

ISSN 1811-1416

**ФУНДАМЕНТАЛЬНЫЕ  
ПРОБЛЕМЫ  
СОВРЕМЕННОГО  
МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЯ**

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

**Том 20**

**Июнь 2023 г.**

**№ 2**

# Фундаментальные проблемы современного материаловедения

## том 20 №2 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)

**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)

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

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

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

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

**Коновалов С.В.** (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)

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

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

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

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

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

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

# Fundamental'nye problemy sovremennogo materialovedenia (Basic Problems of Material Science (BPMS) Vol. 20 No.2 (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, Assistant Professor 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  
**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  
**Konovalov S.V.**, PhD, Hab., Professor, Vice-Rector for Research and Innovation Activities, 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

- Ю.Ф. Иванов, М.О. Ефимов, В.Е. Громов, С.В. Коновалов, И.А. Панченко, Ю.А. Шлярова, А.Б. Юрьев**  
Электронно-микроскопический анализ зоны контакта покрытия из высокоэнтропийного сплава AlFeCoCrNi на подложке из сплава 5083 после облучения электронными пучками.....149
- А.В. Никоненко, Н.А. Попова, Е.Л. Никоненко, И.А. Курзина**  
Влияние размера зерна на структуру и фазовый состав сплава ВТ1-0, имплантированного ионами алюминия.....157
- А.В. Маркидонов, М.Д. Старостенков, А.Н. Гостевская, Д.А. Лубяной, П.В. Захаров**  
Молекулярно-динамическое моделирование уменьшения пористости поверхностного слоя ОЦК-кристалла, вызванной воздействием лазерных импульсов.....168
- М.А. Порфирьев, В.Е. Громов, Ю.Ф. Иванов, Ю.А. Шлярова, Р.Е. Крюков**  
Прочностные, трибологические свойства и структурно-фазовые состояния рельсовых сталей.....176
- Б.К. Ахметжанов, В.А. Плотников, Е.П. Шевчук, А.Е. Жакиева, А. Серимбекулы**  
Структура и свойства стареющего сплава после ионной имплантации.....184
- С.В. Доронкина, Р.Р. Арутюнян, А.Э. Мясникова**  
Фазовая диаграмма сильно взаимодействующих электрон-фононных систем с высокой плотностью носителей заряда.....192
- Е.А. Рожнова, Л.Р. Сафина, Ю.А. Баимова**  
Выбор потенциала межатомного взаимодействия для моделирования системы титан-углерод....201
- Ю.Я. Гафнер, Д.А. Рыжкова, С.Л. Гафнер, А.А. Череповская**  
Стабильность внутреннего строения наночастиц серебра.....209
- Ю.Ф. Иванов, К.В. Соснин, Д.А. Романов, А.Д. Филяков, В.Е. Громов**  
Комплексная модификация структуры и свойств покрытия Ti-Nb-Zr-N, сформированного электровзрывным методом.....220
- Л.И. Тришкина, А.А. Клопотов, Т.В. Черкасова, В.И. Бородин, А.И. Потехаев, М.Д. Старостенков**  
Влияние размера зерен, температуры на скалярную плотность дислокаций и кривизну-кручение кристаллической решетки в медно-марганцевых сплавах при пластической деформации.....228

*Н.Л. Попова, В.Е. Громов, Ю.Ф. Иванов, М.А. Порфирьев, Е.Л. Никоненко,  
Р.Е. Крюков, А.Н. Гостевская*

Формирование внутренних полей напряжений на поверхности рельсов при эксплуатации.....244

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

*М.Х. Мухаметрахимов*

Сварка в твердом состоянии сплава Zn-22% Al в условиях низкотемпературной  
сверхпластичности.....254

*К.Д. Суринский, С.А. Нефедов, Е.А. Носова, А.В. Покоев*

Исследование фазового состава модельного цементированного слоя по глубине образцов  
из электротехнической стали 10880.....262

*С.В. Коновалов, Е.В. Арышенский, Д.Ю. Распосиенко, В.В. Макаров,  
М.В. Солопаев, М.А. Лапшов*

Исследование влияния термической обработки на сплавы системы Al-Mg-Si с избытком  
кремния, легированные небольшими скандий-циркониевыми добавками.....269

## CONTENTS

### SECTION 1. CONDENSED MATTER PHYSICS

<i>Yu.F. Ivanov, M.O. Efimov, V.E. Gromov, S.V. Konovalov, I.A. Panchenko, Yu.A. Shliarova, A.B. Yuriev</i> Electron-microscopic analysis of the contact zone of a coating from a high-entropy AlFeCoCrNi alloy on a substrate from 5083 alloy after irradiation with electron beams.....	149
<i>A.V. Nikonenko, N.A. Popova, E.L. Nikonenko, I.A. Kurzina</i> Influence of grain size on the structure and phase composition of VT1-0 alloy implanted with aluminum ions.....	157
<i>A.V. Markidonov, M.D. Starostenkov, A.N. Gostevskaya, D.A. Lubyanyoy, P.V. Zakharov</i> Molecular dynamics simulation of a reduction in the porosity of the surface layer of a bcc crystal caused by the influence of laser pulses.....	168
<i>M.A. Porfiriev, V.E. Gromov, Yu.F. Ivanov, Yu.A. Shliarova, R.E. Kryukov</i> Strength, tribological properties and structural-phase states of rail steels.....	176
<i>B.K. Akhmetzhanov, V.A. Plotnikov, E.P. Shevchuk, A.E. Zhakieva, A. Serimbekuly</i> Structure and properties of aging alloy after ion implantation.....	184
<i>S.V. Doronkina, R.R. Arutyunyan, A.E. Myasnikova</i> Phase diagram of strongly interacting electron-phonon systems with high density of charge carriers.....	192
<i>E.A. Rozhnova, L.R. Safina, J.A. Baimova</i> Interatomic potential for the simulation of Ti-carbon system.....	201
<i>Yu.Ya. Gafner, D.A. Ryzhkova, S.L. Gafner, A.A. Cherepovskaya</i> Stability of the internal structure of silver nanoparticles.....	209
<i>Yu.F. Ivanov, K.V. Sosnin, D.A. Romanov, A.D. Filyakov, V.E. Gromov</i> Complex modification of the structure and properties of the Ti-Nb-Zr-N coating formed by electroexplosive spraying.....	220
<i>L.I. Trishkina, A.A. Klopotov, T.V. Cherkasova, V.I. Borodin, A.I. Potekaev, M.D. Starostenkov</i> Effect of grain size, temperature on scalar dislocation density and curvature-torsion of the crystal lattice in copper-manganese alloys during plastic deformation.....	228

*N.A. Popova, V.E. Gromov, Yu.F. Ivanov, M.A. Porfiriev, E.L. Nikonenko,  
R.E. Kryukov, A.N. Gostevskaya*  
Formation of internal stress fields on the rail surface during operation.....244

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

*M.Kh. Mukhametrakhimov*  
Welding the solid state of Zn-22 % Al alloy under in low-temperature superplasticity conditions.....254

*K.D. Surinsky, S.A. Nefedov, E.A. Nosova, A.V. Pokoev*  
Study of the phase composition of a model cemented layer over the depth of samples  
from electrical steel 10880.....262

*S.V. Konovalov, E.V. Aryshenskii, D.Yu. Rasposienko, V.V. Makarov,  
M.V. Solopaev, M.A. Lapshov*  
Investigation of the heat treatment effect on the alloys of Al–Mg–Si system with an excess  
of silicon alloyed with small scandium-zirconium additives.....269

## РАЗДЕЛ 1. ФИЗИКА КОНДЕНСИРОВАННОГО СОСТОЯНИЯ

Научная статья

1.3.8. Физика конденсированного состояния (физико-математические науки)

УДК 536.625:539.25:539.651

doi: 10.25712/ASTU.1811-1416.2023.02.001

### ЭЛЕКТРОННО-МИКРОСКОПИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ЗОНЫ КОНТАКТА ПОКРЫТИЯ ИЗ ВЫСОКОЭНТРОПИЙНОГО СПЛАВА $\text{AlFeCoCrNi}$ НА ПОДЛОЖКЕ ИЗ СПЛАВА 5083 ПОСЛЕ ОБЛУЧЕНИЯ ЭЛЕКТРОННЫМИ ПУЧКАМИ

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

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

<sup>2, 3, 4, 5, 6, 7</sup> Сибирский государственный индустриальный университет, ул. Кирова, 42, 654007, Новокузнецк, Россия

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

<sup>2</sup> moefimov@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-4890-3730>

<sup>3</sup> gromov@physics.sibsiu.ru<sup>†</sup>, <https://orcid.org/0000-0002-5147-5343>

<sup>4</sup> konovalov@sibsiu.ru, <https://orcid.org/0000-0003-4809-8660>

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

<sup>6</sup> rubannikova96@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0001-5677-1427>

<sup>7</sup> rector@sibsiu.ru, <https://orcid.org/0000-0002-9932-4755>

**Аннотация.** Используя метод проволоочно-дугового аддитивного производства (WAAM-wire arc additive manufacturing) на подложке из алюминиевого сплава 5083, было сформировано покрытие из высокоэнтропийного сплава (ВЭС)  $\text{AlCrFeCoNi}$  неэквивалентного состава (масс %: 15,64 Al; 22,31 Fe; 7,78 Co; 8,87 Cr; 44,57 Ni). Методами сканирующей и просвечивающей электронной микроскопии выполнен анализ структуры, фазового и элементного состава, дефектной субструктуры зоны контакта после облучения низкоэнергетическими электронными пучками с параметрами: плотность энергии пучка электронов  $30 \text{ Дж/см}^2$ , длительность импульса 200 мкс, количество импульсов 3, частота следования импульсов 0,3 Гц. Показано, что облучение приводит к фрагментации материала микротрещинами. Выявлено образование многофазной многоэлементной субмикро-нанокристаллической структуры, сформированной преимущественно в подложке, которая имеет более низкую температуру плавления по сравнению ВЭС. Микродифракционным анализом с применением метода темнопольного изображения показано формирование зерен  $\text{Al}_3\text{Ni}$  и твердого раствора на основе Al. В объеме зерен  $\text{Al}_3\text{Ni}$  присутствуют частицы фазы  $\text{Fe}_2\text{Al}_5$ , размеры которых изменяются в пределах (35-70) нм. Установлено взаимное легирование покрытия и подложки. Дислокационная субструктура, формирование которой обусловлено термическими напряжениями при облучении электронными пучками, представлена сетками со скалярной плотностью дислокации  $2,1 \cdot 10^{10} \text{ см}^{-2}$ .

**Ключевые слова:** зона контакта, высокоэнтропийный сплав  $\text{AlFeCoCrNi}$ , подложка, сплав 5083, электронные пучки, структура, фазовый состав.

**Благодарности:** Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФ (проект № 20-19-00452) – формирование образцов системы «покрытие (ВЭС)/(5058) подложка» с помощью технологии проволоочно-дугового аддитивного производства, исследование структуры зоны контакта методами просвечивающей электронной микроскопии и за счет гранта Российского научного фонда № 19-19-00183, <https://rscf.ru/project/19-19-00183/> – облучение системы «покрытие (ВЭС)/(5083) подложка» импульсным электронным пучком, исследование структуры облученного слоя методами сканирующей электронной микроскопии.

**Для цитирования:** Иванов Ю.Ф., Ефимов М.О., Громов В.Е., Коновалов С.В., Панченко И.А., Шлярова Ю.А., Юрьев А.Б. Электронно-микроскопический анализ зоны контакта покрытия из высокоэнтропийного сплава  $\text{AlFeCoCrNi}$  на подложке из сплава 5083 после облучения электронными пучками // Фундаментальные проблемы современного материаловедения. 2023. Т. 20, № 2. С. 149–156. doi: 10.25712/ASTU.1811-1416.2023.02.001.

Original article

**ELECTRON-MICROSCOPIC ANALYSIS OF THE CONTACT ZONE OF A COATING FROM A HIGH-ENTROPY AlFeCoCrNi ALLOY ON A SUBSTRATE FROM 5083 ALLOY AFTER IRRADIATION WITH ELECTRON BEAMS****Yurii F. Ivanov<sup>1</sup>, Mikhail O. Efimov<sup>2</sup>, Victor E. Gromov<sup>3†</sup>, Sergey V. Konovalov<sup>4</sup>, Irina A. Panchenko<sup>5</sup>, Yulia A. Shliarova<sup>6</sup>, Alexey B. Yuriev<sup>7</sup>**<sup>1</sup> Institute of High Current Electronics SB RAS, Akademicheskyy Pr., 2/3, Tomsk, 634055, Russia<sup>2,3,4,5,6,7</sup> Siberian State Industrial University, Kirova Str., 42, Novokuznetsk, 654007, Russia<sup>1</sup> yufi55@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0001-8022-7958><sup>2</sup> moefimov@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-4890-3730><sup>3</sup> gromov@physics.sibsiu.ru<sup>†</sup>, <https://orcid.org/0000-0002-5147-5343><sup>4</sup> konovalov@sibsiu.ru, <https://orcid.org/0000-0003-4809-8660><sup>5</sup> i.r.i.ss@yandex.ru, <https://orcid.org/0000-0002-1631-9644><sup>6</sup> rubannikova96@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0001-5677-1427><sup>7</sup> rector@sibsiu.ru, <https://orcid.org/0000-0002-9932-4755>

**Abstract.** Using the WAAM-Wire Arc Additive Manufacturing method on a 5083 aluminum alloy substrate a coating was formed from a high-entropy alloy (HEA) AlCrFeCoNi of a non-equiatomic composition (mass %: 15.64 Al; 22.31 Fe; 7.78 Co; 8.87 Cr; 44.57 Ni). Using scanning and transmission electron microscopy analysis of structure, phase and elemental composition, defective substructure of the contact zone was carried out after irradiation with low-energy electron beams with the following parameters: electron beam energy density 30 J/cm<sup>2</sup>, pulse duration 200 μs, number of pulses 3, pulse repetition rate 0.3 Hz. It is shown that irradiation leads to fragmentation of the material by microcracks. The formation of a multiphase, multielement submicron nanocrystalline structure, formed mainly in the substrate, which has a low melting temperature compared to HEA, was revealed. The microdiffraction analysis using the dark-field imaging method showed the formation of Al<sub>3</sub>Ni grains and aluminum-based solid solution. In the volume of Al<sub>3</sub>Ni grains, there are Fe<sub>2</sub>Al<sub>5</sub> particles, the size of which varies within (35-70) nm. Mutual doping of the coating and substrate is established. The dislocation substructure formation, which is caused by thermal stresses during irradiation with electron beams, is represented by nets with a scalar dislocation density of 2.1 · 10<sup>10</sup> cm<sup>-2</sup>.

**Keywords:** contact zone, high-entropy AlFeCoCrNi alloy, substrate, 5083 alloy, electron beams, structure, phase composition.

**Acknowledgements:** The work was supported by the Russian Science Foundation (project no. 20-19-00452) – formation of samples of the «coating (HEA)/(5083) substrate» system using wire arc additive technology, study of the structure of the contact zone by transmission electron microscopy and at the expense of the grant of the Russian Science Foundation No. 19-19-00183, <https://rscf.ru/project/19-19-00183/> – irradiation of the «coating (HEA)/(5083) substrate» system with a pulsed electron beam, studying the structure of the irradiated layer using scanning electron microscopy.

**For citation:** Ivanov, Yu. F., Efimov, M. O., Gromov, V. E., Konovalov, S. V., Panchenko, I. A., Shliarova, Yu. A. & Yuriev, A. B. (2023). Electron-microscopic analysis of the contact zone of a coating from a high-entropy AlFeCoCrNi alloy on a substrate from 5083 alloy after irradiation with electron beams. *Fundamental'nye problemy sovremennogo materialovedeniya (Basic Problems of Material Science (BPMS))*, 20(2), 149–156. (In Russ.). doi: 10.25712/ASTU.1811-1416.2023.02.001.

**Введение**

В конце XX – начале XXI века появились первые исследования по созданию новых, так называемых высокоэнтروпийных сплавов (ВЭС), состоящих из пяти и более элементов с концентрацией 5-35 % [1-4]. Такие материалы обладают необычными свойствами – износ- и коррозионной стойкостью, высокими механическими свойствами при повышенных и крио-

генных температурах, особыми магнитными и электрическими свойствами и т.п. [5-6]. В обзорных работах [7-11] проанализированы структурно фазовые состояния, дефектная субструктура, методы получения и возможные области применения наиболее перспективных ВЭС и отмечено, что они являются значительным шагом вперед в развитии современного физического материаловедения. По базам данных Scopus и Web of Science число публикаций

по ВЭС в XXI веке превысило 5000 [12]. Идёт процесс накопления информации о структуре, фазовом составе, дислокационной субструктуре, свойствах, стабильности, деформационном поведении, влиянии различных факторов, новых методов применения и обработки ВЭС [13]. Дальнейшее развитие этих направлений связывается с улучшением поверхностных свойств ВЭС различными видами обработки [14], наиболее перспективными из которых являются облучения низкоэнергетическими высокоэнергетическими электронными пучками [15].

В процессе электронно-пучковой обработки (ЭПО) за очень короткий промежуток времени происходит высокоскоростная кристаллизация, формируется столбчатая нанокристаллическая структура, гомогенизация химического состава [16]. Для высокоэнтропийных сплавов  $CoCrFeNiMn$  и  $CoCrFeNiAl$ , полученных по технологии проволоочно-дугового аддитивного производства в атмосфере чистого азота, ЭПО сопровождается формированием градиентов микротвердости и элементного состава [17].

В настоящей работе проанализированы элементный и фазовый состав, дефектная субструктура зоны контакта системы «покрытие (ВЭС  $AlCoCrFeNi$ ) – подложка (сплав 5083)» после ЭПО.

### Материал и методика исследования

В качестве материала исследования использованы образцы системы «покрытие/подложка». Покрытием являлся высокоэнтропийный сплав неэквивалентного элементного состава  $Al-Fe-Cr-Co-Ni$ , который был сформирован на подложке методом проволоочно-дугового аддитивного производства [3-4]. Подложкой являлся сплав на основе алюминия 5083. Облучение зоны контакта системы «покрытие/подложка» интенсивным импульсным электронным пучком осуществляли на установке «СОЛО» при следующих параметрах процесса: энергия ускоренных электронов  $U = 18$  кэВ, плотность энергии пучка электронов  $E_s = 30$  Дж/см<sup>2</sup>, длительность импульса пучка электронов  $t = 200$  мкс, количество импульсов  $N = 3$ , частота следования импульсов  $f = 0,3$  с<sup>-1</sup>. Облучение осуществляли в вакууме при давлении остаточного газа (аргон) в камере установки  $p = 0,02$  Па. Исследование элементного и фазового состава, состояния дефектной субструктуры зоны контакта покрытия и подложки осуществляли методами сканирующей (прибор SEM 515 Philips с микрорентгеноспек-

тральным анализатором EDAX ECON IV) и просвечивающей дифракционной (прибор JEM-2100) электронной микроскопии [18-20]. 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.

