicheskikh svoystv alyuminiyevoy bronzy, napechatannoy metodom elektronno-luchevogo additivnogo proizvodstva. *Obrabotka metallov (tekhnologiya, oborudovaniye, instrumenty)*, 2(22), 118–129. (In Russ.).

4. Li, B., Han, C., Lim, C. W. J. & Zhou, K. (2022). Interface formation and deformation behaviors of an additively manufactured nickel-aluminum-bronze/15-5 PH multimaterial via laser powder directed energy deposition. *Mater. Sci. Engin. A*, (829), 142101.

5. Geng, Y., Konovalov, S. V. & Chen, X. (2020). Research Status and Application of the High-Entropy and Traditional Alloys Fabricated via the Laser Cladding. *Progress Phys. Metals*, 21(1), 26–45.

6. Thornton, P. R., Mitchell, T. E. & Hirsch, P. B. (1962). The dependence of cross-slip on stacking-fault energy in face-centred cubic metals and alloys. *Philosophical Magazine*, 7(80), 1349–1369.

7. Koneva, N. A., Kozlov, E. V., Trishkina, L. I. & Cherkasova, T. V. (2016). Evolyutsiya dislokatsionnoy struktury pri deformatsii polikristallicheskikh spлавov na osnove medi i ikh plastichnost'. *Fundamental'nye problemy sovremennogo*

*materialovedenia (Basic Problems of Material Science (BPMS)), 2(13), 162–167. (In Russ.).*

8. Trishkina, L. I., Cherkasova, T. V., Koneva, N. A. & Kozlov, E. V. (2014). Vliyaniye razmera zeren na dislokatsionnyuyu strukturu splavov na osnove medi. *Fundamental'nye problemy sovremennogo materialovedenia (Basic Problems of Material Science (BPMS)), 4–2(11), 628–632. (In Russ.).*

9. Koneva, N. A., Trishkina, L. I., Cherkasova, T. V., Popova, N. A. & Cherkasov N.V. (2021). Nakopleniye defektov v polikristallicheskih tverdykh rastvorakh med'-alyuminiy i rol' energii defekta upakovki. *Izvestiya RAN. Seriya fizicheskaya, 9(85), 1224–1228. (In Russ.).*

10. Koneva, N. A., Trishkina, L. I., Cherkasova, T. V., Solov'yev, A. N. & Cherkasov, N. V. (2021). Evolyutsiya mikrostruktury i yeye parametrov s deformatsiyei v polikristallicheskih splavakh med'-alyuminiy s raznoy energiyey defekta upakovki. *Izvestiya vuzov. Fizika, 7(64), 43–47. (In Russ.).*

11. Solov'yev, A. N., Starenchenko, S. V., Solov'yeva, Yu. V. & Starenchenko, V. A. (2020). Osobennosti substrukturnykh prevrashcheniy v monokristallakh Cu–12 ат. % Al s os'yu deformatsii [001]. *Izvestiya vuzov. Fizika, 7(63), 115–119. (In Russ.).*

12. Starenchenko, S. V., Solov'yeva, Yu. V., Starenchenko, V. A. & Solov'yev, A. N. (2021). Vliyaniye deformatsii i deformiruyushchikh napryazheniy na parametry defektnoy struktury monokristallov Cu–12 ат. % Al. *Izvestiya vuzov. Fizika, 4(64), 56–62. (In Russ.).*

13. Solov'yeva, Yu. V., Solov'yev, A. N., Gettinger, V., Pantyukhova, O. D. & Starenchenko, V. A. (2022). Otsenka vkladov razlichnykh mekhanizmov v soprotivleniye deformirovaniyu monokristallov splava Cu–12 ат. % Al. *Deformatsiya i razrusheniye materialov, 1, 19–26. (In Russ.).*

14. Ctapenchenko, B. A., Lychagin, D. V. (2000). Geometpicheckiy effekt v yppochnenii i lokalizatsii defopmatsii GTSK-monokpictallov. *Fizicheskaya mezomexanika, (3), 47–54.*

15. Kolupayeva, S. N., Starenchenko, V. A. & Popov, L. E. (1994). Neustoychivosti

plasticheskoy deformatsii kristallov. Tomsk: Izdvo Tomskogo un-ta. P. 300. (In Russ.).

16. Starenchenko, V. A., Lipatnikova, Ya. D. & Solov'yeva, Yu. V. (2018). Ustoychivost' odnorodnoy plasticheskoy deformatsii monokristallov splavov so sverkhstrukuroy  $L1_2$  v usloviyakh rastyazheniya i szhatiya. *Izvestiya vuzov. Fizika, 4(61), 106–112. (In Russ.).*

17. Lipatnikova, Ya. D., Solov'yeva, Yu. V., Starenchenko, V. A., Belov, N. N. & Valuyuskaya L. A. (2021). Issledovaniye poteri vysokotemperaturnykh svoystv zharoprochnykh intermetallidov metodom mnogourovnevnogo modelirovaniya. *Deformatsiya i razrusheniye materialov, 5, 3–10. (In Russ.).*

18. Koneva, N. A., Trishkina, L. I., Cherkasova, T. V. & Kozlov, E. V. (2013). Zarozhdeniye i evolyutsiya mikropolosovoy dislokatsionnoy substrukтуры pri deformatsii GTSK tverdykh rastvorov. *Vestnik Tambovskogo universiteta. Seriya: Yestestvennyye i tekhnicheskkiye nauki, 4–2(18), 1529–1530. (In Russ.).*

19. Solov'yev, A. N., Starenchenko, S. V. & Solov'yeva, Yu. V. (2017). Evolyutsiya dislokatsionnoy substrukтуры v monokristallakh nikelya i mekhanizmy deformatsii. *Izvestiya vuzov. Fizika, 4(60), 73–78. (In Russ.).*

#### **Information about the authors**

*Yu. V. Solov'eva – Doctor of Physical and Mathematical Sciences, Head of the Physics, Chemistry and Theoretical Mechanics, Professor of the Tomsk State University of Architecture and Building Engineering.*

*A. N. Solov'ev – Head of the Information Technology Service, OJSC «Manotom».*

*E. L. Nikonenko – Candidate of Physical and Mathematical Sciences, Associate Professor, Department of Physics, Chemistry and Theoretical Mechanics of the Tomsk State University of Architecture and Building Engineering.*

*V. A. Starenchenko – Doctor of Physics and Mathematics, Head of Higher Mathematics Department, Professor of the Tomsk State University of Architecture and Building Engineering.*

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

Статья поступила в редакцию 30.12.2022; одобрена после рецензирования 11.01.2023; принята к публикации 31.01.2023.

The article was received by the editorial board on 30 Dec. 22; approved after reviewing 11 Jan. 23; accepted for publication 31 Jan. 23.

Научная статья  
1.3.8. Физика конденсированного состояния (физико-математические науки)  
УДК 66.091.3  
doi: 10.25712/ASTU.1811-1416.2023.01.009

## **О ВОЗМОЖНОСТИ ПРИМЕНЕНИЯ КАРБИДА МОЛИБДЕНА, ПОЛУЧЕННОГО БЕЗВАКУУМНЫМ ЭЛЕКТРОДУГОВЫМ МЕТОДОМ, ВОДОРОДНОЙ ТОПЛИВНОЙ ЯЧЕЙКЕ**

**Юлия Захаровна Васильева<sup>1†</sup>, Александр Яковлевич Пак<sup>2</sup>, Валентина Викторовна Сохорева<sup>3</sup>**

<sup>1, 2, 3</sup> Томский политехнический университет, пр. Ленина, 30, 634050, Томск, Россия

<sup>1</sup> yzvl@tpu.ru<sup>†</sup>, <https://orcid.org/0000-0002-6196-639X>

<sup>2</sup> ayapak@tpu.ru, <https://orcid.org/0000-0001-8447-1309>

<sup>3</sup> sokhoreva@tpu.ru

**Аннотация.** В работе представлены результаты экспериментальных исследований порошковых материалов, полученных в плазме дугового разряда постоянного тока, инициированного в открытой воздушной среде. Согласно результатам анализа продукта методами рентгеновской дифрактометрии в составе продукта синтеза идентифицируется графитоподобная углеродная фаза, фаза кубического молибдена и две фазы карбида молибдена  $\text{Mo}_2\text{C}$  и  $\text{Mo}_{1,2}\text{C}_{0,8}$ . Согласно результатам растровой микроскопии в продукте идентифицируется микроразмерная и наноразмерная составляющие, продукт состоит из  $52 \pm 16$  вес.% молибдена,  $36 \pm 18$  вес. % углерода,  $4 \pm 1$  вес. % кислорода и менее чем 1 вес. % других химических элементов. Согласно данным просвечивающей электронной микроскопии углеродная составляющая представлена графитоподобной матрицей, в которую погружены частицы молибдена и карбида молибдена. В работе проведены испытания полученного порошка карбида молибдена в качестве носителя катализатора в составе водородной топливной ячейки.

**Ключевые слова:** электродуговая плазма, безвакуумный метод, карбид молибдена, водородная топливная ячейка.

**Благодарности:** Синтез материалов на основе карбида молибдена выполнен при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках государственного задания ВУЗам (проект № FSWW-2022-0018). Исследование каталитических свойств в топливной ячейке выполнено при поддержке Томского политехнического университета (Приоритет-2030-НИП/ЭБ-051-1308-2022).

---

**Для цитирования:** Васильева Ю.З., Пак А.Я., Сохорева В.В. О возможности применения карбида молибдена, полученного безвакуумным электродуговым методом, в водородной топливной ячейке // Фундаментальные проблемы современного материаловедения. 2023. Т. 20, № 1. С. 76–82. doi: 10.25712/ASTU.1811-1416.2023.01.009.

---

Original article

## **ON THE POSSIBILITY OF APPLICATION OF MOLYBDENUM CARBIDE PRODUCED BY NON-VACUUM ELECTRIC ARC METHOD IN A HYDROGEN FUEL CELL**

**Yuliya Z. Vassilyeva<sup>1†</sup>, Alexander Ya. Pak<sup>2</sup>, Valentina V. Sokhoreva<sup>3</sup>**

<sup>1, 2, 3</sup> Tomsk Polytechnic University, Lenin Pr., 30, 634050, Tomsk, Russia

<sup>1</sup> yzvl@tpu.ru<sup>†</sup>, <https://orcid.org/0000-0002-6196-639X>

<sup>2</sup> ayapak@tpu.ru, <https://orcid.org/0000-0001-8447-1309>

<sup>3</sup> sokhoreva@tpu.ru

**Abstract.** This paper introduces the experimental results of powder materials synthesized by electric arc discharge plasma under ambient air condition. According to X-ray diffraction, the synthesized product contains several phases, such as graphite-like carbon phase, cubic molybdenum phase and two phases of molybdenum carbide  $\text{Mo}_2\text{C}$

and  $\text{Mo}_{1,2}\text{C}_{0,8}$ . According to scanning electron microscopy results, the product identifies the micro-size and nano-scale components; the product consist from  $52 \pm 16$  mass.% molybdenum,  $36 \pm 18$  mass.% carbon,  $4 \pm 1$  mass.% oxygen and less than 1 mass.% other chemical elements. Transmission electron microscopy data analysis shows the carbon component is represented by a graphene-like matrix into which particles of molybdenum and molybdenum carbide are embedded. In this work, the obtained molybdenum carbide powder was tested as a catalyst support for a hydrogen fuel cell.

**Keywords:** arc plasma, non-vacuum method, molybdenum carbide, hydrogen fuel cell.

**Acknowledgements:** The synthesis of materials based on molybdenum carbide was supported by the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation (project No. FSWW-2022-0018). The study of the catalytic properties in the fuel cell was supported by Tomsk Polytechnic University (Priority-2030-NIP/EB-051-1308-2022).

**For citation:** Vassilyeva, Yu. Z., Pak, A. Ya. & Sokhoreva, V. V. (2023). On the possibility of application of molybdenum carbide produced by non-vacuum electric arc method in a hydrogen fuel cell. *Fundamental'nye problemy sovremennogo materialovedeniya (Basic Problems of Material Science (BPMS))*, 20(1), 76–82. (In Russ.). doi: 10.25712/ASTU.1811-1416.2023.01.009.

## Введение

Карбид молибдена является известным материалом, способным заменить металлы платиновой группы в ряде реакций, например, в электрохимических реакциях получения водорода из воды [1]. Соответственно, данный материал стратегически важен для развития возобновляемых источников энергии, в частности, в области водородной энергетики. Получают карбид молибдена с использованием различных подходов: карботермическое восстановление оксида молибдена, механосинтез, генерация ионных и электронных пучков, химическое осаждение из газовой фазы (CVD), генерация плазменных струй и др. [2-4]. Одним из методов является синтез в плазме дугового разряда постоянного тока [5-6]. В последние годы электродуговой синтез развивается по пути его реализации в открытой воздушной среде, что согласно известным литературным данным может быть экономически эффективно [8-11]. Данный вопрос изучен на примере получения углеродных нанотрубок в открытой воздушной среде [8-11]. Однако исследование продуктов синтеза на основе карбида молибдена, полученных безвакуумным в качестве элемента катализатора в водородной топливной ячейке не производилось. Этот вопрос представляется важным и целесообразным, т.к. безвакуумный электродуговой метод в сравнении с прямыми аналогами отличается простотой реализации, пониженными капитальными и эксплуатационными затратами по меньшей мере на уровне лабораторных установок. Соответственно, целью данной работы является проведение анализа порошкового продукта синтеза на основе

карбида молибдена, полученного в плазме дугового разряда постоянного тока, инициированного в открытой воздушной среде для установления возможностей его использования в составе катализатора водородной топливной ячейки.

## Материалы и методы

**Синтез образцов.** Серия экспериментов по получению карбида молибдена заявленным методом проводилась на оригинальном экспериментальном электродуговом ректоре постоянного тока, конструкция и особенности работы которого описаны ранее в работе [12]. Возможность синтеза карбида молибдена в атмосферной плазме дугового разряда, а также влияние количества подводимой энергии на электрокаталитические свойства продукта обсуждались ранее в нашей работе [13].

В данной работе в качестве анода использовался графитовый стержень диаметром 8 мм и длиной 100 мм, в качестве катода использовался цилиндрический графитовый тигель с диаметром 30 мм и высотой 30 мм. Графитовые электроды подключались к силовому источнику постоянного тока марки Condor Colt 220, предназначенному для проведения сварочных работ. На дно графитового тигля помещалась и равномерно распределялась порошковая смесь графита и молибдена в количестве  $0,50 \pm 0,01$  г. Дуговой разряд инициировался в полости графитового катода непосредственно над его дном. В рассматриваемой серии экспериментов сила тока поддерживалась  $\sim 220$  А; напряжение на разряде в рабочем режиме составило 30-35 В при величине разрядного промежутка  $\sim 0,5$  мм. Время обработки исходной смеси дуговым раз-

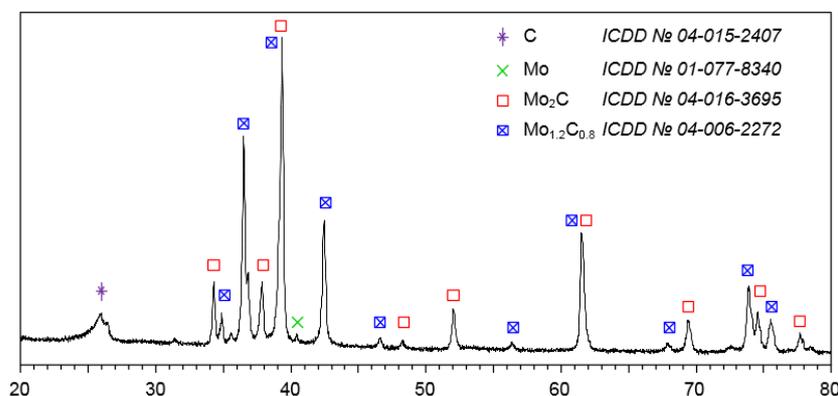
рядом было равно  $20,0 \pm 0,2$  с. После окончания горения дугового разряда порошковый продукт собирался с внутренних стенок графитового катода – тигля.

**Анализ продукта.** Полученный порошковый продукт был проанализирован методом рентгеновской дифрактометрии (Shimadzu XRD7000,  $\text{CuK}\alpha$ ,  $\lambda=1,54060$  Å), растровой (SEM, Tescan Vega 3 SBU с приставкой Oxford X-Max 50 для энергодисперсионного анализа (EDS)) и просвечивающей (TEM, JEOL JEM 2100F) электронной микроскопии.

Анализ каталитической активности образцов и проводился при исследовании мембранно-электродных блоков одиночных ячеек топливных элементов. Процесс приготовления катализатора на основе синтезированного карбида молибдена для топливной ячейки проводился следующим образом. Сначала готовили суспензию, состоящую из наночастиц платины Pt, синтезированного электродуговым методом порошка, содержащего карбиды молибдена  $\text{Mo}_2\text{C}$ ,  $\text{Mo}_{1,2}\text{C}_{0,8}$  (далее  $\text{MoC}_x$ ), углерода C, жидкого протонпроводящего полимера и растворителя. Затем суспензию Pt/ $\text{MoC}_x$ /C тщательно перемешивали и наносили на поверхность протонобменной мембраны с помощью аэрографа. Загрузка платины составляла  $0,05$  мг/см<sup>2</sup>.

## Результаты и их обсуждение

По данным рентгеновской дифрактометрии, представленной на рис.1, в продукте синтеза идентифицируется 4 кристаллические фазы: углеродная графитоподобная структура (ICDD № 04-015-2407), кубическая фаза молибдена (ICDD № 01-077-8340), карбид молибдена  $\text{Mo}_2\text{C}$  (ICDD № 04-016-3695), карбид молибдена  $\text{Mo}_{1,2}\text{C}_{0,8}$  (ICDD № 04-006-2272). Данный фазовый состав типичен для продукта, получаемого заявленным методом безвакуумным электродуговым методом с использованием шихты на основе молибдена и углерода. Судя по количеству дифракционных максимумов и их интенсивностям, исходный молибден практически полностью перерабатывается в карбиды молибдена, что свидетельствует об оптимальном подборе параметров процесса синтеза и соотношении исходных компонентов. В продукте также присутствует небольшое количество графита, вероятно не прореагировавшего или образовавшегося ввиду переноса части массы углерода с графитовых электродов в процессе их эрозии в ходе горения дугового разряда. Явление электроэрозии является известным, изученным, не требует отдельного обсуждения.



**Рис.1.** Типичная картина рентгеновской дифракции образцов, полученных при обработке смеси молибдена и углерода атмосферной электродуговой плазмой

**Fig.1.** Typical XRD-pattern of a samples obtained by treating a mixture of molybdenum and carbon with atmospheric electric arc plasma

Согласно результатам растровой электронной микроскопии (рис.2) в продукте идентифицируется микроразмерная фракция и наноразмерная. Структура образца рыхлая, содержит крупные агломерированные частицы. При этом размер агломератов порядка 100 мкм, также наблюдаются отдельные субмикронные частицы. Полуколичественный элементный анализ,

выполненный методом ЭДС, показал присутствие молибдена ( $52 \pm 16$  вес.%) и углерода ( $36 \pm 18$  вес.%), а также кислорода ( $4 \pm 1$  вес.%) и других примесей (не более 1 вес.%). Элементный состав соответствует составу полученных ранее материалов на основе карбида молибдена безвакуумным методом [14].

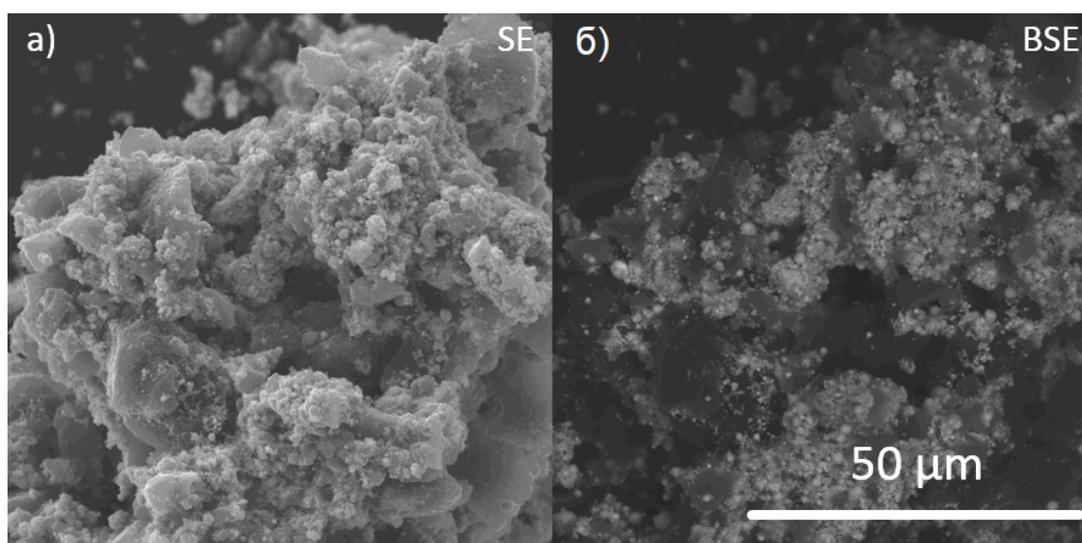


Рис.2. РЭМ-снимки образца: а) в режиме SE; б) в режиме BSE

Fig.2. SEM images of the sample: a) SE mode; b) BSE mode

По данным просвечивающей электронной микроскопии, представленным на рис.3, образец содержит в значительном количестве углеродную матрицу, в которую вкраплены частицы карбида молибдена. По картинам электронной дифракции на выделенной области можно идентифицировать следующие межплоскостные расстояния: 3,530 Å, 2,147 Å, 1,249 Å, которые могут соответствовать углеродной графитоподобной структуре. На картине дифракции на выделенной области однозначно иден-

тифицируются три кольца, являющихся отражением графитоподобной структуры. Также идентифицируются отражения плоскостей ~2,519 Å, ~1,758 Å, ~1,324 Å, которые могут, соответствовать структуре Mo<sub>2</sub>C. Снимок в режиме прямого разрешения позволяет увидеть в частице, которая, судя по плотности, содержит молибден, межплоскостные расстояния равные ~2,7 Å, что с учетом возможных погрешностей также может соответствовать структуре Mo<sub>2</sub>C.

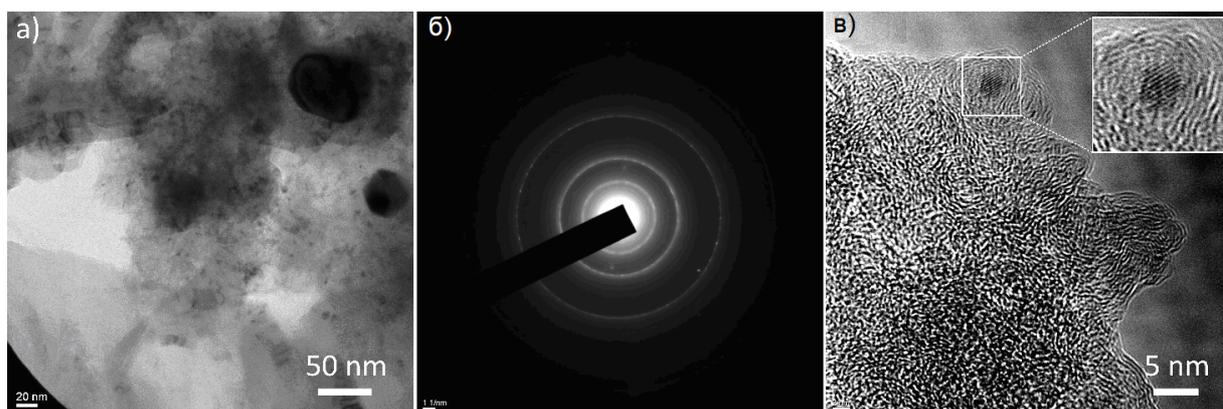


Рис.3. Результаты просвечивающей электронной микроскопии: а) ПЭМ-снимок; б) электронограмма; в) ПЭМ-снимок высокого разрешения

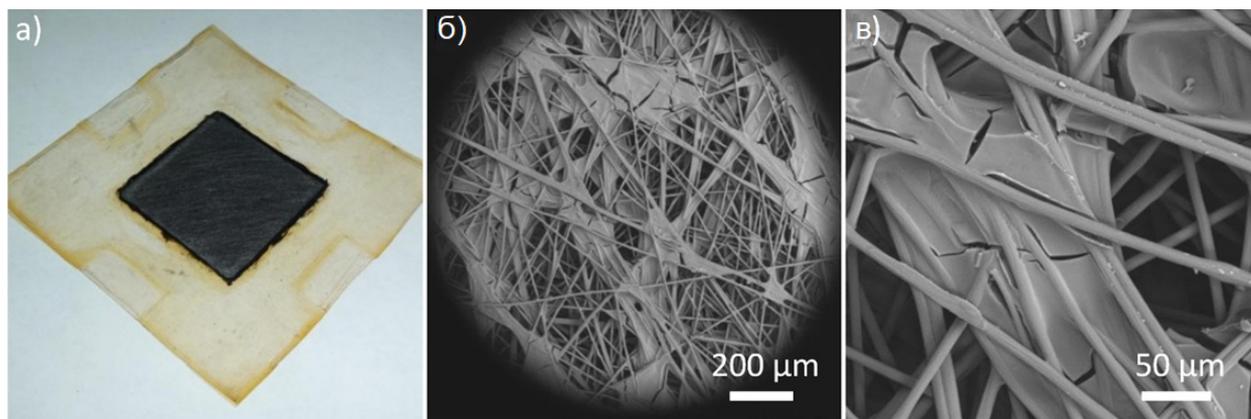
Fig.3. Transmission electron microscopy results: a) TEM image; b) SAED image; c) High resolution TEM image

Поскольку катализатор в топливном элементе выполняет функцию ускорения процессов диссоциации топлива, то он должен иметь высокие значения электронной проводимости, удельной поверхности и химической стойкости

к пероксидам. Основным недостатком таких катализаторов является деградация в процессе эксплуатации из-за углеродной коррозии во влажной среде, что необходимо для функционирования мембраны топливной ячейки. Ката-

лизатор для топливной ячейки обычно состоит из платины на углеродном носителе. При длительном цикле работы ячейки углеродный носитель может окисляться в результате образования пероксида водорода с катодной стороны протонообменной мембраны. Для повышения каталитической активности катализаторов и предотвращения окисления углерода в катализатор топливной ячейки добавляли синтезированный порошок, на основе карбида молибдена  $\text{MoC}_x$ . На рис.4 показана фотография элемента блока топливного элемента с нанесенным на

поверхность слоем  $\text{Pt/MoC}_x/\text{C}$  (а), а также РЭМ-снимки катализатора (б, в). Испытаний проводились в течение 20 ч при выходной мощности ячейки 1 Вт и напряжении 1,2 В. Выходная мощность топливного элемента площадью  $4 \text{ см}^2$  увеличилась на 20 %. Кроме того, топливные элементы с катализатором  $\text{Pt/MoC}_x/\text{C}$  показали высокую стойкость при испытаниях в течение 9000 ч. Катализатор  $\text{Pt/MoC}_x/\text{C}$  позволил уменьшить платиновую загрузку и продемонстрировал повышенные показатели стабильности и химической стойкости.



**Рис.4.** а) Топливный элемент с нанесенным на поверхность слоем  $\text{Pt/MoC}_x/\text{C}$ ; б-в) РЭМ-снимки нанесенного слоя катализатора  $\text{Pt/MoC}_x/\text{C}$

**Fig.4.** a) Single fuel cell with a catalytic composition layer  $\text{Pt/MoC}_x/\text{C}$ ; b-c) SEM-images of carbon electrode fuel cell with  $\text{Pt/MoC}_x/\text{C}$

### Заключение

В настоящей работе порошок на основе карбида молибдена в углеродной матрице, полученный безвакуумным электродуговым методом, успешно прошел апробацию в качестве компонента катализатора водородной топливной ячейки. В сравнении с эталонным образцом (платина на углероде) модифицированный катализатор показал повышенные эксплуатационные характеристики. Соответственно, можно сделать вывод о целесообразности использования порошков карбида молибдена для повышения технико-экономических характеристик водородных топливных элементов, работающих в настоящее время на стандартных катализаторах. В дальнейшем требуется рассмотрение возможностей масштабирования методики синтеза порошка, а также испытания его в составе водородных топливных элементов большей мощности или их батарей.

### Список литературы

1. Ma Y., Guan G., Hao X., Cao J., Abudula A. Molybdenum carbide as alternative catalyst for hydrogen production—A review // *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 2017. V. 75. P. 1101–1129.
2. Baklanova O.N., Vasilevich A.V., Lavrenov A.V., Drozdov V.A., Muromtsev I.V., Arbuzov A.B., Kalinkin A.V. Molybdenum carbide synthesized by mechanical activation in an inert medium // *Journal of Alloys and Compounds*. 2017. V. 698. P. 1018–1027.
3. Khabbaz S., Honarbakhsh-Raouf A., Ataie A., Saghafi M. Effect of processing parameters on the mechanochemical synthesis of nanocrystalline molybdenum carbide // *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*. 2013. V. 41. P. 402–407.
4. Kumar D.D., Kumar N., Panda K., Kirubakaran A.K., Kuppasami P. Tribochemistry of contact interfaces of nanocrystalline molybdenum carbide films // *Applied Surface Science*. 2018. V. 447. P. 677–686.

5. Saito Y., Matsumoto T., Nishikubo K. Encapsulation of carbides of chromium, molybdenum and tungsten in carbon nanocapsules by arc discharge // *Journal of crystal growth*. 1997. V. 172, N 1–2. P. 163–170.

6. Yosida Y., Oguro I. Superconductivity in a high-temperature cubic phase of MoC<sub>x</sub> encapsulated in the multiwall carbon nanocages // *Physica C: Superconductivity*. 2006. V. 442, N 2. P. 97–100.

7. Arora N., Sharma N.N. Arc discharge synthesis of carbon nanotubes: Comprehensive review // *Diamond and related materials*. 2014. V. 50. P. 135–150.

8. Su Y., Wei H., Li T., Geng H., Zhang Y. Low-cost synthesis of single-walled carbon nanotubes by low-pressure air arc discharge // *Materials Research Bulletin*. 2014. V. 50. P. 23–25.

9. Zhao J., Su Y., Yang Z., Wei L., Wang Y., Zhang Y. Arc synthesis of double-walled carbon nanotubes in low pressure air and their superior field emission properties // *Carbon*. 2013. V. 58. P. 92–98.

10. Joshi R., Engstler J., Nair P.K., Haridoss P., Schneider J.J. High yield formation of carbon nanotubes using a rotating cathode in open air // *Diamond and Related Materials*. 2008. V. 17, N 6. P. 913–919.

11. Zhao J., Wei L., Yang Z., Zhang Y. Continuous and low-cost synthesis of high-quality multi-walled carbon nanotubes by arc discharge in air // *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*. 2012. V. 44, N 7–8. P. 1639–1643.

12. Pak A.Y., Grinchuk P.S., Gumovskaya A.A., Vassilyeva Y.Z. Synthesis of transition metal carbides and high-entropy carbide TiZrNbHfTaC<sub>5</sub> in self-shielding DC arc discharge plasma // *Ceramics International*. 2022. V. 48, N 3. P. 3818–3825.

13. Vassilyeva Y.Z., Butenko D.S., Li S., Han W., Pak A.Y. Synthesis of molybdenum carbide catalyst by DC arc plasma in ambient air for hydrogen evolution // *Materials Chemistry and Physics*. 2020. V. 254. P. 123509.

14. Васильева Ю.З., Пак А.Я. Синтез карбида молибдена в самоэкранирующейся электродуговой плазме // *Материаловедение. Энергетика*. 2021. Т. 27, № 2. С. 62–72.

#### Информация об авторах

Ю. З. Васильева – кандидат технических наук, научный сотрудник лаборатории пер-

спективных материалов энергетической отрасли Томского политехнического университета.

А. Я. Пак – кандидат технических наук, заведующий лабораторией перспективных материалов энергетической отрасли Томского политехнического университета.

В. В. Сохорева – научный сотрудник научной лаборатории радиоактивных веществ и технологий Томского политехнического университета.

#### References

1. Ma, Y., Guan, G., Hao, X., Cao, J. & Abudula, A. (2017). Molybdenum carbide as alternative catalyst for hydrogen production—A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 75, 1101–1129.

2. Baklanova, O. N., Vasilevich, A. V., Lavrenov, A. V., Drozdov, V. A., Muromtsev, I. V., Arbuzov, A. B. & Kalinkin, A. V. (2017). Molybdenum carbide synthesized by mechanical activation in an inert medium. *Journal of Alloys and Compounds*, 698, 1018–1027.

3. Khabbaz, S., Honarbakhsh-Raouf, A., Ataie, A. & Saghafi, M. (2013). Effect of processing parameters on the mechanochemical synthesis of nanocrystalline molybdenum carbide. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 41, 402–407.

4. Kumar, D. D., Kumar, N., Panda, K., Kirubakaran, A. K. & Kuppasami, P. (2018). Tribochemistry of contact interfaces of nanocrystalline molybdenum carbide films. *Applied Surface Science*, 447, 677–686.

5. Saito, Y., Matsumoto, T. & Nishikubo, K. (1997). Encapsulation of carbides of chromium, molybdenum and tungsten in carbon nanocapsules by arc discharge. *Journal of crystal growth*, 172(1–2), 163–170.

6. Yosida, Y. & Oguro, I. (2006). Superconductivity in a high-temperature cubic phase of MoC<sub>x</sub> encapsulated in the multiwall carbon nanocages. *Physica C: Superconductivity*, 442(2), 97–100.

7. Arora, N. & Sharma, N. N. (2014). Arc discharge synthesis of carbon nanotubes: Comprehensive review. *Diamond and related materials*, 50, 135–150.

8. Su, Y., Wei, H., Li, T., Geng, H. & Zhang, Y. (2014). Low-cost synthesis of single-walled

carbon nanotubes by low-pressure air arc discharge. *Materials Research Bulletin*, 50, 23–25.

9. Zhao, J., Su, Y., Yang, Z., Wei, L., Wang, Y. & Zhang, Y. (2013). Arc synthesis of double-walled carbon nanotubes in low pressure air and their superior field emission properties. *Carbon*, 58, 92–98.

10. Joshi, R., Engstler, J., Nair, P. K., Haridoss, P. & Schneider, J. J. (2008). High yield formation of carbon nanotubes using a rotating cathode in open air. *Diamond and Related Materials*, 17(6), 913–919.

11. Zhao, J., Wei, L., Yang, Z. & Zhang, Y. (2012). Continuous and low-cost synthesis of high-quality multi-walled carbon nanotubes by arc discharge in air. *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*, 44(7–8), 1639–1643.

12. Pak, A. Y., Grinchuk, P. S., Gumovskaya, A. A. & Vassilyeva, Y. Z. (2022). Synthesis of transition metal carbides and high-entropy carbide  $\text{TiZrNbHfTaC}_5$  in self-shielding DC arc discharge plasma. *Ceramics International*, 48(3), 3818–3825.

13. Vassilyeva, Y. Z., Butenko, D. S., Li, S., Han, W. & Pak, A. Y. (2020). Synthesis of molybdenum carbide catalyst by DC arc plasma in ambient air for hydrogen evolution. *Materials Chemistry and Physics*, 254, 123509.