### Результаты исследования и их обсуждение

Облучение импульсным электронным пучком высокоэнтропийного покрытия привело к фрагментации материала микротрещинами. Размеры фрагментов изменяются в широких пределах от 35 мкм до 150 мкм. На облученной поверхности обнаруживаются частицы глобулярной формы. Размеры частиц изменяются в пределах от 0,13 мкм до 1,1 мкм.

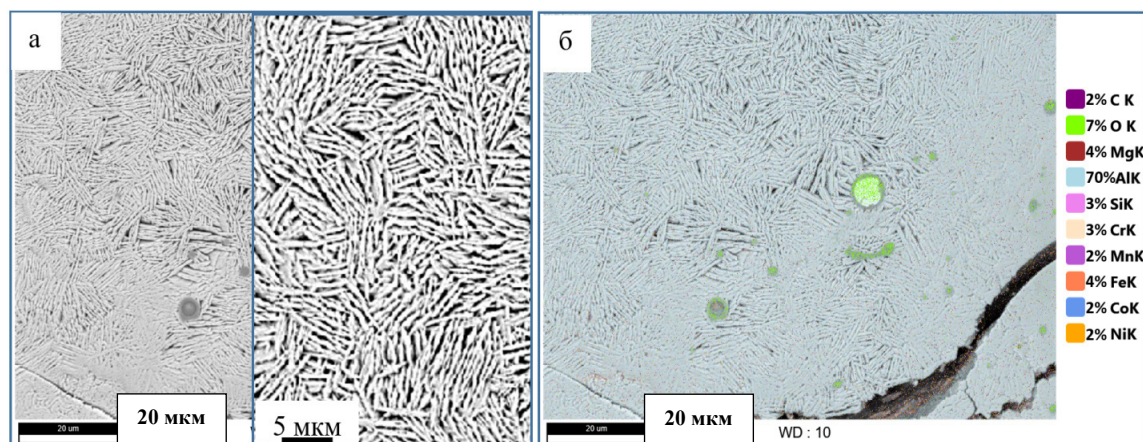
Методами микрорентгеноспектрального анализа поверхностного слоя покрытия, облученного импульсным электронным пучком, выявили существенное увеличение концентрации атомов алюминия. Используя методику микрорентгеноспектрального анализа «по точкам», было установлено, что частицы, выявленные на поверхности облученного покрытия, обогащены атомами алюминия. Результаты указывают на существенное (в 1,7 раза) превышение концентрации атомов алюминия в частицах относительно концентрации алюминия в среднем по материалу. Следовательно, облучение ВЭС импульсным электронным пучком сопровождается расслоением сплава по алюминию с образованием на поверхности облучения частиц, обогащенных данным элементом.

Вдоль границы соприкосновения покрытия и подложки наблюдаются продольные трещины, что указывает на высокий уровень внутренних напряжений, возникших в системе «покрытие/подложка», релаксация которых привела к формированию микротрещин не только в материале покрытия и подложки, но и вдоль границы их контакта. Анализ энергетических спектров, полученных с области поперечного сечения системы «покрытие-подложка», показывает, что основными элементами зоны контакта являются алюминий и кислород. Кислород распределен весьма неоднородно и форми-

рует включения неправильной формы, привязанные к микротрещинам.

Облучение системы «покрытие (ВЭС)/5083 подложка» импульсным электронным пучком приводит к существенному преобразованию

структуры подложки в зоне контакта с ВЭС. Во-первых, наблюдается формирование структуры игольчатого (пластинчатого) типа (рис.1а). Во-вторых, легирование подложки элементами ВЭС (рис.1б).



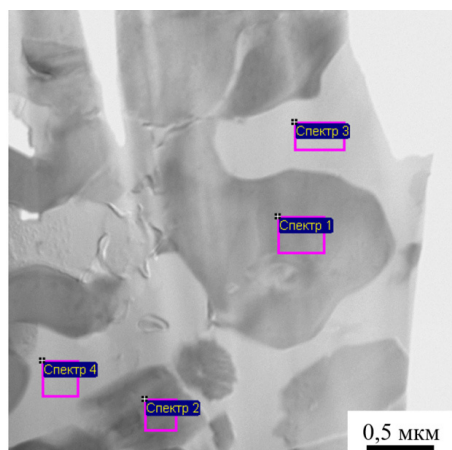
**Рис.1.** Структура поперечного шлифа сплава 5083 (подложка) в области контакта с ВЭС (а); б – карта распределения элементов данного участка образца (в таблице приведен элементный состав данного участка образца)

**Fig.1.** The structure of a transverse section of alloy 5083 (substrate) in the area of contact with the HEA (a); b – map of the distribution of elements of a given section of the sample (the table shows the elemental composition of this section of the sample)

Выполненные методами сканирующей электронной микроскопии исследования показали, что при выбранном в работе режиме облучения преобразования структуры, элементного и фазового состава протекают, преимущественно, в прилегающем к покрытию слое подложки, что обусловлено сравнительно низкой температурой плавления сплава 5083.

Детальный анализ морфологии, элементного и фазового состава подложки в зоне контак-

та с ВЭС, подвергнутой облучению импульсным электронным пучком, изучали методами просвечивающей электронной дифракционной микроскопии тонких фольг. На рис.2-рис.3 приведены характерные изображения структуры и результаты исследования элементного состава, полученные методами микрорентгеноспектрального анализа подложки в зоне контакта с покрытием (использован метод STEM анализа фольги).

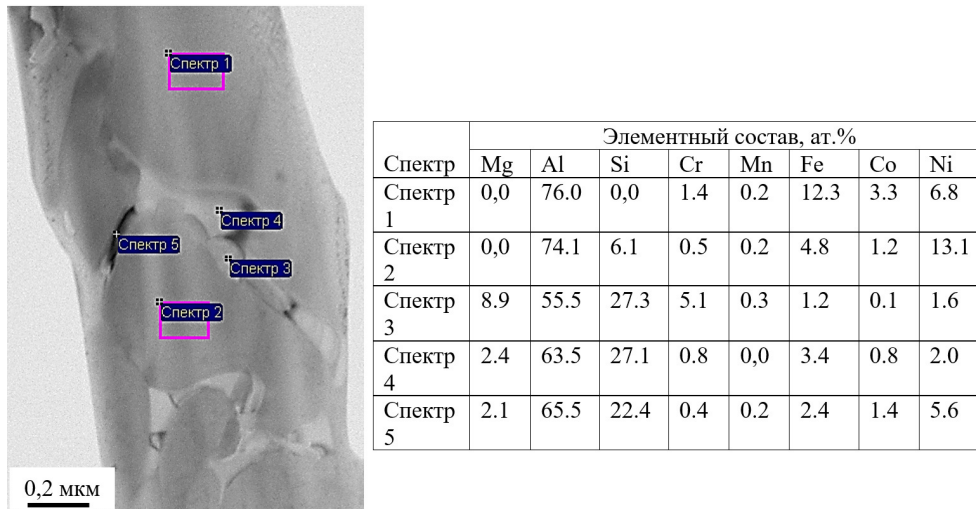


Спектр	Элементный состав, ат.%						
	Mg	Al	Cr	Mn	Fe	Co	Ni
Спектр 1	0.0	83.6		0.1	1.1	1.1	14.1
Спектр 2	0.0	85.7	9.6	1.2	1.0	0.3	2.2
Спектр 3	4.2	95.8	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
Спектр 4	8.0	92.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0

**Рис.2.** ПЭМ изображение формирующейся области контакта сплава 5083 (подложка) с ВЭС (покрытие); в таблице приведен элементный состав данного участка фольги

**Fig.2.** TEM image of the emerging contact area of the 5083 alloy (substrate) with the HEA (coating); the table shows the elemental composition of this section of the foil





**Рис.3.** ПЭМ изображение формирующейся области контакта сплава 5083 и ВЭС; в таблице приведен элементный состав данного участка фольги.

**Fig.3.** TEM image forming in the area of contact between the 5083 alloy and the HEA; the table shows the elemental composition of this section of the foil

На рис.2 приведено изображение структуры, формирующейся при скоростной кристаллизации эвтектики, представленной твердым раствором на основе Al-Mg (области светлого контраста, спектры 3 и 4) и твердым раствором на основе алюминия и атомов ВЭС (области темного контраста, спектры 1 и 2). Отметим, что в областях светлого контраста концентрация магния близка к концентрации, характерной для сплава 5083. В областях темного контраста магний не обнаружен. Следует также отметить присутствие в эвтектике двух типов областей темного контраста, различающихся по концентрации в них элементов ВЭС: во-первых, области, основными элементами которых являются алюминий и никель (спектр 1) и, во-вторых, области, основными элементами которых являются алюминий, хром и, в меньшей степени, никель (спектр 2).

На рис.3 приведено электронно-микроскопическое изображение (метод STEM анализа фольги) структуры зерен (спектры 1 и 2) микронных и субмикронных размеров, формирующихся в области контакта сплава 5083 и ВЭС. Зерна разделены прослойками второй фазы, толщина которых изменяется в пределах от 70 нм до 110 нм. Прослойки имеют сложный элементный состав (содержат химические элементы сплава 5083 и ВЭС).

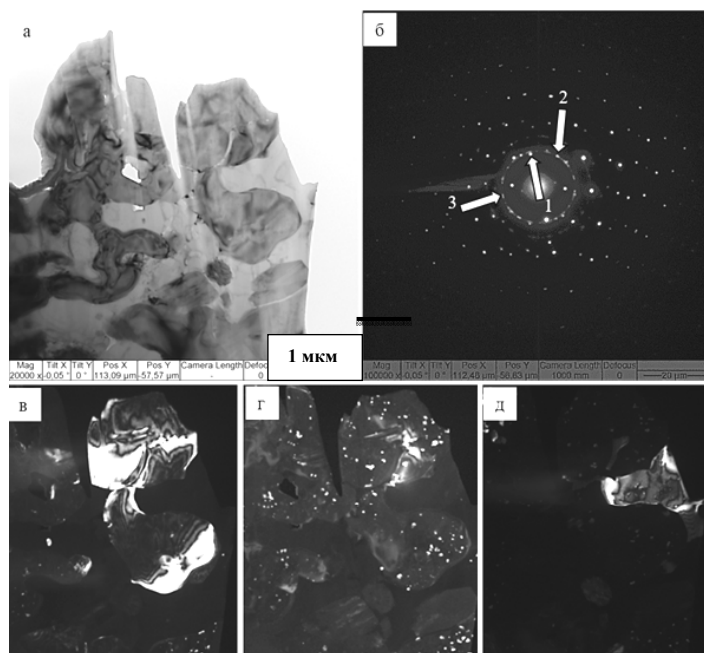
Облучение зоны контакта сплава 5083 и ВЭС импульсным электронным пучком сопровождается формированием в зернах подложки включений второй фазы. Микродифракционный анализ структуры зерен с включениями

пластинчатой морфологии показывает, что микрорентгенограмма, полученная с этих частиц, содержит рефлексы фаз:  $SiAl_9FeSi_3$  и  $Ni_{16}Cr_6Si_7$ . Отмечено образование зерен сплава 5083, содержащих включения пластинчатой и глобулярной формы, сформированных как химическими элементами подложки, так и элементами ВЭС.

В объеме зерен подложки выявлена сетчатая дислокационная субструктура; скалярная плотность дислокаций составляет  $2,1 \cdot 10^{10} \text{ см}^{-2}$ . Формирование дислокационной субструктуры в зернах подложки может быть обусловлено термическими напряжениями, возникающими в материале при высокоскоростной обработке, инициированной облучением импульсным электронным пучком.

Методами ПЭМ анализа проведены исследования структуры зерен эвтектики, обогащенных химическими элементами ВЭС. Выявлено, что присутствуют наноразмерные (8-15 нм) включения, а включения больших размеров (30-60 нм) выявленные на границах данных областей.

Методами микродифракционного анализа с применением методики темнопольного изображения выполнены исследования фазового состава участка фольги, представленного на рис.4. Анализируя результаты, представленные на рис.4, можно отметить, что зерна темного контраста сформированы фазой  $Al_3Ni$  (рис.4в); зерна светлого контраста – твердым раствором на основе алюминия; в объеме зерен  $Al_3Ni$  присутствуют частицы фазы  $Fe_2Al_5$ , размеры которых изменяются в пределах (35-70) нм.



**Рис.4.** Электронно-микроскопическое изображение структуры сплава 5083 в зоне контакта с ВЭС; а – светлое поле; б – микроэлектроннограмма; в-д – темные поля, полученные в рефлексах [031]  $\text{Al}_3\text{Ni}$  (в), [404]  $\text{Fe}_2\text{Al}_5$  (г), [111]  $\text{Al}$  (д). На (б) стрелками указаны рефлексы, в которых получены темные поля: 1 – для (в), 2 – для (г), 3 – для (д)

**Fig.4.** Electron microscopic image of the 5083 alloy structure in the zone of contact with the HEA; a – light field; b – microelectron diffraction pattern; (c-e) dark fields obtained in (c) [031]  $\text{Al}_3\text{Ni}$ , (d) [404]  $\text{Fe}_2\text{Al}_5$ , and (e) [111]  $\text{Al}$  reflections. Arrows in (b) indicate reflections in which dark fields were obtained: 1 – for (c), 2 – for (d), 3 – for (e)

Электронно-микроскопический микрофракционный анализ зеренной структуры, содержащей включения второй фазы в виде прослоек, разделяющих зерна, показал, что зерна микронных размеров сформированы твердым раствором на основе алюминия, прослойки второй фазы, разделяющие зерна, имеют фазовый состав  $\text{Al}_8\text{Si}_6\text{Mg}_3\text{Fe}$ , зерна субмикронных (200-250 нм) размеров сформированы кремнием.

### Заключение

Исследования элементного и фазового состава, состояния дефектной субструктуры зоны контакта сплава 5083 (подложка) и ВЭС  $\text{AlFe-CoCrNi}$  (покрытие), сформированной методом проволоочно-дугового аддитивного производства и облученной импульсными электронными пучками, выполненные в настоящей работе методами сканирующей и просвечивающей электронной дифракционной микроскопии, выявили взаимное легирование покрытия и подложки. Высокоскоростное охлаждение зоны контакта системы «покрытие (ВЭС)/(5083) подложка», при импульсном термическом воздействии, инициированном импульсными электронными пучками, привело к формированию

многоэлементной, многофазной субмикроннокристаллической структуры, образовавшейся преимущественно в сплаве 5083, обладающем более низкой, температурой плавления по сравнению с ВЭС.

### Список литературы

1. 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.
2. Cantor B., Chang I.T.H., Knight P., Vincent A.J.B. Microstructural development in equiatomic multicomponent alloys // *Materials Science and Engineering: A*. 2004. V. 375–377. P. 213–218.
3. 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.
4. Gromov V.E., Ivanov Yu.F., Osintsev K.A., Shlyarova Yu.A., Panchenko I.A. Structure and properties of high-entropy alloys. *Ru. Science*, 2022. 159 p.
5. Alaneme K.K., Bodunrin M.O., Oke S.R. Processing, alloy composition and phase transition effect on the mechanical and corrosion properties

of high entropy alloys: a review // *J. Mater. Res. Technol.* 2016. V. 5, N 4. P. 384–393.

6. Zhang W., Liaw P.K., Zhang Y. Science and technology in high-entropy alloys // *Sci China Mater.* 2018. V. 61. N 1. P. 2–22.

7. Zhang Y., Zuo T.T., Tang Z., Gao M.C., Dahmen K.A., Liaw P.K., Lu Z.P. Microstructures and properties of high-entropy alloys // *Progress in Mater. Sci.* 2014. V. 61. P. 1–93.

8. Miracle D.B., Senkov O.N. A critical review of high entropy alloys and related concepts // *Acta Mater.* 2017. V. 122. P. 448–511.

9. Tsai M.-H., Yeh J.-W. High-entropy alloys: a critical review // *Mater. Res. Lett.* 2014. V. 2:3, N 3. P. 107–123.

10. Murty B.S., Yeh J.W., Ranganathan S., Bhattacharjee P.P. High-Entropy Alloys. Second edition. Amsterdam: Elsevier, 2019. 374 p.

11. Zhang Y. High-Entropy Materials. A brief introduction. Singapore: Springer Nature, 2019. 159 p.

12. Рогачев А.С. Структура, стабильность и свойства высокоэнтропийных сплавов // *Физика металлов и металловедение.* 2020. Т. 121. С. 807–841.

13. Осинцев К.А., Громов В.Е., Коновалов С.В., Иванов Ю.Ф., Панченко И.А. Высокоэнтропийные сплавы: структура, механические свойства, механизмы деформации и применение // *Известия высших учебных заведений. Черная Металлургия.* 2021. Т. 64, № 4. С. 249–258.

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

15. Громов В.Е., Иванов Ю.Ф., Шлярова Ю.А., Коновалов С.В., Воробьев С.В., Кириллова А.В. Модифицирование структуры и свойств высокоэнтропийного сплава CrMnFeCoNi импульсным электронным пучком // *Проблемы черной металлургии и материаловедения.* 2022. № 1. С. 65–76.

16. Gromov V.E., Konovalov S.V., Ivanov Yu.F., Shliarova Yu.A., Vorobyov S.V., Semin A.P. Structure and properties of CrMnFeNiCo HEA irradiated with a pulsed electron beam // *Journal Mater. Res. And Techn.* 2022. V. 19. P. 4258–4269.

17. Osintsev K.A., Gromov V.E., Ivanov Yu.F., Konovalov S.V., Panchenko I.A., Vorobyov S.V. Evolution of structure in AlCoCrFeNi HEA irradiated by pulsed electron beam // *Metals.* 2021. V. 11(8). No. 1228.

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

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

20. 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.

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

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.

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

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

А.Б. Юрьев – доктор технических наук, доцент, ректор Сибирского государственного индустриального университета.

### References

1. 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*, 5(6), 299–303.

2. Cantor, B., Chang, I. T. H., Knight, P. & Vincent, A. J. B. (2004). Microstructural development in equiatomic multicomponent alloys. *Materials Science and Engineering: A*, (375–377), 213–218.