14. Vassilyeva, Y. Z. & Pak, A. Y. (2021). Synthesis of molybdenum carbide in self-shielding arc plasma. *Materials Science. Energy*, 27(2), 62–72. (In Russ.).

#### **Information about the authors**

*Yu. Z. Vassilyeva – Candidate of Technical Sciences, Researcher, Laboratory of Advanced Materials for Energy Industry, Tomsk Polytechnic University.*

*A. Ya. Pak – Candidate of Technical Sciences, Head of Laboratory of Advanced Materials of Energy Industry, Tomsk Polytechnic University.*

*V. V. Sokhoreva – Researcher, Scientific Laboratory of Radioactive Substances and Technologies of the Tomsk Polytechnic University.*

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

Статья поступила в редакцию 08.12.2022; одобрена после рецензирования 11.01.2023; принята к публикации 31.01.2023.

The article was received by the editorial board on 08 Dec. 22; approved after reviewing 11 Jan. 23; accepted for publication 31 Jan. 23.

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

Научная статья

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

УДК 620.179.14

doi: 10.25712/ASTU.1811-1416.2023.01.010

### ФОРМИРОВАНИЕ ЗОН УСТОЙЧИВОЙ ЛОКАЛИЗАЦИИ ДЕФОРМАЦИИ В СВАРНЫХ СОЕДИНЕНИЯХ КОНСТРУКЦИОННЫХ СТАЛЕЙ, ХАРАКТЕРИСТИКИ НЕРАЗРУШАЮЩИХ ИСПЫТАНИЙ

Николай Викторович Абабков<sup>1†</sup>, Владимир Иванович Данилов<sup>2</sup>,  
Александр Николаевич Смирнов<sup>3</sup>

<sup>1</sup> Федеральный исследовательский центр угля и углекислоты СО РАН, пр. Советский, 18, 650000, Кемерово, Россия

<sup>1,3</sup> Кузбасский государственный технический университет им. Т.Ф. Горбачева, ул. Весенняя, 28, 650000, Кемерово, Россия

<sup>2</sup> Институт физики прочности и материаловедения СО РАН, пр. Академический 2/4, 634055, Томск, Россия

<sup>1</sup> n.ababkov@rambler.ru<sup>†</sup>, <https://orcid.org/0000-0003-0794-8040>

<sup>2</sup> dvi@ispms.tsc.ru, <https://orcid.org/0000-0002-5741-7574>

<sup>3</sup> galvas.kem@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0002-0342-3055>

**Аннотация.** В работе выявлены особенности формирования и развития полос Чернова-Людерса (ПЧЛ), а также зон устойчивой локализации деформации в образцах малоуглеродистой стали 20, в том числе и со структурно-фазовой неоднородностью в виде сварных швов, выполненных дуговой сваркой. В последнее время возрос интерес к исследованию формирования и распространения ПЧЛ как начальной стадии деформации. В самом деле, невозможно обойтись без исследований физической природы упругопластического перехода в металлах и сплавах, так как многие инженерные конструкции (особенно со сварными швами), используемые в технике, работают в области упругопластических деформаций и в них накапливаются значительные остаточные деформации. Анализировалась микроструктура и механические свойства материала при одноосном растяжении, были проведены механические испытания с регистрацией картин локализации деформации и металлографические исследования. Исследования проводились на двух партиях плоских образцов с головками из стали 20. Размеры рабочей части образцов 40×4×3 мм. Вторая партия была изготовлена из стали 20 (труба Ø159×18 со сварным швом). Изделие в эксплуатации не было (исходное состояние). Третья партия образцов вырезана из паропроводящей трубы теплоэнергетического оборудования также со сварным швом. Типоразмер трубы Ø159×18, срок наработки 198 тыс. часов (после эксплуатации). Механические испытания проводились на испытательной машине Walter+Bai AG LFM-125 при комнатной температуре. Скорость перемещения подвижного захвата составляла 0,4 мм/мин., что при использованной рабочей длине образцов соответствовало скорости деформирования  $1,67 \times 10^{-4} \text{ с}^{-1}$  (квазистатические испытания). Установлено, что в металле сварных швов деформационные критерии разрушения ниже, чем в основном металле.

**Ключевые слова:** гиб трубы, водоопускные трубы, исследование металла, локализация деформации, одноосное растяжение, полосы Чернова-Людерса.

**Благодарности:** Работа выполнена при финансовой поддержке Государственного задания ИФПМ СО РАН, тема номер FWRW-2021-0011 и проекта РНФ, соглашение № 22-29-20192.

---

**Для цитирования:** Абабков Н.В., Данилов В.И., Смирнов А.Н. Формирование зон устойчивой локализации деформации в сварных соединениях конструкционных сталей, характеристики неразрушающих испытаний // Фундаментальные проблемы современного материаловедения. 2023. Т. 20, № 1. С. 83–91. doi: 10.25712/ASTU.1811-1416.2023.01.010.

---

Original article

**FORMATION OF ZONES OF STABLE DEFORMATION LOCALIZATION IN WELDED JOINTS OF STRUCTURAL STEEL, CHARACTERISTICS OF NON-DESTRUCTIVE TESTING****Nikolai V. Ababkov<sup>1†</sup>, Vladimir I. Danilov<sup>2</sup>, Alexander N. Smirnov<sup>3</sup>**<sup>1</sup> The Federal Research Center of Coal and Coal-Chemistry SB RAS, Sovetsky Pr., 18, Kemerovo, 650000, Russia<sup>1,3</sup> T.F. Gorbachev Kuzbass State Technical University, Kemerovo, Vesennyaya Str., 28, Kemerovo, 650000, Russia<sup>2</sup> Institute of Strength Physics and Materials SB RAS, Akademicheskii Pr. 2/4, 634055, Tomsk, Russia<sup>1</sup> n.ababkov@rambler.ru<sup>†</sup>, <https://orcid.org/0000-0003-0794-8040><sup>2</sup> dvi@ispms.tsc.ru, <https://orcid.org/0000-0002-5741-7574><sup>3</sup> galvas.kem@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0002-0342-3055>

**Abstract.** The paper reveals the features of the formation and development of Chernov-Luders bands (CLB), as well as zones of stable localization of deformation in samples of low-carbon steel 20, including those with structural-phase inhomogeneity in the form of welds made by arc welding. Recently, there has been increased interest in the study of the formation and propagation of CLB as the initial stage of deformation. In fact, it is impossible to do without studying the physical nature of the elastoplastic transition in metals and alloys, since many engineering structures (especially with welded seams) used in technology operate in the area of elastoplastic deformations and significant residual deformations accumulate in them. The microstructure and mechanical properties of the material under uniaxial tension were analyzed, mechanical tests were carried out with registration of strain localization patterns and metallographic studies. The studies were carried out on two batches of flat samples with heads made of steel 20. The dimensions of the working part of the samples are 40×4×3 mm. The second batch was made of steel 20 (pipe Ø159×18 with a welded seam). The product was not in operation (initial state). The third batch of samples was cut from the steam outlet pipe of heat power equipment, also with a welded seam. Pipe size Ø159×18, operating life 198 thousand hours (after operation). Mechanical tests were carried out on a Walter+Bai AG LFM-125 testing machine at room temperature. The speed of movement of the movable grip was 0.4 mm/min, which, with the used working length of the specimens, corresponded to a strain rate of  $1.67 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$  (quasi-static tests). It has been established that in the metal of welded joints, the deformation criteria for failure are lower than in the base metal.

**Keywords:** pipe bend, culverts, metal research, deformation localization, uniaxial tension, Chernov-Luders bands.

**Acknowledgments:** This work was financially supported by the State Assignment of the ISPMS SB RAS, subject number FWRW-2021-0011 and project of the Russian Science Foundation, agreement No. 22-29-20192.

**For citation:** Ababkov, N. V., Danilov, V. I. & Smirnov, A. N. (2023). Formation of zones of stable deformation localization in welded joints of structural steel, characteristics of non-destructive testing. *Fundamental'nye problemy sovremennoy materialovedeniya (Basic Problems of Material Science (BPMS))*, 1(20), 83–91. (In Russ.). doi: 10.25712/ASTU.1811-1416.2023.01.010.

## Введение

В последнее время возрос интерес к исследованию формирования и распространения полос Чернова-Людерса (ПЧЛ) как начальной стадии деформации. В самом деле, невозможно обойтись без исследований физической природы упругопластического перехода в металлах и сплавах, так как многие инженерные конструкции (особенно со сварными швами), используемые в технике, работают в области упругопластических деформаций и в них накапливаются значительные остаточные деформации [1, 2].

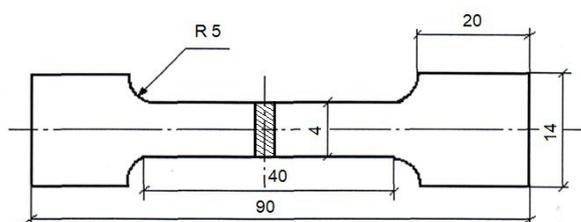
Поэтому цель настоящей работы заключалась в выявлении особенностей формирования и развития ПЧЛ, а также зон устойчивой лока-

лизации деформации в образцах малоуглеродистой стали 20, в том числе и со структурно-фазовой неоднородностью в виде сварных швов, выполненных дуговой сваркой.

## Методики и образцы для исследований

Анализировалась микроструктура и механические свойства материала при одноосном растяжении, были проведены механические испытания с регистрацией картин локализации деформации и металлографические исследования [3-6].

Исследования проводились на двух партиях плоских образцов с головками из стали 20. Размеры рабочей части образцов 40×4×3 мм. Эскиз образца показан на рис.1.



**Рис.1.** Образец для механических испытаний; заштрихованная часть соответствует положению сварного шва

**Fig.1.** Sample for mechanical testing; the shaded part corresponds to the position of the weld

Вторая партия была изготовлена из стали 20 (труба  $\text{Ø}159 \times 18$  со сварным швом). Изделие в эксплуатации не было (*исходное состояние*).

Третья партия образцов вырезана из паротводящей трубы теплоэнергетического оборудования также со сварным швом. Типоразмер трубы  $\text{Ø}159 \times 18$ , срок наработки 198 тыс. часов (*после эксплуатации*).

Механические испытания проводились на испытательной машине Walter+Bai AG LFM-125 при комнатной температуре. Скорость перемещения подвижного захвата составляла 0,4 мм/мин., что при использованной рабочей длине образцов соответствовало скорости деформирования  $1,67 \times 10^{-4} \text{ с}^{-1}$  (квазистатические испытания).

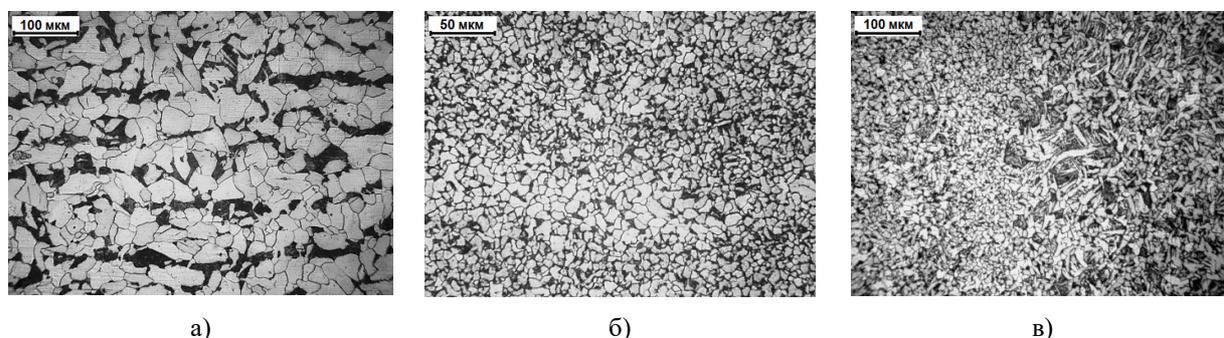
Паттерны локализованной деформации при нагружении анализировались методом корреляции цифровых изображений, получаемых при освещении полупроводниковым лазером (длина волны 635 нм, мощность 15 мВт) посредством цифровой видеокамерой Point Grey FL3-GE-50S5M-C с частотой  $10 \text{ с}^{-1}$ . Изображения оцифровывались и запоминались. Для расчета век-

торов перемещения точек образца выбрано рабочее окно продолжительностью 15 с. Сравнивались изображения на концах этого промежутка времени, и определялся вектор перемещения произвольной точки образца. Повторяя эту операцию, можно зарегистрировать поле векторов перемещения для всех точек образца в заданный момент времени. Дифференцирование поля по координатам обеспечивает получение пространственного распределения очагов локальных деформаций  $\epsilon_{xx}$  для любого момента времени [7].

Металлографические исследования были выполнены на поперечных шлифах нормальных к оси труб с помощью оптического микроскопа Neophot-21 с цифровой технической видеокамерой UCMOS03100KPA. Травления шлифов проводилось в 4-х процентном спиртовом растворе азотной кислоты. Определялись размеры зерен и структурно-фазовый состав металла в каждой из перечисленных партий [8, 9].

### Результаты исследований и их обсуждение

У образцов из стали 20 структуры основного металла, зон термического влияния и наплавленного металла тоже существенно различаются. У основного металла структура феррито-перлитная (рис.2). Зерна феррита имеют полиэдрическую морфологию, равноосные, средний размер  $27,4 \pm 2,6 \text{ мкм}$ . Перлитные колонии вытянуты в направлении прокатки и объединены в строчки. Доля перлита  $\sim 20\%$ , что соответствует содержанию углерода 0,16 %. Это несколько меньше требования ГОСТ 1050-88 (0,17-0,24) % для данной стали [10, 11].

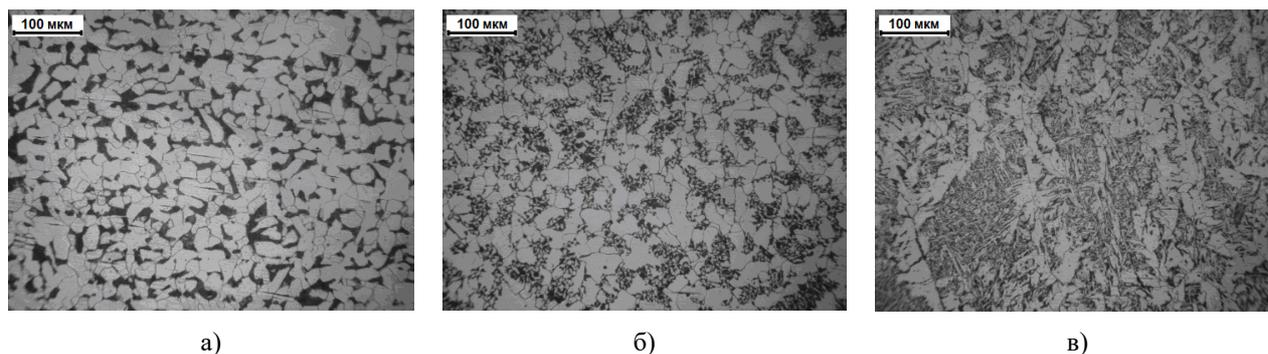


**Рис.2.** Микроструктура основного металла в образце трубы из стали 20 (*исходное состояние*): а) основного металла; б) металла шва; в) зона термического влияния

**Fig.2.** The microstructure of the base metal in a pipe sample made of steel 20 (initial state): a) the base metal; b) weld metal; c) heat affected zone

Наплавленный металл имеет значительно более дисперсную структуру (рис.2). Средние размеры ферритных зерен и перлитных колоний практически одинаковы и составляют  $8,8 \pm 1,2$  мкм. Доля перлита не отличается от доли перлита в основном металле. Зерна феррита и перлитных колоний имеют полиэдрическую морфологию. Дендриты отсутствуют.

Наиболее неоднородная микроструктура установлена в зоне термического влияния



**Рис.3.** Микроструктура в образце трубы из стали 20: а) основного металла (после эксплуатации); б) микроструктура зоны термического влияния; в) микроструктура валика наплавленного металла

**Fig.3.** Microstructure in a pipe sample made of steel 20: a) base metal (after operation); b) microstructure of the heat-affected zone; c) micro-structure of the deposited metal bead

Микроструктура основного металла трубы из стали 20 после эксплуатации феррито-перлитная. Средний размер ферритных зерен  $16 \pm 1$  мкм, а средний размер перлитных колоний  $10 \pm 0,5$  мкм. Доля перлита 21 %. То есть структурные характеристики основного металла трубы после эксплуатации в целом совпадают со структурой основного металла трубы в исходном состоянии (см. рис.2).

Микроструктура зоны термического влияния закономерно меняется при переходе от основного металла к металлу шва. Изменения касаются в первую очередь перлитной составляющей. Происходит рекристаллизация ферритных пластин перлита и зарождение в колониях полиэдрических зерен феррита (рис.3а). По мере приближения к наплавленному металлу эта тенденция нарастает, а параллельно происходит измельчение ферритных зерен (рис.3б). На контакте с металлом шва пластинчатая морфология перлита переходит в зернистую, а размеры ферритных зерен значительно уменьшаются (рис.3в). Структура становится морфологически подобной структуре корня сварного шва.

Структура металла шва радикально меняется при переходе от наплавленного валика к

(рис.2б). Видно, что между основным металлом (на рис.2б справа) имеется прослойка, где присутствует феррит пластинчато-игльчатой морфологии. Длина пластин (игл) может достигать 100 мкм.

На рис.3 представлены характерные микроструктуры основного металла, зоны термического влияния и металла шва.

корню. Для валика характерна типичная дендритная структура (рис.3в). К середине шва она становится более равноосной, а в корне шва наблюдается мелкодисперсная структура с размерами ферритных зерен  $7 \pm 0,25$  мкм и перлитных колоний  $5 \pm 0,5$  мкм). Доля перлита 25 %. Морфологически эта структура аналогична структуре наплавленного металла в трубе в исходном состоянии 2 (рис.2) [12-14].

*Механические испытания и анализ картин локализации деформации при растяжении сварных образцов из стали 20 в исходном состоянии*

Диаграммы растяжения образцов стали 20 со сварным швом, изготовленных из трубы в исходном состоянии, представлены на рис.4. Они имеют несовершенную площадку текучести и ряд сбросов напряжения на участке упругости. Разрушение всех образцов происходило по основному металлу, поэтому имеет смысл сравнивать полученные механические свойства с требованиями ГОСТ 10704-91.

Видно (см. Табл.1), что прочностные характеристики вполне соответствуют требованиям для данной стали в состоянии закалка + отпуск, а пластичность более чем на 10 % хуже ( $\sigma_{0,2} \geq 245$  МПа,  $\sigma_B \geq 430$  МПа,  $\delta \geq 20$  %).

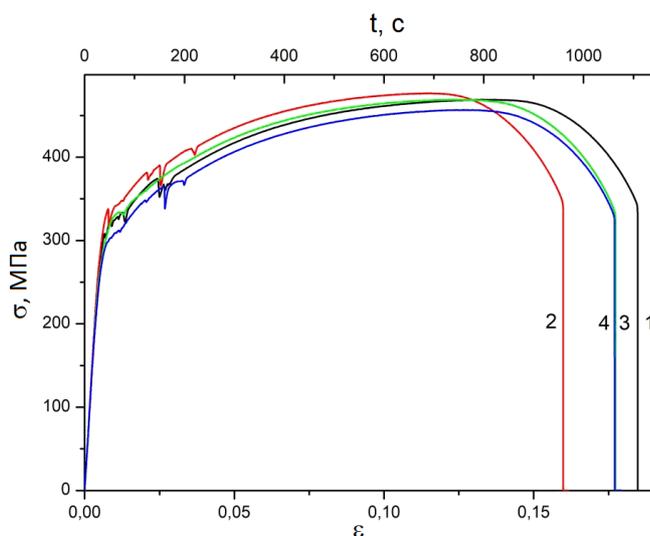


Рис.4. Деформационные кривые образцов стали 20 со швом в *исходном состоянии*

Fig.4. Deformation curves of samples of steel 20 with a seam in the *initial state*

Таблица 1. Механические свойства и критерии локализации стали 20

Table 1. Mechanical properties and localization criteria for steel 20

№	$\sigma_{0,2}$ МПа	$\sigma_B$ , МПа	$\delta$	$\sigma_{loc}$ , МПа	$t_{loc}$ , с	$t_B$ , с	$t_\delta$ , с	$\epsilon_{loc}$	$\epsilon_B$	$a_1$	$a_2$
1	310	469	0,185	459	564	830	1109	0,094	0,138	0,68	0,509
2	340	477	0,16	463	460	700	960	0,077	0,117	0,657	0,479
3	334	468	0,177	405	236	760	1064	0,039	0,127	0,311	0,222
4	309	457	0,177	440	480	778	1064	0,08	0,13	0,617	0,451
5	316	472	0,21	463	600	902	1208-	0,1	0,15	0,665	0,497
6	303	–	–	445	450	–	–	0,074	–	–	–
7	327	–	–	463	426	–	–	0,071	–	–	–
средние	320±14	469±7	0,182 ±0,02	448 ±21	459 ±117	794 ±76	1081 ±90	0,076± 0,02	0,132± 0,01	0,586± 0,155	0,432± 0,119

На рис.5 показана хронограмма паттернов локализованной пластичности в процессе испытания на растяжение от предела текучести до разрушения образца 3. В начале деформирования ( $\Delta t = 0-90$  с) согласно хронограмме происходило формирование ПЧЛ и наблюдалось движение фронтов локализованной деформации в основном металле. Затем в промежутке

времени  $\Delta t = 140-175$  с такие же фронты двигались в зонах термического влияния в металле шва. Далее на участке упрочнения довольно рано выявляется устойчивая зона локализации деформации, в которой со временем формируется шейка и происходит разрушение. Координата середины этой зоны  $x_{loc} = 3$  мм.

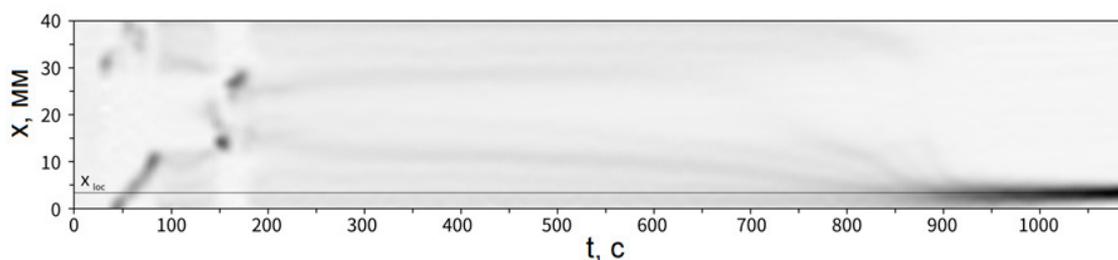
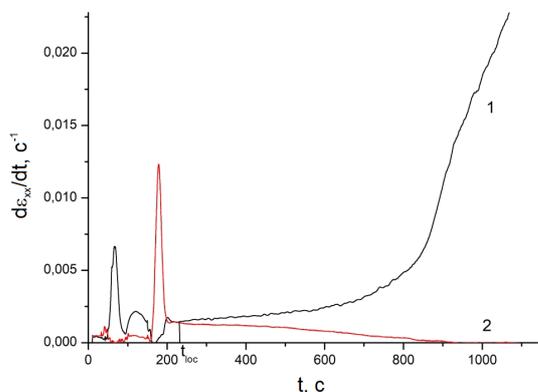


Рис.5. Хронограмма эволюции картины локализации (образец 3, сталь 20, *исходное состояние*)

Fig.5. Chronogram of the evolution of the localization pattern (sample 3, steel 20, *initial state*)

Для определения времени появления устойчивой зоны локализации деформации использован описанный выше прием (см. рис.6). Сравнение скоростей прироста деформации в области с координатой  $x_{loc}$  и в точках вне этой области показало, что  $t_{loc} = 236$  с (рис.6).



**Рис.6.** Скорости прироста локальных деформаций в разных зонах образца 3 (*исходное состояние*); 1 –  $x_{loc} = 3$  мм, 2 –  $x = 25$  мм

**Fig.6.** Growth rates of local strains in different zones of specimen 3 (*initial state*); 1 –  $x_{loc} = 3$  мм, 2 –  $x = 25$  мм

Аналогичным образом были определены времена формирования устойчивых зон локализации деформации для остальных образцов 1, 2, 4, 5. Эти данные, а также времена достижения вершины деформационных кривых  $t_B$  и времена до разрушения  $t_\delta$  представлены в таблице 1.

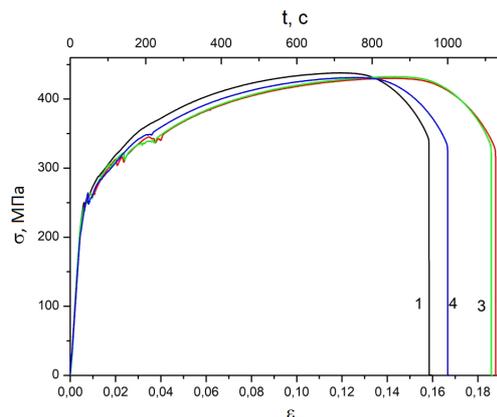
*Механические испытания и анализ картин локализации деформации при растяжении сварных образцов из стали 20 после эксплуатации*

Диаграммы растяжения образцов стали 20 со сварным швом, изготовленных из трубы состояния после эксплуатации, представлены на рис.7. Как и в двух предыдущих случаях они имеют несовершенную площадку текучести и ряд сбросов напряжения на участке упрочнения. Разрушение всех образцов происходило по основному металлу.

**Таблица 2.** Механические свойства и критерии локализации стали 20 после эксплуатации

**Table 2.** Mechanical properties and localization criteria for steel 20 after operation

№	$\sigma_{0,2}$ МПа	$\sigma_B$ , МПа	$\delta$	$\sigma_{loc}$ , МПа	$t_{loc}$ , с	$t_B$ , с	$t_\delta$ , с	$\epsilon_{loc}$	$\epsilon_B$	$a_1$	$a_2$
1	250	438	0,158	414	420	721	950	0,07	0,12	0,583	0,442
2	263	430	0,188	367	295	853	1126	0,049	0,142	0,304	0,262
3	263	432	0,186	408	492	876	1114	0,082	0,146	0,562	0,442
4	264	433	0,166	400	396	752	996	0,066	0,125	0,527	0,398
среднее	260±6	433±3	0,174± 0,015	397 ±20	401 ±81	800 ±76	1046 ±87	0,067± 0,013	0,133 ±0,013	0,494 ±0,13	0,386 ±0,085



**Рис.7.** Деформационные кривые образцов стали 20 со швом в состоянии *после эксплуатации*

**Fig.7.** Deformation curves of samples of steel 20 with a seam in the state *after operation*

Видно (см. Табл.2), что основной металл демонстрирует прочностные характеристики вполне соответствующие требованиям для стали 20 в состоянии закалка + отпуск, но пластичность более чем на 10 % хуже ( $\sigma_{0,2} \geq 245$  МПа,  $\sigma_B \geq 430$  МПа,  $\delta \geq 20$  %). При этом она хуже, чем у образцов исходной трубы (см. Табл. 2,  $\delta = 0,182 \pm 0,02$ ).

На рис.8 представлена хронограмма эволюции картин локализованной деформации образца 2 из трубы после эксплуатации. В начале деформирования ( $\Delta t = 0-70$  с) согласно хронограмме происходило формирование ПЧЛ и наблюдалось движение фронтов локализованной деформации в основном металле. Затем в промежутке времени  $\Delta t = 120-150$  с фронты двигались в зонах термического влияния, а в интервале  $\Delta t = 195-250$  с в наплавленном металле шва. Далее на участке упрочнения выявляется устойчивая зона локализации деформации, в которой со временем формируется шейка и происходит разрушение. Координата середины этой зоны  $x_{loc} = 6,5$  мм.

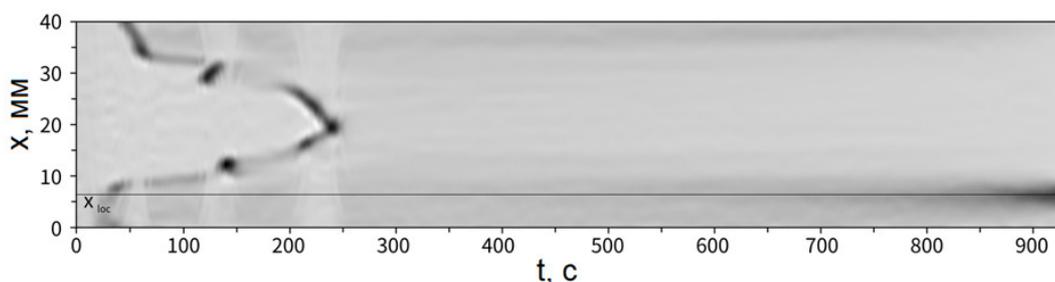


Рис.8. Хронограмма эволюции картины локализации (образец 2, сталь 20, состояние после эксплуатации)

Fig.8. Chronogram of the evolution of the localization pattern (sample 2, steel 20, state after operation)

На рис.9 показаны графики скоростей изменения локальных деформаций в данной зоне  $x_{loc} = 6,5$  мм и в произвольно выбранной области. Видно, что скорость роста деформации в интересующей нас зоне, начиная  $t_{loc} = 295$  с, быстро увеличивается, в остальных точках образца, наоборот, падает.

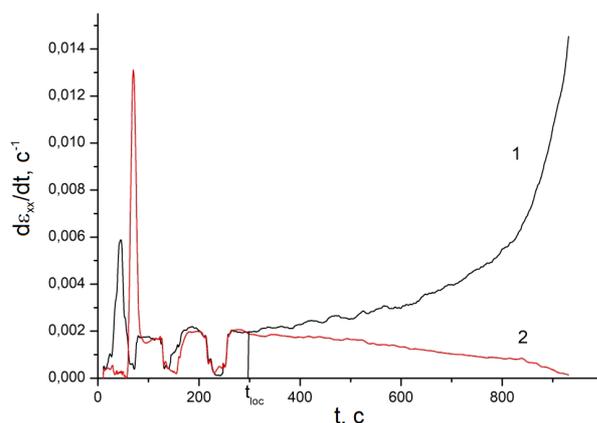


Рис.9. Скорости прироста локальных деформаций в разных зонах образца 2 (состояние после эксплуатации); 1 –  $x_{loc} = 6,5$  мм, 2 –  $x = 35$  мм

Fig.9. Growth rates of local strains in different zones of sample 2 (state after operation); 1 –  $x_{loc} = 6,5$  mm, 2 –  $x = 35$  mm

Подобным образом определены времена формирования зон устойчивой локализации деформации и для остальных образцов (см. Табл. 2).

### Выводы

Из таблиц 1 и 2 видно, что после эксплуатации эти критерии для стали 20 снизились. В исходном состоянии  $a_1 = 0,586 \pm 0,155$ , а после эксплуатации  $a_1 = 0,493 \pm 0,130$ , соответственно  $a_2 = 0,432 \pm 0,119$  в исходном состоянии и  $a_2 = 0,386 \pm 0,085$  после эксплуатации.

Подобное снижение было зафиксировано и на образцах стали 20 без швов (см. отчет 2017 года  $a_1 = 0,828 \pm 0,057$ , а после эксплуатации  $a_1 = 0,623 \pm 0,069$ , соответственно  $a_2 = 0,663 \pm 0,084$  в исходном состоянии и  $a_2 = 0,423 \pm 0,038$  после эксплуатации). Видно, что у сплошных образцов величина обоих критериев больше, чем у сварных. Хотя разрушение сварных образцов происходило по основному металлу, наличие шва, по-видимому, сказывается. Во всяком случае, пластичность и исходных образцов, и образцов после эксплуатации, ниже требуемой ГОСТ 10704-91.

Таким образом, в металле сварных швов деформационные критерии разрушения ниже, чем в основном металле.

### Список литературы

1. Шкляров М.И., Осмаков В.Н., Едачев Г.М. Некоторые особенности выделения структурно свободного графита в сварных соединениях паропроводов из углеродистой стали // Теплоэнергетика. 1999. № 5. С. 21–26.
2. РД 34.17.421-92. Типовая инструкция по контролю и продлению срока службы металла основных элементов котлов, турбин и трубопроводов тепловых электростанций.
3. СТО-021-21-21-2003. Основные элементы котлов, турбин и трубопроводов тепловых электрических станций. Контроль состояния металла. Нормы и требования.
4. Конева Н.А., Козлов Э.В. Физическая природа стадийности пластической деформации // Структурные уровни пластической деформации и разрушения. Под ред. В.Е. Панина. Новосибирск: Наука. Сиб. отделение, 1990. С. 123–186.
5. Салтыков С.А. Стереометрическая металлография. М.: Металлография, 1970. 376 с.

6. Хирш П. и др. Электронная микроскопия тонких кристаллов. М.: Мир, 1968. 574 с.

7. Зуев Л.Б., Данилов В.И., Баранникова С.А., Плосков Н.А. О природе упругопластического инварианта деформации // ЖТФ. 2018. Т. 88, № 6. С. 855–859.

8. Конева Н.А., Козлов Э.В., Тришкина Л.И. и др. Дальнодействующие поля напряжений, кривизна-кручение кристаллической решетки и стадии пластической деформации. Методы измерений и результаты // Новые методы в физике и механике деформируемого твердого тела. Ч.1. Под ред. академика В.Е. Панина. Томск: Изд-во ТГУ, 1990. С. 83–93.

9. Рыбин В.В. Большие пластические деформации и разрушение металлов. М.: Металлургия, 1986. 224 с.

10. Козлов Э.В., Попова Н.А., Конева Н.А. Фрагментированная субструктура, формирующаяся в ОЦК-сталях при деформации // Изв. РАН. Серия физическая. 2004. Т. 68, № 10. С. 1419–1427.

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

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

13. Козлов Э.В., Теплякова Л.А., Тришкина Л.И. Субструктура и закономерности развития микротрещин (электронно-микроскопическое исследование) // Прочность и разрушение гетерогенных материалов. Л.: ФТИ им. А. Ф. Иоффе, 1990. С. 3–23.

14. Структурно-фазовые состояния перспективных металлических материалов: Коллективная монография: под ред. В. Е. Громова. Новокузнецк: Изд-во НПК, 2009. 613 с.

### Информация об авторах

Н. В. Абабков – кандидат технических наук, доцент кафедры технологии машиностроения Кузбасского государственного технического университета им. Т.Ф. Горбачева.

В. И. Данилов – доктор физико-математических наук, главный научный сотрудник Института физики прочности и материаловедения СО РАН.

А. Н. Смирнов – доктор технических наук, профессор кафедры «Технологии машино-

строения» Кузбасского государственного технического университета им. Т.Ф. Горбачева.

### References

1. Shklyarov, M. I., Osmakov, V. N. & Yedachev, G. M. (1999). Nekotoryye osobennosti vydeleniya strukturno svobodnogo grafita v svarynykh soyedineniyakh paroprovodov iz uglerodistoy stali. *Teploenergetika*, 5, 21–26. (In Russ.).

2. RD 34.17.421-92. Tipovaya instruktsiya po kontrolyu i prodleniyu sroka sluzhby metalla osnovnykh elementov kotlov, turbin i truboprovodov teplovykh elektrostantsiy. (In Russ.).