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

4. Gromov, V. E., Ivanov, Yu. F., Osintsev, K. A., Shlyarova, Yu. A. & Panchenko, I. A. (2022). Structure and properties of high-entropy alloys. *Ru. Science*. P. 159.
5. Alaneme, K. K., Bodunrin, M. O. & Oke, S. R. (2016). Processing, alloy composition and phase transition effect on the mechanical and corrosion properties of high entropy alloys: a review. *J. Mater. Res. Technol.*, 4(5), 384–393.
6. Zhang, W., Liaw, P. K. & Zhang, Y. (2018). Science and technology in high-entropy alloys. *Sci China Mater.*, 1(61), 2–22.
7. Zhang, Y., Zuo, T. T., Tang, Z., Gao, M. C., Dahmen, K. A., Liaw, P. K. & Lu, Z. P. (2014). Microstructures and properties of high-entropy alloys. *Progress in Mater. Sci.*, (61), 1–93.
8. Miracle, D. B. & Senkov, O. N. (2017). A critical review of high entropy alloys and related concepts. *Acta Mater.*, (122), 448–511.
9. Tsai, M.-H. & Yeh, J.-W. (2014). High-entropy alloys: a critical review. *Mater. Res. Lett.*, 3(2:3), 107–123.
10. Murty, B. S., Yeh, J. W., Ranganathan, S. & Bhattacharjee, P. P. (2019). High-Entropy Alloys. Second edition. Amsterdam: Elsevier. P. 374.
11. Zhang, Y. (2019). High-Entropy Materials. A brief introduction. Singapore: Springer Nature. P. 159.
12. Rogachev, A. S. (2020). Structure, stability and properties of high-entropy alloys. *Physics of metals and metallurgy*, (121), 807–841. (In Russ.).
13. 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. *Ferrous metallurgy*, 4(64), 249–258. (In Russ.).
14. Guo, J., Goh, M., Zhu, Z., Lee, X., Nai, M. L. S. & Wei, J. (2018). On the machining of selective laser melting CoCrFeMnNi high-entropy alloy. *Materials and Design*, (153), 211–220.
15. Gromov, V. E., Ivanov, Yu. F., Shlyarova, Yu. A., Konovalov, S. V., Vorobyov, S. V. & Kirillova, A. V. (2022). Modification of the structure and properties of the high-entropy CrMnFeCoNi alloy by a pulsed electron beam. *Problems of ferrous metallurgy and material science*, 1, 65–76. (In Russ.).
16. Gromov, V. E., Konovalov, S. V., Ivanov, Yu. F., Shlyarova, Yu. A., Vorobyov, S. V. & Semin, A. P. (2022). Structure and properties of CrMnFeNiCo HEA irradiated with a pulsed electron beam. *Journal Mater. Res. And Techn.*, (19), 4258–4269.
17. Osintsev, K. A., Gromov, V. E., Ivanov, Yu. F., Konovalov, S. V., Panchenko, I. A. & Vorobyov, S. V. (2021). Evolution of structure in Al-CoCrFeNi HEA irradiated by pulsed electron beam. *Metals*, 11(8), 1228.
18. Egerton, F. R. (2016). Physical Principles of Electron Microscopy. Basel: Springer International Publishing. P. 196.
19. Kumar, C. S. S. R. (2014). Transmission Electron Microscopy. Characterization of Nanomaterials. New York: Springer. P. 717.
20. Carter, C. B. & Williams, D. B. (2016). Transmission Electron Microscopy. Berlin: Springer International Publishing. P. 518.

#### Information about the authors

*Yu. F. Ivanov – Doctor of Physical and Mathematical Sciences, Professor, Chief Researcher of the Institute of High-Current Electronics of the Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences.*

*M. O. Efimov – Engineer, Department of Scientific Research, Siberian State Industrial University.*

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

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

*I. A. Panchenko – Ph.D. Head of the Laboratory of Electron Microscopy and Image Processing, Siberian State Industrial University.*

*Yu. A. Shlyarova – PhD Student, Department of Natural Sciences named after prof. V.M. Finkel, Siberian State Industrial University.*

*A. B. Yuryev – Doctor of Technical Sciences, Rector, Siberian State Industrial University.*

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

Статья поступила в редакцию 10.04.2023; одобрена после рецензирования 24.04.2023; принята к публикации 10.05.2023.

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

Научная статья

1.3.8. Физика конденсированного состояния (физико-математические науки)

УДК 539.22/23

doi: 10.25712/ASTU.1811-1416.2023.02.002

## ВЛИЯНИЕ РАЗМЕРА ЗЕРНА НА СТРУКТУРУ И ФАЗОВЫЙ СОСТАВ СПЛАВА ВТ1-0, ИМПЛАНТИРОВАННОГО ИОНАМИ АЛЮМИНИЯ

Алиса Владимировна Никоненко<sup>1</sup>, Наталья Анатольевна Попова<sup>2†</sup>,  
Елена Леонидовна Никоненко<sup>3</sup>, Ирина Александровна Курзина<sup>4</sup>

<sup>1</sup> Томский государственный университет систем управления и радиоэлектроники, пр. Ленина, 40, 634050, Томск, Россия

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

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

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

<sup>1</sup> aliska-nik@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-7254-1098>

<sup>2</sup> natalya-popova-44@mail.ru<sup>†</sup>, <https://orcid.org/0000-0001-8823-4562>

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

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

**Аннотация.** Методом просвечивающей электронной дифракционной микроскопии и энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии на фольгах, вырезанных перпендикулярно обработанной поверхности образца, проведено исследование структурно-фазового состояния поверхностных слоев имплантированного ионами алюминия технически чистого титана (сплав марки ВТ1-0) в трех состояниях: субмикроструктурном, ультрамелкозернистом и мелкозернистом, полученных после комбинированного метода многократного одноосного прессования (abc-прессование) с последующей многоходовой прокаткой в ручьевых валках при комнатной температуре и последующего отжига соответственно при 573, 673 и 773 К, 1 час. Ионная имплантация проводилась в течение 8 часов 20 минут, дозе облучения  $10 \cdot 10^{17}$  ион/см<sup>2</sup> и температуре 623 К. Установлено, что имплантация привела к формированию градиентной структуры состоящей из 5 слоев. Для каждого слоя определена его толщина, фазовый состав, форма и расположение частиц вторых фаз, измерены размеры зерен  $\alpha$ -Ti, размеры, плотность распределения и объемные доли выделившихся частиц. Установлено, что имплантация привела к образованию интерметаллидных фаз Ti<sub>3</sub>Al и TiAl<sub>3</sub>. Частицы Ti<sub>3</sub>Al обладают пластинчатой формой и располагаются внутри части зерен  $\alpha$ -Ti, частицы TiAl<sub>3</sub> имеют округлую форму и располагаются случайным образом.

**Ключевые слова:** ионная имплантация, просвечивающая электронная дифракционная микроскопия, энергодисперсионная рентгеновская спектроскопия, градиентная структура, слой градиентной структуры, зерно, фазовый состав, интерметаллид, частица, объемная доля.

**Благодарности:** Работа выполнена в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (тема № FEMN-2023-0003). Результаты были получены с использованием оборудования в Наноцентре Национального Исследовательского Томского политехнического университета.

---

**Для цитирования:** Никоненко А.В., Попова Н.А., Никоненко Е.Л., Курзина И.А. Влияние размера зерна на структуру и фазовый состав сплава ВТ1-0, имплантированного ионами алюминия // Фундаментальные проблемы современного материаловедения. 2023. Т. 20, № 2. С. 157–167. doi: 10.25712/ASTU.1811-1416.2023.02.002.

---

Original article

## INFLUENCE OF GRAIN SIZE ON THE STRUCTURE AND PHASE COMPOSITION OF VT1-0 ALLOY IMPLANTED WITH ALUMINUM IONS

Alisa V. Nikonenko<sup>1</sup>, Natalia A. Popova<sup>2†</sup>, Elena L. Nikonenko<sup>3</sup>, Irina A. Kurzina<sup>4</sup><sup>1</sup> Tomsk State University of Control Systems and Radioelectronics, ave. Lenin, 40, Tomsk, 634050, Russia<sup>2,3</sup> Tomsk State University of Architecture and Building, sq. Solyanaya, 2, Tomsk, 634003, Russia<sup>3</sup> National Research Tomsk Polytechnic University, ave. Lenin, 30, Tomsk, 634003, Russia<sup>4</sup> National Research Tomsk State University, ave. Lenin, 36, Tomsk, 634050, Russia<sup>†</sup> aliska-nik@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-7254-1098>natalya-popova-44@mail.ru<sup>†</sup>, <https://orcid.org/0000-0001-8823-4562><sup>3</sup> vilatomsk@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-0396-9541><sup>4</sup> kurzina99@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0003-4976-2295>

**Abstract.** The structural-phase state of the surface layers of technically pure titanium (alloy grade BT1-0) implanted with aluminum ions in three states was investigated by transmission electron diffraction microscopy and energy dispersive X-ray spectroscopy on foils cut perpendicular to the machined surface of the sample: submicrocrystalline, ultrafine-grained and fine-grained, obtained after a combined method of multiple uniaxial pressing (abpressing) followed by multiple passes rolling in brook rolls at room temperature and subsequent annealing at 573, 673 and 773 K, 1 h, respectively. Ion implantation was performed for 8 hours and 20 minutes, an irradiation dose of  $10 \cdot 10^{17}$  ions/cm<sup>2</sup> and a temperature of 623 K. It was found that implantation led to the formation of a gradient structure consisting of 5 layers. For each layer its thickness, phase composition, shape and arrangement of the second phase particles were determined, the size of the  $\alpha$ -Ti grains, the size, density of distribution and volume fractions of the separated particles were measured. It is established that implantation led to the formation of intermetallic phases Ti<sub>3</sub>Al and TiAl<sub>3</sub>. The particles Ti<sub>3</sub>Al have a lamellar shape and are located inside part of the  $\alpha$ -Ti grains, the particles TiAl<sub>3</sub> have a rounded shape and are located randomly.

**Keywords:** ion implantation, transmission electron diffraction microscopy, energy dispersive X-ray spectroscopy, gradient structure, gradient structure layer, grains, phase composition, intermetallic, particle, volume fraction.

**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). The results were obtained using equipment at the Nano-Center of National Research Tomsk Polytechnic University.

**For citation:** Nikonenko, A. V., Popova, N. A., Nikonenko, E. L. & Kurzina, I. A. (2023). Influence of grain size on the structure and phase composition of VT1-0 alloy implanted with aluminum ions. *Fundamental'nye problemy sovremennogo materialovedeniya (Basic Problems of Material Science (BPMS))*, 20(2), 157–167. (In Russ.). doi: 10.25712/ASTU.1811-1416.2023.02.002.

## Введение

Хорошо известно, что повышение эксплуатационных свойств изделий, в том числе титана и его сплавов, может быть достигнуто путем модификации ионами металлов [1-4].

Известно также, что при одностороннем воздействии на материал, каким является модификация поверхности потоками ионов, возникают градиентные структуры [5, 6]. В этих структурах по мере удаления от поверхности изменяются такие характеристики, как размеры зерен и субзерен, плотность дефектов и их организация (субструктура) [6, 7]. Одновременно в этом же направлении изменяется концентрация легирующих элементов и примесей, а так-

же температурно-скоростные условия фазовых превращений и степень их завершенности [8, 9]. В таких структурах может сильно меняться список присутствующих фаз, их морфология и даже появляться недиаграммные фазы [7, 9, 10].

Ранее [6, 7], формирование градиентной структуры под действием имплантации ионами алюминия было рассмотрено в сплаве VT1-0, находящемся в крупнокристаллическом состоянии. Однако отмечалось, что уменьшение размера зерна металлической титановой матрицы и, соответственно, увеличение протяженности и плотности границ зерен и количества тройных стыков должны приводить к изменению процессов легирования, перемешивания,

образования вторичных фаз и дефектов. Поэтому процессы, протекающие в поликристаллических материалах в условиях ионной имплантации, нельзя напрямую перенести на микрокристаллические объекты.

Необходимо подчеркнуть, что в этих работах исследование влияния имплантации проводилось на фольгах, вырезанных параллельно обработанной поверхности. Такой метод не позволяет проводить изучение структуры на расстояниях ближе, чем 1-2 мкм от поверхности обработанного образца, и поэтому градиентная структура, сформированная под действием ионной имплантации, до конца не могла быть изученной. Первые попытки изучения градиентной структуры на таких фольгах были выполнены нами при исследовании влияния имплантации ионами алюминия на субмикрокристаллический сплав VT1-0 [11, 12].

Целью настоящей работы являлось исследование градиентной структуры имплантированного ионами алюминия сплава VT1-0 с разным размером зерна на фольгах, вырезанных перпендикулярно обработанной поверхности образца. Основное внимание в работе уделено качественным и количественным изменениям структуры в каждом слое градиентной структуры.

### Материал и методы исследования

В качестве исследуемого материала был выбран технически чистый титан марки VT1-0, находящийся в трех состояниях: 1) СМК (субмикрокристаллическом), 2) УМЗ (ультрамелкозернистом) и 3) МЗ (мелкозернистом).

Для формирования СМК, УМЗ и МЗ состояний к заготовкам технически чистого титана применяли комбинированный метод многократного одноосного прессования (абс-прессование) с последующей многоходовой прокаткой в ручьевых валках при комнатной температуре [13, 14] и последующим отжигом для получения СМК-состояния при 573 К, УМЗ-состояния при 673 К и МЗ-состояния при 773 К. Все отжиги проводились в течение 1 ч.

Для имплантации ионами алюминия образцов VT1-0 использована усовершенствованная версия ионного источника Mevva-5.RU [15], которая характеризуется снижением загрязнения ионного пучка продуктами эрозии катододержателя и электродов системы извлечения.

Ионная имплантация проводилась на образцах таким образом, что поток ионов алюминия относительно зерен титана был направлен перпендикулярно продольному размеру зерна  $\alpha$ -Ti. Имплантация проводилась в атмосфере аргона при температуре 623 К, ускоряющем напряжении 50 кВ, плотности тока ионного пучка 6,5 мА/см<sup>2</sup>, расстоянии 60 см от ионно-оптической системы, времени имплантации 8 часов 20 минут, дозе облучения  $10 \cdot 10^{17}$  ион/см<sup>2</sup>.

Исследования микроструктуры и фазового состава проведены методом просвечивающей электронной дифракционной микроскопии (ПЭМ) на электронном микроскопе JEM-2100F с использованием приставки «JEOL» для энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (ЭДС). Применение метода ЭДС позволило получить ряд изображений, давших информацию об элементном составе и электронной структуре градиентных слоев имплантированного ионами алюминия сплава VT1-0.

Метод ПЭМ выполнен при напряжении 200 кВ и рабочем увеличении от 15000 до 250000 крат. Изучение структурно-фазового состояния градиентных слоев проводили на фольгах, вырезанных перпендикулярно обработанной поверхности образца. Фольги готовились ионным утонением в вакууме с использованием системы Ion Sliser EM 09100IS (JEOL, Япония) при напряжении 6-8 кВ и угле скольжения 2-4°.

Идентификация фазового состава и определение размеров и объемной доли частиц вторых фаз, образовавшихся в результате имплантации, проводилось по изображениям, подтвержденным микродифракционными картинками и темнопольными изображениями, полученными в рефлексах соответствующих фаз. Количественные оценки (средние размеры зерен; размеры, плотность и объемные доли частиц образовавшихся фаз) в каждом слое выполнялись по снимкам, полученным в электронном микроскопе, с помощью стандартных методов планиметрии. Все полученные данные обрабатывались статистически.

### Результаты и их обсуждение

#### *Зеренная структура сплава VT1-0 перед ионной имплантацией*

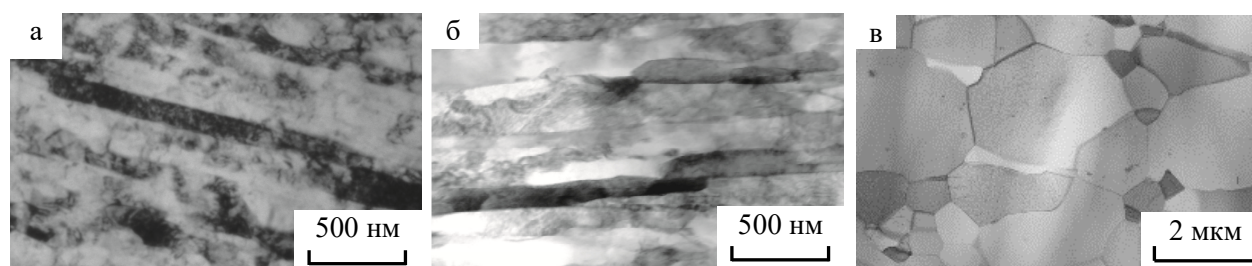
В исходном состоянии (перед имплантацией) зеренная структура сплава VT1-0 в СМК и УМЗ-состояниях – это вытянутые (анизотропные) зерна,



размер которых в СМК-состоянии составляет: поперечный размер  $d = 0,08 \pm 0,02$  мкм, продольный  $L = 0,53 \pm 0,10$  мкм (коэффициент анизотропии  $k = L/d \sim 5$ ), в УМЗ-состоянии  $d = 0,15 \pm 0,03$  мкм,  $L = 0,45 \pm 0,10$  мкм ( $k \sim 3$ ). Так как имплантация проводилась в направлении, перпендикулярном продольному размеру зерна, то размером зерна сплава будем считать поперечный размер. Именно поэтому, согласно масштабной классификации [7], сплав, с размером зерна, равным  $0,08 \pm 0,02$  мкм, соответствует СМК-состоянию,  $0,15 \pm 0,03$  мкм – УМЗ-состоянию. Типичные примеры зеренной структуры сплава VT1-0 в СМК и УМЗ-состояниях представлены на рис.1а-б.

В МЗ-состоянии образовавшаяся зеренная структура обладает изотропными зёрнами со средним размером 1,7 мкм. Однако сформированная зеренная структура в МЗ-состоянии оказалась сложной (рис.1в), а именно, выделяются два типа зёрен, резко различающиеся по размеру. Зёрна первого типа – это крупные зёрна, со-

ставляющие основную долю материала (~85 %) и имеющие средний размер ~2 мкм. Согласно масштабной классификации [7] зёрна этого типа относятся к МЗ-состоянию. Второй тип зёрен – это мелкие зёрна, имеющие средний размер ~0,3 мкм. Объёмная доля их в материале составляет ~15 %. Согласно масштабной классификации зёрна второго типа должны относиться к УМЗ-состоянию. Располагаются мелкие зёрна, как правило, в стыках крупных зёрен (см. рис.1в). Таким образом, это состояние сплава характеризуется неоднородным зеренным состоянием. Ранее установлено [5-10], что, во-первых, в условиях ионной имплантации физические процессы (образование вторичных фаз, накопление дефектов, формирование внутренних напряжений и др.) могут протекать по механизмам, отличным от материалов с однородным распределением зёрен. Во-вторых, легирующая примесь (алюминий) не одинаково распределяется не только по глубине имплантированных слоёв, но и относительно мелких и крупных зёрен.