3. STO-021-21-21-2003. Osnovnyye elementy kotlov, turbin i truboprovodov teplovykh elektricheskikh stantsiy. Kontrol' sostoyaniya metalla. Normy i trebovaniya. (In Russ.).

4. Koneva, N. A. & Kozlov, E. V. (1990). Fizicheskaya priroda stadiynosti plasticheskoy deformatsii. Strukturnyye urovni plasticheskoy deformatsii i razrusheniya. Pod red. V. E. Panina. Novosibirsk: Nauka. Sib. Otdeleniye. P. 123–186. (In Russ.).

5. Saltykov, S. A. (1970). Stereometricheskaya metallografiya. M.: Metallografiya. P. 376. (In Russ.).

6. Khirsh, P. et al. (1968). Elektronnaya mikroskopiya tonkikh kristallov. M.: Mir. P. 574.

7. Zuyev, L. B., Danilov, V. I., Barannikova, S. A. & Ploskov, N. A. (2018). O prirode uprugoplasticheskogo invarianta deformatsii. *ZHTF*, 6(88), С. 855–859. (In Russ.).

8. Koneva, N. A., Kozlov, E. V. & Trishkina, L. I. et al. (1990). Dal'nodeystvuyushchiye polya napryazheniy, krivizna-krucheniye kristallicheskoy reshetki i stadii plasticheskoy deformatsii. Metody izmereniy i rezul'taty. *Novyye metody v fizike i mekhanike deformiruyemogo tverdogo tela. CH.1. Pod red. akademika V.E. Panina. Tomsk: Izd-vo TGU*, 83–93. (In Russ.).

9. Rybin, V. V. (1986). Bol'shiye plasticheskiye deformatsii i razrusheniye metallov. M.: Metallurgiya. P. 224. (In Russ.).

10. Kozlov, E. V., Popova, N. A. & Koneva, N. A. (2004). Fragmentirovannaya substruktura, formiruyushchayasya v OTSK-stalyakh pri deformatsii. *Izv. RAN. Seriya fizicheskaya*, 10(68), 1419–1427. (In Russ.).

11. Koneva, N. A. & Kozlov E. V. (1990). Fizicheskaya priroda stadiynosti plasticheskoy deformatsii. *Izv. vuzov. Fizika*, 2, 89–106. (In Russ.).

12. Trefilov, V. I., Moiseyev, V. F. & Pechkovskiy, E. P. et al. (1989). Deformatsionnoye uprochneniye i razrusheniye polikristallicheskikh materialov. Kiyev: Naukova dumka. P. 256. (In Russ.).

13. Kozlov, E. V., Teplyakova, L. A. & Trishkina L. I. (1990). Substruktura i zakonomernosti razvitiya mikrotreshchin (elektronno-mikroskopicheskoye issledovaniye). Prochnost' i razrusheniye geterogennykh materialov. L.: FTI im. A. F. Ioffe. P. 3–23. (In Russ.).

14. (2009). Strukturno-fazovyye sostoyaniya perspektivnykh metallicheskikh materialov: Kollektivnaya monografiya: pod red. V. E. Gromova. Novokuznetsk: Izd-vo NPK. P. 613. (In Russ.).

### **Information about the authors**

*N. V. Ababkov – Candidate of Technical Sciences, Associate Professor of the Department of Mechanical Engineering Technology, T.F. Gorbachev Kuzbass State Technical University.*

*V. I. Danilov – Doctor of Physical and Mathematical Sciences, Chief Researcher, Institute of Strength Physics and Materials SB RAS.*

*A. N. Smirnov – Doctor of Technical Sciences, Professor of the Department of Mechanical Engineering Technologies, T.F. Gorbachev Kuzbass 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 17.01.2023; принята к публикации 01.02.2023.

The article was received by the editorial board on 14 Nov. 22; approved after reviewing 17 Jan. 23; accepted for publication 01 Feb. 23.

Научная статья

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

УДК 621.791:621.771

doi: 10.25712/ASTU.1811-1416.2023.01.011

**ВЛИЯНИЕ ТЕРМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ НА СТРУКТУРУ И СВОЙСТВА  
ХРОМИСТОГО НИЗКОЛЕГИРОВАННОГО ИЗНОСОСТОЙКОГО ЧУГУНА ЧХЗ****Сергей Геннадьевич Иванов<sup>1†</sup>, Алексей Михайлович Гурьев<sup>2</sup>, Михаил Алексеевич Гурьев<sup>3</sup>,  
Даниил Андреевич Астахов<sup>4</sup>, Никита Вадимович Мальков<sup>5</sup>,  
Вероника Викторовна Романенко<sup>6</sup>, Евгения Владимировна Черных<sup>7</sup>**<sup>1, 2, 3, 4, 5, 6, 7</sup> Алтайский государственный технический университет им. И.И. Ползунова, пр. Ленина, 46, 656038, Барнаул, Россия<sup>2</sup> Уханьский текстильный университет, ул. ФангЖи, 1, 430073, Ухань, КНР<sup>1</sup> serg225582@mail.ru<sup>†</sup>, <https://orcid.org/0000-0002-5965-0249><sup>2</sup> gurievam@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-7570-8877><sup>3</sup> gurievma@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-9191-1787><sup>4</sup> apstahov69@mail.ru<sup>5</sup> nik777pik@mail.ru<sup>6</sup> veronika\_65@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0003-2444-4848><sup>7</sup> jane\_5@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-1128-8471>

**Аннотация.** В работе представлены исследования влияния термической обработки на микроструктуру, микротвердость и структурно-фазовое состояние образцов хромистого низколегированного износостойкого чугуна марки ЧХЗ. Металлографический анализ осуществляли при помощи металлографического микроскопа «Carl Zeiss Axio Observer Z1m» и программного комплекса «TixhoMet PRO». Термическую обработку образцов проводили в камерной термической печи типа СНОЛ, оборудованной ПИД-контроллером «Термодат 16-Е3». Температура нагрева под закалку составляла 890 °С, выдержка при этой температуре – 2 ч, после чего образцы извлекали из печи и подвергали остыванию на спокойном воздухе. После остывания до температуры 40-50 °С, образцы подвергали отпуску при температуре 180-200 °С в течение 2 ч. Остывшие после отпуска образцы демонстрировали твердость 54-56 HRC по сравнению с твердостью 320-340 НВ в литом состоянии. Проведенные исследования показали, что при термической обработке основной вклад в повышение твердости износостойкого хромистого чугуна ЧХЗ вносит значительное повышение (в 2-2,5 раза) твердости металлической матрицы в результате твердорастворного упрочнения и частичного выделения мелкодисперсных включений в ней карбидных частиц. Испытания термически обработанных лопаток дробеметной установки, изготовленных из чугуна ЧХЗ показали повышение ресурса работы в 8-11 раз по сравнению с литыми лопатками, не подвергнутыми термической обработке, и в 1,5-2 раза выше по сравнению с серийными лопатками дробеметной установки, изготовленными из чугуна 510Cr2, поставляемыми из КНР.

**Ключевые слова:** хромистый чугун, термическая обработка, микроструктура, микротвердость.

**Благодарности:** Исследования выполнены в ИЦ «ХимБиоМаш» ФБГОУ ВО АлтГТУ.

**Для цитирования:** Иванов С.Г., Гурьев А.М., Гурьев М.А., Астахов Д.А., Мальков Н.В., Романенко В.В., Черных Е.В. Влияние термической обработки на структуру и свойства хромистого низколегированного износостойкого чугуна ЧХЗ // Фундаментальные проблемы современного материаловедения. 2023. Т. 20, № 1. С. 92–98. doi: 10.25712/ASTU.1811-1416.2023.01.011.

Original article

**THE EFFECT OF HEAT TREATMENT ON THE STRUCTURE AND PROPERTIES  
OF CHROMIUM LOW-ALLOY WEAR-RESISTANT CAST IRON ChKh3****Sergey G. Ivanov<sup>1†</sup>, Alexey M. Guryev<sup>2</sup>, Mikhail A. Guryev<sup>3</sup>, Daniil A. Astakhov<sup>4</sup>,  
Nikita V. Mal'kov<sup>5</sup>, Veronika V. Romanenko<sup>6</sup>, Evgeniya V. Chernykh<sup>7</sup>**<sup>1, 2, 3, 4, 5, 6, 7</sup> I.I. Polzunov Altai State Technical University, Lenin Pr., 46, Barnaul, 656038, Russia<sup>2</sup> Wuhan Textile University, FangZhi Road, 1, Wuhan, 430073, China<sup>1</sup> serg225582@mail.ru<sup>†</sup>, <https://orcid.org/0000-0002-5965-0249>

<sup>2</sup> gurievam@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-7570-8877>

<sup>3</sup> gurievma@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-9191-1787>

<sup>4</sup> apstahov69@mail.ru

<sup>5</sup> nik777pik@mail.ru

<sup>6</sup> veronika\_65@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0003-2444-4848>

<sup>7</sup> jane\_5@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-1128-8471>

**Abstract.** The paper presents studies of the effect of heat treatment on the microstructure, microhardness and structural-phase state of chromium low-alloy wear-resistant cast iron ChKh3 samples. Metallographic analysis was carried out using «Carl Zeiss Axio Observer Z1m» metallographic microscope and the «ThixoMet PRO» software package. Thermal treatment of the samples was carried out in a chamber thermal furnace of the SNOL type equipped with a PID controller «Termodat 16-E3». The heating temperature for quenching was 890 °C, holding at this temperature for 2 h, after which the samples were removed from the furnace and cooled in still air. After cooling to a temperature of 40-50 °C, the specimens were tempered at a temperature of 180-200 °C for 2 h. The studies performed have shown that during heat treatment, the main contribution to the increase in the hardness of wear-resistant chromium cast iron ChKh3 is made by a significant increase (by 2-2.5 times) the hardness of the metal matrix as a result of solid solution hardening and partial precipitation of fine inclusions in it of carbide particles. Tests of heat-treated shot blast blades made of cast iron ChKh3 showed an increase in service life by 8-11 times compared to cast blades not subjected to heat treatment, and 1.5-2 times higher compared to serial shot blast blades, made of cast iron 510Cr2, supplied from China.

**Keywords:** chromium cast iron, heat treatment, microstructure, microhardness.

**Acknowledgements:** The studies were carried out at the Engineering Center "ChemBioMash" AltSTU.

**For citation:** Ivanov, S. G., Guryev, A. M., Guryev, M. A., Astakhov D. A., Mal'kov N. V., Romanenko V. V. & Chernykh, E. V. (2023). The effect of heat treatment on the structure and properties of chromium low-alloy wear-resistant cast iron ChKh3. *Fundamental'nye problemy sovremennogo materialovedeniya (Basic Problems of Material Science (BPMS))*, 1(20), 92–98. (InRuss.). doi: 10.25712/ASTU.1811-1416.2023.01.011.

## Введение

Хромистые чугуны с содержанием хрома, начиная с 2 масс. % и до 38 масс. %, обладая высокой износостойкостью, жаростойкостью и коррозионной стойкостью в агрессивных средах, нашли широкое применение для изготовления ответственных деталей в различных отраслях машиностроения. Работая в сложных режимах, сочетающих воздействие различных факторов износа и агрессивных сред, детали агрегатов и узлы техники утрачивают свою работоспособность вследствие закономерно протекающих в них разрушающих процессов (трения, коробления, механических нагрузок, экстремально высоких температур и др.). В этом случае правильно выбранный технологический процесс термической обработки детали из хромистых чугунов способен продлить срок её службы.

В этой связи разработка новых эффективных технологий, позволяющих изготовить деталь, отвечающую современным стандартам качества и заданному уровню свойств, является первостепенной задачей современного материаловедения.

В современной технике из всего арсенала способов повышения эксплуатационных характеристик большинства сталей и чугунов наибо-

лее распространенным является термическая обработка (ТО). Кроме того, известно, что прочность литых изделий из чугуна зависит от его химического состава, условий кристаллизации и режимов ТО [1]. Выбор эффективного режима термической обработки может обеспечить заданный набор технологических и функциональных свойств изделия в целом.

Термической обработке легированных чугунов посвящено немало работ. Так, например, авторами [2-5] исследуется влияние термообработки на структуру и свойства хромистых чугунов некоторых марок, предложены рекомендации по их термической обработке. В работе [6] систематизированы известные литературные данные параметров термообработки группы износостойких хромистых чугунов, а также указаны режимы ТО для деталей, работающих в горно-обогательном производстве. Однако, по-прежнему, детального рассмотрения требует вопрос управления структурой и свойствами отливок из чугуна в процессе термического упрочнения.

Актуальность настоящей работы обусловлена необходимостью изучения процесса структурообразования хромистых чугунов путем оптимизации режимов их термической обработки.

Цель работы – выявление особенностей изменения микроструктуры и твердости хромистого низколегированного износостойкого чугуна ЧХЗ в результате термической обработки.

### Методика и материалы

В качестве объектов исследования были выбраны образцы хромистого низколегированного износостойкого чугуна ЧХЗ. Химический состав хромистых чугунов в соответствии с ГОСТ 7769-82 приведен в табл.1 [7]. Отливки были получены способом литья по газифицируемым моделям. По завершению процесса затвердевания отливок их выбивали и охлаждали на воздухе. Охлажденные отливки очищали от

пригара на дробеметной установке. Из готовых отливок методами гидроабразивной резки отрезали заготовки металлографических темплетов размерами 20x20x40 мм. После этого готовили металлографические образцы, которые сначала вырезали из темплетов на прецизионном отрезном станке «MICROCUT-201», затем осуществляли запрессовку в бакелитовый компаунд. Полученные образцы шлифовались и полировались на автоматическом шлифовально-полировальном станке «DigiPrep-P», а также протравливались последовательно в травителях «Ниталь» и травителе Берахи №3. Исследования микршлифов проводили согласно методикам, приведенным в работах [8, 9].

**Таблица 1.** Химический состав исследованных плавок хромистых чугунов ЧХЗ

**Table 1.** Chemical composition of the investigated melts of ChKh3 chromium cast irons

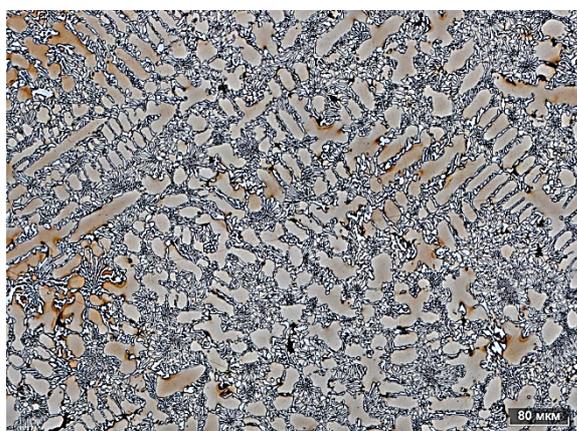
Марка чугуна	C	Si	Mn	S	P	Cr
ЧХЗ по ГОСТ	3-3,8	2,8-3,8	до 1	до 0,12	до 0,3	2,01-3
Исследованная плавка ЧХЗ	3,2±0,037	1,27±0,06	0,73±0,06	0,089±0,0032	0,165±0,0024	2,44±0,11

Металлографический анализ проводился на металлографическом микроскопе «CarlZeissAxioObserverZ1m» и программного комплекса «ThixoMetPRO» по методикам [10-16].

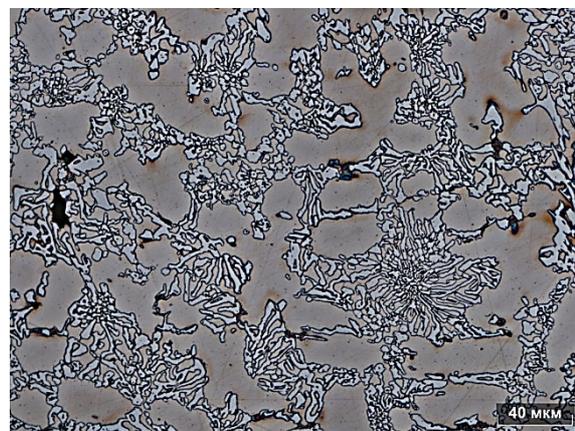
### Результаты и обсуждения

Микроструктура образцов чугуна ЧХЗ в исходном (литом) состоянии представлена на рис.1. Как видно из представленного рисунка, при легировании серого чугуна хромом, он приобретает структуру ледобурита, при этом

процесс графитизации полностью подавляется уже при содержании хрома, начиная от 1,6 масс. % [17]. Представленные фотографии микроструктуры чугуна в литом состоянии это полностью подтверждают – панорамный макроструктурный снимок демонстрирует скелетную ледобуритную эвтектику. Свободный графит в ней предсказуемо отсутствует. Металлическая матрица представлена ферритом. Твердость чугуна в литом состоянии находится в пределах 320-340 НВ.



а)



б)

**Рис.1.** Микроструктура чугуна ЧХЗ в исходном (литом) состоянии. Оптическое увеличение: а)  $\times 200$ ; б)  $\times 500$   
**Fig.1.** Microstructure of ChKh3 cast iron in the initial (cast) state. Optical magnification: а)  $\times 200$ ; б)  $\times 500$

Термическую обработку образцов проводили в камерной термической печи типа СНОЛ, оборудованной ПИД-контроллером «Термодат 16-Е3». Температура нагрева под закалку составляла 890 °С, выдержка при этой температуре – 2 ч, после чего образцы извлекали из печи и подвергали остыванию на спокойном воздухе в соответствии с рекомендациями [17]. После остывания до температуры 40-50 °С, образцы подвергали отпуску при температуре 180-200 °С в течение 2 ч. Остывшие после отпуска образцы демонстрировали твердость 54-56 HRC. Полученные в результате закалки чугуна ЧХЗ микроструктуры представлены на рис.2. На рис.2а продемонстрированы также результаты измерения микротвердости основных фазовых составляющих – скелетной эвтектики и металлической матрицы. Как видно из представленных результатов, карбидный скелет ледобуритной эвтектики имеет твердость 57,7 HRC, тогда как твердость металлической

матрицы колеблется от 39,7 до 48,4 HRC. В литом состоянии твердость карбидного скелета составляла 57-58 HRC, тогда как твердость металлической матрицы – всего 22-24 HRC. Таким образом, повышение твердости материала в целом после термической обработки произошло в результате значительного повышения твердости металлической матрицы. Сравнивая между собой микроструктуру чугуна в литом и термообработанном состоянии (см. рис.1б и 2б, соответственно), можно сделать вывод, что существенное упрочнение металлической матрицы произошло в результате частичного растворения в ней карбидного скелета и последующей термофиксации твердого раствора при быстром охлаждении. Об этом свидетельствует характерный ореол вокруг карбидной фазы, а также округлые мелкодисперсные выделения карбидов в металлической матрице (темные точки на рис.2б).

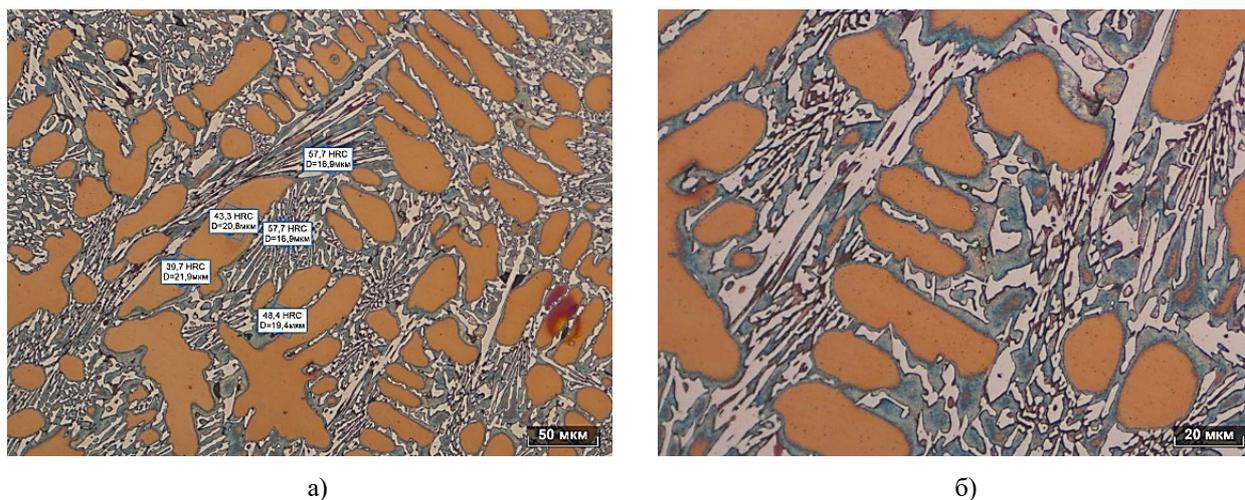


Рис.2. Распределение микротвердости (а) и микроструктура (б) чугуна ЧХЗ в термообработанном состоянии. Оптическое увеличение: а)  $\times 200$ ; б)  $\times 500$

Fig.2. Distribution of microhardness (a) and microstructure (b) of ChKh3 cast iron in the heat-treated state. Optical magnification: a)  $\times 200$ ; b)  $\times 500$

### Заключение

Проведенные исследования показали, что при термической обработке основной вклад в повышение твердости износостойкого хромистого чугуна ЧХЗ вносит значительное повышение (в 2-2,5 раза) твердости металлической матрицы в результате твердорастворного упрочнения и частичного выделения мелкодисперсных включений в ней карбидных частиц.

Испытания термически обработанных лопаток дробеметной установки, изготовленных из чугуна ЧХЗ показали повышение ресурса работы в 8-11 раз по сравнению с литыми лопатками, не подвергнутыми термической обработке, и в 1,5-2 раза выше по сравнению с серийными лопатками дробеметной установки, изготовленными из чугуна 510Cr2, поставляемыми из КНР.

### Список литературы

1. Гиршович Н.Г. Чугунное литьё. Л.-М. Государственное научно-техническое издательство литературы по чёрной и цветной металлургии. 1978. 708 с.
2. Филиппов М.А., Шарапова В.А., Швейкин В.П., Никифорова С.М., Плотников Г.Н., Эстемирова С.Х. Повышение износостойкости хромистых чугунов термической обработкой // Литейщик России. 2020. № 8. С. 35–40.
3. Богодухов С.И., Тавтилов И.Ш., Нгуен Х.Л. Термическая обработка износостойких чугунов // Интеллект. Инновации. Инвестиции. 2017. №6. С. 71–77.
4. Харина Г.В., Шихалев И.А., Ведерников М.В. Исследование коррозионной стойкости хромированного чугуна // Проблемы современной науки и образования. 2015. № 9(39). С. 42–48.
5. Барановский А.Э., Ильюшенко В.М., Барановский Э.Ф., Короткин Г.П. Повышение ресурса работы деталей из износостойких хромистых чугунов // Литейное производство. 2011. № 2. С. 16–19.
6. Жумаев А.А., Барановский К.Э., Мансуров Ю.Н. Анализ микроструктуры износостойких хромистых чугунов после термической обработки // Литье и металлургия. 2021. № 1. С. 142–148.
7. Шерман, А.Д. Чугун: справ. изд. / А.Д. Шерман [и др.]; под ред. А.Д. Шермана и А.А. Жукова. Москва: Металлургия, 1991. 576 с.
8. Vander Voort G., Pakhomova O., Kazakov A., Evaluation of Normal Versus Non-Normal Grain Size Distributions // Materials Performance and Characterization. 2016. N 5. P. 521–534.
9. Kazakov A., Kiselev D. Industrial Application of Thixomet Image Analyzer for Quantitative De-scription of Steel and Alloys Microstructure // Microsc. Microanal. 2015. 21 (Suppl 3). P. 457–458.
10. Иванов С.Г., Гурьев А.М., Русакова А.В., Гурьев М.А., Старостенков М.Д. Микроструктура поверхности многокомпонентных диффузионных покрытий на основе бора // Фундаментальные проблемы современного материаловедения. 2013. Т. 10, № 1. С. 130–133.
11. Иванов С.Г., Гурьев А.М., Земляков С.А., Гурьев М.А., Романенко В.В. Особенности методики подготовки образцов для автоматического анализа карбидной фазы стали x12ф1 после цементации в вакууме с применением программного комплекса "Thixomet PRO" // Ползуновский вестник. 2020. № 2. С. 165–168.
12. Гурьев М.А., Иванов С.Г., Гурьев А.М., Кошелева Е.А., Черных Е.В. Выявление фазового состава боридных покрытий методами цветного травления // Ползуновский альманах. 2020. № 3. С. 19–23.
13. Иванов С.Г., Гурьев М.А., Гурьев А.М., Романенко В.В. Фазовый анализ боридных комплексных диффузионных слоев на углеродистых сталях при помощи цветного травления // Фундаментальные проблемы современного материаловедения. 2020. Т. 17, № 1. С. 74–77.
14. Guriev A.M., Mei S.Q., Guriev M.A., Chernykh E.V., Ivanov S.G. Investigation of the microstructure of diffusion coatings of carbon steel obtained by simultaneous diffusion saturation with boron, chromium and titanium // IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. 2019. P. 012077.
15. Гурьев А.М., Гурьев М.А., Земляков С.А., Иванов С.Г. Выявление особенностей морфологии и фазового состава сталей методами специального металлографического травления // В сб. тезисов XVI Международной школы-семинара «Эволюция дефектных структур в конденсированных средах». 2020. С. 83–84.
16. Иванов С.Г., Гурьев А.М., Земляков С.А., Гурьев М.А. Методика пробоподготовки образцов высоколегированных сталей для автоматического анализа карбидной фазы // Ползуновский вестник. 2020. № 3. С. 102–105.
17. ASM International 1991, ASM Handbook: Heat Treatment, Vol. 4, American Society for Metals Park, Ohio. 2173 p.

### Информация об авторах

*С. Г. Иванов – доктор технических наук, ведущий научный сотрудник, доцент, заведующий лабораторией микроскопии Алтайского государственного технического университета им. И.И. Ползунова.*

*А. М. Гурьев – доктор технических наук, профессор, заведующий кафедрой Алтайского государственного технического университета им. И.И. Ползунова, профессор Уханьского текстильного университета.*

*М. А. Гурьев – кандидат технических наук, доцент Алтайского государственного технического огуниверситета им. И.И. Ползунова.*

Д. А. Астахов – студент Алтайского государственного технического университета им. И.И. Ползунова.

Н. В. Мальков – студент Алтайского государственного технического университета им. И.И. Ползунова.

В. В. Романенко – кандидат физико-математических наук, доцент Алтайского государственного технического университета им. И.И. Ползунова.

Е. В. Черных – кандидат физико-математических наук, доцент Алтайского государственного технического университета им. И.И. Ползунова.

### References

- Girshovich, N .G. (1978). Chugunnoye lit'yo. L.-M. Gosudarstvennoye nauchno-tekhnicheskoye izdatel'stvo literatury po chornoy i tsvetnoy metallurgii. P. 708.
- Filippov, M. A., Sharapova, V. A., Shveykin, V. P., Nikiforova, S. M., Plotnikov, G. N. & Estemirova S. Kh. (2020). Povysheniye iznosostoykosti khromistykh chugunov termicheskoy obrabotkoy. *Liteyshchik Rossii*, 8, 35–40.
- Bogodukhov, S. I., Tavtilov, I. Sh. & Nguen, Kh. L. (2017). Termicheskaya obrabotka iznosostoykikh chugunov. *Intellekt. Innovatsii. Investitsii*, 6, P. 71–77.
- Kharina, G. V., Shikhalev, I. A. & Vedernikov, M. V. (2015). Issledovaniye korrozionnoy stoykosti khromirovannogo chuguna. *Problemy sovremennoy nauki i obrazovaniya*, 9(39), 42–48.
- Baranovskiy, A. E., Il'yushenko, V. M., Baranovskiy, E. F. & Korotkin, G. P. (2011). Povysheniye resursa raboty detaley iz iznosostoykikh khromistykh chugunov. *Liteynoye proizvodstvo*, 2, 16–19.
- Zhumayev, A. A., Baranovskiy, K. E. & Mansurov, Yu. N. (2021). Analiz mikrostruktury iznosostoykikh khromistykh chugunov posle termicheskoy obrabotki. *Lit'ye i metallurgiya*, 1, 142–148.
- Sherman, A. D. et al. (1991). Chugun: sprav. izd. Moskva: Metallurgiya. P. 576.
- Vander Voort, G., Pakhomova, O. & Kazakov, A., (2016). Evaluation of Normal Versus Non-Normal Grain Size Distributions. *Materials Performance and Characterization*, 5, 521–534.
- Kazakov, A. A. & Kiselev, D. V. (2015). Industrial Application of Thixomet Image Analyzer for Quantitative Description of Steel and Alloys. *Microstructure. Microscopy and Microanalysis*, 3(21), 457–458.
- Ivanov, S. G., Gur'yev, A. M., Rusakova, A. V., Gur'yev, M. A. & Starostenkov, M. D. (2013). Mikrostruktura poverkhnosti mnogokomponentnykh diffuzionnykh pokrytiy na osnove bora. *Fundamental'nye problemy sovremennoy materialovedeniya (Basic Problems of Material Science (BPMS))*, 1(10), 130–133. (In Russ.).
- Ivanov, S. G., Gur'yev, A. M., Zemlyakov, S. A., Gur'yev, M. A. & Romanenko, V. V. (2020). Osobennosti metodiki podgotovki obraztsov dlya avtomaticheskogo analiza karbidnoy fazy stali kh12f1 posle tsementatsii v vakuume s primeneniyem programmnoy kompleksa «Thixomet PRO». *Polzunovskiy vestnik*, 2, 165–168. (In Russ.).
- Gur'yev, M. A., Ivanov, S. G., Gur'yev, A. M., Kosheleva, E. A. & Chernykh, E. V. (2020). Vyyavleniye fazovogo sostava boridnykh pokrytiy metodami tsvetnogo travleniya. *Polzunovskiy al'manakh*, 3, 19–23. (In Russ.).
- Ivanov, S. G., Gur'yev, M. A., Gur'yev, A. M. & Romanenko, V. V. (2020). Fazovyy analiz boridnykh kompleksnykh diffuzionnykh sloyev na uglerodistykh stalyakh pri pomoshchi tsvetnogo travleniya. *Fundamental'nye problemy sovremennoy materialovedeniya (Basic Problems of Material Science (BPMS))*, 1(17), 74–77. (In Russ.).
- Guriev, A. M., Mei, S. Q., Guriev, M. A., Chernykh, E. V. & Ivanov, S. G. (2019). Investigation of the microstructure of diffusion coatings of carbon steel obtained by simultaneous diffusion saturation with boron, chromium and titanium. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, 012077.
- Gur'yev, A. M., Gur'yev, M. A., Zemlyakov, S. A. & Ivanov, S. G. (2020). Vyyavleniye osobennostey morfologii i fazovogo sostava staley metodami spetsial'nogo metallograficheskogo travleniya. V sb. tezisov XVI Mezhdunarodnoy shkoly-seminara «Evolyutsiya defektnykh struktur v kondensirovannykh sredakh», 83–84. (In Russ.).
- Ivanov, S. G., Gur'yev, A. M., Zemlyakov, S. A., & Gur'yev, M. A. (2020). Metodika probopodgotovki obraztsov vysokolegированных staley dlya avtomaticheskogo analiza karbidnoy fazy. *Polzunovskiy vestnik*, 3, 102–105. (In Russ.).
- (1991) ASM International 1991, ASM Handbook: Heat Treatment, Vol. 4, American Society for Metals Park, Ohio. P. 2173.

**Information about the authors**

*S. G. Ivanov – Doctor of Technical Sciences, Chief Researcher, Associate Professor, Head of the Laboratory of Microscopy, I.I. Polzunov Altai State Technical University.*

*A. M. Guryev – Doctor of Technical Sciences, Professor, Head of department, I.I. Polzunov Altai State Technical University, Wuhan Textile University.*

*M. A. Guryev – Candidate of Technical Sciences, Assistant professor, I.I. Polzunov Altai State Technical University.*

*D. A. Astakhov – Student, I.I. Polzunov Altai State Technical University.*

*N. V. Mal'kov – Student, I.I. Polzunov Altai State Technical University.*

*V. V. Romanenko – Candidate of Physical and Mathematical Sciences, Assistant professor, I.I. Polzunov Altai State Technical University.*

*E. V. Chernykh – Candidate of Physical and Mathematical Sciences, Assistant professor, I.I. Polzunov Altai State Technical University.*

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

Статья поступила в редакцию 17.01.2023; одобрена после рецензирования 27.01.2023; принята к публикации 08.02.2023.

The article was received by the editorial board on 17 Jan. 23; approved after reviewing 27 Jan. 23; accepted for publication 08 Feb. 23.

Фундаментальные проблемы современного материаловедения. 2023. Т. 20. № 1. С. 99–108  
Fundamental'nye problemy sovremennogo materialovedeniya (Basic Problems of Material Science (BPMS)). 2023; 1(20): 99–108

Научная статья

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

УДК 669.18.017:621.791.927.5

doi: 10.25712/ASTU.1811-1416.2023.01.012

## ФОРМИРОВАНИЕ СТРУКТУРЫ НАПЛАВЛЕННЫХ ОБРАЗЦОВ В РАЗЛИЧНЫХ ВНЕШНИХ УСЛОВИЯХ ИЗ АУСТЕНИТНОЙ СТАЛИ

Дмитрий Анатольевич Чинахов<sup>1†</sup>, Кирилл Олегович Акимов<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Сибирский государственный индустриальный университет, ул. Кирова, 42, 654007, Новокузнецк, Россия

<sup>2</sup> Институт физики прочности и материаловедения СО РАН, пр. Академический 2/4, 634055, Томск, Россия

<sup>†</sup> chinakhov\_da@mail.ru

<sup>2</sup> kibaarg@mail.ru

**Аннотация.** В работе исследовано влияние формирующих ограничителей (полозьев) на структуру и твердость образцов из нержавеющей стали AISI 308LSi, полученных послойной электродуговой наплавкой в среде аргона. При экспериментальной наплавке образцов с использованием графитовых ограничителей наблюдается более равномерный рост элементов структуры, без резких переходов между наплавленными слоями, в отличие от двух других типов образцов. Анализ результатов измерения твердости все трех видов образцов показал, что наибольшие значения наблюдаются у образца, полученного с использованием графитовых полозьев, за счет более активной диффузии  $\delta$ -феррита в аустенит в среднем на 12 %, по сравнению с исследуемыми образцами, несмотря на общий рост размеров дендритов.

**Ключевые слова:** аддитивное производство, распределение тепла, термические ограничители, структура, твердость, электродуговая наплавка.

**Благодарности:** Работа выполнена в рамках государственного задания ИФПМ СО РАН, тема номер FWRW-2021-0003.

---

**Для цитирования:** Чинахов Д.А., Акимов К.О. Формирование структуры наплавленных образцов в различных внешних условиях из аустенитной стали // Фундаментальные проблемы современного материаловедения. 2023. Т. 20, № 1. С. 99–108. doi: 10.25712/ASTU.1811-1416.2023.01.012.