**Рис.1.** ПЭМ-изображения зеренной структуры отожженного сплава VT1-0 при температурах 573 К (а), 673 К (б) и 773 К (в) в течение 1 часа

**Fig.1.** TEM images of the grain structure of the annealed VT1-0 alloy at (a) 573 K, (b) 673 K, and (c) 773 K for 1 h

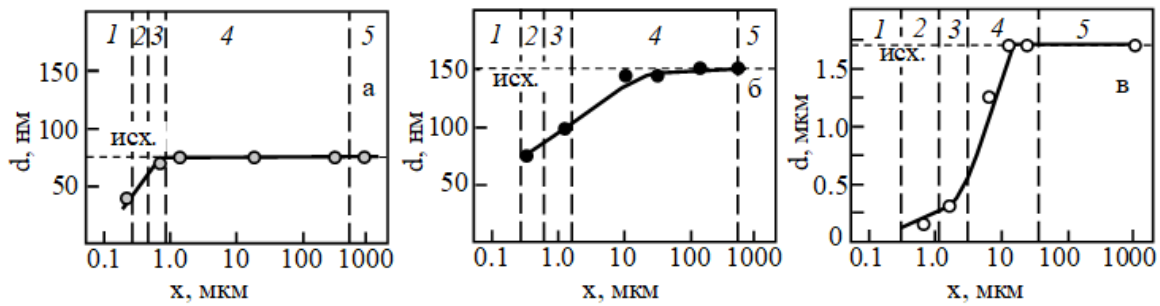
#### *Влияние имплантации на зеренную структуру сплава*

На рис.2 представлены зависимости средних размеров зёрен, имплантированных образцов сплава VT1-0, находящегося в СМК, УМЗ и МЗ-состояниях, по мере удаления от обработанной поверхности. Пунктирными линиями на рис.2 отмечены значения средних размеров зёрен в исходном состоянии. Видно, что ионная имплантация приводит к уменьшению размеров зёрен. Средний размер зёрна вблизи обработанной поверхности относительно исходного значения в СМК-состоянии уменьшился почти в 3 раза, в УМЗ-состоянии – ~2 раза (рис.2а-б).

Имплантация привела не только к измельчению зёрна вблизи обработанной поверхности, но и к образованию изотропной зеренной структуры, причем как в СМК, так и в УМЗ-

состоянии сплава. По мере удаления от обработанной поверхности размер зёрна увеличивается и постепенно приближается к своему исходному значению. Из рис.2 также следует, что имплантация приводит к измельчению зеренной структуры на расстояния, гораздо превышающие глубину проникновения ионного пучка, что свидетельствует о наличии эффекта «дальнодействия» [5]. Подобные результаты были получены нами в [11]. Кроме того, из представленных кривых на рис.2 видно, чем меньше исходный размер зёрна (СМК-состояние), тем сильнее происходит измельчение зёрен вблизи обработанной поверхности. А также, чем меньше размер исходного зёрна, тем быстрее по мере удаления от обработанной поверхности он сравнивается со своим исходным значением.





**Рис.2.** Изменение средних размеров зерен в сплаве VT1-0, имплантированном ионами алюминия, находящемся в исходном состоянии в СМК (а), УМЗ (б) и МЗ (в) состояниях, по мере удаления от обработанной поверхности (пунктирными линиями отмечены исходные состояния зерен, перпендикулярные – границы слоев 1-5 градиентной структуры)

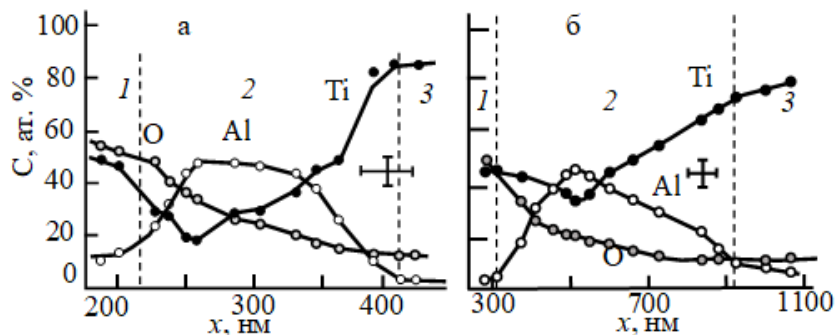
**Fig.2.** Changes in the average grain sizes in the VT1-0 alloy implanted with aluminum ions, which is in the initial state in the (a) SMC, (b) UFG, and (c) FG states, with distance from the treated surface (dotted parallel lines mark the initial states of the grains, the perpendicular lines mark the boundaries of layers 1–5 of the gradient structure)

В сплаве, находившемся в МЗ-состоянии, имплантация также приводит к измельчению зерна вблизи обработанной поверхности (рис.2в). Выше мы отмечали, что зеренная структура сплава в исходном МЗ-состоянии – это смесь двух состояний зерен: МЗ и УМЗ. В результате имплантации алюминия вблизи обработанной поверхности образовалась однородная изотропная зеренная структура, средний размер зерна в которой оказался почти на порядок меньше среднего размера зерна до имплантации (рис.2в). По мере удаления от обработанной поверхности средний размер зерна быстро увеличивается, но зеренная структура остается однородной и изотропной. Неоднородное зеренное состояние обнаруживается лишь на расстоянии ~9-10  $\mu\text{m}$  от обработанной поверхности, и при этом средний размер зерна приближается среднему исходному значению МЗ-сплава. Отметим, что измельчение зерен-

ной структуры под действием ионной имплантации было установлено ранее на крупнокристаллических поликристаллах [5, 7].

*Влияние имплантации на элементный состав сплава*

Напомним, что для проведения исследования элементного состава в поверхностных слоях модифицированного сплава VT1-0 был использован метод ЭДС. Было установлено, во-первых, во всех состояниях сплава атомы Ti и O равномерно распределяются по всему объему поверхностного слоя имплантированных образцов, а атомы Al в основном сосредоточены вблизи поверхности. Подтверждением этого является рис.3, на котором представлены количественные распределения элементов Ti, O и Al по мере удаления от поверхности имплантированных образцов.



**Рис.3.** Распределения элементов по глубине поверхностных слоев, полученные методом ЭДС, после имплантации сплава VT1-0 в СМК (а) и МЗ (б) состояниях (1-3 – номера слоев градиентной структуры)

**Fig.3.** Element distributions over the depth of the surface layers that are obtained by EMF after implantation of the VT1-0 alloy in the (a) SMC and (b) FG states (1–3 are the numbers of layers of the gradient structure)

Представленные зависимости получены статистическим анализом по совокупности более чем 20 экспериментальных данных. Следует отметить, что на рис.3 значения концентраций химических элементов (Al, Ti и O) являются относительными величинами, так как здесь учитывались лишь ключевые элементы, а именно, Al, Ti и O.

Во-вторых, как следует из рис.3, участок 1 содержит преимущественно кислород и титан и лишь небольшое количество алюминия. Наличие кислорода обусловлено методом приготовления образцов (abc-прессования и последующих отжигов), а также ионной имплантацией, выполненной в камере, в которой присутствует остаточная атмосфера. Адсорбированный и перемешанный ионным пучком с поверхностным слоем облучаемых образцов кислород и приводит к формированию оксидных фаз.

В-третьих, из рис.3 видно, что максимум концентрации Al находится всегда в первой половине участка, отмеченного цифрой 2.

В-четвертых, даже на глубине от 1 до 3 мкм концентрация алюминия составляет до 2 ат. %, что превышает проективный пробег алюминия в титане [5]. Полученные данные также подтверждают проявление эффекта «дальнего действия», связанного с присутствием внедренной примеси (алюминия) на большую

глубину вследствие радиационно-стимулированной диффузии [5].

#### *Градиентная структура и размеры слоев*

Установлено, что независимо от исходного размера зерна (СМК, УМЗ и МЗ-состояния сплава) по мере удаления от обработанной поверхности в глубь материала формируется градиентная структура, которая может быть разделена на 5 различных слоев: слой 1 – оксидный слой; слой 2 – ионно-легированный слой; слой 3 – слой с измельченной зеренной структурой; слой 4 – слой остаточного влияния имплантации и слой 5 – слой с исходной зеренной структурой. Толщина всех слоев градиентной структуры сплава VT1-0 после имплантации представлена в Табл.1. Из таблицы видно, во-первых, все слои градиентной структуры различаются протяженностью, а именно, чем дальше удален слой от поверхности имплантированного образца (чем больше номер слоя), тем больше толщина слоя. Во-вторых, толщина всех слоев зависит от исходного размера зерна.

В настоящей работе уделено внимание только структурно-фазовому описанию градиентной структуры в слоях 1-3, то есть именно тем слоям, которые не рассматривались в [5-10].

**Таблица 1.** Классификация и толщина слоев градиентной структуры сплава VT1-0 с различным размером зерна после имплантации ионами

**Table 1.** Classification and thickness of gradient structure layers of VT1-0 alloy with different grain size after ion implantation

№ слоя	Классификация слоев после имплантации	Толщина слоя		
		СМК-состояние	УМЗ-состояние	МЗ-состояние
1	Оксидная пленка	230 нм	280 нм	280 нм
2	Ионно-легированный слой	200 нм	350 нм	800 нм
3	Слой с измельченной зеренной структурой	0,40 мкм	0,70 мкм	2,0 мкм
4	Слой остаточного влияния имплантации	499,17 мкм	498,67 мкм	10,42 мкм
5	Слой с исходной зеренной структурой	1500 мкм	1500 мкм	1986,5 мкм

Установлено, что независимо от исходного размера зерна имплантация приводит к образованию на поверхности образца оксидной пленки (слою 1). Наличие такой пленки при имплантации крупнокристаллического титана алюминием описывалось ранее в [5, 6, 16], где

отмечалось, что увеличение исходного размера зерна приводит к увеличению толщины оксидной пленки. Однако фазовый состав пленки в этих работах не устанавливался.

Проведенный анализ ПЭМ-изображений пленки показал наличие отдельных частиц,

размер которых не превышал 20 нм. Примененный метод нанодифракции установил наличие целого ряда фаз, а именно,  $\alpha$ -Ti, оксидов алюминия ( $Al_2O_3$ ) и титана ( $TiO_2$ ) и алюминидов ( $Ti_3Al$  и  $TiAl_3$ ). Фазы  $TiAl_3$ ,  $Ti_3Al$  и  $\alpha$ -Ti имеют вид отдельно расположенных частиц (нанозерен), а оксиды Al и Ti представляют собой основу пленки.

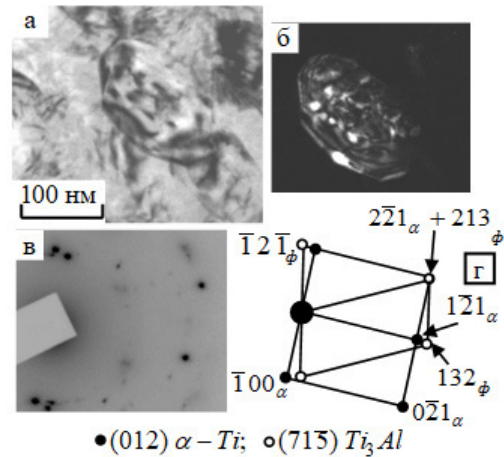
Таким образом, в слое 1 кроме кислорода присутствуют алюминий и титан. Наличие этих химических элементов в слое 1 доказывает проведенный метод ЭДС (см. выше рис.3, участок 1). Поэтому участок 1, являющийся оксидной пленкой, содержит преимущественно кислород и лишь малое количество алюминия.

Толщина образованной оксидной пленки (слой 1) зависит от исходного размера зерна – чем больше исходный размер зерна, тем больше толщина слоя 1 (см. Табл.1), что хорошо согласуется с литературными данными, полученными ранее [5, 6].

Согласно Табл.1, слой 2 – это ионно-легированный слой. Этот слой следует за слоем 1 (оксидной пленкой), что хорошо видно из распределения ключевых элементов, представленных на рис.3 (участок 2). Установлено, во-первых, что толщина слоя 2, как и слоя 1, зависит от исходного размера зерна – чем больше размер зерна, тем больше толщина слоя 2 (см. Табл.1). Во-вторых, независимо от исходного размера зерна имплантация приводит к измельчению зеренной структуры по всей толщине этого слоя, что хорошо видно из рис.2. В-третьих, независимо от исходного размера зерна в слое 2 присутствуют зерна двух типов. Первый тип – это зерна, практически свободные от дислокаций. Дифракционный анализ показал, что это зерна  $\alpha$ -Ti. Второй тип – зерна, внутри которых присутствуют частицы пластинчатой формы. Соответствующий пример таких зерен приведен на рис.4а-г.

Согласно дифракционного анализа (рис.4в-г) частицы пластинчатой формы, расположенные внутри зерна  $\alpha$ -Ti, являются частицами интерметаллидной фазы  $Ti_3Al$  (упорядоченная фаза со сверхструктурой  $D0_{19}$ , обладающая ГПУ-кристаллической решеткой с пространственной группой  $R\bar{6}_3/mmc$ ).

Также установлено, что средние размеры таких зерен в слое 2 слабо зависят от исходного размера зерна  $\alpha$ -Ti, однако их объемные доли с ростом размера зерна увеличиваются (Табл.2), а размер частиц интерметаллида  $Ti_3Al$ , внутри двухфазных зерен с ростом исходного размера зерна в слое 2 уменьшается (Табл.3). Тем не менее, несмотря на увеличение объемной доли таких зерен  $\alpha$ -Ti, объемная доля фазы  $Ti_3Al$  в слое 2 оказывается слабо зависящей от размера зерна (Табл.3).



**Рис.4.** ПЭМ-изображение зерен  $\alpha$ -Ti, содержащие частицы  $Ti_3Al$ : а – светлопольное изображение; б – темнопольное изображение, полученное в рефлексе  $[\bar{1}2\bar{1}]$  фазы  $Ti_3Al$ ; в – микродифракционная картина; г – её индцированная схема

**Fig.4.** TEM image of  $\alpha$ -Ti grains containing  $Ti_3Al$  particles: а – bright-field image; б – dark-field image obtained in the reflection  $[\bar{1}2\bar{1}]$  of the  $Ti_3Al$  phase; в – microdiffraction pattern; г – its indicated scheme

**Таблица 2.** Влияние ионной имплантации на размер и объемную долю зерен  $\alpha$ -Ti с частицами  $Ti_3Al$  в слоях 2 и 3 в сплаве VT1-0 в СМК, УМЗ и МЗ-состояниях

**Table 2.** Effect of ion implantation on the size and volume fraction of  $\alpha$ -Ti grains with  $Ti_3Al$  particles in layers 2 and 3 in the VT1-0 alloy in the SMC, UFG, and MG states

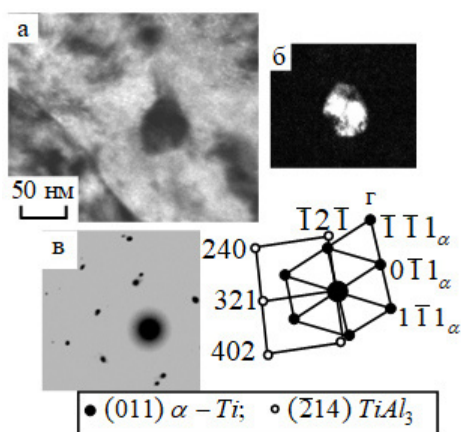
Сплав VT1-0	Слой 2		Слой 3	
	Размеры зерен $\alpha$ -Ti с частицами $Ti_3Al$ , нм	Их объемная доля	Размеры зерен $\alpha$ -Ti с частицами $Ti_3Al$ , нм	Их объемная доля
СМК	100-150	10 %	130-230	30 %
УМЗ	90-150	20 %	200-400	40 %
МЗ	60-160	35 %	100-180	55 %

**Таблица 3.** Влияние ионной имплантации на размер и объемную долю частиц интерметаллидных фаз в слоях 2 и 3 в сплаве VT1-0 в СМК, УМЗ и МЗ-состояниях

**Table 3.** Effect of ion implantation on the size and volume fraction of particles of intermetallic phases in layers 2 and 3 in the VT1-0 alloy in the SMC, UFG, and FG states

Сплав VT1-0	Слой 2					Слой 3				
	Ti <sub>3</sub> Al		TiAl <sub>3</sub>		Σδ, %	Ti <sub>3</sub> Al		TiAl <sub>3</sub>		Σδ, %
	d, нм	δ, %	d, нм	δ, %		d, нм	δ, %	d, нм	δ, %	
СМК	10-100	5,5	60	0,6	6,1	10-60	6,0	50	2,4	8,4
УМЗ	5-60	6,0	40	0,4	6,4	5-80	7,0	40	2,0	9,0
МЗ	5-40	4,3	30	3,0	7,4	5-50	5,5	30	1,5	7,0

Как установлено методом ПЭМ, кроме частиц интерметаллида Ti<sub>3</sub>Al, находящихся внутри зерен α-Ti, в слое 2 присутствуют частицы еще одного интерметаллида – TiAl<sub>3</sub>. Соответствующий пример приведен на рис.5.



**Рис.5.** ПЭМ-изображение частицы TiAl<sub>3</sub> в слое 2 имплантированного сплава VT1-0 в МЗ-состоянии: а – светлопольное изображение; б – темнопольное изображение, полученное в рефлексе [121̄] фазы TiAl<sub>3</sub>; в – микродифракционная картина; г – ее индцированная схема

**Fig.5.** TEM image of a TiAl<sub>3</sub> particle in layer 2 of the implanted VT1-0 alloy in the MG state: (a) bright-field image; b – dark-field image obtained in the reflection [121̄] of the TiAl<sub>3</sub> phase; c – microdiffraction pattern; d – its indicated scheme

Согласно дифракционного анализа (рис.5в-г) – это упорядоченная фаза со сверхструктурой D0<sub>22</sub>, обладающая ОЦТ-кристаллической решеткой (пространственная группа I4/mmm). Темнопольное изображение, полученное в рефлексе [121̄] фазы TiAl<sub>3</sub> (рис.5б), подтверждает, что эти частицы являются частицами интерметаллидной фазы TiAl<sub>3</sub>, обладающие в слое 2 формой, близкой к округлой, и расположенные в слое случайным образом.

Средний размер частиц фазы TiAl<sub>3</sub> с ростом исходного размера зерна, как и размер час-

тиц фазы Ti<sub>3</sub>Al, в слое 2 уменьшается, а объемная доля увеличивается, но при этом остается меньше, чем объемная доля фазы Ti<sub>3</sub>Al (Табл.3). Суммарная объемная доля интерметаллидных фаз с увеличением исходного размера зерна в слое 2 увеличивается, хотя и незначительно.

Кроме интерметаллидных фаз в структуре слоя 2 присутствуют оксиды титана (TiO<sub>2</sub>) и алюминия (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). Независимо от исходного размера зерна частицы обладают округлой формой и располагаются в слое 2 случайным образом. Средний размер частиц оксида TiO<sub>2</sub> составляет ~20 нм, частиц Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – ~15 нм.

Таким образом, установлено, что фазовый состав слоя 2 представляет собой фазу α-Ti, являющуюся матрицей слоя, а также интерметаллидные фазы Ti<sub>3</sub>Al и TiAl<sub>3</sub> и оксиды титана и алюминия.

Согласно классификации слоев градиентной структуры, слой 3 – это слой с измельченной зеренной структурой, который следует за слоем 2. Во-первых, этот слой подобен слою 2. Однако толщина этого слоя больше, чем слоя 2, а с увеличением исходного размера зерна толщина его увеличивается (см. Табл.1).

Во-вторых, установлено, что ионная имплантация приводит к измельчению зеренной структуры, однако в этом слое средний размер зерна выше, чем в слое 2 (см. рис.2). Коэффициент анизотропии (k ≈ 1) сохраняется.

В-третьих, фазовый состав в слое 3 такой же, как и в слое 2, то есть матрицей является фаза α-Ti, также присутствуют интерметаллиды TiAl<sub>3</sub> и Ti<sub>3</sub>Al и оксиды. При этом форма частиц и их расположение в слое 3 также совпадают. Как и в слое 2, в слое 3 присутствуют зерна α-Ti двух типов: зерна, практически свободные от дислокаций, и зерна, внутри которых присутствуют частицы Ti<sub>3</sub>Al пластинчатой формы. Средние размеры зерен α-Ti с частицами Ti<sub>3</sub>Al в слое 3 больше, чем в слое 2 и с ростом размера зерна их объемные доли увеличи-

ваются (Табл.2). Размер частиц интерметаллида  $Ti_3Al$  внутри двухфазных зерен остается таким же, как и в слое 2, однако их объемная доля выше (Табл.3) и практически не зависит от исходного размера зерна.

Кроме частиц интерметаллида  $Ti_3Al$ , находящихся внутри зерен  $\alpha-Ti$ , в слое 3, как и в слое 2, присутствуют частицы интерметаллида  $TiAl_3$ . Средний размер частиц фазы  $TiAl_3$  с ростом исходного размера зерна, как и размер частиц фазы  $Ti_3Al$ , в слое 2 уменьшается, уменьшается и объемная доля этой фазы (Табл.3). Суммарная объемная доля интерметаллидных фаз с увеличением исходного размера зерна в слое 3 по сравнению со слоем 2 в СМК и УМЗ-состоянии сплава ВТ1-0 увеличивается, а в МЗ-состоянии не изменяется (Табл.3).

Таким образом, выполненные количественные оценки показали, что объемные доли интерметаллидных фаз ( $Ti_3Al$  и  $TiAl_3$ ) в слое 3, зависят от исходного размера зерна.

В слое 3, как и в слое 2, кроме интерметаллидных фаз  $Ti_3Al$  и  $TiAl_3$  также присутствуют оксиды – в основном  $TiO_2$ . Отметим, что оксиды алюминия в слое 3 не обнаружены. Установлено, что размеры частиц  $TiO_2$  и их объемные доли в слое 3 также слабо зависят от среднего размера зерна и, как и в слое 2, составляют величину  $\sim 20$  нм.

#### *Состояние твердого раствора*

Из рис.3 следует, что в начале слоя 2 (ионно-имплантированный слой) независимо от исходного размера зерна концентрация атомов Al составляет  $\sim 5-8$  ат. %. Затем она быстро увеличивается и достигает максимального значения в центральной части слоя и к концу слоя уменьшается до  $2-5$  ат. %.

Известно, что алюминий интенсивно растворяется в твердом растворе на базе  $\alpha-Ti$ , что приводит к уменьшению параметров кристаллической решетки  $\alpha-Ti$  [16]. Как показали ранее проведенные рентгеноструктурные исследования, выполненные методом скользящего пучка [11], параметры кристаллической решетки  $\alpha-Ti$  при имплантации алюминия в титан в поверхностном обработанном слое уменьшаются. Поэтому, основываясь на данных, представленных на рис.3, можно утверждать, что в первой половине слоя 2, происходит интенсивное насыщение твердого раствора атомами Al, и в центральной части слоя 2 твердый раствор оказывается пересыщенным. Пока происходит интенсивное насыщение твердого раствора атомами Al, интерметаллидные фазы в первой

половине слоя 2 практически не образуются. Кроме того, из рис.3 также видно, что концентрация атомов Ti в первой половине слоя 2 несколько уменьшается, а во второй половине интенсивно увеличивается и к концу слоя 2 соответствует  $\sim 80-90$  ат. %. В это время начинается образование интерметаллидных фаз (см. Табл.3).

Из рис.3 также видно, что в слое 2 концентрация атомов O остается высокой, хотя и наблюдается заметное её уменьшение. Еще раз подчеркнем, что наличие кислорода в этом слое объясняется его диффузией во время имплантации – кислород проникает вглубь материала и формирует оксиды титана и алюминия.

Таким образом, в первой половине ионно-имплантированного слоя (слой 2) практически весь Al находится в твердом растворе, к концу слоя 2, как в твердом растворе, так и в интерметаллидах  $Ti_3Al$  и  $TiAl_3$ .

В слое 3 (рис.3) концентрация атомов Ti близка к  $90-100$  ат. %, однако сохраняется некоторое количество атомов Al и O. Количественные оценки, выполненные с использованием объемной доли интерметаллидов  $Ti_3Al$  и  $TiAl_3$  и их стехиометрического состава [17], показали, что именно такого количества Al достаточно для образования объемной доли интерметаллидов  $Ti_3Al$  и  $TiAl_3$ , указанной в Табл.3. Это означает, что матрицей сплава в слое 3 является твердый раствор только на основе  $\alpha-Ti$ .

#### **Заключение**

Методами ПЭМ и ЭДС проведены исследования структуры после имплантации ионами алюминия технически чистого титана (сплав ВТ1-0) в трех состояниях: СМК, УМЗ и МЗ. Установлено, что независимо от состояния сплава (исходного размера зерна  $\alpha-Ti$ ) имплантация привела к формированию градиентной структуры, состоящей из 5 слоев различной толщины с различным средним размером зерна  $\alpha-Ti$ . Особое внимание уделено поверхностным слоям 1-3. Установлено, что толщина каждого слоя зависит от исходного размера зерна. Основу слоя 1 составляют оксиды алюминия и титана. Матрицей слоя 2 является пересыщенный атомами Al твердый раствор  $\alpha-Ti$ , в слое 3 – твердый раствор на основе  $\alpha-Ti$ . Установлено, что имплантация привела к образованию интерметаллидных фаз  $Ti_3Al$  и  $TiAl_3$ . Фазовый состав, расположение частиц фаз в слоях 2 и 3, их форма не зависят от исходного размера зерна, объемные доли интерметаллидных фаз в слое 3 максимальны.

### Список литературы

1. Александров Д.А., Мубояджян С.А., Луценко А.Н., Журавлева П.Л. Упрочнение поверхности титановых сплавов методом ионной имплантации и ионного модифицирования // *Авиационные материалы и технологии*. 2018. № 2. С. 33–39.
2. Ryabchikov A.I., Shevelev A.E., Sivin D.O., Bozhko I.A., Kashkarov E.B., Bleykher G.A., Stepanov I.B., Ivanova A.I. Ultra high fluence implantation of aluminum ions into CP-Ti // *Journal of Alloys and Compounds*. 2019. V. 793. P. 604–612.
3. Chen X., Zhang P., Wei D., Ding F., Soveja A., Chaussumier M. Effect of Mevva ion implantation on fatigue properties of TC18 titanium alloy // *Surface and Coatings Technology*. 2018. V. 344. P. 572–578.
4. Kar A., Kailas S.V., Suwas S. Formation sequence of intermetallics and kinetics of reaction layer growth during solid state reaction between titanium and aluminum // *Materialia*. 2020. V. 11. P. 100702.
5. Диденко А.Н., Шаркеев Ю.П., Козлов Э.В., Рябчиков А.И. Эффекты дальнего действия в ионно-имплантированных металлических материалах. Томск: Издательство НТЛ, 2004. 328 с.
6. Курзина И.А., Козлов Э.В., Шаркеев Ю.П. Градиентные поверхностные слои на основе интерметаллидных частиц: синтез, структура, свойства. Томск: Издательство НТЛ, 2013. 260 с.
7. Gleser A.M., Kozlov E.V., Koneva N.A., Popova N.A., Kurzina I.A. Plastic Deformation of Nanostructured Materials. London, New York: CRC Press, Taylor & Francis Group, Boca Raton, 2017. 321 p.
8. Комаров Ф.Ф. Физические процессы при ионной имплантации в твердые тела. Минск: УП «Технопринт», 2001. 392 с.
9. Зацепин Д.А., Вайнштейн И.А., Чолах С.О. Ионная модификация функциональных материалов: учебное пособие. Екатеринбург: УрФУ, 2014. 104 с.
10. Шаркеев Ю.П., Ерошенко А.Ю., Кукареко В.А., Белый А.В., Батаев В.А. Наноструктурированный титан. Применение, структура, свойства // *Изв. вузов. Черная металлургия*. 2012. № 8. С. 60–63.
11. Nikonenko A.V., Popova N.A., Nikonenko E.L., Kalashnikov M.P., Oks E.M., Kurzina I.A. Influence of the aluminum ion implantation dose on the phase composition of submicrocrystalline titanium // *Vacuum*. 2021. V. 189. P. 110230.
12. Никоненко А.В., Попова Н.А., Никоненко Е.Л., Калашников М.П., Курзина И.А.

Формирование градиентной структуры в сплаве ВТ1-0 под действием имплантации // *Вестник ПНИПУ. Машиностроение, материаловедение*. 2021. Т. 23, № 4. С. 15–23.

13. Ерошенко А.Ю., Шаркеев Ю.П., Толмачев А.И., Коробицын Г.П., Данилов В.И. Структура и свойства объемного ультрамелкозернистого титана, полученного абс-прессованием и прокаткой // *Перспективные материалы*. 2009. № S7. С. 107–112.

14. Курзина И.А., Божко И.А., Калашников М.П., Ерошенко А.Ю., Шаркеев Ю.П. Эволюция структуры и механических свойств ультрамелкозернистого титана // *Материаловедение*. 2010. № 5. С. 48–55.

15. Gushenets V.I., Nikolaev A.G., Oks E.M., Vintzenko L.G., Yushkov G.Yu., Oztarhan A., Brown I.G. Simple and inexpensive time-of-flight charge-to-mass analyzer for ion beam source characterization // *Rev. Sci. Instrum.* 2006. V. 77, N 6. P. 063301.

16. Вол А.Е. Строение и свойства двойных металлических систем. Т. 1. Москва: Физматгиз, 1959. 755 с.

17. Гольдштейн М.И., Фарбер В.М. Дисперсионное упрочнение стали. Москва: Металлургия, 1979. 208 с.

### Информация об авторах

*А. В. Никоненко – кандидат технических наук, ассистент кафедры физики Томского государственного университета систем управления и радиоэлектроники.*

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

*Е. Л. Никоненко – кандидат физико-математических наук, доцент кафедры физики, химии, теоретической механики Томского государственного архитектурно-строительного университета, доцент отделения естественных наук Национального исследовательского Томского политехнического университета.*

*И. А. Курзина – доктор физико-математических наук, профессор кафедры физической и коллоидной химии Национального исследовательского Томского государственного университета.*

### References

1. Aleksandrov, D. A., Muboyadzhyan, S. A., Lutsenko, A. N. & Zhuravleva, P. L. (2018). Surface hardening of titanium alloys by ion implanta-



- tion and ion modification. *Aviatsionnyye materialy i tekhnologii*, 2, 33–39. (In Russ.).
2. Ryabchikov, A. I., Shevelev, A. E., Sivin, D. O., Bozhko, I. A., Kashkarov, E. B., Bleykher, G. A., Stepanov, I. B. & Ivanova, A. I. (2019). Ultra high fluence implantation of aluminum ions into CP-Ti. *J. of Alloys and Compounds*, 793, 604–612.
  3. Chen, X., Zhang, P., Wei, D., Ding, F., Soveja, A. & Chaussumier, M. (2018). Effect of Mevva ion implantation on fatigue properties of TC18 titanium alloy. *Surface and Coatings Technology*, 344, 572–578.
  4. Kar, A., Kailas, S. V. & Suwas, S. (2020). Formation sequence of intermetallics and kinetics of reaction layer growth during solid state reaction between titanium and aluminum. *Materialia*, 11, 100702.
  5. Didenko, A. N., Sharkeev, Yu. P., Kozlov, E. V. & Ryabchikov, A. I. (2004). Long-Range Effects in Ion-Implanted Metallic Materials. NTL, Tomsk. P. 328. (In Russ.).
  6. Kurzina, I. A., Kozlov, E. V. & Sharkeev, Yu. P. (2013). Gradient Surface Layers Based on Intermetallic Particles: Synthesis, Structure, Properties. NTL, Tomsk. P. 260. (In Russ.).
  7. 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.
  8. Komarov, F. F. (2001). Physical Processes During Ion Implantation Into Solids. Tekhnoprint, Minsk. P. 392. (In Russ.).
  9. Zatsepin, D. A., Vainshtein, I. A. & Cholakh, S. O. (2014). Ionic Modification of Functional Materials: Textbook. Ural. Fed. Univ., Yekaterinburg, P. 104. (In Russ.).
  10. Sharkeev, Yu. P., Eroshenko, A. Yu., Kukareko, V. A., Belyi, A. V. & Bataev, V. A. (2012). *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved., Chern. Metall.*, 60(8), 60–63. (In Russ.).
  11. Nikonenko, A. V., Popova, N. A., Nikonenko, E. L., Kalashnikov, M. P., Oks, E. M. & Kurzina, I. A. (2021). Influence of the aluminum ion implantation dose on the phase composition of submicrocrystalline titanium. *Vacuum*, 189, 110230.
  12. Nikonenko, A. V., Popova, N. A., Nikonenko, E. L., Kalashnikov, M. P. & Kurzina, I. A. (2021). Formation of a gradient structure in VT1-0 alloy under the influence of implantation. *Vestnik PNIPU. Mashinostroenie, materialovedenie*, 23(4), 15–23. (In Russ.).
  13. Eroshenko, A. Yu., Sharkeev, Yu. P., Tolmachev, A. I., Korobitsyn, G. P. & Danilov, V. I. (2009). Structure and properties of bulk ultrafine-grained titanium produced by abc-pressing and rolling. *Perspektivnye Materialy*, S7, 107–112. (In Russ.).
  14. Kurzina, I. A., Bozhko, I. A., Kalashnikov, M. P., Eroshenko, A. Yu. & Sharkeev, Yu. P. (2010). *Materialovedenie*, 5, 48–55. (In Russ.).
  15. Gushenets, V. I., Nikolaev, A. G., Oks, E. M., Vintizenko, L. G., Yushkov, G. Yu., Oztarhan, A. & Brown, I. G. (2006). Simple and inexpensive time-of-flight charge-to-mass analyzer for ion beam source characterization. *Rev. Sci. Instrum.*, 77(6). 063301.
  16. Vol, A. E. (1959). Structure and Properties of Binary Metal Systems. Vol. 1. Fizmatgiz, Moscow. P. 755. (In Russ.).
  17. Gol'dshtein, M. I. & Farber, V. M. (1979). Dispersion Hardening of Steel. Metallurgiya, Moscow. P. 208. (In Russ.).

#### Information about the authors

A. V. Nikonenko – PhD, Assistant of the Department of Physics Tomsk State University of Control Systems and Radioelectronics.

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

E. L. Nikonenko – PhD in Physics and Mathematics, Associate Professor in the Department of Physics, Chemistry, Theoretical Mechanics, Tomsk State University of Architecture and Building, Associate Professor in the Department of Natural Sciences, National Research Tomsk Polytechnic University.

I. A. Kurzina – Doctor of Physical and Mathematical Sciences, Associate Professor, Professor of the Physical and Colloidal Chemistry 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 06.04.2023; одобрена после рецензирования 17.04.2023; принята к публикации 12.05.2023.

The article was received by the editorial board on 06 Apr. 23; approved after reviewing 17 Apr. 23; accepted for publication 12 May 23.

Научная статья

1.3.8. Физика конденсированного состояния (физико-математические науки)

УДК 538.911

doi: 10.25712/ASTU.1811-1416.2023.02.003

**МОЛЕКУЛЯРНО-ДИНАМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ УМЕНЬШЕНИЯ  
ПОРИСТОСТИ ПОВЕРХНОСТНОГО СЛОЯ ОЦК-КРИСТАЛЛА,  
ВЫЗВАННОЙ ВОЗДЕЙСТВИЕМ ЛАЗЕРНЫХ ИМПУЛЬСОВ****Артем Владимирович Маркидонов<sup>1†</sup>, Михаил Дмитриевич Старостенков<sup>2</sup>,  
Анастасия Николаевна Гостевская<sup>3</sup>, Дмитрий Анатольевич Лубяной<sup>4</sup>,  
Павел Васильевич Захаров<sup>5</sup>**<sup>1</sup> Кузбасский гуманитарно-педагогический институт Кемеровского государственного университета, ул. Циолковского, 23, 654041, Новокузнецк, Россия<sup>2</sup> Алтайский государственный технический университет им. И.И. Ползунова, пр. Ленина, 46, 656038, Барнаул, Россия<sup>1,3</sup> Сибирский государственный индустриальный университет, ул. Кирова, 42, 654006, Новокузнецк, Россия<sup>4</sup> Филиал Кузбасского государственного технического университета им. Т.Ф. Горбачева в г. Прокопьевске, ул. Ноградская, 19А, 653039, Прокопьевск, Россия<sup>5</sup> Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого, ул. Политехническая, 29, 195251, Санкт-Петербург, Россия<sup>1</sup> markidonov\_artem@mail.ru<sup>†</sup>, <https://orcid.org/0000-0002-4566-528X><sup>2</sup> genphys@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-6326-7613><sup>3</sup> lokon1296@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-7328-5444><sup>4</sup> lubjanoy@yandex.ru, <https://orcid.org/0000-0001-9773-3558><sup>5</sup> zakharovpv1@rambler.ru, <https://orcid.org/0000-0002-6410-1594>

**Аннотация.** Более полное понимание процессов взаимодействия лазерного излучения с веществом может способствовать развитию технологий лазерного синтеза материалов с уникальными свойствами, наноструктурирования поверхностей обрабатываемых твердых тел и так далее. Затруднения, связанные с прямыми наблюдениями различных быстропротекающих процессов, способствуют развитию применения методов компьютерного моделирования для их изучения. В данной работе представлены результаты моделирования процессов уменьшения пористости поверхностных слоев железа, которая образовалась в результате лазерного импульсного воздействия. Исследование проводилось с применением потенциала, рассчитанного в рамках метода погруженного атома. Изучаемая модель подвергалась структурному анализу с применением апробированных алгоритмов, позволяющему количественно оценить площадь поверхности пустот в объеме кристалла. Рассматривались расчетные ячейки, содержащие пустоты в аморфной области, которые остаются устойчивыми при охлаждении модели, соответствующему процессу естественного охлаждения твердого тела в окружающей среде, что описывается математическим выражением. Очевидным подходом избавления от дефектов является отжиг твердого тела. Показано, что после отжига при температуре, значение которой не превышает половину от температуры плавления, поры сохраняются. Учитывая, что основным механизмом уменьшения пористости рассматривается диффузионно-вязкое течения вещества в пустоты, и тот факт, что диффузия в аморфной фазе происходит более интенсивно, чем в кристаллической, необходимо было создать в модели условия, когда при заданной температуре процесс кристаллизации замедляется. Подобные условия были достигнуты путем деформирования расчетной ячейке. В результате показано, что и при сжатии, и при растяжении наблюдается уменьшение пустот.