---

Original article

## FORMATION OF THE STRUCTURE OF WELDED SPECIMENS FROM AUSTENITIC STEEL UNDER VARIOUS EXTERNAL CONDITIONS

Dmitriy A. Chinakhov<sup>1†</sup>, Kirill O. Akimov<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Siberian State Industrial University, Kirova Str., 42, Novokuznetsk, 654007, Russia

<sup>2</sup> Institute of Strength Physics and Materials SB RAS, Akademicheskii Pr. 2/4, 634055, Tomsk, Russia

<sup>†</sup> chinakhov\_da@mail.ru

<sup>2</sup> kibaarg@mail.ru

**Abstract.** In this work, the influence of forming limiters (shaping blocks) on the structure and hardness of AISI 308LSi stainless steel specimens obtained by layer-by-layer arc surfacing in argon is studied. During experimental surfacing of samples using graphite limiters, a more uniform growth of structural elements is observed, without sharp transitions between the deposited layers, in contrast to the other two types of samples. An analysis of the results of measuring the hardness of all three types of samples showed that the highest values are observed in a sample obtained using graphite skids, due to more active diffusion of  $\delta$ -ferrite into austenite by an average of 12 %, compared with the samples under study, despite the overall increase in size dendrites.

**Keywords:** additive manufacturing, heat distribution, thermal limiters, structure, hardness, arc welding.

**Acknowledgments:** The work was performed according to the Government research assignment for ISPMS SB RAS, project FWRW-2021-0003.

**For citation:** Chinakhov, D. A. & Akimov, K. O. (2023). Formation of the structure of welded specimens from austenitic steel under various external conditions. *Fundamental'nye problemy sovremennogo materialovedeniya (Basic Problems of Material Science (BPMS))*, 1(20), 99–108. (In Russ.). doi: 10.25712/ASTU.1811-1416.2023.01.012.

## Введение

Высокие темпы развития и применения технологий аддитивного производства делают его одним из перспективных направлений в решении поставленных задач [1]. В основе аддитивного производства лежит формирование слоев металла в соответствии с подготовленной ранее трехмерной моделью, созданной методами компьютерного проектирования [2, 3]. Автоматизация и гибкость такого производства позволяют сократить время и стоимость изготовления сложных геометрических форм большого количества деталей [4, 5]. Для производства деталей из металлов применяют технологии наплавки порошковых материалов [6-8] или проволок [9-11]. Источником нагрева при формировании слоя служит лазерный луч [6, 7], электронный пучок [6, 8] или электрическая дуга [9-13].

Сегодня в аддитивных технологиях широко применяется процесс изготовления деталей из различных порошков путем их плавления электронным или лазерным лучом. Эти технологии позволяют получить изделие с достаточно высокой точностью [14], но при использовании мелкодисперсных порошковых металлических материалов возникают проблемы по обеспечению стабильного качества плотности и структуры изготавливаемых изделий [15]. В случае различия текстуры поверхности, сферичности частиц, химического состава порошка одной партии, может сформироваться изделие с плохим качеством. Также наблюдаются такие недостатки, как низкая скорость получения изделий [8] и большой риск образования дефектов в виде пор, которые снижают эксплуатационные свойства изделий [16]. В процессе послойного выращивания изделий способом электродуговой сварки происходит воздействие термического цикла сварки на морфологию, микроструктуру и механические свойства материала аддитивного производства. Значимое влияние оказывают: количество введенного тепла, скорость охлаждения, количество повторных нагревов изделия [17-19].

Целью данной работы является численное и экспериментальное исследование влияния формирующих ограничителей (полозьев) на

структуру многослойных образцов из нержавеющей стали AISI 308LSi, полученных послойным электродуговым выращиванием.

## Материалы и методики

Для послойного выращивания образцов использовали сварочную проволоку из нержавеющей стали AISI 308LSi с пониженным содержанием углерода, предназначенную для сварки изделий используемых в широком интервале температур  $-196...+350$  °С. В таблице 1 представлен химический состав используемой сварочной проволоки [20]. Свойства используемого материала стали AISI 308LSi указаны в таблице 2 [20].

**Таблица 1.** Химический состав проволоки марки AISI 308LSi

**Table 1.** Chemical composition of AISI 308LSi wire

C	max 0.03
Mn	1,8
Si	0,9
Cr	19,9
Ni	10,5
Mo	0,15

**Таблица 2.** Свойства стали AISI 308LSi

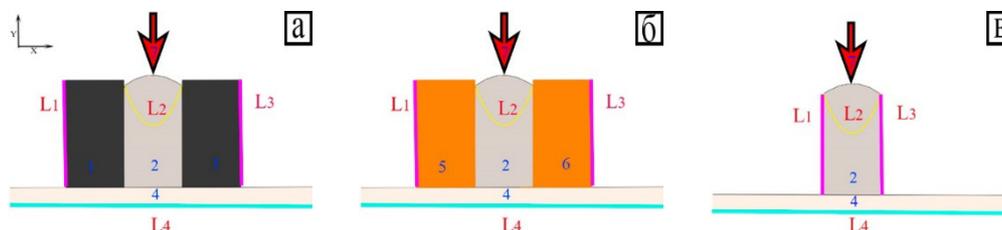
**Table 2.** Properties of AISI 308LSi steel

Материал	AISI 308LSi
Теплопроводность $\lambda$ , Вт/м·К	12,642
Модуль упругости E, ГПа	193
Коэффициент теплового расширения $\alpha$ , $K^{-1}$	$16,5 \cdot 10^{-6}$
Предел прочности $\sigma_b$ , МПа	590
Температура плавления $T_{пл}$ , °С	1450

Провели моделирование распределения тепла в образцах, полученных методом послойного электродугового выращивания: 1 – с использованием тепловых ограничителей (формирующих графитовых полозьев), далее образец №1; 2 – с использованием теплоотводящих ограничителей (формирующих медных полозьев), далее образец №2; 3 – без тепловых ограничителей, далее образец №3.

На рис.1 схематично представлены изображения поперечных сечений образцов с обозначением граничных условий и местом ввода источника теплоты для плавления стали. Для

упрощения моделирование проводили в двумерной плоскости поперечного сечения образца. Были применены следующие граничные условия:  $T|_{L2}=1450^{\circ}\text{C}$ ,  $u_x|_{L1}=0$ ,  $u_x|_{L3}=0$ ,  $u_y|_{L4}=0$ .



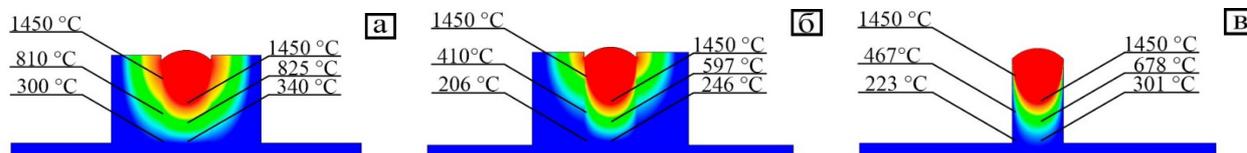
**Рис.1.** Схема моделирования образцов, полученных методом послойного электродугового выращивания, с граничными условиями: а) образец №1; б) образец №2; в) образец №3. 1 и 3 – тепловые ограничители (формирующие графитовые полозья); 2 – образец; 4 – подожка; 5 и 6 – теплоотводящие ограничители (формирующие медные полозья); 7 – источник тепла

**Fig.1.** Scheme for modeling samples obtained by layer-by-layer electric arc growing, with boundary conditions: а) sample No. 1; б) sample No. 2; в) sample No. 3. 1 and 3 – thermal limiters (forming graphite skids); 2 – sample; 4 – footboard; 5 and 6 – heat-removing limiters (forming copper skids), 7 – heat source

Многослойные образцы наплавливали электродуговой сваркой плавящимся электродом AISI 308LSi диаметром 0,8 мм в среде аргона, сварочный ток  $I_{св}=100\text{А}$ , напряжение дуги  $U=20\text{ В}$ , расход газа  $Q=10\text{ л/мин}$ , полярность обратная.

### Результаты компьютерного моделирования

На рис.2 представлены результаты компьютерного моделирования процесса нагрева образцов из стали AISI 308LSi сварочной дугой.



**Рис.2.** Результаты моделирования процесса нагрева образцов из стали AISI 308LSi сварочной дугой. Значения температур приведены в  $^{\circ}\text{C}$ : а) образец №1; б) образец №2; в) образец №3

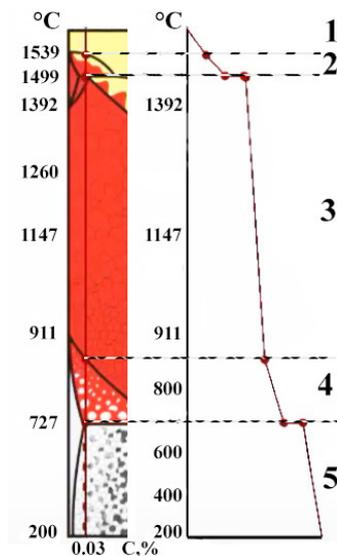
**Fig.2.** Results of simulation of the process of heating samples from AISI 308LSi steel by a welding arc. Temperature values are given in  $^{\circ}\text{C}$ : а) sample No. 1; б) sample No. 2; в) sample No. 3

Анализ результатов моделирования (рис.2) показал, что при использовании тепловых ограничителей, максимальная температура в модели образца №1 равна  $1474^{\circ}\text{C}$  (в заданных условиях). При использовании медных (теплоотводящих) ограничителей, максимальная температура в модели образца №2 уменьшилась до  $1450^{\circ}\text{C}$  (в заданных условиях). В случае выращивания образца №3 без использования ограничителей данное значение также равно  $1450^{\circ}\text{C}$ . Это различие температур в моделях образцов связано с наличием полозьев, обеспечивающих разный тепловой обмен с окружающей средой.

Для лучшего понимания процессов, происходящих во время послойного выращивания,

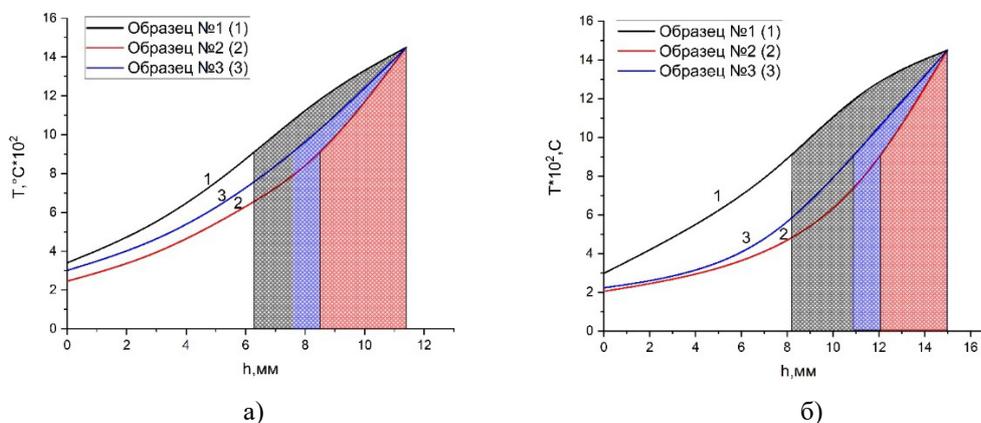
рассмотрим кривую охлаждения стали с содержанием углерода до 0,03 % массовой доли (рис.3). В интервале температур  $911\text{...}1499^{\circ}\text{C}$  происходит образование аустенитной фазы, которая обладает более высокими значениями твердости по сравнению с ферритной фазой, практически в 2 раза [21].

На рис.4 представлены результаты моделирования распределения температур в центральной и крайней боковой части образцов, полученных в 3-х разных условиях. Цветом выделены области, показывающие долю материала образца, находящегося в температурном интервале образования аустенитной фазы.



**Рис.3.** Кривая охлаждения стали с содержанием углерода до 0,03 % массовой доли: 1 – фазовые превращения не происходят, жидкий расплавленный металл охлаждается; 2 – кристаллизация феррита, происходит образование  $\delta$ -железа, далее в области  $1494 \pm 5$  °C происходит перитектическое превращение  $\delta$ -Fe+ жидкая фаза  $\rightarrow$   $\gamma$ -Fe; 3 – происходит формирование аустенитной фазы; 4 – ниже температуры 911 °C происходит формирование фазы Аустенит +  $\beta$ -Феррит; 5 – при температуре ниже 727°С происходит формирование фазы  $\alpha$ -Феррит+III Цементит

**Fig.3.** The cooling curve of steel with a carbon content of up to 0.03 % mass fraction: 1 – phase transformations do not occur, the liquid molten metal cools; 2 – ferrite crystallization,  $\delta$ -iron is formed, then in the region of  $1494 \pm 5$  °C, the peritectic transformation  $\delta$ -Fe+ liquid phase  $\rightarrow$   $\gamma$ -Fe occurs; 3 – the formation of the austenite phase occurs; 4 – below the temperature of 911 °C, the formation of the Austenite +  $\beta$ -Ferrite phase occurs; 5 – at temperatures below 727 °C, the  $\alpha$ -Ferrite+III Cementite phase is formed



**Рис.4.** Результаты моделирования распределения температур по высоте образцов: а) в центральной части; а) в крайней боковой части

**Fig.4.** The results of modeling the temperature distribution along the height of the samples: а) in the central part; а) at the extreme side

Анализ результатов моделирования на рис. 4 показал, что применение формирующих графитовых полозьев оказывает наибольшее влияние на повышение температуры, как в центральной, так и в боковой частях образца №1. А для образца №2, полученного с применением медных полозьев, наблюдается наименьшее значение температуры во всех частях образца.

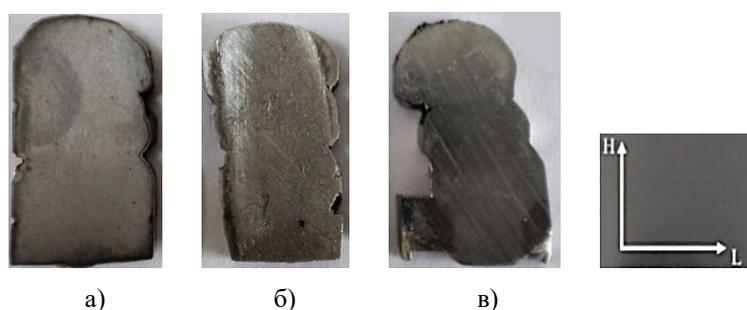
Доля металла центральной части образца №1, находящаяся в температурном интервале образования аустенитной фазы в 1,34 раза больше чем в образце №3, полученном без использования ограничителей и в 1,75 раз больше чем в образце №2. А разница долей металлов между образцами №2 и №3 составляет 24 %.

При использовании медных полозьев возникает большой градиент температур между краевыми и центральной частями образца №2 (рис.4). Это связано с высоким коэффициентом теплопроводности меди. В случае применения графитовых полозьев наблюдается обратная ситуация. Разница долей металла, находящихся в температурном интервале образования аустенита для образца №1 отсутствует (45 % доля металла в центральной части, 45 % доля металла в краевой части). Для образца №2 данная разница составляет 7 % (26 % доля в центральной части, 19 % доля в краевой части). Для образца №3 данная разница составляет 6 % (34 % доля в центральной части, 28 % доля в краевой части). Использование формирующих ограничителей в виде графитовых полозьев оказывает

значимое влияние на формирование структуры образцов и приводит к увеличению доли аустенитной фазы почти в 1,5 раза, а использование медных полозьев теоретически приводит к уменьшению доли аустенитной фазы почти на 25 %, в сравнении с образцом №3 без формирующих ограничителей.

### Результаты экспериментальных исследований и обсуждение

На рис.5 представлены фотографии полойно выращенных образцов сварочной проволокой AISI 308LSi в различных внешних условиях.



**Рис.5.** Изображение поперечных сечений образцов: а) образец №1; б) образец №2, в) образец №3  
**Fig.5.** The image of the cross sections of the samples: a) sample No. 1; b) sample No. 2, c) sample No. 3

Для достоверности дальнейшего исследования и исключения влияния различий в размерах образцов (рис.5) ввели безразмерные значения высоты и ширины образцов: высота образца  $H$  варьируется от 0 до  $h$  и зависит от расстояния от стальной подложки до верхней поверхности образца; ширина образца  $L$  варьируется от 0 до  $l$  и зависит от расстояния от левого до правого края образца. Высоту и ширину образцов разделили на доли: 1/4; 1/2; 3/4; 1. На рис.6 представлены оптические изображения дендритных структур по оси ( $L=1/2$ ) поперечных сечений образцов №1, №2 и №3.

В образце №3 (рис.6н и п) наблюдаются четкие области перехода между слоями, сопровождающиеся дальнейшим уширением дендритов. Обнаруженные резкие переходы связаны с повышенным теплоотводом со всех сторон образца. Также наблюдается строгая направленность дендритов по высоте образца. Стоит отметить малую зону перехода между стальной подложкой и первым наплаваемым слоем (рис.6п), которая представлена большими зернами подложки.

В образце №2 также четко прослеживается зона перехода между стальной подложкой и наплаваемым материалом. Однако размер дендритов меньше по сравнению с образцом №3. Это связано с высоким значением коэффициента теплопроводности меди, вследствие чего процесс кристаллизации происходит быстрее. В центральных частях образца зоны перехода видны не так четко и их ширина равна  $\sim 80$  мкм (рис.6ж).

В образце №1 отсутствует резкая граница перехода между наплаваемыми слоями, не выявлена строгая направленность дендритов. Отсутствие резких переходов между слоями происходит за счет уменьшения отвода тепла с боковых сторон из-за графитовых полозьев, что обеспечивает перераспределение тепла и приводит к равномерному росту дендритов. Зона сплавления со стальной подложкой более однородная. Это может говорить о более однородных механических свойствах по высоте образца №1. На рис.7 представлены зависимости, описывающие изменение ширины дендритов по высоте образцов в областях  $L=1/2$  (рис.7а) и  $L=0$  (рис.7б).

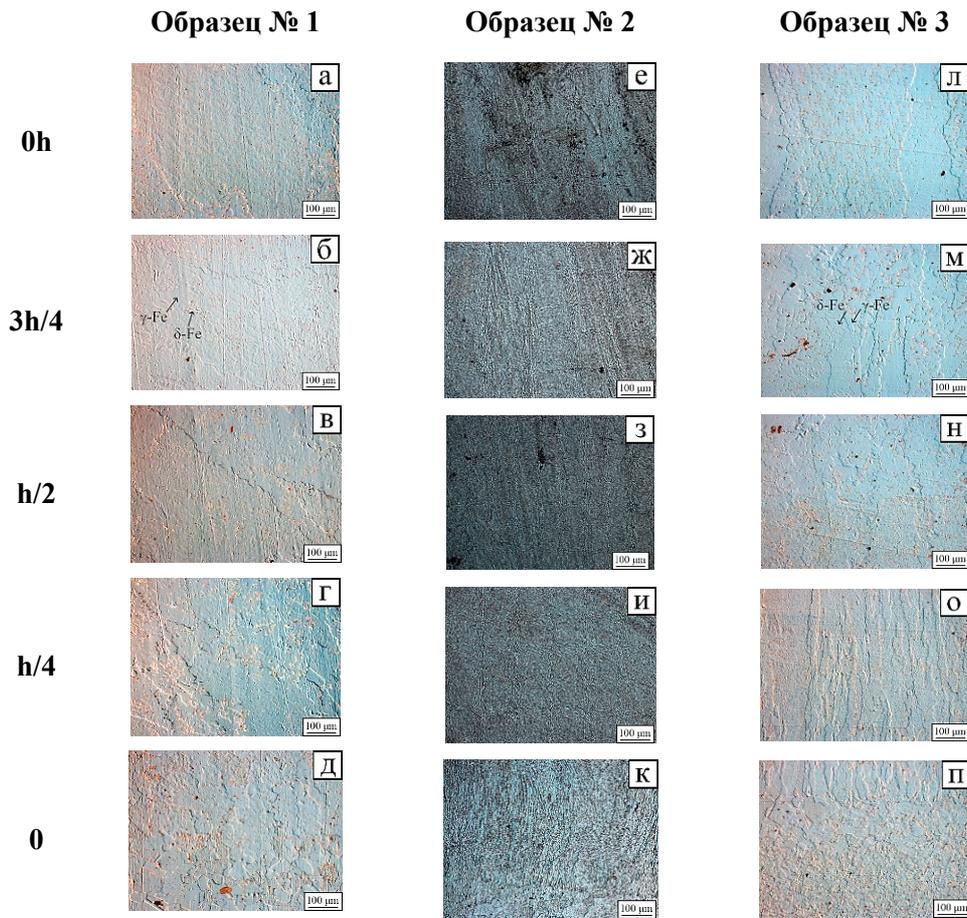


Рис.6. Оптические изображения структур по оси ( $L=1/2$ ) поперечных сечений образцов: (а–д) – образец №1; (е–к) – образец №2; (л–п) – образец №3

Fig.6. Optical images of the structures along the axis ( $L=1/2$ ) of the cross sections of the samples: (a–e) sample No. 1; (f–j) sample No. 2; (k–o) sample No. 3

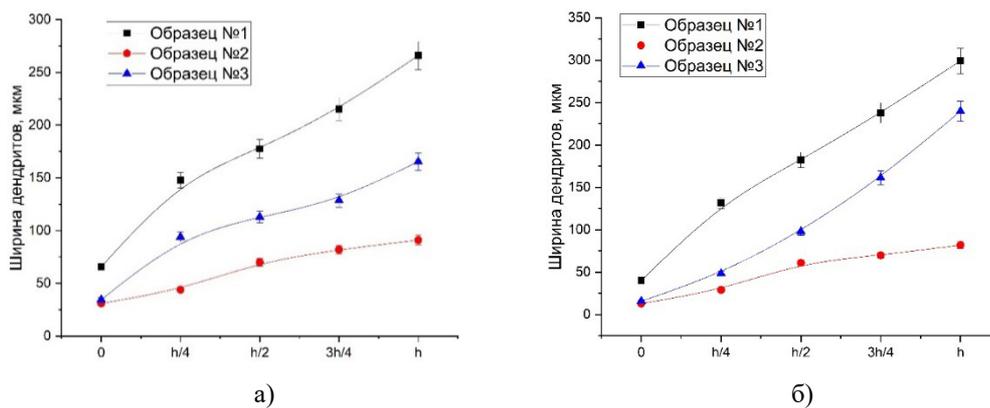


Рис.7. Зависимости изменения ширины дендритов по высоте: а) в центральной части; б) в крайней боковой части

Fig.7. Dependences of the change in the width of the dendrites in height: a) in the central part; b) in the extreme lateral part

Из рис.7 видно, что ширина дендритов у образца №1 больше, в среднем в 1,6 раза, по сравнению с образцом №3, как в центральной, так и в краевой области. Данное отношение между образцами №1 и №2 составляет 2,5 раза в центральной части и 3,5 раза в кра-

вой части. Характер распределения значений ширины дендритов для образца №1 сохраняется в отличие от образцов №2 и №3. Перегибы на кривой для образцов №2 и №3, показывают неравномерность распределения тепла в металле. Эти данные хорошо коррелируют с приведенными выше результатами моделирования. Полученные зависимости были аппроксимированы методом наименьших квадратов. В образце №1 скорость роста дендритов составляет 18,3 мкм/с, что в 1,5 раза больше, в случае образца №3, для которого скорость роста дендритов равна 12,1 мкм/с, и в 3,2 раза больше по сравнению с образцом №2, для которого скорость роста дендритов равна 5,7 мкм/с. Наименьшее значение скорости роста дендритов для образца №2 определена большим значением коэффициента теплопроводности по сравнению с образцами №1 и №3, для которых теплообмен между металлом образца и окружающей средой протекал медленнее и возникали более благоприятные условия для роста дендритов.

На основе анализа результатов исследования (рис.4 и 7) получены зависимости изменения ширины дендритов от температуры в центральной части поперечного сечения образцов (рис.8).

Анализ результатов исследования (рис.8) показал, что большая часть кривой для образца №1 располагается в температурной области, соответствующей аустенитной фазе. Повышение температуры выше 911 °С приводит к образованию аустенитной фазы. Площадь областей содержащих аустенитную фазу для образцов №1 и №3 составляет 61 % и 54 % соответственно. Для образца №2 данное значение равно

58 % Таким образом, можно сделать предположение, что у образца №1 будет наблюдаться меньшее количество  $\delta$ -Fe фазы, чем у образцов №2 и №3. Данные фазовые превращения могут привести к увеличению механических свойств получаемых изделий из нержавеющей стали AISI 308LSi, учитывая, что твердость аустенита в 2 раза больше, чем твердость феррита [21]. Для подтверждения данного предположения было проведено измерение твердости трёх образцов.

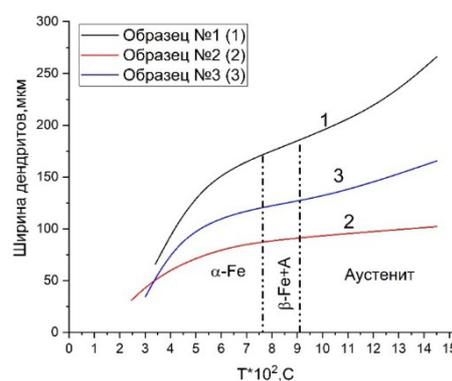


Рис.8. Зависимость ширины дендритов от температуры в центральной части поперечного сечения образцов

Fig.8. The temperature dependence of the width of the dendrites in the central part of the cross section of the samples

На рис.9 представлены изменения твердости в поперечных сечениях образцов №1, №2 и №3 по высоте в областях  $L=1/2$  (рис.9а) и  $L=0$  (рис.9б).

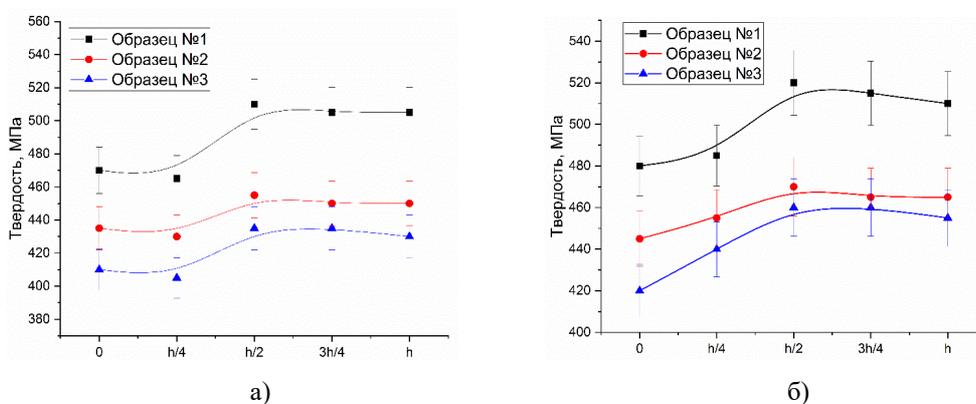


Рис.9. Зависимости изменения твердости по высоте поперечного сечения образцов: а) в центральной части; б) в крайней боковой части

Fig.9. Dependences of the change in hardness along the height of the cross section of the samples: а) in the central part; б) in the extreme lateral part

Из рис.9 видно, что значения твердости у образца №1 больше, в среднем на 10 % и 12 % как в центральной, так и в крайней боковой частях, по сравнению с образцами №2 и №3 соответственно. Характер распределения значений твердости в центральных частях образцов аналогичен. Наблюдается незначительное уменьшение твердости, вызванное фактором увеличения размера элементов структуры. Далее по высоте образца на твердость начинает оказывать влияние фактор содержания аустенита в объеме материала. В связи с этим для образца №1, в центральной его части, наблюдается отчетливый пик. Стоит отметить более высокую твердость у образца №2 по сравнению с образцом №3, в среднем на 5 %. В данном случае на значение твердости влияет малый размер дендритов у образца №2. Доли аустенитной фазы в образце №3 недостаточно, чтобы компенсировать эффект размера дендритов. При продвижении от центральных частей образцов к верхней части доля аустенита уменьшается, что приводит к незначительному уменьшению твердости образцов. Перегибы, наблюдаемые в точке  $h/2$  можно объяснить неравномерностью характера распределения тепла в центральной части образцов, за счет которой образуется небольшая область с повышенным значением твердости.

Таким образом, использование термических ограничителей в виде графитовых формирующих полозьев позволяет получить готовое изделие с более однородным распределением структуры и свойств по объему наплавленного металла образца. Позволяет лучше прогнозировать поведения материала под действием различных нагрузок путем создания математической модели, основанной на полученных экспериментальных данных. Также при формировании свойств материала во время кристаллизации значительную роль играет не только фазовый состав, но и размеры сформированной структуры. Применение медных полозьев приводит к формированию более мелкой по размерам элементов структуре, т.е. в случае использования других материалов для наплавки может являться плюсом.

### Выводы

Установлено положительное влияние использования формирующих полозьев при послойном 3D электродуговым выращивании в среде защитных газов:

1) Позволяют получить изделие с более ровными боковыми поверхностями, что помо-

жет уменьшить расходы на последующую механическую обработку.

2) Применение графитовых полозьев позволяет сформировать структуру образца из нержавеющей стали AISI 308LSi с равномерными переходами между наплаваемыми слоями. Наблюдается общее повышение значения твердости за счет более активной диффузии  $\delta$ -феррита в аустенит в среднем на 12 %, по сравнению с исследуемыми образцами, несмотря на общий рост размеров дендритов. Такая технология позволяет получить изделие с однородной структурой и свойствами, что делает её перспективным инструментом производства в электродуговых аддитивных технологиях.

Применение медных полозьев приводит к образованию более мелкой по размерам элементов структуре металла образца, но с меньшей твердостью, по сравнению с образцом, полученным с использованием графитовых полозьев.

### Список литературы

1. Wohlers T., Wohlers report: Additive manufacturing and 3D-printing state of the industry: Annual worldwide progress report, Wohlers Associates, 2014. 276 p.
2. ASTM F2792-12a Standard terminology for additive manufacturing technologies.
3. Кузнецов М.А., Данилов В.И., Крампит М.А., Чинахов Д.А., Слободян М.С. Механические и трибологические свойства металлической стенки выращенной электродуговым способом в среде защитных газов // Обработка металлов (технология, оборудование, инструменты). 2020. Т. 22, № 3. С. 18–32.
4. Yan X., Gu P. A review of rapid prototyping technologies and systems // Comput. Aided. Des. 1996. V. 28, N 4. P. 307–318.
5. Gisario A., Kazarian M., Martina F., Mehrpouya M. Metal additive manufacturing in the commercial aviation industry: a review // Journal of Manufacturing Systems. 2019. V. 53. P. 124–149.
6. Murr L.E., Gaytan S.M., Ramirez D.A., Martine E., Hernandez J., Amato K.N., Shindo P.W., Medina F.R., Wicker R.B. Metal fabrication by additive manufacturing using laser and electron beam melting technologies // Journal of Materials Science and Technology. 2012. V. 28, Is. 1. P. 1–14.

7. Gu D.D., Meiners W., Wissenbach K., Poprawe R. Laser additive manufacturing of metallic components: materials, processes and mechanisms // *International Materials Reviews*. 2012. V. 57, Is. 3, P. 133–164.
8. Chinakhov D.A., Akimov K.O. Formation of the Structure and Properties of Deposited Multi-layer Specimens from Austenitic Steel under Various Heat Removal Conditions // *Metals*. 2022. V. 12. 1527.
9. Queguineur A., Rückert G., Cortial F., Hascoët J.Y. Evaluation of wire arc additive manufacturing for large-sized components in naval applications // *Welding in the World*. 2018. V. 62, Is. 2. P. 259–266.
10. Rodriguez N., Vázquez L., Huarte I., Aruti E., Tabernero I., Alvarez P. Wire and arc additive manufacturing: a comparison between CMT and Top TIG processes applied to stainless steel // *Welding in the World*. 2018. V. 62, P. 1083–1096.
11. Bekker A.C.M., Verlinden J.C. Life cycle assessment of wire + arc additive manufacturing compared to green sand casting and CNC milling in stainless steel // *Journal of Cleaner Production*. 2018. V. 177. P. 438–447.
12. Elmer J.W., Gibbs G. The effect of atmosphere on the composition of wire arc additive manufactured metal components // *Science and Technology of Welding and Joining*. 2019. V. 24, Is. 5. P. 367–374.
13. Lu T., Liu C., Li Z., Wu Q., Wang J., Xu T., Liu J., Wang H., Ma S. Hot-wire arc additive manufacturing Ti-6.5Al-2Zr-1Mo-1V titanium alloy: pore characterization, microstructural evolution, and mechanical properties // *Journal of Alloys and Compounds*. 2022. V. 817. 153334.
14. Zhai Y., Lados D.A., LaGoy J.L. Additive Manufacturing: Making Imagination the Major Limitation // *JOM*. 2014. V. 66. P. 808–816.
15. Strondl A., Lyckfeldt O., Brodin H., Ackelid U. Characterization and control of powder properties for additive manufacturing // *JOM*. 2015. V. 67. P. 549–554.
16. Slotwinski J.A., Garboczi E.J., Stutzman P.E., Ferraris C.F., Watson S.S., Peltz M.A. Characterization of metal powders used for additive manufacturing // *J. Res. Natl. Inst. Stand. Technol.* 2014. V. 119. P. 460–493.
17. Chen X., Li J., Cheng X., He B., Wang H., Huang Z. Microstructure and mechanical properties of the austenitic stainless steel 316L fabricated by gas metal arc additive manufacturing // *Mater. Sci. Eng. A*. 2017. V. 703. P. 567–577.
18. Yadollahi A., Shamsaei N., Thompson S.M., Seely D.W. Effects of process time interval and heat treatment on the mechanical and microstructural properties of direct laser deposited 316L stainless steel // *Mater. Sci. Eng. A*. 2015. V. 644. P. 171–183.
19. Rodriguez N., Vázquez L., Huarte I., Aruti E., Tabernero I., Alvarez P. Wire and arc additive manufacturing: A comparison between CMT and TopTIG processes applied to stainless steel // *Weld. World*. 2018. V. 62. P. 1083–1096.
20. Stainless steel technical handbook.esab [электронный ресурс]. Режим доступа: [www.url: https://www.alas-kuul.ee/media/wysiwyg/CMS/Stainless%20handbook.pdf](https://www.alas-kuul.ee/media/wysiwyg/CMS/Stainless%20handbook.pdf). 09.07.2021.
21. Zimmermann R., Günther K. *Metallurgie und Werkstofftechnik: ein Wissensspeicher Leipzig: Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, 1977. 679 p.*

#### Информация об авторах

Д. А. Чинахов – доктор технических наук, директор Института металлургии и материаловедения Сибирского государственного индустриального университета.

К. О. Акимов – младший научный сотрудник лаборатории физики консолидации порошковых материалов Института физики прочности и материаловедения СО РАН.

#### References

1. Wohlers, T. (2014). Wohlers report: Additive manufacturing and 3D-printing state of the industry: Annual worldwide progress report, Wohlers Associates. P. 276.
2. ASTM F2792-12a Standard terminology for additive manufacturing technologies.
3. Kuznetsov, M. A., Danilov, V. I., Krampit, M. A., Chinakhov, D. A. & Slobodyan, M. S. (2020). Mechanical and tribological properties of a metal wall grown by an electric arc method in a protective gas environment. *Metal processing (technology, equipment, tools)*, 22(3), 18–32. (In Russ.).
4. Yan, X., Gu, P. (1996). A review of rapid prototyping technologies and systems. *Comput. Aided. Des.*, 28(4), 307–318.
5. Gisario, A., Kazarian, M., Martina, F. & Mehrpouya, M. (2019). Metal additive manufacturing in the commercial aviation industry: a review. *Journal of Manufacturing Systems*, 53, 124–149.