**Ключевые слова:** модель, температура, пустота, кристаллизация, деформация.

**Благодарности:** Работа выполнена в рамках государственного задания 0809-2021-0013.

**Для цитирования:** Маркидонов А.В., Старостенков М.Д., Гостевская А.Н., Лубяной Д.А., Захаров П.В. Молекулярно-динамическое моделирование уменьшения пористости поверхностного слоя ОЦК-кристалла, вызванной воздействием лазерных импульсов // *Фундаментальные проблемы современного материаловедения*. 2023. Т. 20, № 2. С. 168–175. doi: 10.25712/ASTU.1811-1416.2023.02.003.



Original article

## MOLECULAR DYNAMICS SIMULATION OF A REDUCTION IN THE POROSITY OF THE SURFACE LAYER OF A BCC CRYSTAL CAUSED BY THE INFLUENCE OF LASER PULSES

Artem V. Markidonov<sup>1†</sup>, Mikhail D. Starostenkov<sup>2</sup>, Anastasia N. Gostevskaya<sup>3</sup>,  
Dmitry A. Lubyanyoy<sup>4</sup>, Pavel V. Zakharov<sup>5</sup>

<sup>1</sup> Kuzbass Humanitarian Pedagogical Institute, Kemerovo State University, Tsiolkovsky Str., 23, Novokuznetsk, 654041, Russia

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

<sup>1,3</sup> Siberian State Industrial University, Kirova Str., 42, Novokuznetsk, 654006, Russia

<sup>4</sup> Branch of the Kuzbass State Technical University named after T.F. Gorbachev in Prokopyevsk, Nogradskaya Str., 19A, Prokopyevsk, 653039, Russia

<sup>5</sup> Peter the Great St. Petersburg Polytechnic University, Politekhnicheskaya Str., 29, St. Petersburg, 195251, Russia

<sup>1</sup> markidonov\_artem@mail.ru<sup>†</sup>, <https://orcid.org/0000-0002-4566-528X>

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

<sup>3</sup> lokon1296@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-7328-5444>

<sup>4</sup> lubjanoy@yandex.ru, <https://orcid.org/0000-0001-9773-3558>

<sup>5</sup> zakharovpvl@rambler.ru, <https://orcid.org/0000-0002-6410-1594>

**Abstract.** A more complete understanding of the processes of interaction of laser radiation with matter can contribute to the development of technologies for laser synthesis of materials with unique properties, nanostructuring of surfaces of treated solids, and so on. Difficulties associated with direct observations of various fast processes contribute to the development of the use of computer simulation methods for their study. This paper presents the results of modeling the processes of reducing the porosity of the surface layers of iron, which was formed as a result of laser pulsed exposure. The study was carried out using the potential calculated within the embedded atom method. The model under study was subjected to structural analysis using proven algorithms, which makes it possible to quantify the surface area of voids in the bulk of the crystal. We considered computational cells containing voids in the amorphous region, which remain stable when the model is cooled, which corresponds to the process of natural cooling of a solid in the environment, which is described by a mathematical expression. An obvious approach to get rid of defects is to anneal the solid. It is shown that pores are preserved after annealing at a temperature not exceeding half of the melting temperature. Taking into account that the main mechanisms for reducing porosity are the diffusion-viscous flow of matter into voids, and the fact that diffusion in the amorphous phase is more intense than in the crystalline one, it was necessary to create conditions in the model when the crystallization process slows down at a given temperature. Similar conditions were achieved by deforming the computational cell. As a result, it is shown that both under compression and under tension, a decrease in voids is observed.

**Keywords:** model, temperature, emptiness, crystallization, deformation.

**Acknowledgements:** The work was performed within the framework of the state assignment 0809-2021-0013.

**For citation:** Markidonov, A. V., Starostenkov, M. D., Gostevskaya, A. N., Lubyanyoy, D. A. & Zakharov, P. V. (2023). Molecular dynamics simulation of a reduction in the porosity of the surface layer of a bcc crystal caused by the influence of laser pulses. *Fundamental'nye problemy sovremennogo materialovedeniya (Basic Problems of Material Science (BPMS))*, 20(2), 168–175. (In Russ.). doi: 10.25712/ASTU.1811-1416.2023.02.003.

### Введение

Наносекундные лазерные импульсы широко используются при обработке материалов. Взаимодействие лазерного излучения с поверхностью твердого тела является достаточно сложным процессом и представляет собой совокупность целого ряда физических явлений. Нагрев поверхности при таком воздействии приводит к лазерно-индуцированным фазовым переходам, кинетика которых отличается от кинетики подобных процессов при более мед-

ленно нагреве [1]. Кроме того, в поверхностных слоях материала формируются различные дефектные образования: абляционные кратеры, скопления дислокаций и трещин, поры и т.п. [2–6]. Очевидно, что более детальное изучение процессов дефектообразования и последующей эволюции дефектной структуры является актуальной задачей, так как лазерные технологии обработки материалов обладают целым рядом достоинств. Но основные сложности заключаются в невозможности непосредственного наблюдения подобных быстропротекающих про-

цессов. Поэтому в данном случае компьютерное моделирование может рассматриваться как один из приоритетных методов исследования.

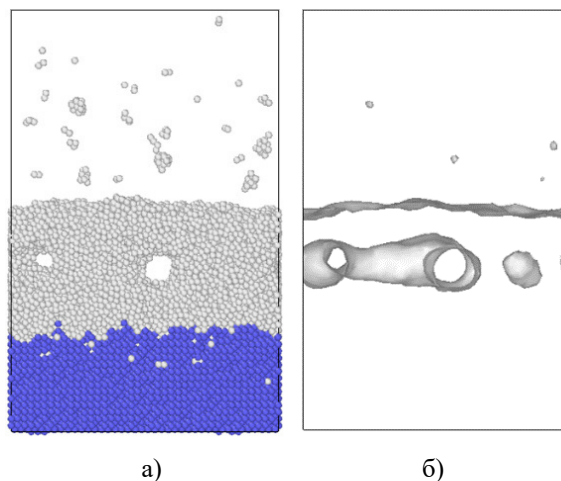
Ранее авторами в рамках молекулярно-динамического моделирования был исследован процесс структурных изменений поверхностных слоев кристалла при внешнем высокоэнергетическом воздействии, приводящему к неравномерному нагреву с последующим естественным остыванием [8, 9]. Визуализация расчетной ячейки, подверженной такому воздействию, продемонстрировала образование пустот в аморфной области, которые постепенно заполнялись веществом. Но, при этом были выявлены значения плотности энергии лазерного излучения, при которых образуемые пустоты остаются не заполненными в течение всего времени моделирования. Вызывает интерес определение условий, позволяющих избавиться от данных пустот, чему и посвящена данная работа.

#### Материалы, методы и методики исследования

В качестве метода исследования был выбран метод молекулярной динамики в связи с тем, что он позволяет осуществлять моделирование различных статистических ансамблей и позволяет сопоставить модельное время с физическим. Расчетная ячейка состояла из 48000 частиц, взаимодействие между которыми описывалось с помощью потенциала, рассчитанного в рамках метода погруженного атома, параметры которого брались из работы [10]. Характеристики модели подбирались таким образом, чтобы она соответствовала кристаллу  $\alpha$ -Fe. Для имитации бесконечной протяженности кристалла по координатным осям X и Z применялись периодические граничные условия, а для имитации поверхности по оси Y – свободные граничные условия. При интегрировании уравнений движения использовался скоростной алгоритм Верле с временным шагом 1 фс. Поддержание постоянной температуры, с учетом того, что моделировался канонический ансамбль, достигалось применением пропорционального термостата. Все вычисления осуществлялись при помощи свободно-распространяемого пакета XMD [11].

В качестве стартовой исследуемой конфигурации частиц использовались результаты моделирования, полученные при проведении ис-

следований, описанных в [8, 9]. Так, на рис.1а, представлена расчетная ячейка, полученная после 30 пс модельного времени при плотности энергии лазерного излучения  $465 \text{ МВт/см}^2$ . Цветом выделены частицы, идентифицируемые как имеющие локальное окружение, соответствующее ОЦК-решетке кристалла. Идентификация осуществляется с применением метода углов и связей Экланда-Джонса [12], который анализирует распределение углов, образованных парами соседей центрального атома. Ближайшее окружение бесцветных частицы не идентифицируется как имеющее дальний порядок, и считаются принадлежащими аморфной фазе. Также на рис.1а наблюдаются агломерации частиц, оторванных от поверхности. При дальнейшем исследовании они удаляются из системы и не рассматриваются.



**Рис.1.** Визуализация начальной конфигурации расчетной ячейки (а) и присутствующих в ней пустот (б)

**Fig.1.** Visualization of the initial configuration of the computational cell (a) and voids present in it (b)

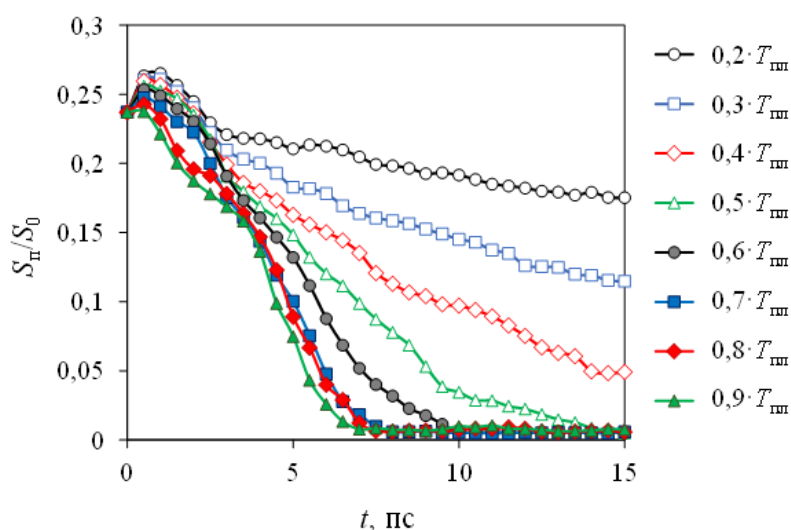
На рис.1б представлена визуализация пустот в расчетной ячейке с применением метода альфа-формы Эдельсбруннера и Мюкке, в котором геометрическое множество точек объединяется поверхностной сеткой при помощи тетраэдризации Делоне с последующей процедурой сглаживания. В данном методе идентификация пустоты в объеме осуществляется путем вписывания виртуальной сферы в межчастичное пространство. При расчетах радиус сферы задавался равным межатомному расстоянию, и, следовательно, непопадание частиц в эту сферу рассматривалось как пустота.

Визуализация моделируемой расчетной ячейки осуществлялась при помощи пакета OVITO [13].

### Результаты и их обсуждение

Как сообщалось ранее, исследуемая пустота остается стабильной в процессе моделирования естественного охлаждения, которое достигается путем постепенного снижения температуры расчетной ячейки в соответствии с установленной закономерностью. Поэтому на начальном этапе расчетная ячейка подвергалась отжигу при постоянной температуре. Для того чтобы оценить изменения размеров пустот в результате постепенного наполнения их веще-

ством выполнялся расчет поверхности пор в объеме ячейки (без учета свободной поверхности кристалла) с применением метода Делоне, описанного выше. Очевидно, что в большей расчетной ячейке будет формироваться большее число пор, поэтому вычисленные значения площади поверхности переводились в безразмерную величину, представляющую собой отношение площади поверхности пустоты к площади поверхности расчетной ячейки. Кроме того, задаваемая при моделировании температура отжига должна сопоставляться с каким-либо известным значением, в качестве которого была выбрана температура плавления железа. Результаты вычислений приведены на рис.2.

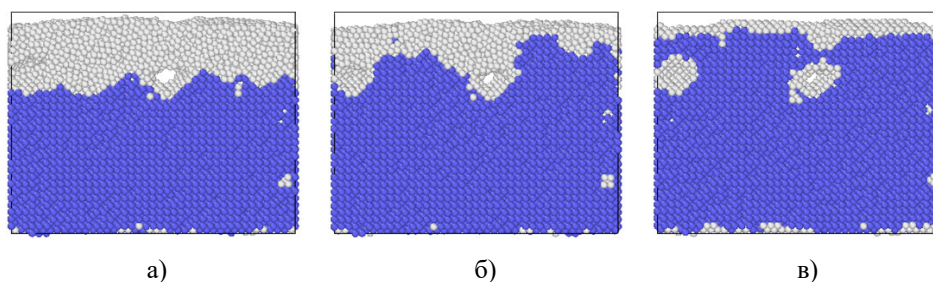


**Рис.2.** Изменение относительной свободной поверхности пустот расчетной ячейки ( $S_p$  – площадь поверхности пустоты,  $S_0$  – площадь поверхность расчетной ячейки в начальный момент времени) в процессе моделирования при поддержании постоянной температуры (задается как доля температуры плавления  $T_{пл}$ )

**Fig.2.** Change in the relative free surface of the voids of the computational cell ( $S_p$  is the surface area of the void,  $S_0$  is the surface area of the computational cell at the initial moment of time) during the simulation while maintaining a constant temperature (given as a fraction of the melting temperature  $T_m$ )

Как следует из рис.2 при температуре отжига меньше  $0,5 \cdot T_{пл}$  пустоты сохраняются в расчетной ячейке. Следовательно, непосредственно отжигом избавиться от пустот удастся лишь при относительно высоких температурах. Ранее, в работах [8, 9], авторами в качестве основного механизма исчезновения пустот рассматривалось диффузионно-вязкое течение вещества в поры. Очевидно, что данный процесс во многом зависит от температуры расчетной ячейки, поэтому при не высокой температуре отжига пустоты остаются.

Если визуализировать изменение структуры в процессе отжига, то можно заметить, что распространяющийся в процессе моделирования фронт кристаллизации огибает пустоты, не вызывая их полного заполнения веществом (см. рис.3), и поры, присутствующие изначально в аморфной области сохраняются и после кристаллизации. Учитывая, что диффузия в аморфном теле протекает более интенсивно чем в кристаллическом, и чему есть различные объяснения [14, 15], в кристаллической области пора остается стабильной при заданной температуре.

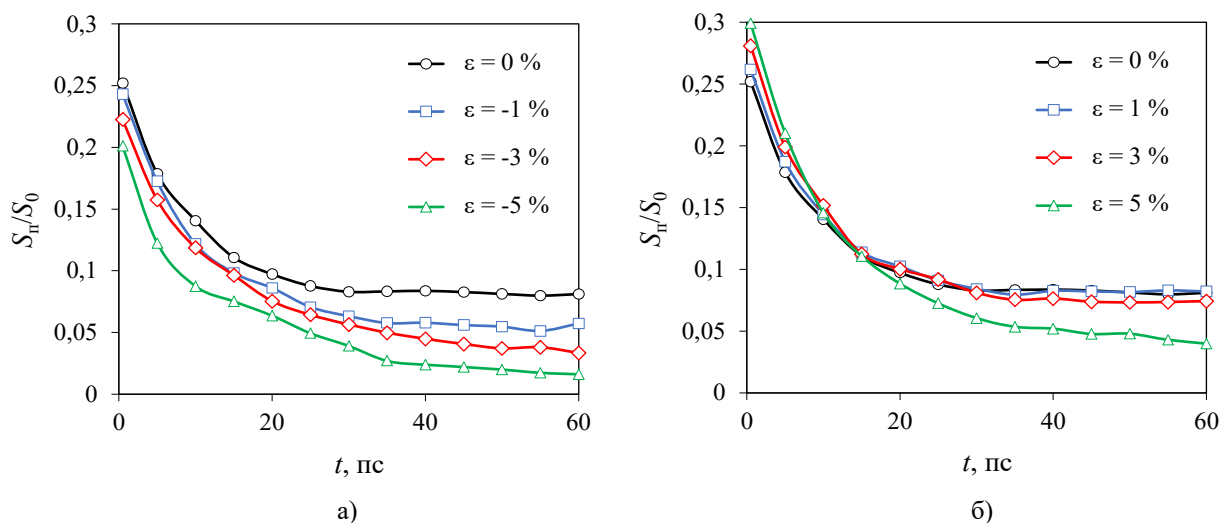


**Рис.3.** Визуализация расчетной ячейки в процессе отжига при температуре  $0,3 \cdot T_{пл}$  через 15 (а), 30 (б) и 60 (в) пс

**Fig.3.** Visualization of the computational cell during annealing at a temperature of  $0.3 \cdot T_m$  after 15 (a), 30 (b), and 60 (c) ps

Движущей силой процесса кристаллизации является стремление системы достичь состояния, характеризующегося минимумом свободной энергии, при этом, чем больше разница свободных энергий жидкой и твердой фазы, тем выше скорость движения фронта кристаллизации. Следовательно, одним из способов замедления фронта может быть уменьшение этой разницы путем повышения свободной энергии твердой фазы, например, при помощи

деформирования расчетной ячейки. Поэтому на следующем этапе исследования моделировалось силовое воздействие на кристалл. Деформация создавалась путем изменения равновесного значения параметра решетки. Рассматривалась двухосная деформация по осям X и Z. Результаты расчетов площади поверхности пустот при различной величине деформации расчетной ячейки представлены на рис.4.



**Рис.4.** Изменение относительной свободной поверхности пустот расчетной ячейки в процессе моделирования при различной величине деформации сжатия (а) и растяжения (б) (температура расчетной ячейки  $0,3 \cdot T_{пл}$ )

**Fig.4.** Change in the relative free surface of the voids of the computational cell during simulation at different values of compression (a) and tension (b) deformation (temperature of the computational cell  $0.3 \cdot T_m$ )

При деформации сжатия уменьшение пустот идет более интенсивно, так как в данном случае кроме уменьшения скорости фронта кристаллизации происходит уменьшение свободного объема в решетке, и площадь поверхности уменьшается. При деформации растяжения объем пустоты увеличивается, поэтому при небольшой величине деформирования расчет-

ной ячейки механизм диффузионно-вязкого течения вещества в пору при уменьшении скорости фронта кристаллизации не может оказать доминирующего воздействия, но при деформировании с величиной 5 % данный механизм начинает доминировать и площадь поверхности поры начинает стремительно уменьшаться.

Для подтверждения уменьшения скорости фронта кристаллизации при деформировании расчетной ячейки была выполнена оценка доли атомов, локальное окружение которых соответ-

ствует ОЦК-решетке, то есть кристаллической фазе, в общем числе моделируемых частиц. Результаты вычислений приведены на рис.5.