6. Murr, L. E., Gaytan, S. M., Ramirez, D. A., Martine, E., Hernandez, J., Amato, K. N., Shindo, P. W., Medina, F. R. & Wicker, R. B. (2010). Metal fabrication by additive manufacturing using laser and electron beam melting technologies. *Journal of Materials Science and Technology*, 28(1), 1–14.
7. Gu, D. D., Meiners, W., Wissenbach, K. & Poprawe, R. (2012). Laser additive manufacturing of metallic components: materials, processes and mechanisms. *International Materials Reviews*, 57(3), 133–164.
8. Chinakhov, D. A. & Akimov, K. O. (2022). Formation of the Structure and Properties of Deposited Multilayer Specimens from Austenitic Steel under Various Heat Removal Conditions. *Metals*, 12, 1527.
9. Queguineur, A., Rückert, G., Cortial, F. & Hascoët, J. Y. (2018). Evaluation of wire arc additive manufacturing for large-sized components in naval applications. *Welding in the World*, 62(2), 259–266.
10. Rodriguez, N., Vázquez, L., Huarte I., Aruti E., Tabernero, I. & Alvarez, P. (2018). Wire and arc additive manufacturing: a comparison between CMT and Top TIG processes applied to stainless steel. *Welding in the World*, 62, 1083–1096.
11. Bekker, A. C. M. & Verlinden, J. C. (2018). Life cycle assessment of wire + arc additive manufacturing compared to green sand casting and CNC milling in stainless steel. *Journal of Cleaner Production*, 177, 438–447.
12. Elmer, J. W. & Gibbs, G. (2019). The effect of atmosphere on the composition of wire arc additive manufactured metal components. *Science and Technology of Welding and Joining*, 24(5), 367–374.
13. Lu, T., Liu, C., Li, Z., Wu, Q., Wang, J., Xu, T., Liu, J., Wang, H. & Ma, S. (2022). Hot-wire arc additive manufacturing Ti-6.5Al-2Zr-1Mo-1V titanium alloy: pore characterization, microstructural evolution, and mechanical properties. *Journal of Alloys and Compounds*, 817, 153334.
14. Zhai, Y., Lados, D. A. & LaGoy, J. L. (2014). Additive Manufacturing: Making Imagination the Major Limitation. *JOM*, 66, 808–816.
15. Strondl, A., Lyckfeldt, O., Brodin, H. & Ackelid, U. (2015). Characterization and control of powder properties for additive manufacturing. *JOM*, 67, 549–554.
16. Slotwinski, J. A., Garboczi, E. J., Stutzman, P. E., Ferraris, C. F., Watson, S. S. & Peltz, M. A. (2014). Characterization of metal powders used for additive manufacturing. *J. Res. Natl. Inst. Stand. Technol.*, 119, 460–493.
17. Chen, X., Li, J., Cheng, X., He, B., Wang, H. & Huang, Z. (2017). Microstructure and mechanical properties of the austenitic stainless steel 316L fabricated by gas metal arc additive manufacturing. *Mater. Sci. Eng. A*, 703, 567–577.
18. Yadollahi, A., Shamsaei, N., Thompson S. M. & Seely, D. W. (2015). Effects of process time interval and heat treatment on the mechanical and microstructural properties of direct laser deposited 316L stainless steel. *Mater. Sci. Eng. A*, 644, 171–183.
19. Rodriguez, N., Vázquez, L., Huarte, I., Aruti, E., Tabernero, I. & Álvarez, P. (2018). Wire and arc additive manufacturing: A comparison between CMT and TopTIG processes applied to stainless steel. *Weld. World*, 62, 1083–1096.
20. Stainless steel technical handbook.esab [electronic resource], url: <https://www.alaska-kuul.ee/media/wysiwyg/CMS/Stainless%20handbook.pdf>. 09.07.2021.
21. Zimmermann, R. & Günther, K. (1977). *Metallurgie und Werkstofftechnik: ein Wissensspeicher Leipzig*: Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie. P. 679.

### Information about the authors

D. A. Chinakhov – Doctor of Technical Sciences, Director of the Institute of Metallurgy and Materials Science, Siberian State Industrial University.

K. O. Akimov – Junior Researcher, Laboratory of Physics of Consolidation of Powder Materials, Institute of Strength Physics and Materials SB RAS.

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 17.01.2023; принята к публикации 01.02.2023.

The article was received by the editorial board on 14 Nov. 22; approved after reviewing 17 Jan. 23; accepted for publication 01 Feb. 23.

Научная статья

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

УДК 669.017; 620.186

doi: 10.25712/ASTU.1811-1416.2023.01.013

## ТЕРМИЧЕСКАЯ ОБРАБОТКА ОПЫТНЫХ ЛИСТОВ ТИТАНОВОГО СПЛАВА VT22 (Ti-5Al-5Mo-5V-1Cr-1Fe)

Екатерина Юрьевна Классман<sup>1†</sup>, Рамиль Яватович Лутфуллин<sup>2</sup>

<sup>1,2</sup> Институт проблем сверхпластичности металлов РАН, ул. Степана Халтурина, 39, 450001, Уфа, Россия

<sup>1</sup> klassman@mail.ru<sup>†</sup>, <https://orcid.org/0000-0003-1984-5137>

<sup>2</sup> lutfullin.ramil@imsp.ru, <https://orcid.org/0000-0003-4638-3206>

**Аннотация.** Термическая обработка метастабильных  $\beta$ -титановых сплавов включает, по существу, две стадии: обработку на твердый раствор в  $\beta$ - или  $\alpha+\beta$ -области и старение при более низких температурах. Экспериментально показано, что оптимальный комплекс механических свойств ( $\sigma_b \sim 1400$  МПа,  $\delta \sim 7,4$  %) в листовых полуфабрикатах проявляется после закалки с температуры 780 °С и последующего старения при температуре 540 °С в течение 4 часов. Отмечена определенная нестабильность механических свойств, вероятно связанная с неравномерностью горячей деформации при прокатке в процессе изготовления листов. У образцов, вырезанных из середины листовой полосы, показатели прочности на  $\sim 7$  % выше, чем у образцов, вырезанных из других участков. А вот показатели пластичности имеют иную закономерность: у образцов, вырезанных с края прокатанной полосы пластичность выше на  $\sim 35$  %.

**Ключевые слова:** титановые сплавы, микроструктура, листовая прокатка, механические свойства, термическая обработка.

**Благодарности:** Все микроструктурные исследования и механические испытания проводились на базе ЦКП ИПСМ РАН «Структурные и физико-механические исследования материалов» в рамках Госзадания ИПСМ РАН № НИОКТР 122011900474-5.

**Для цитирования:** Классман Е.Ю., Лутфуллин Р.Я. Термическая обработка опытных листов титанового сплава VT22 (Ti-5Al-5Mo-5V-1Cr-1Fe) // Фундаментальные проблемы современного материаловедения. 2023. Т. 20, № 1. С. 109–114. doi: 10.25712/ASTU.1811-1416.2023.01.013.

Original article

## HEAT TREATMENT OF EXPERIMENTAL SHEETS OF TITANIUM ALLOY VT22 (Ti-5Al-5Mo-5V-1Cr-1Fe)

Ekaterina Yu. Klassman<sup>1†</sup>, Ramil Ya. Lutfullin<sup>2</sup>

<sup>1,2</sup> Institute for Problems of Superplasticity of Metals of the Russian Academy of Sciences, Stepan Khalturina Str., 39, Ufa, 450001, Russia

<sup>1</sup> klassman@mail.ru<sup>†</sup>, <https://orcid.org/0000-0003-1984-5137>

<sup>2</sup> lutfullin.ramil@imsp.ru, <https://orcid.org/0000-0003-4638-3206>

**Abstract.** Heat treatment of metastable  $\beta$ -titanium alloys essentially includes two stages: solid solution treatment in the  $\beta$ - or  $\alpha+\beta$ -region and aging at lower temperatures. It has been experimentally shown that the optimal mechanical properties ( $\sigma_s \sim 1400$  MPa,  $\delta \sim 7.4$  %) in sheet semi-finished products appears after hardening from a temperature of 780 °C and subsequent aging at a temperature of 540 °C for 4 hours. A certain instability of mechanical properties is noted, probably associated with inhomogeneity of hot deformation during rolling in the process of manufacturing sheets. The strength indicators are about 7 % higher for samples from the middle of a sheet, than for ones from other sections. As for the plasticity indicators it has a different pattern: for samples from the edge of the rolled sheet, plasticity is about 35 % higher than ones from other sections.

**Keywords:** titanium alloys, microstructure, sheet rolling, mechanical properties, heat treatment.

**Acknowledgements:** The present work was accomplished in terms of the state assignment of the Institute for Metals Superplasticity Problems of the Russian Academy of Sciences 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. & Lutfullin, R. Ya. (2023). Heat treatment of experimental sheets of titanium alloy VT22 (Ti-5Al-5Mo-5V-1Cr-1Fe). *Fundamental'nye problemy sovremennogo materialovedeniya (Basic Problems of Material Science (BPMS))*, 20(1), 109–114. (In Russ.). doi: 10.25712/ASTU.1811-1416.2023.01.013.

## Введение

Высокая удельная прочность и превосходная коррозионная стойкость материалов на основе титана делают их привлекательным выбором для применения в различных отраслях промышленности, таких как аэрокосмическая промышленность, производство биоматериалов и автомобилестроение [1-7].

Для изготовления элементов листовых конструкций авиационного назначения необходимо применение титановых сплавов средней и высокой прочности [6, 7]. Типичными представителями этих групп являются сплавы марок VT5, VT20 и VT6, которые часто используются для изготовления листовых полуфабрикатов [6]. Однако сплавы VT5 и VT20 относятся к термически неупрочняемым [7], т.е. для них практически отсутствует возможность изменения структуры и свойств в процессе термического воздействия. Высокопрочный титановый сплав критического состава – VT22 отличается максимальным эффектом упрочняющей термообработки (ТО), относится к классу наиболее высокопрочных титановых сплавов, применяется, главным образом, в виде крупногабаритных прутков и поковок с крупнозернистой структурой. Механические свойства и структура листовых заготовок после термообработки мало изучены и недостаточно представлены в литературе.

В настоящее время в России и за рубежом наблюдается повышенный интерес к процессам распада в псевдо- $\beta$  титановых сплавах и разработке режимов упрочняющей термической обработки, которые позволяют эффективно управлять структурно-фазовым состоянием титановых сплавов, возможности которых до конца не исчерпаны [8-13].

В процессе старения обработанный на твердый раствор сплав подвергают термообработке в интервале температур 480-620 °С в течение 2-16 ч. Эта термообработка приводит к выделению мелкодисперсной  $\alpha$ -фазы в

$\beta$ -матрице, и эти выделения препятствуют движению дислокаций, затрудняя деформацию [16]. Объемная доля и морфология  $\alpha$ -фазы определяют прочность, тогда как пластичность зависит от размера зерна  $\beta$ -фазы [16]. В частности, в работе [12] был представлен режим упрочняющей термической обработки сплава VT22, включающий закалку на воздухе с 830 °С и двойное старение (500 °С, 8 ч + 600 °С, 1 ч), который обеспечивает получение высокопрочного состояния ( $\sigma_B \geq 1450$  МПа;  $\delta \geq 8$  %;  $KCU \geq 0,32$  МДж/м<sup>2</sup>). Авторы работы [13] предлагают наряду с термической обработкой проводить предварительно измельчение элементов зеренной структуры, после чего старение в интервале температур 420-550 °С в течение 3-5 ч приводит к формированию в зернах  $\beta$ -фазы мартенситной тонкоигольчатой (толщиной несколько нанометров) структуры. Механические свойства при этом: предел прочности 1700 МПа, а пластичность 2 %. По мнению исследователей сплава Ti55531 (разработанного на основе Российского титанового сплава VT22) режим термической обработки заключается в следующем: растворение при 880 °С в течение 1,5 ч плюс обработка старением при 620 °С в течение 10 ч, в этом состоянии прочность составляет 1178 МПа [8]. В то же время, для широкого внедрения металлических материалов в промышленности есть необходимость в проведении дополнительной обработки, например, методом плоской прокатки, придавая заготовкам форму листа.

В научно-технической литературе приводится ограниченное количество данных о режимах упрочняющей ТО применительно к листовым полуфабрикатам из данного сплава, при этом все известные режимы термической обработки являются многоступенчатыми и длительными. В связи с вышеперечисленным, актуальным является вопрос рассмотрения с последующей разработкой менее затратных и трудоемких режимов упрочняющей термической обработки для листовых заготовок из титанового сплава VT22.

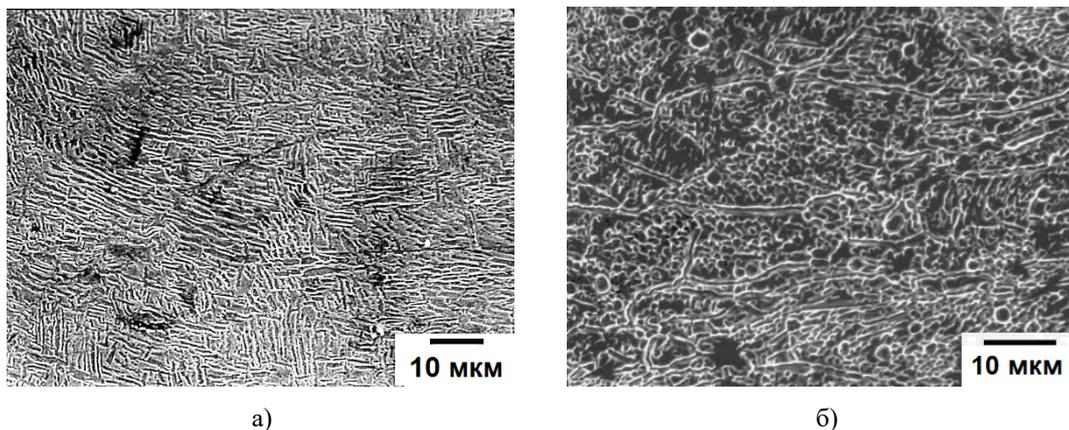
## Материал и методики исследования

Объектом исследования был титановый сплав VT22 стандартного химического состава. Температура полного полиморфного превращения, определенная методом пробных закалок, соответствовала  $T_{\text{п.п}} \sim 860$  °С. Прокатку для получения листовых заготовок проводили на лабораторном стане ДУО-300 при температуре 850 °С, суммарная степень деформации  $e$  составила  $\sim 3$ . Для нахождения оптимального режима упрочняющей термической обработки, опираясь на литературные данные, были выбраны несколько режимов для выявления общих закономерностей изменения механических свойств. Механические испытания на растяжение проводили на универсальном динамометре Instron-1185 при комнатной температуре. Микроструктуру изучали методом растровой и про-

свечивающей электронной микроскопии с использованием микроскопов Mira 3LMH (TESCAN) и JEM-2000EX.

## Результаты и обсуждение

Исходная микроструктура сплава представлена типично пластинчатыми выделениями  $\alpha$ - и  $\beta$ -фаз соотношением 40-60 % с размером пластин до 10 мкм, коэффициентом вытянутости  $K = 5$  и (рис.1а). После прокатки при температуре 850 °С (в  $\alpha+\beta$ -области) размер  $\beta$ -превращенных зерен достигает порядка 60-80 мкм, оторочка  $\alpha$ -фазы по границам частично раздроблена (рис.1б). Толщина оторочки порядка 1 микрона. В структуре также присутствуют выделения первичной  $\alpha$ -фазы, имеющие глобулярную форму и размер около 3-5 мкм.



**Рис.1.** Структура образца из сплава VT22 (РЭМ): а – исходное состояние, б – после прокатки при  $T = 850$  °С

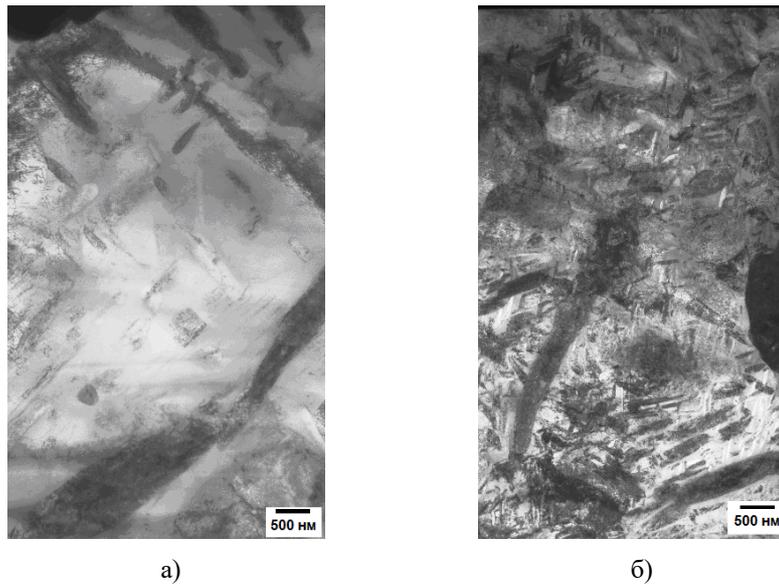
**Fig.1.** Structure of a sample made of VT22 alloy (SEM): a – initial state, b – after rolling at  $T = 850$  °С

Согласно результатам механических испытаний мы получили комплекс механических свойств после закалки с температуры 780 °С с дальнейшим старением при температуре 540 °С в течение 4 часов:  $\sigma_{0,2} \cong 1360$  МПа,  $\sigma_b \cong 1400$  МПа,  $\delta \cong 7,4$  %.

Известно [10-14], что структура сплава является одним из определяющих факторов его механических свойств. На рис.2 представлена тонкая структура образца после упрочняющей ТО. После закалки (рис.2а), образовались  $\beta_m$ - и  $\alpha'$ -фаза, имеющая характерное для мартенсита игольчатое строение и большую плотность дислокаций [7]. При старении (рис.2б) из метастабильных фаз образуется третичная  $\alpha$ -фаза, имеющая форму пластин, расположенных хаотически [7]. Также присутствуют выделения

первичной  $\alpha$ -фазы [7], имеющие глобулярную форму и размер частиц около 3 мкм, которые сохранились при нагреве под закалку.

Морфология структуры не претерпевает существенных изменений в зависимости от различных температурно-временных режимов старения. Анализ тонкой структуры показал, что в процессе старения образуются пластины, имеющие преимущественно прямолинейные границы с большой плотностью дислокаций в пластинах. Их объемная доля порядка 15 %. Наряду с ними присутствуют пластины, практически свободные от дислокаций и гораздо более меньших размеров – порядка 0,35 мкм в длину и толщиной порядка 0,05 мкм. Их объемная доля невелика и составляет 2 %.



**Рис.2.** а – тонкая структура после закалки с 780 °С; б – тонкая структура после ТО: закалка 780 °С + старение 540 °С, выдержка 4 ч

**Fig.2.** a – fine structure after quenching from 780 °С; b – fine structure after HT: quenching 780 °С + aging 540 °С, exposure 4 hours

При анализе результатов механических испытаний была замечена некоторая нестабильность механических свойств (табл.1), что, видимо, связано с условиями горячей деформации,

так как деформация при практически любом способе обработки давлением не бывает равномерной [6].

**Таблица 1.** Механические свойства листов сплава VT22 после упрочняющей ТО

**Table 1.** Mechanical properties of VT22 alloy sheets after hardening HT

Свойства	Середина	2/5 по ширине	Край
$\sigma_{0,2}$ , МПа	1395±69	1375±81	1300±104
$\sigma_b$ , МПа	1440±67	1410±90	1350±107
$\delta$ , %	6,5±0,4	7,3±0,5	8,5±0,7

У образцов, вырезанных из середины листовой полосы, отмечена тенденция к повышению прочности на ~ 7 % в сравнении с образцами, вырезанными из других участков. А вот показатели пластичности имеют иную закономерность: у образцов, вырезанных с края прокатанной полосы пластичность оказалась выше на ~ 35 %.

### Заключение

Оптимальный комплекс механических свойств ( $\sigma_{0,2} = 1360$  МПа,  $\sigma_b = 1400$  МПа,  $\delta = 7,4$  %,  $\psi = 14$  %) в листовых полуфабрикатах проявляется после закалки с температуры 780 °С и последующего старения при температуре 540 °С в течение 4 часов. Отмечена опре-

деленная нестабильность механических свойств, вероятно связанная с неравномерностью горячей деформации при прокатке.

### Список литературы

1. Koll i R.P., Devaraj A. A Review of Metastable Beta Titanium Alloys // Metals. 2018. 8(7). 506.
2. Sahoo R., Kabir A.S. Effect of Heat Treatments on Microstructures and Mechanical Properties of Ti-5553 Alloy // TMS 149th Annual Meeting & Exhibition Supplemental Proceedings. 2020. P. 1799–1807.
3. Каблов Е.Н. Из чего сделать будущее? Материалы нового поколения, технологии их

- создания и переработки – основа инноваций // Крылья Родины. 2016. № 5. 8–18.
4. Каблов Е.Н. Материалы для авиакосмической техники // Все материалы. Энциклопедический справочник. 2007. №5. 7–27.
5. Ночовная Н.А. Перспективы и проблемы применения титановых сплавов // Сб. докл. «Перспективы развития и применения титановых сплавов для самолетов, ракет, двигателей и судов». М.: ВИАМ. 2007. С. 4–8.
6. Скворцова С.В., Ильин А.А., Бецофен С.Я., Филатов А.А., Дзунович Д.А., Панин П.В. Анизотропия механических свойств и текстура листовых полуфабрикатов из титановых сплавов // Технология легких сплавов. 2006. № 1–2. С. 81–87.
7. Ильин А.А., Колачев Б.А., Польшкин И.С. Титановые сплавы. Состав, структура, свойства: справочник. М.: ВИЛС–МАТИ. 2009. 520 с.
8. Chuan Wu, Mei Zhan Microstructural evolution, mechanical properties and fracture toughness of near  $\beta$  titanium alloy during different solution plus aging heat treatments // Journal of Alloys and Compounds. 2019. V. 805. P. 1144–1160.
9. Fan-Jiao Gong-Ye et. al. Effect of cyclic heat treatment on microstructure and mechanical properties of Ti-5Al-5Mo-5V-3Cr-1Zr alloy // Mater. Res. Express. 2021. V. 8. 076511.
10. Li Z.Y., Wu G.Q., Huang Z. Relationships between microstructure and mechanical properties of Ti-5Al-5Mo-5V-3Cr-1Zr alloy // Mater. Res. Express. 2018. V. 5. 036518.
11. Campanelli L.C., Carvalho P.S. et al. High cycle fatigue and fracture behavior of Ti-5Al-5Mo-5V-3Cr alloy with BASCA and double aging treatments // Materials Science & Engineering A. 2016. 658. P. 203–209.
12. Нарыгина И.В. Структурные и фазовые превращения в ( $\alpha$ + $\beta$ )-титановых сплавах переходного класса при термическом и деформационном воздействии: дис. канд. технич. наук. Екатеринбург, 2010. 184 с.
13. Мишин И.П., Найденкин Е.В., Раточка И.В. и др. Исследование влияния деформации прокаткой с последующими отжигами на механические свойства титанового сплава BT22 // INTERNATIONAL WORKSHOP «Multiscale Biomechanics and Tribology of Inorganic and Organic Systems». Издательский Дом ТГУ, 2019. С. 264.
14. Shashi Shekhara, Rajdeep Sarkara, Sujoy Kumar et al. Effect of solution treatment and aging on microstructure and tensile properties of high strength  $\beta$  titanium alloy, Ti-5Al-5V-5Mo-3Cr // Materials & Design. 2015. V. 66, Part B, P. 596–610.
15. Srinivasu G., Natraj Y., Bhattacharjee A., Nandy T.K., Nageswara Rao G.V.S Tensile and fracture toughness of high strength  $\beta$  titanium alloy, Ti-10V-2Fe-3Al, as a function of rolling and solution treatment temperatures // Materials & Design. 2013. V. 47. P. 323–330.
16. Sudhagara Rajan S, Geetha Manivasagam et al. Heat Treatment of Metastable Beta Titanium Alloys. IntechOpen. 2020. 270 p.

### Информация об авторах

Е. Ю. Классман – аспирант, инженер Института проблем сверхпластичности металлов РАН.

Р. Я. Лутфуллин – доктор технических наук, главный научный сотрудник Института проблем сверхпластичности металлов РАН.

### References

1. Kolli, R. P. & Devaraj, A. (2018). A Review of Metastable Beta Titanium Alloys. *Metals*, 8(7), 506.
2. Sahoo, R. & Kabir, A.S. (2020). Effect of Heat Treatments on Microstructures and Mechanical Properties of Ti-5553 Alloy. *TMS 149th Annual Meeting & Exhibition Supplemental Proceedings*, P. 1799–1807.
3. Kablov, E. N. (2016). What is the future to be made of? Materials of a new generation, technologies for their creation and processing – the basis of innovation. *Wings of the Motherland*, 5, 8–18. (In Russ.).
4. Kablov, E. N. (2007). Materials for aerospace engineering. *All materials. Encyclopedic reference book*, 5, 7–27. (In Russ.).
5. Nochovnaya, N. A. (2007). Prospects and problems of application of titanium alloys. *Sat. report «Prospects for the development and use of titanium alloys for aircraft, rockets, engines and ships»*. М.: VIAM, 4–8. (In Russ.).
6. Skvortsova, S. V., Il'in, A. A., Betsofen, S. Ya., Filatov, A. A., Dzunovich, D. A. & Panin, P. V. (2006). Anisotropy of mechanical properties and texture of sheet semi-finished products from titanium alloys. *Technology of light alloys*, 1–2, 81–87. (In Russ.).
7. Ilyin, A. A., Kolachev, B. A. & Polkin, I. S. (2009). *Titanium alloys. Composition, structure, properties: a reference book*. М.: VILS-MATI. P. 520.

8. Wu, Chuan & Zhan, Mei (2019). Microstructural evolution, mechanical properties and fracture toughness of near  $\beta$  titanium alloy during different solution plus aging heat treatments. *Journal of Alloys and Compounds*, 805, 1144–1160.
9. Fan-Jiao, Gong-Ye et. al. (2021). Effect of cyclic heat treatment on microstructure and mechanical properties of Ti–5Al–5Mo–5V–3Cr–1Zr alloy. *Mater. Res. Express*, 8, 076511.
10. Li, Z. Y., Wu G. Q. & Huang, Z. (2018). Relationships between microstructure and mechanical properties of Ti-5Al-5Mo-5V-3Cr-1Zr alloy. *Mater. Res. Express*, 5, 036518.
11. Campanelli, L. C. & Carvalho, P. S. et al. (2016). High cycle fatigue and fracture behavior of Ti-5Al-5Mo-5V-3Cr alloy with BASCA and double aging treatments. *Materials Science & Engineering A*, 658, 203–209.
12. Narygina, I. V. (2010). Structural and phase transformations in ( $\alpha+\beta$ )-titanium alloys of the transition class under thermal and deformation effects. dis. cand. tech. Nauk. Yekaterinburg. P. 184. (In Russ.).
13. Mishin, I. P., Naidenkin, E. V. & Ra-tochka, I. V. et al. (2019). Investigation of the effect of deformation by rolling followed by annealing on the mechanical properties of VT22 titanium alloy. At. *INTERNATIONAL WORKSHOP «Multiscale Biomechanics and Tribology of Inorganic and Organic Systems»*. TSU Publishing House. P. 264. (In Russ.).
14. Shekhara, Sh., Sarkara, R. & Kumar, S. et al. (2015). Effect of solution treatment and aging on microstructure and tensile properties of high strength  $\beta$  titanium alloy, Ti–5Al–5V–5Mo–3Cr. *Materials & Design*, 66, B, 596–610.
15. Srinivasu, G., Natraj, Y. & Bhattacharjee, A. et al. (2013). Tensile and fracture toughness of high strength  $\beta$  titanium alloy, Ti-10V-2Fe-3Al, as a function of rolling and solution treatment temperatures. *Materials & Design*, 47, 323–330.
16. Sudhagara Rajan, S. & Geetha, Manivasagam et al. (2020). Heat Treatment of Metastable Beta Titanium Alloys. IntechOpen. P. 270.

#### **Information about the authors**

*E. Yu. Klassman – Post-graduate Student, Engineer 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 23.12.2022; одобрена после рецензирования 16.01.2023; принята к публикации 31.01.2023.

The article was received by the editorial board on 23 Dec. 22; approved after reviewing 16 Jan. 23; accepted for publication 31 Jan. 23.

Научная статья

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

УДК 669-1

doi: 10.25712/ASTU.1811-1416.2023.01.014

## ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ОТЖИГА НА МИКРОСТРУКТУРУ И ТВЁРДОСТЬ СПЛАВА ЭП648 ПОСЛЕ ПРЯМОГО ЛАЗЕРНОГО ВЫРАЩИВАНИЯ

Екатерина Александровна Носова<sup>1†</sup>, Андрей Владимирович Балякин<sup>2</sup>,  
Максим Андреевич Олейник<sup>3</sup>

<sup>1, 2, 3</sup> Самарский университет, Московское шоссе, 34, 443086, Самара, Россия

<sup>1</sup> eanosova@mail.ru<sup>†</sup>, <https://orcid.org/0000-0002-5490-3235>

<sup>2</sup> balaykinav@ssau.ru, <https://orcid.org/0000-0002-1558-1034>

<sup>3</sup> oleynik1997@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0003-3837-5396>

**Аннотация.** Методом прямого лазерного выращивания получены образцы из жаропрочного сплава на никелевой основе ЭП648. Проведён отжиг при температуре 1180 °С в течение 4 часов. Измерена твёрдость, выполнен оптический микроструктурный анализ, рентгенографический анализ. Установлено, что прямое лазерное выращивание образцов из сплава ЭП648 приводит к формированию структуры с сильным рефлексом в области угла интерференции  $2\theta=51^\circ$ , который может принадлежать твёрдому раствору легирующих элементов в никеле, а также фазе  $Ni_3Cr_2$ . Наблюдаются пики в области углов интерференции  $2\theta < 40^\circ$ , которые могут принадлежать соединению  $Ni_2Cr$ , частицы этой фазы слабо различимы на изображениях оптической металлографии. Проведение отжига в образцах по указанному режиму приводит к повышению твёрдости от  $19 \pm 4$  HRC до  $34 \pm 0,3$  HRC. В результате проведения отжига происходит появление пиков в области угла интерференции  $2\theta=43^\circ$  и  $75^\circ$ , что вероятно для твёрдого раствора на основе никеля и фазы  $Ni_3Cr_2$ . При этом сохраняется ГЦК решётка со значительным превышением периода решётки по сравнению с чистым никелем и присутствие фазы  $Ni_2Cr$ . Положение и высота пиков на малых углах интерференции  $2\theta < 40^\circ$  не изменяется.

**Ключевые слова:** аддитивное производство, прямое лазерное выращивание, жаропрочный сплав, термообработка, микроструктура, твердость, рентгеноструктурный анализ.

**Благодарности:** Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки России в рамках реализации комплексного проекта по созданию высокотехнологичного производства по теме: «Организация высокотехнологичного производства промышленных ГТД с интеллектуальной системой конструкторско-технологической подготовки для повышения функциональных характеристик» (Соглашение о предоставлении гранта № 075-11-2021-042 от 24.06.2021 г.).

**Для цитирования:** Носова Е.А., Балякин А.В., Олейник М.А. Исследование влияния отжига на микроструктуру и твёрдость сплава ЭП648 после прямого лазерного выращивания // Фундаментальные проблемы современного материаловедения. 2023. Т. 20, № 1. С. 115–122. doi: 10.25712/ASTU.1811-1416.2023.01.014.

Original article

## INVESTIGATION OF THE EFFECT OF ANNEALING ON THE MICROSTRUCTURE AND HARDNESS OF THE EP648 ALLOY AFTER DIRECT METAL DEPOSITION

Ekaterina A. Nosova<sup>1†</sup>, Andrey V. Balyakin<sup>2</sup>, Maxim A. Oleynik<sup>3</sup>

<sup>1, 2, 3</sup> Samara University, Moskovskoye shosse, 34, Samara, 443086, Russia

<sup>1</sup> eanosova@mail.ru<sup>†</sup>, <https://orcid.org/0000-0002-5490-3235>

<sup>2</sup> balaykinav@ssau.ru, <https://orcid.org/0000-0002-1558-1034>

<sup>3</sup> oleynik1997@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0003-3837-5396>

**Abstract.** Samples of Ni-based super alloy EP648 are received by the method of direct metal deposition. Annealing at temperature 1180 °C during 4 hours is provided. Measurements of hardness, optical metallography, X-

Ray analysis are carried out. It was found that direct metal deposition of samples from Ni-based super alloy EP648 lead to the formation of a structure with a strong reflection in the region of the interference angle  $2\theta=51^\circ$ , which may belong to a solid solution of alloying elements in nickel, as well as to the phase  $Ni_3Cr_2$ . Peaks are observed in the region of interference angles  $2\theta<40^\circ$ , which may belong to the phase  $Ni_2Cr$ , the particles of this phase are hardly distinguishable in the images of optical metallography. Annealing of the samples at indexed mode leads to hardness increasing from  $19\pm 4$  HRC to  $34\pm 0.3$  HRC. The peaks appear in the region of the interference angle  $2\theta=43^\circ$  and  $75^\circ$  as a result of annealing, what is likely for the nickel-based solid solution and the phase  $Ni_3Cr_2$ . The face-centered cubic structure is revealed, high value of lattice period is saving; presence of the phase  $Ni_2Cr$  is found. Position and height of peaks at small interference angles  $2\theta<40^\circ$  does not change.

**Keywords:** additive producing, direct metal deposition, super alloy, heat treatment, microstructure, hardness, X-Ray analysis.

**Acknowledgements:** The work was carried out with the financial support of the Ministry of Education and Science of Russia as part of the implementation of a comprehensive project to create a high-tech production on the topic: «Organization of high-tech production of industrial gas turbine engines with an intelligent system of design and technological training to improve functional characteristics» (Grant Agreement No. 075-11-2021-042 dated 06/24/2021).

**For citation:** Nosova, E. A., Balyakin, A. V. & Oleinik, M. A. (2023). Investigation of the effect of annealing on the microstructure and hardness of the EP648 alloy after direct metal deposition. *Fundamental'nye problemy sovremennogo materialovedeniya (Basic Problems of Material Science (BPMS))*, 20(1), 115–122. (In Russ.). doi: 10.25712/ASTU.1811-1416.2023.01.014.

## Введение

В настоящее время аддитивные технологии нашли свое место в заготовительном производстве деталей из труднообрабатываемых жаропрочных материалов, поскольку являются альтернативой для получения изделий сложной оптимизированной формы с минимальными расходами на постобработку [1, 2].