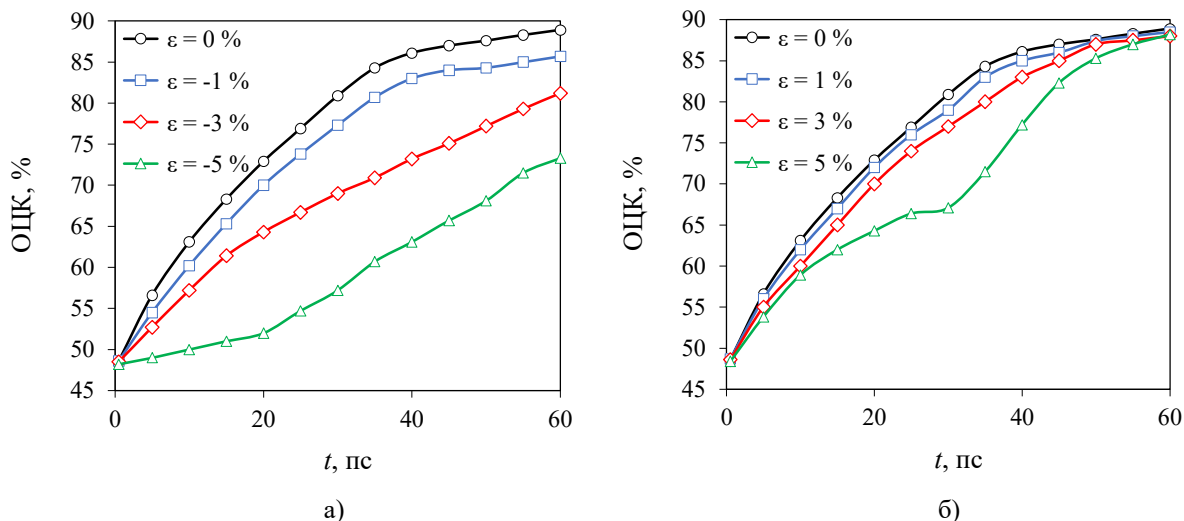


Рис.5. Изменение доли частиц расчетной ячейки, локальное окружение которых соответствует ОЦК-решетке, в процессе моделирования при различной величине деформации сжатия (а) и растяжения (б) (температура расчетной ячейки  $0,3 \cdot T_{пл}$ )

Fig.5. Change in the proportion of particles of the computational cell, the local environment of which corresponds to the bcc lattice, in the process of modeling at different values of compressive strain (a) and tension (b) (computational cell temperature  $0.3 \cdot T_m$ )

Как следует из рис.5, доля частиц, принадлежащих кристаллической фазе, постепенно увеличивается в процессе моделирования, но при этом увеличение величины деформации снижает их долю в общем числе частиц, то есть фронт кристаллизации движется с меньшей скоростью. Данный результат подтвержден и визуальным наблюдением за расчетной ячейкой. Более пологая форма кривых в конце моделирования обусловлена тем, что кристаллизация завершается, а оставшиеся частицы, которые не идентифицируются как ОЦК-кристалл, принадлежат поверхностному слою (см. рис.3в). При этом нужно отметить, что при растяжении, несмотря на снижение скорости фронта кристаллизации в начале моделирования, в конце все же наблюдается полная кристаллизация. По-видимому, в данном случае дополнительно проявляется эффект уменьшения энергии активации самодиффузии атомов за счет увеличения свободного объема в решетке, что упрощает кристаллизацию.

### Заключение

В представленной работе приведены результаты молекулярно-динамического модели-

рования процесса уменьшения объема пустот в кристалле, возникших при неравномерном нагреве расчетной ячейки, в результате процесса кристаллизации. Основным механизмом, приводящим к уменьшению, называется диффузионно-вязкое течения вещества в пустоты. Учитывая, что в аморфной фазе вещества процесс диффузии протекает более интенсивно, чем в кристаллической, одним из возможных способов снижения пористости поверхностного слоя материала, подвергнутого воздействию лазерных импульсов, может рассматриваться его деформация, способствующая уменьшению скорости распространения фронта кристаллизации.

### Список литературы

1. Яковлев Е.Б., Свирина В.В., Сергаева О.Н. Особенности плавления металлов при действии ультракоротких лазерных импульсов // Известия высших учебных заведений. Приборостроение. 2010. Т. 53, № 4. С. 57–62.
2. Кузнецов П.М., Федоров В.А. Формирование рельефа кратера при воздействии лазерного излучения на



- поверхность сплава Fe-Si // Вестник ТГУ. 2010. Т. 15, Вып. 6. С. 1790–1793.
3. Smirnov N.A., Kudryashov S.I., Rudenko A.A., Nastulyavichus A.A., Ionin A.A. Ablation efficiency of gold at fs/ps laser treatment in water and air // *Laser Physics Letters*. 2022. V. 19, N 2. P. 026001.
  4. Филаретов С.В., Каштанова Е.А., Зубков Е.Г., Поляков А.А. Механизм образования дефектов в монокристаллах кремния при воздействии лазерного излучения // *Известия высших учебных заведений. Поволжский регион. Физико-математические науки*. 2013. № 3(27). С. 212–222.
  5. Zhang B., Li Y., Bai Q. Defect formation mechanisms in selective laser melting: a review // *Chinese Journal of Mechanical Engineering*. 2017. V. 30. P. 515–527.
  6. Murzin S.P., Prokofiev A.B., Safin A.I. Study of Cu-Zn alloy objects vibration characteristics during laser-induced nanopores formation // *Procedia Engineering*. 2017. V. 176. P. 552–556.
  7. Глотов А.Н., Голубенко Ю.В., Десяцков В.А., Степанов А.В. Некоторые особенности взаимодействия лазерного излучения с металлами // *Вестник МГТУ им. Н.Э. Баумана. Сер. Приборостроение*. 2020. № 1. С. 15–32.
  8. Маркидонов А.В., Старостенков М.Д., Гостевская А.Н., Лубяной Д.А., Захаров П.В. Моделирование структурных изменений поверхностного слоя ОЦК-металла при кратковременном высокоэнергетическом воздействии методом молекулярной динамики // *Металловедение и термическая обработка металлов*. 2022. № 5(803). С. 16–21.
  9. Маркидонов А.В., Гостевская А.Н., Громов В.Е., Старостенков М.Д., Зыков П.А. Моделирование структурных изменений в поверхностном слое деформированного ОЦК-кристалла при кратковременном внешнем высокоинтенсивном воздействии // *Деформация и разрушение материалов*. 2022. № 8. С. 2–8.
  10. Mendeleev M.I., Han S., Srolovitz D.J., Ackland G.J., Sun D.Y., Asta M. Development of new interatomic potentials appropriate for crystalline and liquid iron // *Philosophical Magazine*. 2003. V. 83, N 35. P. 3977–3994.
  11. XMD – Molecular Dynamics Program. [Электронный ресурс] / Официальный сайт – <https://xmd.sourceforge.net>. Дата обращения 11.04.2023.
  12. Ackland G.J., Jones A.P. Applications of local crystal structure measures in experiment and simulation // *Physical Review B*. 2006. V. 73, N 5. P. 054104.
  13. OVITO – Open Visualization Tool. [Электронный ресурс] / Официальный сайт – <https://www.ovito.org>. Дата обращения 11.04.2023.
  14. Михайлин А.И., Слуцкер И.А. Изменение вероятности появления флуктуаций энергии атомов при аморфизации // *Письма в ЖТФ*. 1991. Т. 17, Вып.15. С. 12–14.
  15. Белашенко Д.К. Механизмы диффузии в неупорядоченных системах (компьютерное моделирование) // *Успехи физических наук*. 1999. Т. 169, № 4. С. 361–384.

### Информация об авторах

*А. В. Маркидонов – доктор физико-математических наук, доцент, заведующий кафедрой информатики и вычислительной техники им. В.К. Буторина Кузбасского гуманитарно-педагогического института Кемеровского государственного университета; профессор кафедры прикладной математики и информатики Сибирского государственного индустриального университета.*

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

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

*Д. А. Лубяной – кандидат технических наук, доцент кафедры технологии и комплексной механизации горных работ филиала Филиала Кузбасского государственного технического университета им. Т.Ф. Горбачева в г. Прокопьевске.*

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

### References

1. Yakovlev, E. B., Svirina, V. V. & Sergaeva, O. N. (2010). Peculiarities of melting of metals under the action of ultrashort laser pulses. *Izvestia of higher educational institutions. Instrumentation*, 4(53), 57–62. (In Russ.).
2. Kuznetsov, P. M. & Fedorov, V. A. (2010). Formation of the relief of the crater under the influence of laser radiation on the surface of the

- Fe-Si alloy. *Bulletin of TSU*, 6(15), 1790–1793. (In Russ.).
3. Smirnov, N. A., Kudryashov, S. I., Rudenko, A. A., Nastulyavichus, A. A. & Ionin, A. A. (2022). Ablation efficiency of gold at fs/ps laser treatment in water and air. *Laser Physics Letters*, 2(19), 026001.
4. Filaretov, S. V., Kashtanova, E. A., Zubkov, E. G. & Polyakov, A. A. (2013). The mechanism of defect formation in silicon monocrystals under the influence of laser radiation. *Volga region. Physical and mathematical sciences*, 3(27), 212–222. (In Russ.).
5. Zhang, B., Li, Y. & Bai Q. (2017). Defect formation mechanisms in selective laser melting: a review. *Chinese Journal of Mechanical Engineering*, (30), 515–527.
6. Murzin, S. P., Prokofiev, A. B. & Safin, A. I. (2017). Study of Cu-Zn alloy objects vibration characteristics during laser-induced nanopores formation. *Procedia Engineering*, (176), 552–556.
7. Glotov, A. N., Golubenko, Yu. V., Desyatskov, V. A. & Stepanov, A. V. (2020). Some features of the interaction of laser radiation with metals. *Vestnik MGTU im. N.E. Bauman. Ser. Instrumentation*, 1, 15–32. (In Russ.).
8. Markidonov, A. V., Starostenkov, M. D., Gostevskaya, A. N., Lubyanyoy, D. A. & Zakharov, P. V. (2022). Modeling of structural changes in the surface layer of bcc metal under short-term high-energy impact by the method of molecular dynamics. *Metal Science and Thermal Processing of Metals*, 5(803), 16–21. (In Russ.).
9. Markidonov, A. V., Gostevskaya, A. N., Gromov, V. E., Starostenkov, M. D. & Zykov, P. A. (2022). Modeling of structural changes in the surface layer of a deformed bcc crystal under a short-term external high-intensity impact. *Deformation and destruction of materials*, 8, 2–8. (In Russ.).
10. Mendeleev, M. I., Han, S., Srolovitz, D. J., Ackland, G. J., Sun, D. Y. & Asta, M. (2003). Development of new interatomic potentials appropriate for crystalline and liquid iron. *Philosophical Magazine*, 35(83), 3977–3994.
11. XMD – Molecular Dynamics Program. [Electronic resource] / Official site – <https://xmd.sourceforge.net>. Date of the application 11.04.2023.
12. Ackland, G. J. & Jones, A. P. (2006). Applications of local crystal structure measures in experiment and simulation. *Physical Review B*, 5(73), 054104.
13. OVITO – Open Visualization Tool. [Electronic resource] / Official site – <https://www.ovito.org>. Date of the application 11.04.2023.
14. Mikhailin, A. I. & Slutsker, I. A. (1991). Change in the probability of occurrence of fluctuations in the energy of atoms during amorphization. *Letters to ZhTF*, 15(17), 12–14. (In Russ.).
15. Belashchenko, D. K. (1999). Mechanisms of diffusion in disordered systems (computer simulation). *Uspekhi fizicheskikh nauk*, 4(169), 361–384. (In Russ.).

#### Information about the authors

A. V. Markidonov – Doctor of Physical and Mathematical Sciences, Associate Professor, Head of the Department of Informatics and Computer Engineering named after V.K. Butorin, Kuzbass Humanitarian Pedagogical Institute, Kemerovo State University; Professor of the Department of Applied Mathematics and Informatics, Siberian State Industrial University.

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

A. N. Gostevskaya – Post-Graduate Student of the Department of Natural Sciences named after prof. V.M. Finkel, Siberian State Industrial University.

D. A. Lubyanyoy – Candidate of Technical Sciences, Associate Professor of the Department of Technology and Integrated Mechanization of Mining, Branch of the Kuzbass State Technical University named after T.F. Gorbachev in Prokopyevsk.

P. V. Zakharov – Doctor of Physical and Mathematical Sciences, Associate Professor, Professor of the Department of Physics, St. Petersburg Polytechnic University.

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

Статья поступила в редакцию 03.05.2023; одобрена после рецензирования 17.05.2023; принята к публикации 29.05.2023.

The article was received by the editorial board on 03 May 23; approved after reviewing 17 May 23; accepted for publication 29 May 23.

Научная статья

1.3.8. Физика конденсированного состояния (физико-математические науки)

УДК 669.539.382:669.17:669.14.018:539.27

doi: 10.25712/ASTU.1811-1416.2023.02.004

## **ПРОЧНОСТНЫЕ, ТРИБОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И СТРУКТУРНО-ФАЗОВЫЕ СОСТОЯНИЯ РЕЛЬСОВЫХ СТАЛЕЙ**

**Михаил Анатольевич Порфирьев<sup>1†</sup>, Виктор Евгеньевич Громов<sup>2</sup>, Юрий Федорович Иванов<sup>3</sup>, Юлия Андреевна Шлярова<sup>4</sup>, Роман Евгеньевич Крюков<sup>5</sup>**

<sup>1, 2, 4, 5</sup> Сибирский государственный индустриальный университет, ул. Кирова, 42, 654007, Новокузнецк, Россия

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

<sup>1</sup> mporf372@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0003-3602-5739>

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

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

<sup>4</sup> rubannikova96@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0001-5677-1427>

<sup>5</sup> rek\_nzrmk@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-3394-7941>

**Аннотация.** Для двух рельсовых сталей с содержанием углерода (масс. %) 0,73 % и 0,91 %, из которых изготавливаются рельсы категории ДТ 350 общего назначения и ДТ 400 ИК – повышенной износостойкости и контактной выносливости ГОСТ Р51685-2013 и ТУ 24.10.75111-208-05757676 2017 РЖД выполнен анализ механических, трибологических свойств, дислокационной субструктуры и фазового состава. Показано, что при одноосном сжатии условный предел текучести составляет ~ 1100 МПа, прочности (2160-2220) МПа для заэвтектоидной стали и ~ 1000 МПа и (1750-1830) МПа для доэвтектоидной стали, соответственно. Установлено, что рельсы специального назначения категории ДТ 400 ИК обладают более высокими значениями микротвердости (в 1,2 раза), износостойкости (в 3,7 раза), коэффициента трения (в 1,5 раза), скалярной плотности дислокаций (в 1,3 раза). Обсуждены физические причины наблюдаемых различных количественных параметров для двух сталей. Структура рельсов ДТ 350 представлена пластинчатым перлитом (0,75 объемной доля), зернами феррито-карбидной смеси (0,23 объемной доли) и структурно-свободного феррита. Структура рельсов категории ДТ 400 ИК состоит из перлита (0,98) и карбидной фазы (0,02); основной фазой является твердый раствор на основе  $\alpha$ -Fe и карбид железа Fe<sub>2</sub>C. Выявленное увеличение параметра кристаллической решетки  $\alpha$ -Fe 0,28736 нм, превышающее табличное значение, может быть обусловлено наличием в кристаллической решетке до 0,0167 вес. % С.

**Ключевые слова:** сжатие, рельсы, механические свойства, трибологические свойства, деформационные кривые.

**Благодарности:** Исследование выполнено с использованием оборудования ЦКП «Материаловедение» ФГБОУ ВО «СибГИУ».

---

**Для цитирования:** Порфирьев М.А., Громов В.Е., Иванов Ю.Ф., Шлярова Ю.А., Крюков Р.Е. Прочностные, трибологические свойства и структурно-фазовые состояния рельсовых сталей // Фундаментальные проблемы современного материаловедения. 2023. Т. 20, № 2. С. 176–183. doi: 10.25712/ASTU.1811-1416.2023.02.004.

---



Original article

## STRENGTH, TRIBOLOGICAL PROPERTIES AND STRUCTURAL-PHASE STATES OF RAIL STEELS

Mikhail A. Porfiriev<sup>1</sup>, Victor E. Gromov<sup>2</sup>, Yurii F. Ivanov<sup>3</sup>, Yulia A. Shliarova<sup>4</sup>, Roman E. Kryukov<sup>5</sup><sup>1,2,4,5</sup>Siberian State Industrial University, Kirov Str., 42, Novokuznetsk, 654007, Russia<sup>3</sup>Institute of High Current Electronics SB RAS, Academicheskii Pr., 2/3, Tomsk, 634055, Russia<sup>1</sup>mporf372@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0003-3602-5739><sup>2</sup>gromov@physics.sibsiu.ru, <https://orcid.org/0000-0002-5147-5343><sup>3</sup>yufi55@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0001-8022-7958><sup>4</sup>rubannikova96@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0001-5677-1427><sup>5</sup>rek\_nzrmk@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-3394-7941>

**Abstract.** For two rail steels with a carbon content (wt. %) of 0.73 % and 0.91 %, from which rails of the general purpose category DT 350 and DT 400 IK – increased wear resistance and contact endurance GOST R51685-2013 and TU 24.10.75111-208-05757676 2017 RZhd are made an analysis of mechanical, tribological properties, dislocation substructure and phase composition is performed. It is shown that under uniaxial compression the conditional yield strength is ~ 1100 MPa, strength (2160-2220) MPa for hypereutectoid steel and ~ 1000 MPa and (1750-1830) MPa for hypoeutectoid steel, respectively. It has been established that special-purpose rails of category DT 400 IK have higher values of microhardness (by 1.2 times), wear resistance (by 3.7 times), friction coefficient (by 1.5 times), scalar dislocation density (by 1.3 times). The physical reasons for the observed different quantitative parameters for the two steels are discussed. The structure of DT 350 rails is represented by lamellar perlite (0.75 volume fraction), grains of ferrite-carbide mixture (0.23 volume fraction) and structure-free ferrite. The structure of rails of category DT 400 IK consists of pearlite (0.98) and carbide phase (0.02); the main phases are a solid solution based on  $\alpha$ -Fe and iron carbide  $Fe_3C$ . The revealed increase in the crystal lattice parameter of  $\alpha$ -Fe 0.28736 nm, exceeding the tabular value, may be due to the presence of up to 0.0167 wt. % C in the crystal lattice.

**Keywords:** compression, rails, mechanical properties, tribological properties, deformation curves.

**Acknowledgements:** The study was carried out using the equipment of the Center for Collective Use «Materials Science» of the Federal State Budgetary Educational Institution of Higher Education «SibSIU».

**For citation:** Porfiriev, M. A., Gromov, V. E., Ivanov, Yu. F., Shliarova, Yu. A. & Kryukov, R. E. (2023). Strength, tribological properties and structural-phase states of rail steels. *Fundamental'nye problemy sovremennogo materialovedeniya (Basic Problems of Material Science (BPMS))*, 20(2), 176–183. (In Russ.). doi: 10.25712/ASTU.1811-1416.2023.02.004.