Оптимизация форм и размеров приводит к необходимости получения изделий облегченной массы за счёт уменьшения толщины стенок, выполнения отверстий сложной конфигурации. Это приводит к проблеме изменения геометрии и свойств полученных изделий, особенно тонкостенных, при удалении с подложки [1, 3-5]. Для достижения этой цели логичным и целесообразным видится применение термической постобработки [6, 7]. Жаропрочные сплавы на никелевой основе не являются исключением из этой тенденции [8-11]. В связи с тем, что они, как правило, обладают плохой обрабатываемостью резанием, необходимо решать вопросы, связанные с постобработкой: получением необходимой геометрии и шероховатости поверхности. Снижение твёрдости отжигом, как правило, позволяет улучшить обрабатываемость резанием. Никелевые жаропрочные сплавы имеют высокую концентрацию легирующих элементов, которые при традиционной схеме получения изделий литьем или обработкой давлением выделяются в виде структур, близ-

ких к равновесным. Но, при получении никелевых жаропрочных сплавов в виде порошков для аддитивного производства методом распыления или газовой атомизации в них формируется неравновесная структура пересыщенного твёрдого раствора из-за мгновенной кристаллизации. Последующий неравномерный нагрев объёмов сплава за счёт воздействия лазера при прямом лазерном выращивании (ПЛВ), в изделиях формируются остаточные напряжения, приводящие к искажению формы тонкостенных изделий типа турбинных лопаток и крыльчаток при удалении их с платформы [12]. Кроме того, изменяются механические свойства [13]. Наиболее часто для устранения остаточных напряжений или снижения их уровня в большинстве металлических сплавов применяют отжиг. Это позволяет не только успешно и эффективно производить постобработку, но и создавать, при необходимости, покрытия.

Целью исследования было изучить влияние отжига на микроструктуру, фазовый состав, твёрдость жаропрочного сплава на никелевой основе ЭП648.

## Методика и материалы

Образцы были получены из металлического порошка жаропрочного сплава ЭП648 (ХН50ВМТЮБ), типичный химический состав которого представлен в таблице 1.

Образцы были выращены на установке прямого лазерного выращивания (ПЛВ) по режиму: мощность лазерного излучения – 2000 Вт; скорость сплавления – 25 мм/с; диаметр пучка лазера – 2,5 мм.

Образцы в виде параллелепипедов с размерами: 120x20x30 мм были изготовлены согласно ГОСТ Р 57556–2017 (Материалы для аддитивных технологических процессов. Методы контроля и испытаний). Схематичное изображение образцов представлено на рис.1.

Таблица 1 Массовая доля элементов в сплаве ЭП648 (ТУ 14-1-1072-74)

Table 1. Chemical composition of alloy EP648 (TU 14-1-1072-74)

Массовая доля элементов, %														
Ni	Cr	W	Mo	V	Ti	Al	Fe	C	Si	Mn	Ce	B	P	S
основа	32-35	4,3-5,3	2,3-3,3	0,5-1,1	0,5-1,1	0,5-1,1	<4	<0,1	<0,4	<0,5	<0,03	<0,008	<0,015	<0,01

Образцы были выращены на установке прямого лазерного выращивания (ПЛВ) по режиму: мощность лазерного излучения – 2000 Вт; скорость сплавления – 25 мм/с; диаметр пучка лазера – 2,5 мм. Схема установки прямого лазерного выращивания представлена на рис.2.

Из выращенных образцов отрезались заготовки с размерами 15x20x20 мм, как показано на рис.1.

При изготовлении образцов резку проводили с использованием смазывающе-охлаждающей жидкости во избежание перегрева и прижогов материала.

Термообработку проводили по следующему режиму: нагрев до температуры 1180 °С в муфельной печи, выдержка 4 часа, охлаждение вместе с печью.

Микроструктуру изучали на поверхности, полученной в результате резания с помощью оптического микроскопа МЕТАМ ЛВ-34. Травление для выявления характерной структуры

проводили составом: 100 см<sup>3</sup> HCl, 5 см<sup>3</sup> H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 20 г CuSO<sub>4</sub> × 5H<sub>2</sub>O, 80 см<sup>3</sup> H<sub>2</sub>O.

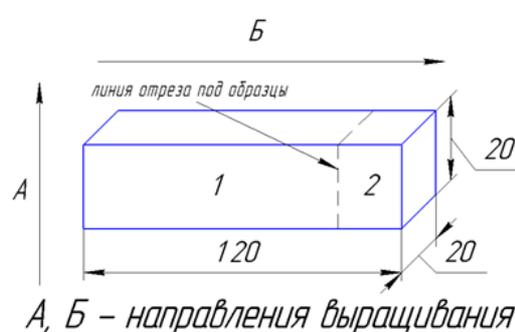


Рис.1. Форма и размеры образца, полученного в результате ПЛВ (размеры указаны после отделения от платформы построения)

Fig.1. Shape and sizes of the sample received by directed laser metal sedimentation

Изменение фазового состава изучали с помощью рентгеновского дифрактометра ДРОН-7 в медном Cu-α-излучении.

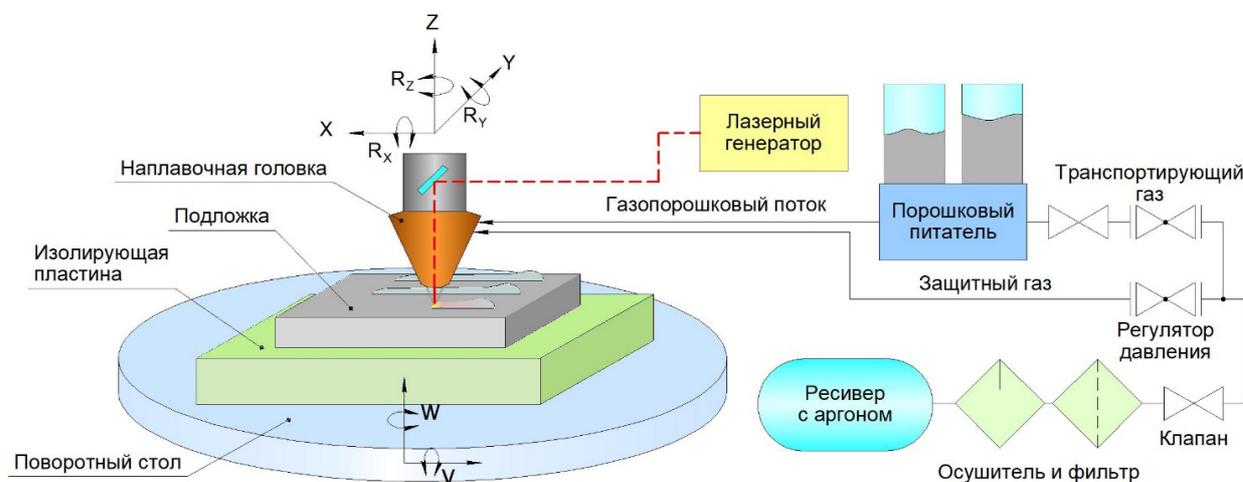


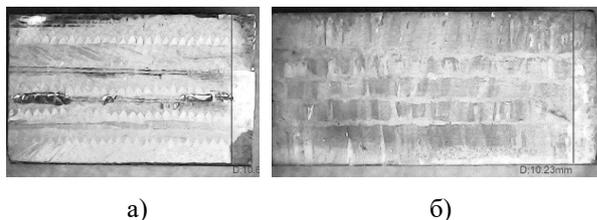
Рис.2. Схема установки прямого лазерного выращивания

Fig.2. Scheme of equipment for the directed laser metal sedimentation

### Результаты и обсуждение

Проведение отжига приводит к повышению твёрдости от  $19 \pm 4$  HRC до  $34 \pm 0,3$  HRC.

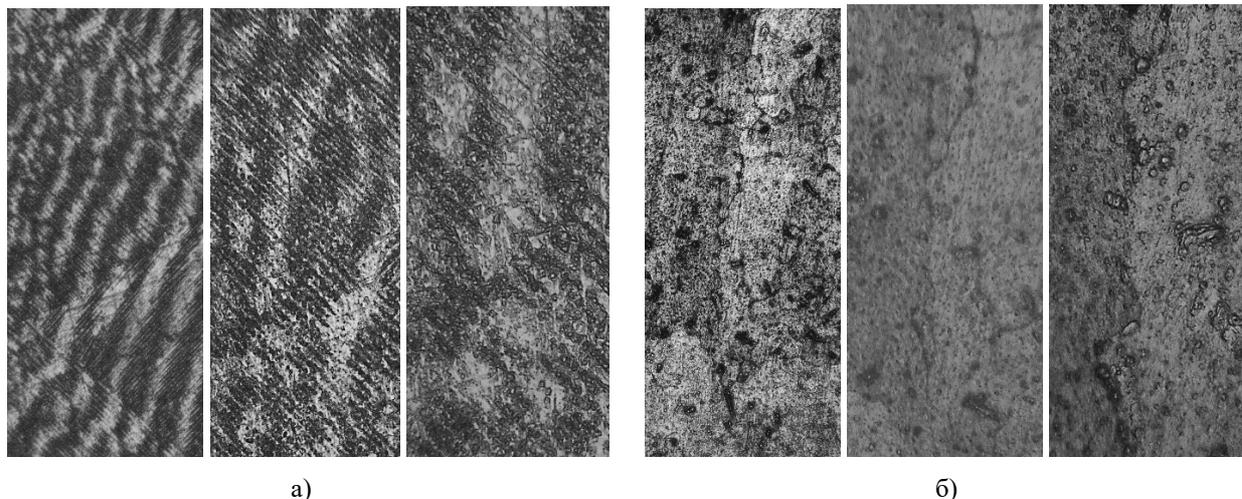
На рис.3 представлена макроструктура образцов из сплава ЭП648 до и после термообработки.



**Рис.3** Макроструктура образцов из сплава ЭП648 после ПЛВ (а) и отжига (б)

**Fig.3.** Macrostructure of alloy EP648 samples after DMD (a) and annealing (b)

Макроструктура образцов представляет собой чередование слоёв металла, полученное в результате последовательного наслоения частиц порошка, переходящих в слой.



**Рис.4.** Микроструктура образцов из сплава ЭП648 после ПЛВ: а) без термообработки, б) после отжига, при увеличении слева направо 200, 400 и 650 крат

**Fig.4.** Microstructure of alloy EP648 samples after DMD: a) before annealing, b) after annealing, magnitude from left to right 200, 400 and 650

Линия плоскости (111) в образце без термообработки в области угла  $2\theta = 44^\circ$  имеет очень слабую интенсивность, а для плоскости (220) в области угла  $2\theta = 75^\circ$  не превышает уровня фона. В исследованиях [6-13], связанных с изучением структуры и свойств никелевых жаропрочных сплавов с содержанием 18-22 % Cr, на образцах полученных аддитивными методами, на представленных дифрактограм-

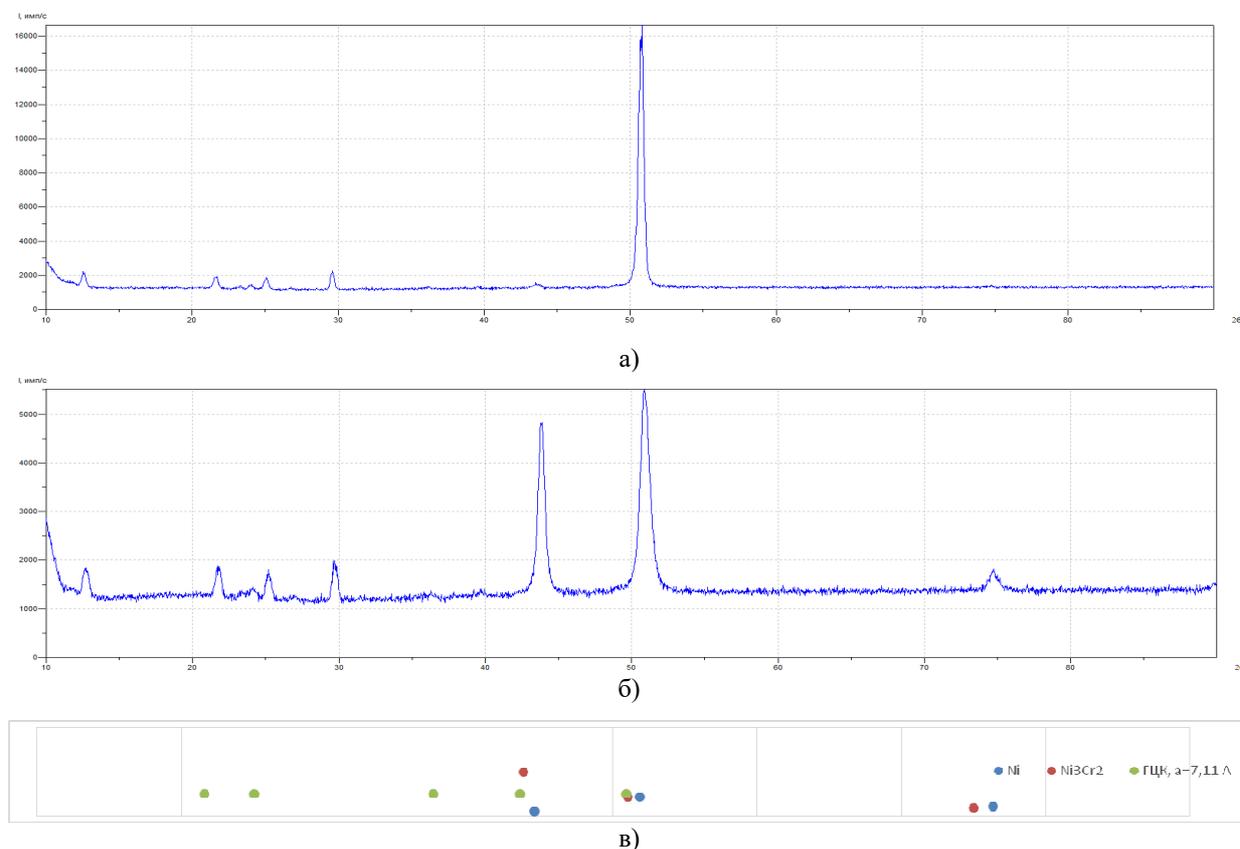
Анализ изображений микроструктуры, представленных на рис.4 показывает, что зёрнистая структура и структура слоя между собой не совпадают: зерна из одного слоя могут переходить в соседний слой. В микроструктуре образца, прошедшего термическую обработку, наблюдаются тёмные включения, которые незаметны в структуре выращенных образцов без термообработки.

На рис.5 представлены результаты рентгеноструктурного анализа образцов после выращивания и отжига, а также данные интерференции чистого никеля и фазы  $\text{Ni}_3\text{Cr}_2$ . Как видно, для углов интерференции  $2\theta < 40^\circ$ , линии соответствующие ожидаемым веществам Ni и  $\text{Ni}_3\text{Cr}_2$ , не обнаружены. Кроме того, указанные вещества имеют близкие значения углов интерференции рентгеновских линий. Самый высокий пик в образце после выращивания до отжига располагается в области угла  $2\theta = 51^\circ$ , он может принадлежать плоскости (200) чистого никеля и плоскости (200) соединения  $\text{Ni}_3\text{Cr}_2$ .

мак наблюдается смещение первых линий интерференции твёрдого раствора на основе никеля на  $0,5..1,5^\circ$  влево по шкале  $2\theta$ . Смещение линий интерференции влево по шкале  $2\theta$  на рисунке 5 для изучаемого сплава, содержащего 32..35 % Cr не противоречит наблюдениям о влиянии хрома на смещение линий интерференции никеля в указанных публикациях.

Расшифровка приведённых на рис.5 дифрактограмм по методике [14] показала присутствие фазы, имеющей гранецентрированную кубическую решётку с периодом решётки 7,11 Å. Кроме фазы с гранецентрированной ку-

бической решёткой, в образцах в обоих состояниях обнаруживается фаза с ромбической кристаллической решёткой, кристаллографические сведения которой представлены в источниках [15-19].



**Рис.5.** Дифрактограммы образцов из сплава ЭП648 после ПЛВ (а) и после термообработки (б), справочные данные дифракции Ni и Ni<sub>3</sub>Cr<sub>2</sub> (в)

**Fig.5.** X-Ray analysis result for samples of alloy EP648 after DMD (a) and annealing (b), X-ray data for Ni and Ni<sub>3</sub>Cr<sub>2</sub> (c)

Проведение отжига при 1180 °С с выдержкой 4 часа и охлаждением в печи приводит к сохранению твёрдого раствора легирующих элементов в никеле и фазы Ni<sub>3</sub>Cr<sub>2</sub>. Пик для плоскости (111) обоих веществ в области угла 2θ=44° становится значительно выше, чем в образце до проведения отжига; появляется пик, соответствующий плоскости (220) в области угла 2θ=75°. На малых углах 2θ<40° также наблюдается выделение веществ с ГЦК решёткой и периодом 7,04 Å и вещество с ромбоэдрической структурой.

Информация о структуре никелевых сплавов с содержанием около масс. 30 % Cr в опубликованных источниках имеет разрозненный характер. Так, согласно диаграмме состояния Ni-Cr [20], сплав ЭП648 по химическому составу

попадает в область твердого раствора на основе никеля, а в источнике [15] на диаграмме Ni-Cr указано на образование соединения Ni<sub>2</sub>Cr, относящегося к ромбической сингонии. В источнике [16] представлены сведения о составе фаз в сплавах на основе никеля, содержащих значительную концентрацию Cr, Mo, W, V, Al, показано образование широкого ряда фаз, включая Ni<sub>3</sub>Cr<sub>2</sub>, Ni<sub>2</sub>Cr, карбидов, которые в источнике [15] не упоминаются. В источниках [15, 18] указано на явление упорядочивания в соединении Ni<sub>2</sub>Cr при нагреве выше температуры 550-590 °С. Однако при исследовании сплава похожего фазового состава, но полученного по традиционной технологии горячей прокатки, обнаружено [18], что длительное старение приводит к появлению упорядочивания в

структуре фазы  $\text{Ni}_2\text{Cr}$ . Нарушение упорядочивания в твёрдом растворе  $\text{Ni-Cr}$ , установленное в [18] методом нейтронной дифрактометрии происходит в результате реакции образования соединения  $\text{Ni}_2\text{Cr}$  при температуре выше  $600^\circ\text{C}$ . В этой же работе выявлено, что фаза  $\text{Ni}_2\text{Cr}$  обнаруживается на углах интерференции  $2\theta$  около  $28^\circ$ ,  $32^\circ$ ,  $43^\circ$ ,  $53^\circ$ ,  $62^\circ$ ,  $69^\circ$ ,  $79^\circ$ ,  $81^\circ$ . Анализируя эти данные с результатами на рис.5, можно установить, что углы интерференции  $2\theta=43^\circ$  и  $53^\circ$  для соединения  $\text{Ni}_2\text{Cr}$  совпадают с углами для твёрдого раствора на основе  $\text{Ni}$  и соединения  $\text{Ni}_3\text{Cr}_2$ . Эффект упорядочивания выражается в увеличении пиков высоты интерференционных пиков для угла  $2\theta=28^\circ$ . Высота пиков для угла  $2\theta=28^\circ$  на рис.5 настоящего исследования остаётся практически без изменений.

В [21] показано, что присутствие железа задерживает упорядочивание. В сплаве ЭП648 железо присутствует в количестве около 4 %, это может объяснять отсутствие изменений высоты пиков для линии  $2\theta=28^\circ$  на рис.5, несмотря на то, что температура отжига  $1180^\circ\text{C}$  значительно превышала температуры  $550\text{--}600^\circ\text{C}$ , необходимые для появления упорядочивания в структуре фазы  $\text{Ni}_2\text{Cr}$ . Кроме того, установлено, что в большинстве промышленных сплавов системы  $\text{Ni-Cr}$  реакция упорядочивания в фазе  $\text{Ni}_2\text{Cr}$  протекает при температуре ниже  $550^\circ\text{C}$  [21]. Сопоставление результатов оптической микроскопии и рентгеноструктурного анализа показывает, что темные частицы, появившиеся после отжига при  $1180^\circ\text{C}$  в течение 4 часов в структуре сплава ЭП648 соответствуют соединению  $\text{Ni}_3\text{Cr}_2$ . Структурные изменения при отжиге приводят к повышению твёрдости от  $19\pm 4$  HRC до  $34\pm 0,3$  HRC.

### Выводы

Проведение в образцах из сплава ЭП648, полученных прямым лазерным выращиванием, отжига при температуре  $1180^\circ\text{C}$  в течение 4 часов приводит к повышению твёрдости от  $19\pm 4$  HRC до  $34\pm 0,3$  HRC.

Прямое лазерное выращивание образцов из сплава ЭП648 приводит к формированию структуры с ГЦК решёткой, характерной для твёрдого раствора легирующих элементов в никеле, при этом отсутствуют рефлексы плоскостей (111) и (220). Также вероятно присутствие фаз  $\text{Ni}_3\text{Cr}_2$ ,  $\text{Ni}_2\text{Cr}$ , слабо различимых на

изображения оптической металлографии. После отжига появляются линии интерференции в области углов  $2\theta=43^\circ$  и  $75^\circ\text{C}$ , характерные для первой линии (100) твёрдого раствора на основе никеля и соединения  $\text{Ni}_3\text{Cr}_2$ .

Для образцов после отжига в области углов интерференции  $2\theta=43^\circ$  и  $51^\circ$  наблюдается наложение рефлексов, принадлежащих твёрдому раствору на основе никеля, соединению  $\text{Ni}_3\text{Cr}_2$ ,  $\text{Ni}_2\text{Cr}$ .

### Список литературы

1. Gong G., Yeet J. et al. Research status of laser additive manufacturing for metal: a review // J. Mat. Res. Tech. 2021. 15. P. 855–884.
2. Балякин А.В., Скуратов Д.Л. и другие. Применение прямого лазерного сплавления металлических порошков из жаропрочных сплавов в двигателестроении // Вестник Московского авиационного института. 2021. Т. 28. № 3. С. 202–217.
3. Madhavadasa V., Srivastava D. et al. A review on metal additive manufacturing for intricately shaped aerospace components // CIRP J. Manufact. Sci. Tech. 2022. 39. P. 18–36.
4. Zhou Y.H., Zhang Z.H. et al. Selective laser melting of typical metallic materials: An effective process prediction model developed by energy absorption and consumption analysis // Additive Manufacturing. 2019. 25. P. 204–217.
5. Kermavnar T., Shannon A. et al. The application of additive manufacturing / 3D printing in ergonomic aspects of product design: A systematic review // Applied Ergonomics. 2021. 97. P. 103528.
6. Li C., White R. et al. Microstructure evolution characteristics of Inconel 625 alloy from selective laser melting to heat treatment // Mater. Sci. Eng. A. 2017. 705. P. 20–31.
7. Safarzade A., Sharifitabar M et al. Effects of heat treatment on microstructure and mechanical properties of Inconel 625 alloy fabricated by wire arc additive manufacturing process // Trans. Nonferrous Met. Soc. China. 2020. 30. P. 3016–3030.
8. Li S., Wei Q. et al. Microstructure Characteristics of Inconel 625 Superalloy Manufactured by Selective Laser Melting // J. Mat. Sci. Tech. 2015. 31. P. 946–952.
9. Liu Y., Ouyang W. et al. Improving surface quality and superficial microstructure of LDED Inconel 718 superalloy processed by hybrid laser

polishing // *J. Mat. Proc. Tech.* 2022. 300. P. 117428.

10. Rashkovets M., Kislov N. et al. Phase composition and fatigue crack growth behavior of Inconel 718 under additive manufacturing // *Mat. Sci. Eng. A.* 2022. 851. P. 143595.

11. Karimbaev R.M., Pyun Y. et al. Fatigue life extension of additively manufactured Nickel-base 718 alloy by nanostructured surface // *Mat. Sci. Eng. A.* 2022. 831. P. 142041.

12. Rivera O.G., Allison P.G. et al. Microstructures and mechanical behavior of Inconel 625 fabricated by solid-state additive manufacturing // *Mat. Sci. Eng. A.* 2017. 694. P. 1–9.

13. Lesyk D.A., Martinez S. et al. Post-processing of the Inconel 718 alloy parts fabricated by selective laser melting: Effects of mechanical surface treatments on surface topography, porosity, hardness and residual stress // *Surface & Coatings Technology.* 2020. 381. 125136.

14. Горелик С.С., Расторгуев Л.Н., Скаков Ю.А. Рентгенографический и электроннооптический анализ. М: Металлургия, 1970. 366 с.

15. Лякишев, Н.П. Диаграммы состояния двойных металлических систем. М.: Машиностроение, 1996. Т. 1. 992 с.

16. Turchi, P.E.A., Kaufman L., Liu Z. Modeling of Ni–Cr–Mo based alloys: Part I – phase stability // *ALPHAD.* 2006. 30(1). P. 70–87.

17. Muvvala G., Karmakar D.P. & Nath A.K. Online monitoring of thermo-cycles and its correlation with microstructure in laser cladding of nickel based super alloy // *Optics and Lasers in Engineering.* 2017. 88. P. 139–152.

18. Kim S. Order-disorder reaction in Ni<sub>2</sub>Cr alloy // *Surf. Coat. Technol.* 2015. 277. P. 91–98.

19. Chan K.S., Lee Y.-D. & Y.-M. Pan First-principles computations of mechanical properties of Ni<sub>2</sub>Cr and Ni<sub>2</sub>Mo // *Met. Mat. Trans. A.* 2006. 37. P. 523–537.

20. Колачев Б.А., Елагин В.И., Ливанов В.А. Металловедение и термическая обработка цветных металлов и сплавов Учебник для вузов. 3-е изд., перераб. и доп. М.: «МИСИС», 1999. 416 с.

21. Marucco A., Nath B. Effect of ordering on the properties of Ni-Cr alloys // *J. Mat. Sci.* 1988. 23. P. 2107–2114.

#### Информация об авторах

Е. А. Носова – кандидат технических наук, доцент, доцент кафедры технологии металлов

и авиационного материаловедения Самарского университета.

А. В. Балякин – старший преподаватель кафедры технологий производства двигателей Самарского университета.

М. А. Олейник – аспирант кафедры технологий производства двигателей Самарского университета.

#### References

1. Gong, G. & Yeet, J. et al (2021). Research status of laser additive manufacturing for metal: a review. *J. Mat. Res. Tech.*, 15, 855–884.

2. Balyakin, A. V. & Skuratov, D. L. et al. (2021). The use of direct laser fusion of metal powders from heat-resistant alloys in the engine industry. *Bulletin of the Moscow Aviation Institute*, 3, 202–217. (In Russ.).

3. Madhavadasa, V. & Srivastava, D. et al. (2022). A review on metal additive manufacturing for intricately shaped aerospace components. *CIRP J. Manufact. Sci. Tech.*, 39, 18–36.

4. Zhoua, Y. H. & Zhang, Z. H. et al. (2019). Selective laser melting of typical metallic materials: An effective process prediction model developed by energy absorption and consumption analysis. *Additive Manufacturing*, 25, 204–217.

5. Kermavnar, T. & Shannon, A. et al. (2021). The application of additive manufacturing / 3D printing in ergonomic aspects of product design: A systematic review. *Applied Ergonomics*, 97, 103528.

6. Li, C. & White, R. et al. (2017). Microstructure evolution characteristics of Inconel 625 alloy from selective laser melting to heat treatment. *Master. Sci. Eng. A.*, 705, 20–31.

7. Safarzade, A. & Sharifitabar, M et al. (2020). Effects of heat treatment on microstructure and mechanical properties of Inconel 625 alloy fabricated by wire arc additive manufacturing process. *Trans. Nonferrous Met. Soc. China*, 30, 3016–3030.

8. Li, S. & Wei, Q. et al. (2015). Microstructure Characteristics of Inconel 625 Superalloy Manufactured by Selective Laser Melting. *J. Mat. Sci. Tech.*, 31, 946–952.

9. Liu, Y. & Ouyang, W. et al. (2022). Improving surface quality and superficial microstructure of LDED Inconel 718 superalloy processed by hybrid laser polishing. *J. Mat. Proc. Tech.*, 300, 117428.

10. Rashkovets, M. & Kislov, N. et al. (2022). Phase composition and fatigue crack growth behavior of Inconel 718 under additive manufacturing. *Mat. Sci. Eng. A.*, 851, 143595.
11. Karimbaev, R. M. & Pyun, Y. et al. (2022). Fatigue life extension of additively manufactured Nickel-base 718 alloy by nanostructured surface. *Mat. Sci. Eng. A.*, 831, 142041.
12. Rivera, O. G. & Allison, P. G. et al. (2017). Microstructures and mechanical behavior of Inconel 625 fabricated by solid-state additive manufacturing. *Mat. Sci. Eng. A.*, 694, 1–9.
13. Lesyk, D. A. & Martinez, S. et al. (2020). Post-processing of the Inconel 718 alloy parts fabricated by selective laser melting: Effects of mechanical surface treatments on surface topography, porosity, hardness and residual stress. *Surface & Coatings Technology*, 381, 125136.
14. Gorelik, S. S., Rastorguev, L. N. & Skakov, U. A. (1970). X-Ray and electron-optical analysis. M: Metallurgy. P. 366. (In Russ).
15. Liakishev, N. P. (1996). State diagrams of the double metal system. M.: Mashinostroyeniye. V. 1. P. 992.
16. Turchi, P. E. A., Kaufman, L. & Liu, Z. (2006). Modeling of Ni–Cr–Mo based alloys: Part I – phase stability *ALPHAD*, 30(1), 70–87.
17. Muvvala, G., Karmakar, D. P. & Nath, A. K. (2017). Online monitoring of thermo-cycles and its correlation with microstructure in laser cladding of nickel based super alloy. *Optics and Lasers in Engineering*, 88, 139–152.
18. Kim, S. (2015). Order-disorder reaction in Ni<sub>2</sub>Cr alloy. *Surf. Coat. Technol.*, 277, 91–98.
19. Chan, K. S., Lee, Y.-D. & Pan, Y.-M. (2006). First-principles computations of mechanical properties of Ni<sub>2</sub>Cr and Ni<sub>2</sub>Mo. *Met. Mat. Trans. A.*, 37, 523–537.
20. Kolachev, B. A., Yelagin, V. I. & Livanov, V. A. (1999). Metal science and heat treatment of non-ferrous metals: Study book for universities. M.: «MISIS». P. 416.
21. Marucco, A. & Nath, B. (1988). Effect of ordering on the properties of Ni–Cr alloys. *J. Mat. Sci.*, 23, 2107–2114.

#### **Information about the authors**

*E. A. Nosova – Candidate of Technical Sciences, Assistant Professor of the Department of Metal Technology and Aviation Material Science, Samara University.*

*A. V. Balyakin – Senior Lecturer at the Department of Engine Manufacturing Technologies of Samara University.*

*M. A. Oleynik – Postgraduate student of the Department of Engine Manufacturing Technologies of Samara University.*

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

Статья поступила в редакцию 06.01.2023; одобрена после рецензирования 20.01.2023; принята к публикации 27.01.2023.

The article was received by the editorial board on 06 Jan. 23; approved after reviewing 20 Jan. 23; accepted for publication 27 Jan. 23.

Научная статья

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

УДК 621.791:621.771

doi: 10.25712/ASTU.1811-1416.2023.01.015

## ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ТЕРМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ НА СТРУКТУРУ И СВОЙСТВА ВЫСОКОПРОЧНОГО ЧУГУНА МАРКИ ВЧ 35

Сергей Геннадьевич Иванов<sup>1†</sup>, Алексей Михайлович Гурьев<sup>2</sup>, Михаил Алексеевич Гурьев<sup>3</sup>,  
Никита Вадимович Мальков<sup>4</sup>, Даниил Андреевич Астахов<sup>5</sup>,  
Вероника Викторовна Романенко<sup>6</sup>, Евгения Владимировна Черных<sup>7</sup>

<sup>1, 2, 3, 4, 5, 6, 7</sup> Алтайский государственный технический университет им. И.И. Ползунова, пр. Ленина, 46, 656038, Барнаул, Россия

<sup>2</sup> Уханьский текстильный университет, ул. ФангЖи, 1, 430073, Ухань, КНР

<sup>1</sup> serg225582@mail.ru<sup>†</sup>, <https://orcid.org/0000-0002-5965-0249>

<sup>2</sup> gurievam@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-7570-8877>

<sup>3</sup> gurievma@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-9191-1787>

<sup>4</sup> nik777pik@mail.ru

<sup>5</sup> apstahov69@mail.ru

<sup>6</sup> veronika\_65@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0003-2444-4848>

<sup>7</sup> jane\_5@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-1128-8471>

**Аннотация.** Проведены исследования влияния термической обработки на эксплуатационные свойства высокопрочного чугуна с шаровидной формой графита. Отжиг проводили с целью повышения прочностных свойств материала, а так же пластичности и ударной вязкости. В работе представлены результаты микроструктурного анализа высокопрочного чугуна марки ВЧ 35 после термической обработки. Проведенные исследования показали, что термообработка, представляющая собой высокотемпературный отжиг, позволяет повысить степень глобулярности графитных включений, а также повысить степень совершенства их микроструктуры. Кроме того, проведенный отжиг привел к ликвидации колоний перлита с размерами менее 1–1,5 мкм.

**Ключевые слова:** термическая обработка, высокопрочные чугуны, упрочнение, износостойкость, хрупкость, ударная вязкость, пластичность.

**Благодарности:** Металлографические исследования выполнены в Центре коллективного пользования АлтГТУ.

**Для цитирования:** Иванов С.Г., Гурьев А.М., Гурьев М.А., Мальков Н.В., Астахов Д.А., Романенко В.В., Черных Е.В. Исследование влияния термической обработки на структуру и свойства высокопрочного чугуна марки ВЧ 35 // Фундаментальные проблемы современного материаловедения. 2023. Т. 20, № 1. С. 123–131. doi: 10.25712/ASTU.1811-1416.2023.01.015.

Original article

## STUDY OF THE EFFECT OF HEAT TREATMENT ON THE STRUCTURE AND PROPERTIES OF HIGH-STRENGTH CAST IRON VCH 35

Sergey G. Ivanov<sup>1†</sup>, Alexey M. Guryev<sup>2</sup>, Mikhail A. Guryev<sup>3</sup>, Nikita V. Mal'kov<sup>4</sup>,  
Daniil A. Astakhov<sup>5</sup>, Veronika V. Romanenko<sup>6</sup>, Evgeniya V. Chernykh<sup>7</sup>

<sup>1, 2, 3, 4, 5, 6, 7</sup> I.I. Polzunov Altai State Technical University, Lenin Pr., 46, Barnaul, 656038, Russia

<sup>2</sup> Wuhan Textile University, FangZhi Road, 1, Wuhan, 430073, China

<sup>1</sup> serg225582@mail.ru<sup>†</sup>, <https://orcid.org/0000-0002-5965-0249>

<sup>2</sup> gurievam@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-7570-8877>

<sup>3</sup> gurievma@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-9191-1787>

<sup>4</sup> nik777pik@mail.ru

<sup>5</sup> apstahov69@mail.ru

<sup>6</sup> veronika\_65@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0003-2444-4848>

<sup>7</sup> jane\_5@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-1128-8471>

**Abstract.** Studies of the effect of heat treatment on the performance properties of ductile iron with nodular graphite have been carried out. Annealing was carried out in order to increase the strength properties of the material, as well as plasticity and impact strength. The paper presents the results of microstructural analysis of high-strength cast iron VCH 35 after heat treatment. The conducted studies have shown that in the process of heat treatment, which is high-temperature annealing, it makes it possible to increase the degree of globularity of graphite inclusions, as well as to increase the degree of perfection of their microstructure. In addition, the conducted annealing led to the elimination of pearlite colonies with sizes less than 1-1.5  $\mu\text{m}$ .

**Keywords:** heat treatment, ductile cast irons, hardening, wear resistance, brittleness, impact strength, plasticity.

**Acknowledgements:** The metallographic research was carried out at the AltSTU Shared Use Center.

**For citation:** Ivanov, S. G., Guryev, A. M., Guryev, M. A., Mal'kov, N. V., Astakhov, D. A., Romanenko V. V. & Chernykh, E. V. (2023). Study of the effect of heat treatment on the structure and properties of high-strength cast iron VCH 35. *Fundamental'nye problemy sovremennogo materialovedeniya (Basic Problems of Material Science (BPMS))*, 20(1), 123–131. (In Russ.). doi: 10.25712/ASTU.1811-1416.2023.01.015.

## Введение

Чугуны в качестве конструкционных материалов применяются человечеством с давних времен. При этом считается, что чугуны имеют низкие показатели пластичности и ударной вязкости, подвержены трещинообразованию и по этой причине имеют ограниченное использование в качестве конструкционных материалов. В большей степени вышеперечисленными свойствами обладают серые чугуны с включениями графита пластинчатой формы. В середине 50-х годов 20 века была разработана технология получения нового вида чугунов – высокопрочные чугуны (ВЧ) – путем модифицирования расплава чугуна магнием. В высокопрочных чугунах графитовые включения имеют практически идеальную шарообразную форму и распределены равномерно в железной матрице. Такая структура значительно увеличивает прочностные свойства материала: чугуны, модифицированные магнием, обладают повышенной трещиностойкостью, высокой ударной вязкостью, износостойкостью, повышенной усталостной прочностью, и по своим эксплуатационным характеристикам приближаются к сталям. Вместе с тем, структура ВЧ содержит меньшее количество дефектов, чем сталь. Высокопрочные чугуны в настоящее время широко используются в промышленности, строительстве, для изготовления особо ответственных конструкционных деталей. Поэтому изучение свойств и разработка методов термического упрочнения ВЧ, позволяющих улучшить их эксплуатационные свойства, представляется актуальной задачей современного материаловедения [1-3].

В настоящее время основным способом получения ВЧ являются различные литейные технологии [4-6]. Для улучшения эксплуатационных свойств чугуны подвергают

термической обработке. Высокопрочные чугуны подвергают пламенной или высокочастотной поверхностной закалке. Такие способы термообработки упрочняют поверхность и, в тоже время, сохраняет хорошие пластические и вязкие свойства, что повышает износостойкость материала. Так же ВЧ подвергают некоторым видам химико-термической обработки – азотированию или сульфидированию, что повышает ресурс работы упрочненных изделий в несколько раз [7-10]. В настоящее время способам термической обработки деталей из чугуна с шаровидным графитом придается большое значение [11, 12].

Известны работы, направленные на разработку технологий с последующей термической обработкой плоских заготовок из высокопрочных чугунов больших размеров (до 5000 мм) [13, 14].

Целью данной работы является исследование эволюции структуры и механических свойств высокопрочных чугунов марки ВЧ 35 в результате термической обработки.

## Методика и материалы

В настоящей работе проведен химический анализ состава и микроструктурный анализ образца, выполненного из высокопрочного чугуна марки ВЧ 35, который относится к высокопрочным сплавам с шаровидной формой графита. Шаровидный графит в представленном на анализ образце, равномерно распределен по объему металлической матрицы (Рис.1), что определяет высокие механические и эксплуатационные свойства изделия из такого чугуна. Подобные исследованному сплаву материалы применяются для изделий с высокой прочностью и удовлетворительной пластичностью [15]: турбинное оборудование АЭС и ГЭС, элементы котлов и трубопроводов, гидрозатво-

ры, патрубки компрессоров, зубчатые колеса, шестерни. Благодаря высоким прочностным характеристикам и удовлетворительной ударной вязкостью изделия из ВЧ 35 выдерживают высокие статические и динамические нагрузки, трение при повышенных температурах.

Выплавка чугуна осуществлялась в индукционной печи KGPS-350-0,5 (Китай) с набивным тиглем емкостью 500 кг. В качестве футеровочного материала применялась сухая нейтральная набивная масса на основе корунда. Экспресс – анализ для определения, контроля и корректировки химического состава сплава осуществлялся на эмиссионном спектрометре «АРГОН – 5СФ». Шихтовые материалы подбирались таким образом, чтобы исключить избыточное содержание серы S (не более 0,02 % масс.) и наличия других демодифицирующих элементов. Низкое содержание серы позволяет получать шаровидную форму графита в процессе кристаллизации сплава. Расплав чугуна обрабатывался комплексным модификатором ФСМг6, при этом модификатор подавался на струю в момент выпуска из печи. Контроль температуры заливки осуществлялся переносным прибором ТЦП-1800П при помощи сменного термоэлектрического преобразователя с НСХ типа В (ПР30 /ПР6) как в печи во время приготовления, так и в ковше перед заливкой форм. Заливка форм производилась при температуре 1390-1450 °С.

Отливку образцов, представленных на анализ, получали методом литья по газифицируемым моделям. Подвод металла к модели (пенополистирол марки Н4S с насыпной плотностью 21 кг/м<sup>3</sup>) осуществлялся сифоном. После затвердевания отливок их выбивали и осуществляли охлаждение на воздухе. После остывания отливки очищали от огнеупорного покрытия и остатков пригоревшего песка на дробеметной установке.

Для металлографического анализа из готовых отливок отрезали заготовки темплетов размерами 20x20x40 мм. Вырезку темплетов осуществляли на прецизионном отрезном станке «Microcut-201», затем осуществляли запрессовку темплетов в бакелитовый компаунд при помощи металлографического пресса «MetaPress». Шлифовку и полировку осуществляли на автоматическом шлифовально-полировальном станке «DigiPrep-P».

Металлографический анализ осуществляли при помощи металлографического микроскопа «Carl Zeiss Axio Observer Z1m» и программного комплекса «ThixoMet PRO» по методикам [16-25].

### Результаты и обсуждения

Химический состав исследуемого материала образца представлен в таблице 1.

Таблица 1. Химический состав чугуна

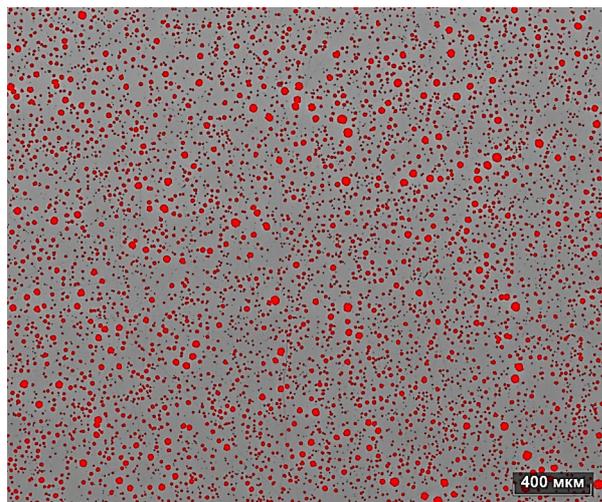
Table 1. The chemical composition of cast iron

Элемент	Химический состав чугуна в образце	Состав чугуна ВЧ-35 ГОСТ 7593-85
	Содержание элементов, %	
C	3,276±0,186	2,7-3,8
Si	1,180±0,008	0,8-2,9
Mn	0,163±0,030	0,2-0,6
P	0,007±0,006	<0,02
S	0,008±0,000	<0,10
Cr	0,031±0,002	<0,05
Ni	0,029±0,004	--
Cu	0,033±0,007	--
W	0,333±0,050	--
Mg	0,017± 0,003	--
La	>0,05	--
Ce	>0,10	--

На рис.1 представлена микроструктура полированного образца до его травления. Форма включений графита – шаровидная (ШГф5), средний диаметр включений графита равен 20,9 мкм (по ГОСТ 3443-87 – ШГд2), включе-

ния равномерно распределены по объему материала (ШГр1). Объемная доля включений графита составляет 9,32 % об. Графитные включения в соответствии с ГОСТ 3443-87 «Отливки из чугуна с различной формой графита. Мето-

ды определения структуры» распределены следующим образом: ВГф1 (0,3 %) – ВГф2 (0,084 %) – ВГф3 (5,89 %) – ШГф1 (0,043 %; д45) – ШГф2 (0,12 %; д45) – ШГф3 (1,38 %; д90) – ШГф4 (21,1 %; д90) – ШГф5 (71,1 %; д45). Более развернутое распределение включений графита по размерам и форме представлено на рис.2. Определение структурно – фазового состояния матрицы проводилось на травленном образце (Рис.3). Травление осуществлялось реактивом «Ниталь», представляющего собой 4 % раствор азотной кислоты в этиловом спирте.

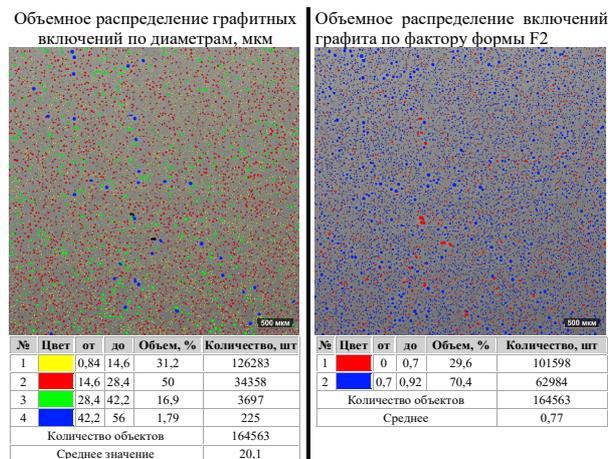


**Рис.1.** Микроструктура полированного образца для оценки формы графита, x100

**Fig.1.** Microstructure of a polished sample for evaluating the shape of graphite, x100

Как видно из рис.2, наибольшая доля включений графита приходится на их диаметр от 14,6 до 28,4 мкм – 50 % включений, 31,2 об. % включений имеют диаметр в диапазоне от 0,84 до 14,6 мкм. Таким образом, доля высокодисперсных графитных включений составляет 81,2 об. % от общего объема графитных включений. Средний диаметр включений составил 20,1 мкм. Степень глобулярности включений графита определяли через фактор формы F2, который в свою очередь определяется как отношение диаметров вписанной в частицу окружности к диаметру окружности, описанной вокруг частицы: чем ближе данное отношение к 1, тем выше степень глобулярности. Обычно к глобулярным частицам относят частицы, имеющие фактор формы, больший 0,7 [26-34]. Таким образом, из данных о факторе формы F2 включений графита следует, что подавляющий (70,4 об. %) процент графитных

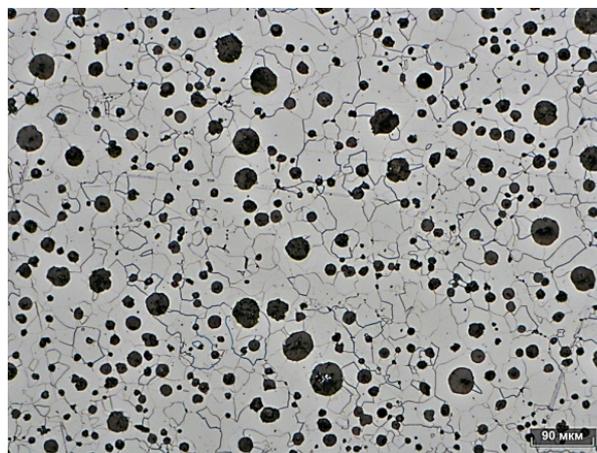
включений имеют очень близкую к глобулярной форму.



**Рис.2.** Результаты исследования распределения графитных включений по размерам и степени глобулярности

**Fig.2.** The results of the study of the distribution of graphite inclusions by size and degree of globularity

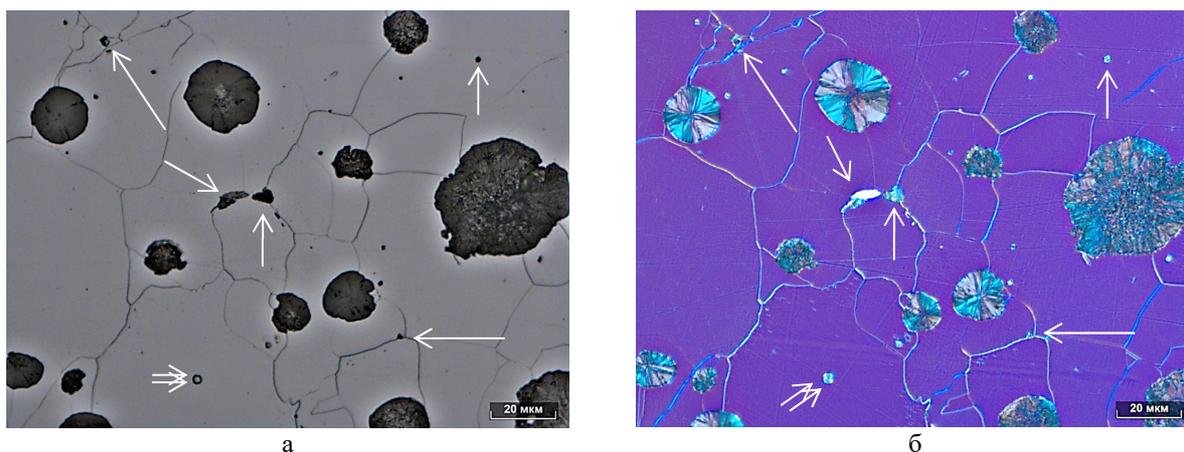
Как видно из представленного на рис.3 изображения микроструктуры, металлическая матрица чугуна практически полностью состоит из феррита. Ферритные чугуны обладают достаточно высокой пластичностью.



**Рис.3.** Микроструктура образца после травления, x100

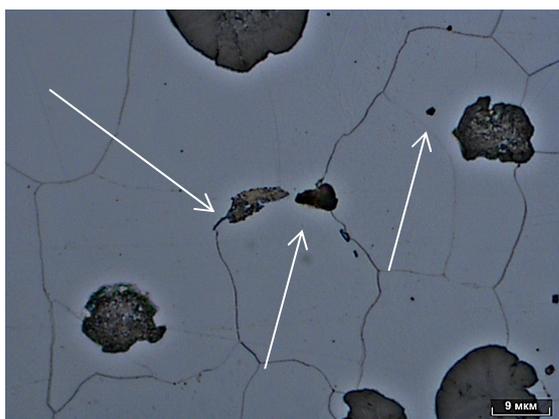
**Fig.3.** Sample microstructure after pickling, x100

При большем увеличении (x500 и x1000 крат) в образце были обнаружены включения перлита, локализованные преимущественно по границам зерен (Рис.4, 5). При увеличении x1000 дисперсность перлита рассмотреть не удалось, что позволяет отнести данные выделения к трооститным.



**Рис.4.** Образец после травления: а – без поляризации, б – микроструктура в поляризованном свете. Стрелками указаны зародыши перлита, двойной стрелкой обозначено выделение третичного цементита в ферритном зерне

**Fig.4.** Sample after pickling: а – without polarization, б – microstructure in polarized light. Arrows indicate pearlite nuclei, the double arrow indicates the separation of tertiary cementite in ferrite grain



**Рис.5.** Чугунный образец после травления. Стрелками указан перлит

**Fig.5.** Cast iron sample after pickling. Arrows indicate perlite

Равномерное распределение перлита в виде мелких включений по границам зерен в основной фазе повышает прочность сплава, при этом не вызывая резкого снижения пластичности. Для повышения степени совершенности микроструктуры графитных выделений, а также гомогенизации их структурно-фазового состояния, высокопрочные чугуны подвергают операции отжига при температуре 700 °С, с выдержкой при этой температуре и последующим медленным охлаждением вместе с печью до 400 °С, далее – на воздухе. Такой вид термической обработки позволяет сформировать дополнительное количество глобулярных включений графита, а также повысить степень совершенности глобул (Рис.4, 5). На рис.4б четко

видно, что в результате проведенного отжига часть графитных включений дооформилась в глобулярные. Такие частицы, окончательно сформировавшиеся в ходе высокотемпературного отжига, на фотографии микроструктуры в поляризованном свете имеют характерное строение в виде центрального ядра с отходящими от него радиальным «лучами». Тогда как частицы, сформировавшиеся непосредственно в результате сфероидизации графита в процессе модификации расплава магниевым модификатором, такого строения не демонстрируют. При этом, в силу того, что в окрестностях таких частиц углерода практически не имелось, так как весь углерод был ими поглощен из окружающих объемов металла в процессе формирования, данные частицы имеют характерную пористую морфологию, которая практически не изменяется в результате термообработки. Кроме того, проведенный высокотемпературный отжиг позволил снизить количество перлитных колоний, так как более мелкие колонии в процессе отжига растворились, а углерод, входивший в их состав, пошел на формирование глобул графита.

### Заклучение

Проведенные исследования показали, что в процессе термообработки, представляющей собой высокотемпературный отжиг, позволяет повысить степень глобулярности графитных включений, а также повысить степень совершенства их микроструктуры. Кроме того, проведенный отжиг привел к ликвидации колоний

перлита с размерами менее 1-1,5 мкм, а также к повышению степени совершенства (сплошности и степени глобулярности) графитных включений. Все вышеперечисленные факторы, в свою очередь, привели к повышению работоспособности и ресурса работы отливок из высокопрочного чугуна за счет повышения пластичности и ударной вязкости на 20-27 %.

### Список литературы

1. Конструкционные материалы / под ред. Б. Н. Арзамасова. М.: Издательский центр «Академия», 2007. 446 с.
2. Лернер Ю.С. и др. Некоторые тенденции в производстве отливок из чугуна с шаровидным графитом за рубежом // Литейное производство. 1985. № 12. С. 6–8.
3. Хузин Д.Р. Экономическая эффективность применения труб из высокопрочного чугуна с шаровидным графитом // Вестник современных исследований. 2018. № 12(27). С. 499–501.
4. Писаренко Г.А., Филиппов А. С.. Отливки металлургического оборудования из чугуна с шаровидным графитом. Свердловск: Металлургия, 1960. 206 с.
5. Грачев В.А. Производство высокопрочного чугуна с шаровидным графитом при плавке чугуна в газовых вагранках // Литейщик России. 2016. № 8. С. 8–12.
6. Гурьев М.А., Власова О.А., Гурьев А.М., Фильчаков Д.С., Малькова Н.Ю. Изготовление стальных и чугунных деталей с упрочненным поверхностным слоем литьем по газифицируемым моделям // Ползуновский альманах. 2013. № 2. С. 86–91.
7. Бокштейн Б.С. и др. Металловедение и термическая обработка стали и чугуна / справочник: в 3 т. М.: Интернет Инжиниринг, 2004. 24 с.
8. Лалазарова Н.А., Донченко Д.А., Путятин Л.И. Влияние термической обработки на обрабатываемость высокопрочного чугуна // Вестник Харьковского национального автомобильно-дорожного университета. 2018. № 82. С. 86–91.
9. Кузьмин Б.А. и др. Металлургия. Металловедение и конструкционные материалы. М: Высшая школа, 1977. 190 с.
10. Гурьев М.А., Иванов С.Г., Кошелева Е. А., Логинова М. В., Гурьев А. М. Исследование структуры литого композиционного материала на основе высокопрочного чугуна // Ползуновский альманах. 2015. № 2. С. 87–90.
11. Гурьев А.М., Иванов С.Г., Гурьев М.А., Земляков С.А., Грешилов А.Д., Иванов А.Г. Способ изготовления и упрочнения деталей из чугунов и сталей. Патент на изобретение RU 2440869 С1, 27.01.2012. Заявка № 2010145915/02 от 10.11.2010.
12. Хохлова А.В., Картонова Л.В. Практические рекомендации по термической обработке высокопрочных чугунов // В сб. статей Всероссийской научно-практической конференции «Интеграция науки, общества, производства и промышленности: проблемы и перспективы». Уфа, 2020. С. 33–36.
13. Трайно А.И., Пименов А.Ф., Бахтаров Г.Л., Бородин Ю.В., Карташов В.И., Сарычев И.С., Круглов А.В. Способ термической обработки центробежно-литой трубы из высокопрочного чугуна с шаровидным графитом. Патент на изобретение RU 2175986 С1, 20.11.2001. Заявка № 2000107374/02 от 28.03.2000.
14. Пономарев А.С., Сосенушкин Е.Н., Артес А.Э., Климов В.Н. Влияние обработки давлением на микроструктуру и качество изделий из высокопрочного чугуна // Вестник МГТУ «Станкин». 2011. № 3(15). С. 115–120.
15. Марочник стали и сплавов [Электронный ресурс] / Официальный сайт [http://www.splav-kharkov.com/mat\\_start.php?name\\_id=1497](http://www.splav-kharkov.com/mat_start.php?name_id=1497). Дата обращения 19.02.2023.
16. Иванов С.Г., Гурьев А.М., Русакова А.В., Гурьев М.А., Старостенков М.Д. Микроструктура поверхности многокомпонентных диффузионных покрытий на основе бора // Фундаментальные проблемы современного материаловедения. 2013. Т. 10, № 1. С. 130–133.
17. Иванов С.Г., Гурьев А.М., Земляков С.А., Гурьев М.А., Романенко В.В. Особенности методики подготовки образцов для автоматического анализа карбидной фазы стали x12ф1 после цементации в вакууме с применением программного комплекса «Thixomet PRO» // Ползуновский вестник. 2020. № 2. С. 165–168.
18. Гурьев М.А., Иванов С.Г., Гурьев А.М., Кошелева Е.А., Черных Е.В. Выявление фазового состава боридных покрытий методами цветного травления // Ползуновский альманах. 2020. № 3. С. 19–23.
19. Иванов С.Г., Гурьев М.А., Гурьев А.М., Романенко В.В. Фазовый анализ боридных комплексных диффузионных слоев на углеродистых сталях при помощи цветного травления // Фундаментальные проблемы современного материаловедения. 2020. Т. 17, № 1. С. 74–77.

20. Guriev A.M., Mei S.Q., Guriev M.A., Chernykh E.V., Ivanov S.G. Investigation of the microstructure of diffusion coatings of carbon steel obtained by simultaneous diffusion saturation with boron, chromium and titanium // IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. 2019. P. 012077.
21. Гурьев А.М., Гурьев М.А., Земляков С.А., Иванов С.Г. Выявление особенностей морфологии и фазового состава сталей методами специального металлографического травления // В сб. тезисов XVI Международной школы-семинара «Эволюция дефектных структур в конденсированных средах». 2020. С. 83–84.
22. Иванов С.Г., Гурьев А.М., Земляков С.А., Гурьев М.А. Методика пробоподготовки образцов высоколегированных сталей для автоматического анализа карбидной фазы // Ползуновский вестник. 2020. № 3. С. 102–105.
23. Гурьев М.А., Иванов С.Г., Земляков С.А., Гурьев А.М. Износостойкий высокохромистый чугун, легированный медью // Ползуновский альманах. 2019. № 3. С. 136–138.
24. Иванов С.Г. Гурьев А.М., Марков А.М., Гурьев М.А., Габец А.В., Габец Д.А. Исследование микроструктуры диффузионных покрытий на чугуне ЧМН-35М, полученных химико-термической обработкой // Фундаментальные проблемы современного материаловедения. 2016. Т. 13. № 4. С. 497–500.
25. Гурьев М.А., Аугсткалн А.И., Гурьев А.М., Иванов С.Г. Структура и свойства многокомпонентных диффузионных покрытий на сером чугуне СЧ 25 // Фундаментальные проблемы современного материаловедения. 2020. Т. 17, № 1. С. 26–31.
26. Kazakov A.A., Kiselev D.V. Industrial Application of Thixomet Image Analyzer for Quantitative Description of Steel and Alloys // Microstructure. Microscopy and Microanalysis. 2015. V. 21, N 3. P. 457–458.
27. Kazakov A.A., Ryaboshuk S.V., Lyubochko D.A., Chigintsev L.S. Research on the Origin of Nonmetallic Inclusions in High-Strength Low-Alloy Steel Using Automated Feature Analysis // Microscopy and Microanalysis. 2015. V. 21, N 3. P. 1755–1756.
28. Vander Voort G., Pakhomova O., Kazakov A. Evaluation of Normal Versus Non-Normal Grain Size Distributions // Materials Performance and Characterization. 2016. N 5. P. 521–534.
29. Kazakov A., Kovalev P., Ryaboshuk S. Metallurgical expertise as the base for determination of nature of defects in metal products // CIS Iron Steel Rev. 2007. V. 1–2. P. 7.
30. Kazakov A., Lyubochko D. Nonmetallic Inclusions and Acicular Ferrite in Arc Welds of Pipeline Steels // Microscopy and Microanalysis. 2015. V. 21, N 3. P. 1749–1750.
31. Kazakov A., Kiselev D. Industrial application of thixomet image analyzer for quantitative description of steel and alloy's microstructure // Metallogr. Microstruct. Anal. 2016. V. 5. P. 294–301.
32. ASM Handbook, Volume 9: Metallography and Microstructures. 2004. P. 493–512.
33. Казаков А.А., Киселев Д.В., Сыч О.В., Хлусова Е.И. Количественная оценка структурной неоднородности в листовом прокате из хладостойкой низколегированной стали для интерпретации технологических особенностей его изготовления // Черные металлы. 2020. № 11. С. 4.
34. Казаков А.А., Киселев Д.В., Сыч О.В., Хлусова Е.И. Методика оценки микроструктурной неоднородности по толщине листового проката из хладостойкой низколегированной стали арктического применения // Черные металлы. 2020. № 9. С. 11.

#### Информация об авторах

*С. Г. Иванов – доктор технических наук, ведущий научный сотрудник, доцент, заведующий лабораторией микроскопии Алтайского государственного технического университета им. И.И. Ползунова.*

*А. М. Гурьев – доктор технических наук, профессор, заведующий кафедрой Алтайского государственного технического университета им. И.И. Ползунова, профессор Уханьского текстильного университета.*

*М. А. Гурьев – кандидат технических наук, доцент Алтайского государственного технического университета им. И.И. Ползунова.*

*Н. В. Мальков – студент Алтайского государственного технического университета им. И.И. Ползунова.*

*Д. А. Астахов – студент Алтайского государственного технического университета им. И.И. Ползунова.*

*В. В. Романенко – кандидат физико-математических наук, доцент Алтайского государственного технического университета им. И.И. Ползунова.*

*Е. В. Черных – кандидат физико-математических наук, доцент Алтайского государственного технического университета им. И.И. Ползунова.*

## References

1. (2007). Structural materials / ed. B. N. Arzamasova. M.: Publishing Center «Academy». P. 446. (In Russ.).
2. Lerner, Yu. S. et al. (1985). Nekotoryye tendentsii v proizvodstve otlivov iz chuguna s sharovidnym grafitom za rubezhom. *Liteynoye proizvodstvo*, 12, 6–8. (In Russ.).
3. Khuzin, D. R. (2018). Ekonomicheskaya effektivnost' primeneniya trub iz vysokoprochnogo chuguna s sharovidnym grafitom. *Vestnik sovremennykh issledovaniy*, 12(27), 499–501. (In Russ.).
4. Pisarenko, G. A. & Filippov, A. S. (1960). Otlivki metallurgicheskogo oborudovaniya iz chuguna s sharovidnym grafitom. Sverdlovsk: Metallurgizdat. P. 206. (In Russ.).
5. Grachev, V. A. (2016). Proizvodstvo vysokoprochnogo chuguna s sharovidnym grafitom pri plavke chuguna v gazovykh vrankakh. *Liteyshchik Rossii*, 8, 8–12. (In Russ.).
6. Gur'yev, M. A., Vlasova, O. A., Gur'yev, A. M., Fil'chakov, D. S. & Mal'kova, N. Yu. (2013). Izgotovleniye stal'nykh i chugunnykh detaley s uprochnennym poverkhnostnym sloym lit'yem po gazifitsiruyemykh modelyam. *Polzunovskiy al'manakh*, 2, 86–91. (In Russ.).
7. Bokshetyn, B. S. et al. (2004). Metallovedeniye i termicheskaya obrabotka stali i chuguna / spravochnik: v 3 t. M.: Internet Inzhiniring. P. 24. (In Russ.).
8. Lalazarova, N. A., Donchenko, D. A. & Putyatina, L. I. (2018). Vliyaniye termicheskoy obrabotki na obrabatyvayemost' vysokoprochnogo chuguna. *Vestnik Khar'kovskogo natsional'nogo avtomobil'no-dorozhnogo universiteta*, 82, 86–91. (In Russ.).
9. Kuz'min, B. A. et al. (1977). Metallurgiya. Metallovedeniye i konstruktsionnyye materialy. M: Vysshaya shkola. P. 190. (In Russ.).
10. Gur'yev, M. A., Ivanov, S. G., Kosheleva, E. A., Loginova, M. V. & Gur'yev, A. M. (2015). Issledovaniye struktury litogo kompozitsionnogo materiala na osnove vysokoprochnogo chuguna. *Polzunovskiy al'manakh*, 2, 87–90. (In Russ.).
11. Gur'yev, A. M., Ivanov, S. G., Gur'yev, M. A., Zemlyakov, S. A., Greshilov, A. D. & Ivanov, A. G. Sposob izgotovleniya i uprochneniya detaley iz chugunov i staley. Patent na izobreteniya RU 2440869 C1, 27.01.2012. Zayavka N 2010145915/02 ot 10.11.2010. (In Russ.).
12. Khokhlova, A. V. & Kartonova, L. V. (2020). Prakticheskiye rekomendatsii po termicheskoy obrabotke vysokoprochnykh chugunov. V sbornike statey Vserossiyskoy nauchno-prakticheskoy konferentsii «Integratsiya nauki, obshchestva, proizvodstva i promyshlennosti: problemy i perspektivy». Ufa. P. 33–36. (In Russ.).
13. Trayno, A. I., Pimenov, A. F., Bakhtarov, G. L., Borodin, Yu. V., Kartashov, V. I., Sarychev, I. S. & Kruglov, A. V. Sposob termicheskoy obrabotki tsentrobezhno-litoy truby iz vysokoprochnogo chuguna s sharovidnym grafitom. Patent na izobreteniya RU 2175986 C1, 20.11.2001. Zayavka № 2000107374/02 ot 28.03.2000. (In Russ.).
14. Ponomarev, A. S., Sosenushkin, E. N., Artes, A. E. & Klimov, V. N. (2011). Vliyaniye obrabotki davleniyem na mikrostrukturu i kachestvo izdeliy iz vysokoprochnogo chuguna. *Vestnik MGTU «Stankin»*, 3(15), 115–120. (In Russ.).
15. Marochnik stali i splavov [Elektronnyy resurs] / Ofits. sayt [http://www.splavkhar'kov.com/mat\\_start.php?name\\_id=1497](http://www.splavkhar'kov.com/mat_start.php?name_id=1497). Data obrashcheniya 19.02.2023. (In Russ.).
16. Ivanov, S. G., Gur'yev, A. M., Rusakova, A. V., Gur'yev, M. A. & Starostenkov, M. D. (2013). Mikrostruktura poverkhnosti mnogokomponentnykh diffuzionnykh pokrytiy na osnove bora. *Fundamental'nye problemy sovremennogo materialovedeniya (Basic Problems of Material Science (BPMS))*, 1(10), 130–133. (In Russ.).
17. Ivanov, S. G., Gur'yev, A. M., Zemlyakov, S. A., Gur'yev, M. A. & Romanenko, V. V. (2020). Osobennosti metodiki podgotovki obraztsov dlya avtomaticheskogo analiza karbidnoy fazy stali kh12f1 posle tsementatsii v vakuume s primeneniyem programmnoy kompleksa «Thixomet PRO». *Polzunovskiy vestnik*, 2, 165–168. (In Russ.).
18. Gur'yev, M. A., Ivanov, S. G., Gur'yev, A. M., Kosheleva, E. A. & Chernykh, E. V. (2020). Vyyavleniye fazovogo sostava boridnykh pokrytiy metodami tsvetnogo travleniya. *Polzunovskiy al'manakh*, 3, 19–23. (In Russ.).
19. Ivanov, S. G., Gur'yev, M. A., Gur'yev, A. M. & Romanenko, V. V. (2020). Fazovyy analiz boridnykh kompleksnykh diffuzionnykh sloev na uglerodistykh stalyakh pri pomoshchi tsvetnogo travleniya. *Fundamental'nye problemy sovremennogo materialovedeniya (Basic Problems of Material Science (BPMS))*, 1(17), 74–77. (In Russ.).
20. Guriev, A. M., Mei, S. Q., Guriev, M. A., Chernykh, E. V. & Ivanov, S. G. (2019). Investigation of the microstructure of diffusion coatings of carbon steel obtained by simultaneous diffusion saturation with boron, chromium and titanium. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, 012077.

21. Gur'yev, A. M., Gur'yev, M. A., Zemlyakov, S. A. & Ivanov, S. G. (2020). Vyyavleniye osobennostey morfologii i fazovogo sostava staley metodami spetsial'nogo metallograficheskogo travleniya. V sb. tezisov XVI Mezhdunarodnoy shkoly-seminara «Evolyutsiya defektnykh struktur v kondensirovannykh sredakh, 83–84. (In Russ.).
22. Ivanov, S. G., Gur'yev, A. M., Zemlyakov, S. A., & Gur'yev, M. A. (2020). Metodika probopodgotovki obraztsov vysokolegirovannykh staley dlya avtomaticheskogo analiza karbidnoy fazy. *Polzunovskiy vestnik*, 3, 102–105. (In Russ.).
23. Gur'yev, M. A., Ivanov, S. G., Zemlyakov, S. A. & Gur'yev, A. M. (2019). Iznosostoykiy vysokokhromistyy chugun, legirovanny med'yu. *Polzunovskiy al'manakh*, 3, 136–138. (In Russ.).
24. Ivanov, S. G. Gur'yev, A. M., Markov, A. M., Gur'yev, M. A., Gabets, A. V. & Gabets, D. A. (2016). Issledovaniye mikrostruktury diffuzionnykh pokrytiy na chugune CHMN-35M, poluchennykh khimiko-termicheskoy obrabotkoy. *Fundamental'nyye problemy sovremennogo materialovedeniya (Basic Problems of Material Science (BPMS))*, 4(13), 497–500. (In Russ.).
25. Gur'yev M. A., Augstkaln A. I., Gur'yev A. M. & Ivanov S. G. (2020). Struktura i svoystva mnogokomponentnykh diffuzionnykh pokrytiy na serom chugune SCH 25. *Fundamental'nyye problemy sovremennogo materialovedeniya*, 1(17), 26–31. (In Russ.).
26. Kazakov, A. A. & Kiselev, D. V. (2015). Industrial Application of Thixomet Image Analyzer for Quantitative Description of Steel and Alloys. *Microstructure. Microscopy and Microanalysis*, 3(21), 457–458.
27. Kazakov, A. A., Ryaboshuk, S. V., Lyubochko, D. A. & Chigintsev, L. S. (2015). Research on the Origin of Nonmetallic Inclusions in High-Strength Low-Alloy Steel Using Automated Feature Analysis. *Microscopy and Microanalysis*, 3(21), 1755–1756.
28. Vander Voort, G., Pakhomova, O. & Kazakov, A., (2016). Evaluation of Normal Versus Non-Normal Grain Size Distributions. *Materials Performance and Characterization*, 5, 521–534.
29. Kazakov, A., Kovalev, P. & Ryaboshuk, S. (2007). Metallurgical expertise as the base for determination of nature of defects in metal products. *CIS Iron Steel Rev.*, (1–2), 7.
30. Kazakov, A. & Lyubochko, D. (2015). Nonmetallic Inclusions and Acicular Ferrite in Arc Welds of Pipeline Steels. *Microscopy and Microanalysis*, 3(21), 1749–1750.
31. Kazakov, A. & Kiselev, D. (2016). Industrial application of thixomet image analyzer for quantitative description of steel and alloy's microstructure. *Metallogr. Microstruct. Anal.*, (5), 294–301.
32. (2004). ASM Handbook, Volume 9: Metallography and Microstructures. P. 493–512.
33. Kazakov, A. A., Kiselev, D. V., Sych, O. V. & Khlusova, E. I. (2020). Kolichestvennaya otsenka strukturnoy neodnorodnosti v listovom prokate iz khladostoykoy nizkolegirovannoy stali dlya interpretatsii tekhnologicheskikh osobennostey yego izgotovleniya. *Chernyye metally*, 11, 4. (In Russ.).
34. Kazakov, A. A., Kiselev, D. V., Sych, O. V. & Khlusova, E. I. (2020). Metodika otsenki mikrostrukturnoy neodnorodnosti po tolshchine listovogo prokata iz khladostoykoy nizkolegirovannoy stali arkticheskogo primeneniya. *Chernyye metally*, 9, 11. (In Russ.).

#### Information about the authors

S. G. Ivanov – Doctor of Technical Sciences, Chief Researcher, Associate Professor, Head of the Laboratory of Microscopy, I.I. Polzunov Altai State Technical University.

A. M. Guryev – Doctor of Technical Sciences, Professor, Head of department, I.I. Polzunov Altai State Technical University, Wuhan Textile University.

M. A. Guryev – Candidate of Technical Sciences, Assistant professor, I.I. Polzunov Altai State Technical University.

N. V. Mal'kov – Student, I.I. Polzunov Altai State Technical University.

D. A. Astakhov – Student, I.I. Polzunov Altai State Technical University.

V. V. Romanenko – Candidate of Physical and Mathematical Sciences, Assistant professor, I.I. Polzunov Altai State Technical University.

E. V. Chernykh – Candidate of Physical and Mathematical Sciences, Assistant professor, I.I. Polzunov Altai State Technical University.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

The authors declare that there is no conflict of interest.

Статья поступила в редакцию 06.01.2023; одобрена после рецензирования 20.01.2023; принята к публикации 27.01.2023.

The article was received by the editorial board on 06 Jan. 23; approved after reviewing 20 Jan. 23; accepted for publication 27 Jan. 23.

Научная статья

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

УДК 621. 791.4:669.295

doi: 10.25712/ASTU.1811-1416.2023.01.016

## **ВЛИЯНИЕ СВЕРХПЛАСТИЧНОСТИ НА ТВЕРДОФАЗНУЮ СВАРИВАЕМОСТЬ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ**

**Рамиль Яватович Лутфуллин**

Институт проблем сверхпластичности металлов РАН, ул. Степана Халтурина, 39, 450001, Уфа, Россия  
Уфимский государственный нефтяной технический университет, ул. Космонавтов, 1, 450064, г. Уфа, Россия  
lutfullin.ramil@imsp.ru, <https://orcid.org/0000-0003-4638-3206>

**Аннотация.** Классическая диффузионная сварка, осуществляемая при температуре, близкой к  $0,8T_{пл}$  кристаллического сплава, под действием напряжений ниже напряжения течения и без осуществления макропластической деформации фактически является структурно-неконтролируемым технологическим процессом. Это обстоятельство часто приводит к невозможности достижения гарантированного качества твердофазного соединения (ТФС) после диффузионной сварки. Кардинальное решение проблемы обеспечения высокого качества твердофазного соединения достижимо при использовании эффекта структурной сверхпластичности (СП). Впервые, влияние СП на повышение технологичности сварки в твердом состоянии труднообрабатываемых титановых сплавов, обнаружили и опубликовали советские исследователи в 1975 году. На сегодняшний день твердо установлена определяющая роль сверхпластической деформации в достижении требуемого качества сварки при температурах  $0,6-0,4$  от  $T_{пл}$  на примере целого ряда титановых, алюминиевых, жаропрочных никелевых сплавов и сталей. При этом, влияние низкотемпературной СП при температурах, составляющих  $0,4$  от  $T_{пл}$  на твердофазную свариваемость материалов, вызывает научно-практический интерес у исследователей и инженеров, оставаясь актуальной научно-технической задачей.

**Ключевые слова:** сверхпластичность, твердофазная свариваемость, кристаллические материалы.

**Благодарности:** Работа выполнена в рамках госзадания № НИОКТР 122011900474-5.

---

**Для цитирования:** Лутфуллин Р.Я. Влияние сверхпластичности на твердофазную свариваемость кристаллических материалов // Фундаментальные проблемы современного материаловедения. 2023. Т. 20, № 1. С. 132–138. doi: 10.25712/ASTU.1811-1416.2023.01.016.

---

Original article

## **THE EFFECT OF SUPERPLASTICITY ON THE SOLID-PHASE WELDABILITY OF CRYSTALLINE MATERIALS**

**Ramil Ya. Lutfullin**

Institute for Problems of Superplasticity of Metals of the Russian Academy of Sciences, Stepan Khalturina Str., 39, Ufa, 450001, Russia  
Ufa State Oil Technical University, Kosmonavtov St., 1, Ufa, 450064, Russia  
lutfullin.ramil@imsp.ru, <https://orcid.org/0000-0003-4638-3206>

**Abstract.** Classical diffusion bonding, carried out at a temperature close to  $0.8 T_{melting}$  of a crystalline alloy, under the influence of stresses below the flow voltage without macroplastic deformation, is actually a structurally uncontrolled technological process. This circumstance often leads to uncertainty in achieving guaranteed quality of the solid-phase joint (SPJ) after diffusion bonding. A cardinal solution to the problem of ensuring high quality of a SPJ is possible by using the effect of structural superplasticity (SP). For the first time, the influence of the joint venture on the possibility of improving the manufacturability of welding in the solid state of hard-to-process titanium alloys was discovered and published by Soviet researchers in 1975. To date, the determining role of superplastic deformation in achieving the required bonding quality at temperatures of  $0.6-0.4$  of  $T_{melting}$  has been experimentally firmly proven for a number of titanium, aluminum, heat-resistant nickel alloys and steels. At the same time, the influence

of low-temperature SP at temperatures of 0.4 of  $T_{\text{melting}}$  on the formation of a reliable SPJ is of both scientific and practical interest to researchers and engineers, being an urgent scientific and technical task.

**Keywords:** superplasticity, solid-phase weldability, crystalline materials.

**Acknowledgements:** The work was carried out within the framework of the state task No. R&D 122011900474-5.

**For citation:** Lutfullin, R. Ya. (2023). The effect of superplasticity on the solid-phase weldability of crystalline materials. *Fundamental'nye problemy sovremennogo materialovedeniya (Basic Problems of Material Science (BPMS))*, 20(1), 132–138. (In Russ.). doi: 10.25712/ASTU.1811-1416.2023.01.016.

## Введение

Твердофазная сварка кристаллических материалов в состоянии сверхпластичности (СП) – инновационный технологический метод обработки, основанный на использовании эффекта структурной СП [1]. Физическая основа этого метода – сверхпластическая деформация [2].

Впервые, влияние СП на возможность повышения технологичности сварки в твердом состоянии труднообрабатываемых титановых сплавов обнаружили и опубликовали советские исследователи [3] в 1975 году. Авторы [3] показали существенное (в 4 раза) снижение необходимого сварочного усилия и сокращение (6...30 раз) длительности процесса по сравнению с традиционной сваркой давлением.

Необходимо отметить, что классическая диффузионная сварка [4], по сути, являющаяся разновидностью сварки давлением [5], проводится при температурах, близких к 0,8 от температуры плавления свариваемых сплавов при ограниченной пластической деформации. В этой связи, на практике, процесс диффузионной сварки сверхпластичных сплавов реализует начальную стадию сверхпластического течения. Следовательно, понимание механизма влияния структурной СП на кинетику формирования твердофазного соединения (ТФС) может быть полезным для расширения технологических возможностей, например, температурного интервала свариваемости кристаллических материалов при сварке давлением.

Целью данной статьи является краткий обзор исследований, связанных с выявлением влияния структурной СП на твердофазную свариваемость кристаллических материалов и поиск перспектив дальнейшего использования СП в инновационных технологиях твердофазной сварки материалов.

## Материал и методики эксперимента

В качестве объектов исследования были рассмотрены мелкозернистые и ультрамелкозернистые (УМЗ) материалы, относящиеся к различным классам и проявляющие в опреде-

ленных температурно-скоростных условиях сверхпластическое течение, в частности, титановые, алюминиевые, никелевые сплавы, стали, интерметаллиды и керамика [1, 2, 6-11].

Основной метод исследования – физическое моделирование процесса твердофазной сварки давлением [9, 10].

Исследования микроструктуры сварных образцов проводили с использованием растровых и просвечивающих электронных микроскопов [10, 12-14].

Механические испытания осуществляли по известным и стандартным методикам [9, 10, 12-14].

## Результаты и обсуждение

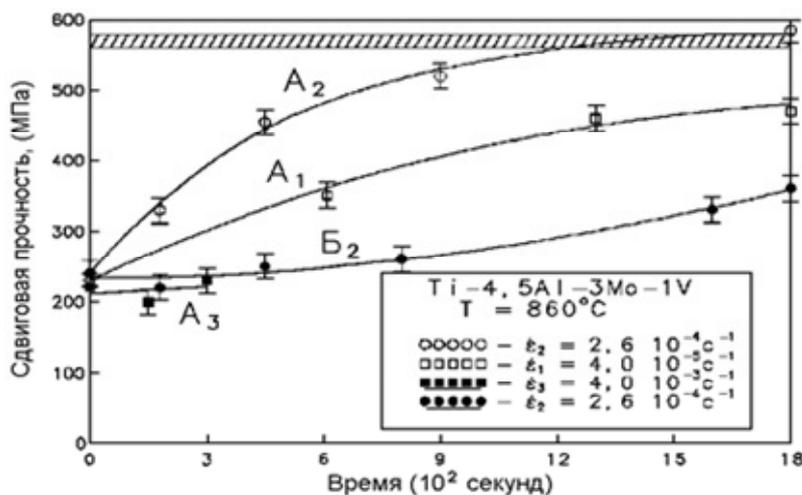
### *Влияние скорости деформации на твердофазную свариваемость*

Наиболее удобными объектами для исследования твердофазной свариваемости служат двухфазные титановые сплавы, проявляющие «природную» СП [8] и в которых возможно относительно легко получить широкий спектр структур от крупнозернистых до УМЗ, включая нанокристаллические [1].

Рассмотрим известные [10] зависимости сдвиговой прочности твердофазного соединения в мелкозернистых (тип А) и крупнозернистых образцах (тип Б) сплава ВТ14 от времени (t) деформации, которые представлены на рис.1. Для формирующегося твердофазного соединения в образцах А типа наиболее сильная зависимость прочности сдвиговой прочности от времени характерна для деформации, близкой к оптимальной со скоростью  $\xi = 2,6 \cdot 10^{-4} \text{ c}^{-1}$ , соответствующая II (оптимальной) области СП [11] (кривая А<sub>2</sub>). Деформация образцов в III (высокая скорость) области СП (кривая А<sub>3</sub>) не приводит к существенному изменению прочности ТФС. Кривая А<sub>1</sub>, отражающая зависимость прочности среза от времени при деформации образцов в I области (ползучесть) СП, занимает промежуточное положение между кривыми А<sub>2</sub>

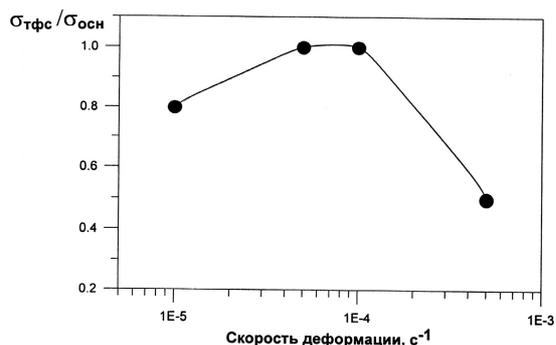
и А<sub>3</sub>. В образцах типа Б, деформированных со скоростью деформации  $\xi = 2,6 \cdot 10^{-4} \text{ c}^{-1}$  (имитация условий традиционной горячей деформации) прочность ТФС на начальной стадии деформации изменяется слабо и только после 300 секунд, что соответствует деформации  $\varepsilon = 5 \dots 10 \%$ , наблюдается тенденция к ее росту (кривая Б<sub>2</sub>). Результаты структурных изменений (изменение пористости и площади схваты-

вания) коррелируют с эволюцией механических свойств. Аналогичные результаты по влиянию скорости деформации были получены и при твердофазном соединении модельной мелкозернистой керамики  $\text{Vi}_2\text{O}_3$  (рис.2). Видно, что свойства основного материала достигаются при осуществлении деформации в условиях, соответствующих оптимуму СП.



**Рис.1.** Зависимость прочности ТФС  $\tau_{cp}$  от времени деформации образцов А (микрокристаллическая структура) и Б (крупнозернистая пластинчатая структура) типа из сплава ВТ14 при  $T = 860 \text{ }^\circ\text{C}$ . А<sub>1</sub> ( $\square$ ) –  $\xi = 4,0 \cdot 10^{-5} \text{ c}^{-1}$ ; А<sub>2</sub> ( $\circ$ ) –  $\xi = 2,6 \cdot 10^{-4} \text{ c}^{-1}$ ; Б<sub>2</sub> ( $\bullet$ ) –  $\xi = 2,6 \cdot 10^{-4} \text{ c}^{-1}$ ; А<sub>3</sub> ( $\blacksquare$ ) –  $\xi = 4,0 \cdot 10^{-3} \text{ c}^{-1}$

**Fig.1.** Dependence of the TFS strength  $\tau_{av}$  on the deformation time of samples A (microcrystalline structure) and B (coarse-grained lamellar structure) of the VT14 alloy type at  $T = 860 \text{ }^\circ\text{C}$ . А<sub>1</sub> ( $\square$ ) –  $\xi = 4,0 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ ; А<sub>2</sub> ( $\circ$ ) –  $\xi = 2,6 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ ; Б<sub>2</sub> ( $\bullet$ ) –  $\xi = 2,6 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ ; А<sub>3</sub> ( $\blacksquare$ ) –  $\xi = 4,0 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$



**Рис.2.** Изменение отношения  $\sigma_{тфс}/\sigma_{осн}$  для  $\text{Vi}_2\text{O}_3$  керамики в зависимости от скорости деформации при температуре сварки  $T = 650 \text{ }^\circ\text{C}$  и степени деформации  $\varepsilon = 15 \%$

**Fig.2.** Change in the ratio  $\sigma_{tfs}/\sigma_{base}$  for  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  ceramics depending on the strain rate at the welding temperature  $T = 650 \text{ }^\circ\text{C}$  and the degree of deformation  $\varepsilon = 15 \%$

#### *Влияние степени деформации на твердофазную свариваемость*

Положительное влияние степени сверхпластической деформации на качество ТФС показано на примере сварки большого количества

кристаллических материалов – алюминиевых сплавов, титановых сплавов, сталей, жаропрочных никелевых сплавов, интерметаллидов и керамики [5, 7, 9, 10, 12-21]. Особенности твердофазной сварки в условиях сверхпластической деформации является незначительное снижение

прочности получаемого соединения при росте пластичности сваренных образцов и ударной вязкости, обусловленное ростом зерен [18-21]. Эта особенность особенно наглядно проявляется при переходе к УМЗ материалам [18-21]. На примере титановых сплавов установлена необходимость существенно меньшей степени деформации при сварке УМЗ образцов для достижения равнопрочного соединения [18-21].

#### *Влияние отжига на залечивание пор в сварных соединениях*

Отжиг активизирует диффузионные процессы в пределах зоны твердофазного соединения и его роль неоднозначна по формированию механических свойств. Для титановых сплавов отжиг практически не влияет на уменьшение размеров пор, сопоставимых или больше среднего размера зерен [20, 21], в жаропрочных никелевых сплавах возможно проявление эффекта Киркендала, но самым неблагоприятным фактором может служить выделение вторичных интерметаллидных фаз по границе твердофазного соединения, например при сварке разнородных сплавов [5, 22].

#### *Универсальность влияния сверхпластичности на твердофазную свариваемость*

Повышение качества ТФС при сварке давлением в режиме проявления сверхпластической деформации отмечено для большинства кристаллических материалов, включая металлические сплавы [7, 9-21], интерметаллиды [7, 9, 12] и керамику [7, 9]. Наиболее ярко воздействие СП на твердофазную свариваемость выявлено при сварке двухфазных титановых сплавов, которые склонны к проявлению «природной СП» [8] при хорошей растворимости оксидной пленки в процессе нагрева в вакууме [22]. Сложнее обстоят дела с твердофазной сваркой алюминиевых сплавов. Для разрушения прочной поверхностной оксидной пленки алюминиевых сплавов, обычно требуется значительная деформация [7, 9].

#### *Влияние размера зерен на твердофазную свариваемость*

Результаты механических испытаний твердофазного соединения на сдвиговую прочность в зависимости от температуры сварки и исходного структурного состояния титанового сплава ВТ14 с исходной мелкозернистой (1,5 мкм) и крупнозернистой (300 мкм) структурой представлены на рис.1. Условия твердофазной сварки отличались лишь по температуре, сварочное давление было постоянным и составляло

2,0 МПа, длительность сварки также была постоянной и равнялась  $3,6 \cdot 10^2$  секундам. Результаты механических испытаний наглядно иллюстрируют, что наиболее качественное соединение достигается в температурных условиях, близких к оптимальному проявлению сверхпластичности. При уменьшении среднего размера зерен от более 300 мкм до 1,5 мкм фиксируемая температура схватываемости сплава ВТ14 понижается примерно на 120 °С, достигая нижнего температурного значения  $T = 700$  °С. Как известно [22], при температуре 700 °С диффузионные процессы в титановых сплавах существенно подавлены и наблюдаемый эффект схватывания вероятнее всего определяется особенностями механизма деформации микрокристаллических материалов, важную роль в котором играет зернограничное проскальзывание [2, 6, 8, 11]. Действительно, как показали результаты фрактографических исследований излома ТФС, первичные очаги схватывания наблюдаются по локальным группам зерен, вероятно, участвующих в зернограничном проскальзывании. При этом, резкая активизация диффузии по границам зерен при развитии ЗГП [1, 2, 6, 11], по всей видимости, обеспечивает эффективную локальную «очистку» поверхности соединяемого сплава до ювенильного состояния, в которых и наблюдаются первичные очаги схватывания [9, 13]. Таким образом, при уменьшении размера зерен и обеспечения условий развития в материале ЗГП, возможно ожидать определенного понижения температуры схватывания. В этой связи представляется интересным рассмотрение результатов экспериментов по твердофазной сварке УМЗ материалов в условиях проявления низкотемпературной СП.

Впервые, для сверхпластичных двухфазных титановых сплавов результаты по успешной твердофазной сварке УМЗ сплавов при пониженной температуре, составляющей 650 °С были опубликованы соответственно в 1994 (титановый сплав ВТ8) [24] и 1996 (титановый сплав ВТ6) [25] годах.

Серьезной научно-технической проблемой в авиационном машиностроении является твердофазная сварка жаропрочных никелевых сплавов, широко применяемых в турбореактивных двигателях гражданского назначения, включая ракетные двигатели [14]. Эта проблема, в первую очередь, определяется высокой температурой сварки и вытекающими из нее технологическими трудностями. Однако перевод жаропрочных никелевых сплавов Инконель 718 и его отечественного аналога сплава ЭК61 в

сверхпластичное состояние с исходным средним размером зерен  $\sim 0,5$  мкм позволило успешно осуществить твердофазную сварку цилиндрических образцов при пониженных температурах, начиная с  $T = 850$  °С [14, 26-27].

Уменьшение зерен до УМЗ состояния в интерметаллиде TiAl приводит к проявлению в нем признаков низкотемпературной СП и позволяет успешно, уже при относительно низкой температуре 850 °С, сваркой давлением соединить в твердом состоянии цилиндрические образцы [12].

Опубликованные экспериментальные результаты успешной твердофазной сварки [7, 9, 12-21] прямо подтверждают выдвинутое ранее предположение об универсальном характере влияния СП на свариваемость в твердом состоянии однородных сверхпластичных материалов. В этой связи, на основе вышеизложенного и, принимая во внимание единую природу СП течения в металлах, интерметаллидах и керамике [1, 2, 6, 11], представляется справедливым утверждение о единой и, преимущественно деформационной, природе механизма формирования твердофазного соединения для любых неорганических материалов, соединяемых в СП состоянии.

### Выводы

1. Влияние сверхпластичности на твердофазную свариваемость кристаллических материалов носит универсальный характер и приводит к повышению качества сварки с увеличением степени деформации.

2. Перспективным представляется использование эффекта низкотемпературной сверхпластичности в технологиях твердофазной сварки при пониженных температурах ультрамелкозернистых и нанокристаллических материалов, прежде всего применительно к труднообрабатываемым титановым и жаропрочным никелевым сплавам.

### Список литературы

1. Мулюков Р.Р., Имаев Р.М., Назаров А.А. и др. Сверхпластичность ультрамелкозернистых сплавов: Эксперимент, теория, технологии. М.: Наука, 2014. 284 с.
2. Кайбышев О.А. Пластичность и сверхпластичность металлов. М.: Металлургия, 1975. 280 с.
3. Шоршоров М.Х., Дзнеладзе Э.М., Тихонов А.С. и др. Сварка титановых сплавов ОТ4, ВТ6 и ВТ 15 в твердом состоянии в режиме сверхпластичности // Сварочное производство. 1975. № 11. С. 20–21.

4. Казаков Н.Ф. Диффузионная сварка в вакууме. М.: Машиностроение, 1968. 331 с.

5. Каракозов Э.С. Сварка давлением. М.: Машиностроение, 1986. 280 с.

6. Kaibyshev O.A. Superplasticity of alloys, intermetallics and ceramics. Berlin; New York.: Springer-Verlag, 1992. 317 p.

7. Lutfullin R.Ya., Kaibyshev O.A. Superplasticity and Solid State Bonding of Materials // Materials Science Forum. 1997. V. 243–245. P. 681–686.

8. Новиков И.И., Портной В.К. Сверхпластичность сплавов с ультрамелким зерном. М.: Металлургия, 1981. 168 с.

9. Lutfullin R.Ya. Superplasticity and solid-state bonding of materials. Chapter 4.3. in Severe Plastic Deformation. Towards Bulk Production of Nanostructured materials. Ed. Burnhanrttin S. Altan. Nova Science Publishers. New York, 2006. P. 381–398.

10. Kaibyshev O.A., Lutfullin R.Ya., Berdin V.K. The effect of superplasticity on the solid state weldability of the titanium alloy Ti-4,5Al-3Mo-1V // Acta Metall. Mater. 1994. V. 42, N 8. P. 2609–2615.

11. Кайбышев О.А. Сверхпластичность промышленных сплавов. М.: Металлургия, 1984. 264 с.

12. Lutfullin R.Ya., Imayev R.M., Kaibyshev O.A., Hismatullin F.N., Imayev V.M. Superplasticity and solid state bonding of intermetallic compound with micro- and submicrocrystalline structure // Scripta Met. et Mat. 1995. V. 33, N 9. P. 1445–1449.

13. Kaibyshev O.A., Safiullin R.V., Lutfullin R.Y., Astanin V.V. On the Model of Solid State Joint Formation under Superplastic Forming Conditions // J. Mater. Eng. Perform. 1999. V. 8, N 2. P. 205–210.

14. Валитов В.А., Лутфуллин Р.Я., Мухтаров Ш.Х., Мухаметрахимов М.Х. Сварка давлением в состоянии сверхпластической деформации никелевого сплава Inconel 718 // Перспективные материалы. 2004. № 6. С. 78–82.

15. Ridley N., Wang Z.C., Lorimer G.W. Diffusion Bonding of a Superplastic Near-Alpha Titanium Alloy // Titanium'95: Sci. and Technol., Proc. 8 Int. Conf., London, 1995. P. 604–611.

16. Wang Z.C., Ridley N., Lorimer G.W., Knauss D., Briggs G.A.D. Evaluation of diffusion bonds formed between superplastic sheet materials // Journal of Materials Science. 1996. V. 31. P. 5199–5206.

17. Sherby O.D., Wadsworth J., Caligiuri R.D. et al. Superplastic Bonding of Ferrous Laminates // Scripta Met. 1979. V. 13. P. 941–946.

18. Лутфуллин Р.Я. Сверхпластичность и твердофазное соединение наноструктурированных материалов. Часть I. Влияние размера зерна на твердофазную свариваемость сверхпластичных сплавов // Письма о материалах. 2011. Т. 1. С. 59–64.
19. Lutfullin R.Ya., Kaibyshev O.A., Safiullin R.V., Valiakhmetov O.R., Mukhametrahimov M.H. Superplasticity and solid state bonding of titanium alloys // *Acta Metallurgica Sinica (English Letters)*. 2000. V. 13, N 2. P. 561–566.
20. Лутфуллин Р.Я., Мухаметрахимов М.Х. Влияние исходной структуры на механические свойства соединенных в сверхпластичном состоянии образцов титанового сплава ВТ6 // *Металловедение и термическая обработка материалов*. 2006. № 2. С. 11–13.
21. Лутфуллин Р.Я., Мухаметрахимов М.Х. Твердофазное соединение образцов наноструктурированного титанового сплава ВТ6 при пониженных температурах // *Перспективные материалы*. 2009. № 7. С. 189–193.
22. Хазгалиев Р.Г., Мухаметрахимов М.Х., Лутфуллин Р.Я., Мулюков Р.Р. Твердофазное соединение титанового сплава с нержавеющей сталью через наноструктурированную прослойку из никелевого сплава // *Перспективные материалы*. 2011. № 12. С. 529–534.
23. Cambell E.C. *Manufacturing technology for aerospace structural materials*. Amsterdam. Boston. Heidelberg. London. New York. Oxford. Paris. San Diego. San Francisco. Singapore. Sidney. Tokyo. Elsevier Ltd. 2006.
24. Kaibyshev O.A., Lutfullin R.Ya., Safiullin R.V., Fatkullin S.N. Problems and promises of integral technology based on the combination of superplastic forming and diffusion bonding (SPF/DB) // *Materials Science Forum*. 1994. V. 170–172. P. 737–742.
25. Kaibyshev O.A., Lutfullin R.Ya., Safiullin R.V. The effect of superplasticity on the solid state weldability of the titanium base materials // *Proc. of Confer. Current Advances in Mechanical Design and Production, Sixth Cairo University International MDP Conference, Cairo, 1996*. P. 73–80.
26. Валитова Э.В., Лутфуллин Р.Я., Мухаметрахимов М.Х., Валитов В.А. Влияние скорости и температуры деформации на микроструктуру и свойства ультрамелкозернистого свариваемого сплава ХН58МБЮД // *Перспективные материалы. Специальный выпуск*. Т. 15. 2013. С. 35–39.
27. Valitova E.V., Lutfullin R.Ya., Mukhametrakhimov M.Kh., Valitov V.A., Akhunova A.Kh., Dmitriev S.V. Pressure welding of nickel-based 58Ni-Cr-Mo-B-Al-Cu alloy under low-temperature superplasticity conditions // *Письма о материалах*. 2014. Т. 4. С. 291–294.

### Информация об авторах

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). *Sverkhplastichnost' ul'tramelkozernistykh splavov: Eksperiment, teoriya, tekhnologii*. M: Nauka. P. 284. (In Russ.).
2. Kaybyshev, O. A. (1975). *Plastichnost' i sverkhplastichnost' metallov*. M: Metallurgiya. 280 c. (In Russ.).
3. Shorshorov, M. Kh., Dzeladze, E. M. & Tikhonov, A. S. et al. (1975). *Svarka titanovykh splavov OT4, VT6 i VT 15 v tverdom sostoyanii v rezhime sverkhplastichnosti. Svarochnoye proizvodstvo, 11, 20–21*. (In Russ.).
4. Kazakov, N. F. (1968). *Diffuzionnaya svarka v vakuume*. M: Mashinostroyeniye. P. 331. (In Russ.).
5. Karakozov, E. S. (1986). *Svarka davleniyem*. M: Mashinostroyeniye. P. 280. (In Russ.).
6. Kaibyshev, O. A. (1992). *Superplasticity of alloys, intermetallides and ceramics*. Berlin; New York: Springer-Verlag. P. 317.
7. Lutfullin, R. Ya. & Kaibyshev, O. A. (1997). Superplasticity and Solid State Bonding of Materials. *Materials Science Forum*, (243–245), 681–686.
8. Novikov, I. I. & Portnoy, V. K. (1981). *Sverkhplastichnost' splavov s ul'tramelkim zernom*. M: Metallurgiya. P. 168. (In Russ.).
9. Lutfullin, R. Ya. (2006). Superplasticity and solid-state bonding of materials. Chapter 4.3. in *Severe Plastic Deformation. Towards Bulk Production of Nanostructured materials*. Ed. Burnhanrttin S. Altan. Nova Science Publishers. New York. P. 381–398.
10. Kaibyshev, O. A., Lutfullin, R. Ya. & Berdin, V. K. (1994). The effect of superplasticity on the solid state weldability of the titanium alloy Ti-4,5Al-3Mo-1V. *Acta Metall. Mater.*, 8(42), 2609–2615.
11. Kaybyshev, O. A. (1984). *Sverkhplastichnost' promyshlennykh splavov*. M: Metallurgiya. P. 264. (In Russ.).
12. Lutfullin, R. Ya., Imayev, R. M., Kaibyshev, O. A., Hismatullin, F. N. & Imayev, V. M. (1995). Superplasticity and solid state bonding of intermetallic compound with micro- and submicro-

- crystalline structure. *Scripta Met. et Mat.*, 9(33), 1445–1449.
13. Kaibyshev, O. A., Safiullin, R. V., Lutfullin, R. Y. & Astanin, V. V. (1999). On the Model of Solid State Joint Formation under Superplastic Forming Conditions. *J. Mater. Eng. Perform.*, 2(8), 205–210.
14. Valitov, V. A., Lutfullin, R. Ya., Mukhtarov, Sh. Kh. & Mukhametrakhimov, M. Kh. (2004). Svarka davleniyem v sostoyanii sverkhplasticheskoy deformatsii nikelovogo splava Inconel 718. *Perspektivnyye materialy*, 6, 78–82. (In Russ.).
15. Ridley, N., Wang, Z. C. & Lorimer, G. W. (1995). Diffusion Bonding of a Superplastic Near-Alpha Titanium Alloy. *Titanium '95: Sci. and Technol., Proc. 8 Int. Conf., London*, 604–611.
16. Wang, Z. C., Ridley, N., Lorimer, G. W., Knauss, D. & Briggs, G. A. D. (1996). Evaluation of diffusion bonds formed between superplastic sheet materials. *Journal of Materials Science*, (31), P. 5199–5206.
17. Sherby, O. D., Wadsworth, J. & Caligiuri, R. D. et al. (1979). Superplastic Bonding of Ferrous Laminates. *Scripta Met.*, (13), 941–946.
18. Lutfullin, R. Ya. (2011). Sverkhplastichnost' i tverdogaznoye soyedineniye nanostrukturirovannykh materialov. Chast' I. Vliyaniye razmera zerna na tverdogaznyuyu svarivayemost' sverkhplastichnykh splavov. *Pis'ma o materialakh*, (1), 59–64. (In Russ.).
19. Lutfullin, R. Ya., Kaibyshev, O. A., Safiullin, R. V., Valiakmetov, O. R. & Mukhametrakhimov, M. H. (2000). Superplasticity and solid state bonding of titanium alloys. *Acta Metallurgica Sinica (English Letters)*, 2(13), 561–566.
20. Lutfullin, R. Ya. & Mukhametrakhimov, M. Kh. (2006). Vliyaniye iskhodnoy struktury na mekhanicheskiye svoystva soyedinennykh v sverkhplastichnom sostoyanii obratsov titanovogo splava VT6. *Metallovedeniye i termicheskaya obrabotka materialov*, 2, 11–13. (In Russ.).
21. Lutfullin, R. Ya. & Mukhametrakhimov, M. Kh. (2009). Tverdogaznoye soyedineniye obratsov nanostrukturirovannogo titanovogo splava VT6 pri ponizhennykh temperaturakh. *Perspektivnyye materialy*, 7, 189–193. (In Russ.).
22. Khazgaliyev, R. G., Mukhametrakhimov, M. Kh., Lutfullin, R. Ya. & Mulyukov, R. R. (2011). Tverdogaznoye soyedineniye titanovogo splava s nerzhavayushchey stal'yu cherez nanostrukturirovannuyu prosloyku iz nikelovogo splava. *Perspektivnyye materialy*, 12, 529–534. (In Russ.).
23. Cambell, E. C. (2006). Manufacturing technology for aerospace structural materials. Amsterdam. Boston. Heidelberg. London. New York. Oxford. Paris. San Diego. San Francisco. Singapore. Sidney. Tokyo. Elsevier Ltd.
24. Kaibyshev, O. A., Lutfullin, R. Ya., Safiullin, R. V. & Fatkullin, S. N. (1994). Problems and promises of integral technology based on the combination of superplastic forming and diffusion bonding (SPF/DB). *Materials Science Forum*, (170–172), 737–742.
25. Kaibyshev, O. A., Lutfullin, R. Ya. & Safiullin, R. V. (1996). The effect of superplasticity on the solid state weldability of the titanium base materials. Proc. of Confer. Current Advances in Mechanical Design and Production, Sixth Cairo University International MDP Conference, Cairo. P. 73–80.
26. Valitova, E. V., Lutfullin, R. Ya., Mukhametrakhimov, M. Kh. & Valitov, V. A. (2013). Vliyaniye skorosti i temperatury deformatsii na mikrostrukturu i svoystva ul'tramelkozernistogo svarivayemogo splava KHN58MBYUD. *Perspektivnyye materialy. Spetsial'nyy vypusk*, (15), 35–39. (In Russ.).
27. Valitova, E. V., Lutfullin, R. Ya., Mukhametrakhimov, M. Kh., Valitov, V. A., Akhunova, A. Kh. & Dmitriev, S. V. (2014). Pressure welding of nickel-based 58Ni-Cr-Mo-B-Al-Cu alloy under low-temperature superplasticity conditions. *Pis'ma o materialakh*, (4), 291–294.

#### Information about the authors

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 08.12.2022; одобрена после рецензирования 11.01.2023; принята к публикации 31.01.2023.

The article was received by the editorial board on 08 Dec. 22; approved after reviewing 11 Jan. 23; accepted for publication 31 Jan. 23.

---

Отпечатано в типографии АлтГТУ. Адрес: 656038, Алтайский край, г. Барнаул, пр. Ленина, д. 46

Сдано в набор 20.03.2023 г. Подписано в печать 24.03.2023 г. Дата выхода в свет 31.03.2023 г.  
Формат 60x84 1/8 Бумага офсет Гарнитура Таймс Печать цифровая  
Усл. печ. л. 14,88 / Тираж 250 экз. Заказ № 79