## Введение

В настоящее время на долю железнодорожного транспорта приходится основной объем грузооборота и пассажирских перевозок. Непрерывное возрастание требований к надежности рельсов в условиях высоких нагрузок на ось и скоростей движения обуславливает необходимость высокой эксплуатационной стойкости рельсов и анализа возможных причин их изъятия [1]. Знание закономерностей формирования структурно-фазовых состояний и свойств стали с перлитной структурой при производстве специальных видов рельсов необходимо как для совершенствования технологии их производства, так и предсказания поведения при эксплуатации.

Для создания рельсов с высокими эксплуатационными свойствами используется техноло-

гия дифференцированной закалки сжатым воздухом 100-метровых рельсов категории ДТ 350, производство которых в России начато в 2013 г. Производство специальных видов рельсов повышенной износостойкости и контактной выносливости категории ДТ 400 ИК для эксплуатации в прямых участках пути со скоростями до 200 км/час и кривых участках без ограничения по грузонапряженности осуществляется уже более трех лет.

Важность информации о структурно-фазовом состоянии, прочностных и трибологических свойствах новых видов рельсов определяется глубиной фундаментальных проблем физического материаловедения, с одной стороны, и практической значимостью проблемы, с другой, поскольку рельсы производятся из стали перлитного класса [2-7]. В работах [8-14] выполнены оценки механизмов упрочнения

рельсов при различных сроках длительной эксплуатации, различных видах деформации и проанализированы стадии трансформации пластинчатого перлита [1, 15, 16].

Целью настоящей работы являлся сравнительный анализ механических и трибологических свойств рельсов из до- и заэвтектоидных стали.

### Материал и методики исследования

В качестве материала исследования использовали образцы доэвтектоидной Э76ХФ и заэвтектоидной стали Э90ХАФ, свойства и элементный состав которой регламентируется ГОСТом 51685-213, ТУ 24.10.75111-298-05757676.2017, ТУ 0921-276-01124333-2021 РЖД. Образцы имели форму параллелепипеда с размерами 6,6x4,7x4,7 мм и вырезались из средней части головки 100-метровых дифференцированно-закаленных рельсов ДТ 350 и ДТ 400 ИК. Рельсы категории ДТ 350 – дифференцированно-упрочненные общего назначения, рельсы категории ДТ 400 ИК – повышенной износостойкости и контактной выносливости. Выбор схемы нагружения (сжатие) обусловлен тем, что в процессе эксплуатации рельсы подвергаются именно такому виду деформации. Деформацию одноосным сжатием осуществля-

ли на испытательной машине Instron 3369 при скорости нагружения 1,2 мм/мин. Измерение микротвердости стали осуществляли на приборе ПМТ-3 методом Виккерса при нагрузке на индентор 0,5 Н. Трибологические свойства характеризовали параметром износа и коэффициентом трения. Испытания проводили в условиях сухого трения по схеме диск-палец на трибометре Pin on Disc and Oscillating TRIBOtester (TRIBOtechnic, Франция) при следующих параметрах: шарик из твердого сплава ВК8 диаметром 6 мм, радиус трека износа 2 мм, путь, пройденный контртелом, 50 м, скорость вращения образца 25 мм/с, нагрузка на индентор 2 Н, температура комнатная. Профиль канавки износа и ее параметры исследовали контактным нанопрофилометром (рис.1, 2). Параметр изнашивания) рассчитывали по формуле  $V = \frac{2\sigma RA}{F} \cdot L$ , где  $R$  – радиус трека (мм),  $A$  – площадь поперечного сечения канавки износа (мм<sup>2</sup>),  $F$  – величина приложенной нагрузки (Н),  $L$  – пройденная шариком контртела дистанция (м) [17]. Дислокационная субструктура определялась методами просвечивающей электронной микроскопии (прибор JEOL JEM 2100 F) [18-20].

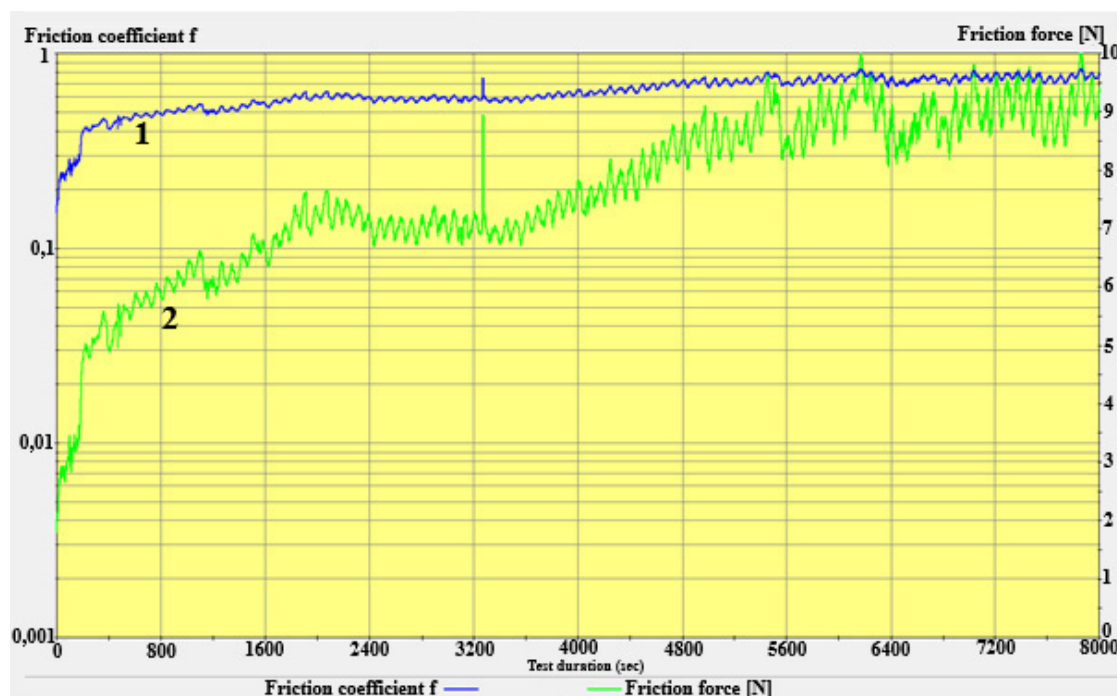
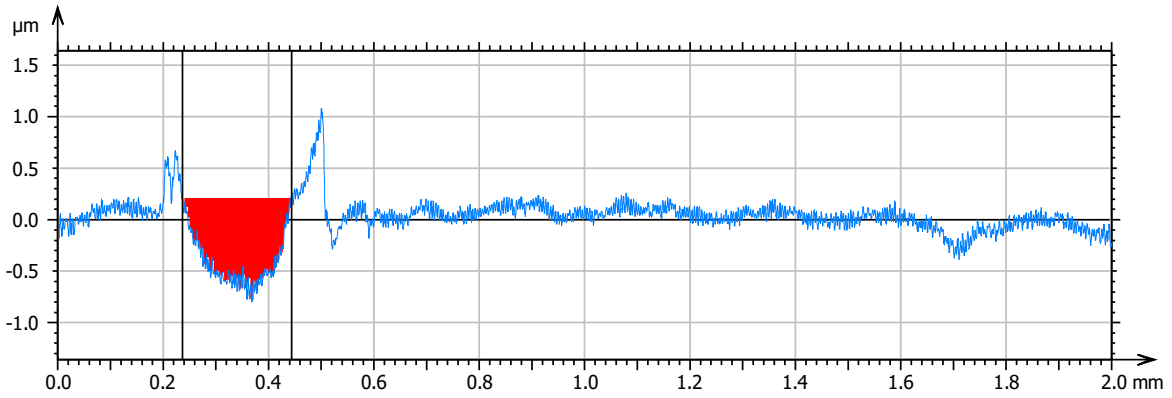


Рис.1. Зависимость коэффициента трения (кривая 1) и силы трения (кривая 2) от времени трибологических испытаний образцов рельсов категории ДТ 400 ИК

Fig.1. Dependence of friction coefficient (curve 1) and friction force (curve 2) on the time of tribological tests of samples of rails of category DT 400 IK



Parameters	Value	Unit
Maximum depth	1.03	μm
Area of the hole	135	μm <sup>2</sup>

Рис.2. Профиль дорожки трения образцов рельсов категории ДТ 400 ИК ( $k = 0,96 \cdot 10^{-6} \text{ мм}^3/\text{Н}\cdot\text{м}$ ;  $\mu = 0,63$ )

Fig.2. Friction track profile of rail specimens of category DT 400 IK ( $k = 0.96 \cdot 10^{-6} \text{ mm}^3/\text{N}\cdot\text{m}$ ;  $\mu = 0.63$ )

### Результаты исследования и их обсуждение

На рис.3 приведены машинные деформационные кривые, полученные при одноосном сжатии образцов рельсов категории ДТ 350 и ДТ 400 ИК. Как правило, изменение площади поперечного сечения образцов при таком способе нагружения не учитывается, поэтому рассматриваемый график следует называть услов-

ной диаграммой сжатия материала. Образцы исследуемых сталей при испытании на сжатие не удалось довести до разрушения, т.е. для них не может быть корректно определен предел прочности при сжатии. Это объясняется тем, что исследуемая сталь способна весьма сильно деформироваться без разрушения и образцы сплющиваются, т.е. наблюдается эффект потери формы образцов.

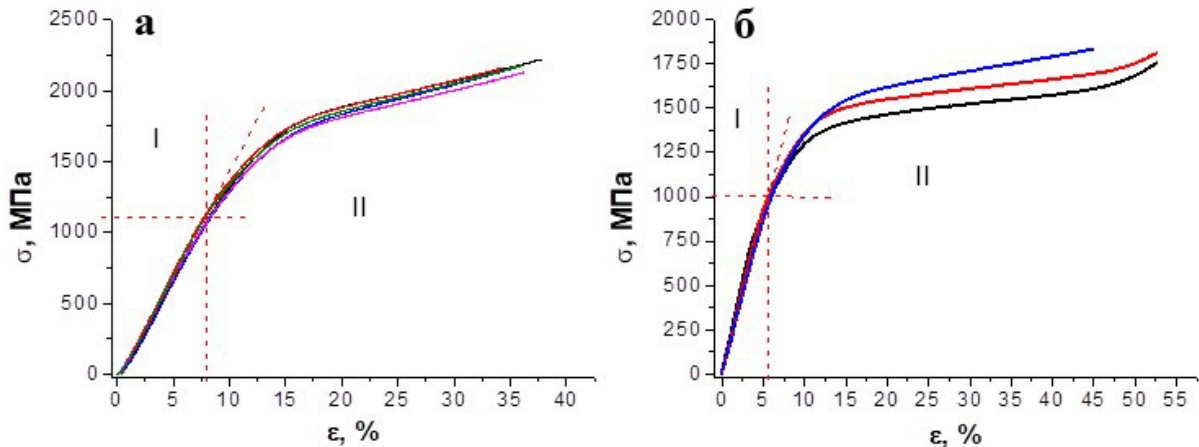


Рис.3. Деформационные кривые при сжатии образцов рельсов категории ДТ 400 ИК (а) и ДТ 350 (б). Пунктирными линиями указан предел текучести

Fig.3. Deformation curves during compression of samples of rails of category DT 400 IK (a) and DT 350 (b). Dotted lines indicate the yield strength

На деформационных кривых (рис.3) можно выделить стадию линейной (стадия I) и стадию (II) пластической деформации с параболической функциональной зависимостью вида:

$$\sigma = \sigma_0 + \theta \varepsilon^n$$

где  $\sigma_0$  = предел текучести;  $\theta(\varepsilon) = d\sigma/d\varepsilon$  – коэффициент деформационного упрочнения;

$n < 1$  – показатель деформационного упрочнения [21].

Анализируя представленные результаты, можно отметить, что на деформационных кривых отсутствует площадка текучести. Следовательно, можно определить лишь условный предел текучести, т.е. напряжение, соответствующее

шее переходу к параболической зависимости  $\sigma(\epsilon)$ . Выполненные оценки показали, что для категории рельсов ДТ 400 ИК оно составляет  $\approx 1100$  МПа, для ДТ 350  $\approx 1000$  МПа. «Условный» предел прочности рельсов категории ДТ 400 ИК составляет (2160-2220) МПа; для рельсов категории ДТ 350 он заметно ниже и составляет (1750-1830) МПа. При этом пластичность рельсов из заэвтектонидной стали в 1,4 раза ниже пластичности стали доэвтектонидной.

Установлено, что для рельсов категории ДТ 400 ИК микротвердость стали HV = (473-492), а для ДТ 350 HV = 410. Проведенные трибологические испытания сталей установили, что для рельсов категории ДТ 400 ИК параметр износа  $k = 1,5 \cdot 10^{-6}$  мм<sup>3</sup>/Н·м; коэффициент трения  $\mu = 0,63$ . Соответствующие трибологические характеристики для рельсов категории ДТ 350 выглядят следующим образом:  $k = 5,5 \cdot 10^{-6}$  мм<sup>3</sup>/Н·м;  $\mu = 0,42$ . Таким образом, рельсы категории ДТ 400 ИК повышенной износостойкости и контактной выносливости имеют более высокие значения микротвердости, износостойкости и коэффициента трения, относительно рельсов категории ДТ 350 общего назначения. Скалярная плотность дислокаций, измеренная методом секущих с поправкой на невидимость дислокаций [18-20] составила  $4 \cdot 10^{10}$  см<sup>-2</sup> и  $5 \cdot 10^{10}$  см<sup>-2</sup> для рельсов категории ДТ 350 и ДТ 400 ИК, соответственно. Такое различие в параметрах механических и трибологических свойств, дислокационной субструктуры в основном определяется различным содержанием углерода (0,73 % для рельсов ДТ 350 и 0,91 % для ДТ 400 ИК) и особенностями различной технологии дифференцированной закалки.

Структура рельсов ДТ 350 представлена зернами перлита пластинчатой морфологии, зернами феррита, в объеме которых наблюдаются частицы цементита пластинчатой и глобулярной формы и зернами структурно-свободного феррита. Их объемная доля составляет 0,75; 0,22 и 0,03, соответственно. Структура рельсов категории ДТ 400 ИК содержит  $\approx 0,98$  перлита и около 0,02 вторичных карбидов.

Рентгенофазовый анализ рельсов категории ДТ 400 ИК показал, что основной (95,8 мас. %) фазой стали является твердый раствор на основе  $\alpha$ -железа (ОЦК кристаллическая решетка). Второй фазой (4,2 мас. %) исследуемой стали является карбид железа Fe<sub>2</sub>C ( $a = 0,47313$  нм,

$b = 0,43299$  нм,  $c = 0,28330$  нм) (рис.4). Параметр кристаллической решетки  $\alpha$ -железа  $a = 0,28736$  нм, что существенно больше табличного значения параметра кристаллической решетки чистого  $\alpha$ -железа ( $a = 0,28668$  нм) [22]. Можно предположить, что основной причиной увеличения параметра кристаллической решетки  $\alpha$ -железа является наличие в твердом растворе атомов углерода. Используя выражения, представленные в [22, 23], проведены оценки концентрации атомов углерода в кристаллической решетке  $\alpha$ -железа. Показано, что выявленное увеличение параметра кристаллической решетки  $\alpha$ -железа может быть обусловлено наличием в кристаллической решетке (позиции внедрения) 0,0167 вес. % углерода.

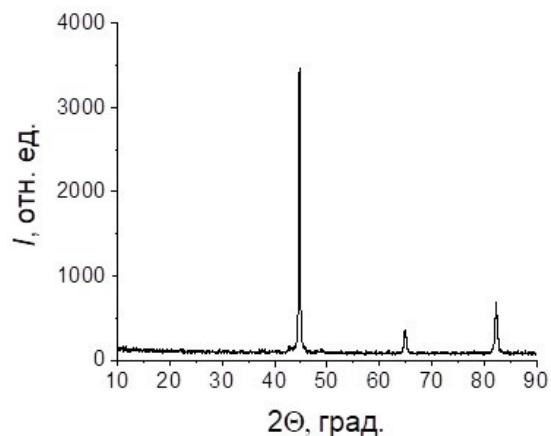


Рис.4. Участок рентгенограммы, полученный с образца рельсов категории ДТ 400 ИК

Fig.4. X-ray section obtained from a sample of rails of category ДТ 400 ИК

### Закключение

Методами современного физического материаловедения проведен анализ механических и трибологических свойств, структуры, дислокационной субструктуры, фазового состава 100-метровых дифференцированно закаленных доэвтектонидных (категория ДТ 350) и заэвтектонидных (категория ДТ 400 ИК) рельсов. При испытаниях на сжатие условный предел текучести составляет (1100) МПа, прочности (2160-2220) МПа для рельсов категории ДТ 400 ИК и 1000 МПа (1750-1820) МПа для рельсов категории ДТ 350, соответственно. Показано, что рельсы категории ДТ 400 ИК имеют более высокие значения микротвердости (в 1,2 раза), износостойкости (в 3,7 раза), коэффициента трения (в 1,5 раза), скалярной плотности дислокаций (в 1,3 раза). Обсуждены возможные причи-

ны наблюдаемых различий в количественных параметрах.

### Список литературы

1. Yuriev A.A., Ivanov Yu.F., Gromov V.E., Rubannikova Yu.A., Starostenkov M.D., Tabakov P.Y. Structure and properties of lengthy rails after extreme long-term operation. Millersville, PA, USA: Materials Research Forum LLC, 2021. 190 p.
2. Pan R., Ren R., Chen C., Zhao X. Formation of nanocrystalline structure in pearlitic steels by dry sliding wear // *Materials Characterization*. 2017. V. 132. P. 397–404.
3. Vinogradov A., Estrin Y. Analytical and numerical approaches to modelling severe plastic deformation // *Progress in Materials Science*. 2018. V. 95. P. 172–242.
4. Ivanisenko Yu., Lojkowski W., Valiev R.Z., Fecht H.-J. The mechanism of formation of nanostructure and dissolution of cementite in a pearlitic steel during high pressure torsion // *Acta Materialia*. 2003. V. 51, N 18. P. 5555–5570.
5. Yahyaoui H., Sidhom H., Braham C., Baczanski A. Effect of inter-lamellar spacing on the elastoplastic behavior of C70 pearlitic steel: Experimental results and self-consistent modeling // *Materials & Design*. 2014. V. 55. P. 888–897.
6. Ветер В.В., Жулейкин С.Г., Игнатенко Л.Н., Коваленко В.В., Громов В.Е., Попова Н.А., Козлов Э.В. Градиентные структуры, возникающие при пластической деформации перлитной стали // *Известия АН. Серия физическая*. 2003. Т. 67, № 10. С. 1375–1379.
7. Wang Y., Tomota Y., Harjo S., Gong W., Ohmura T. In-situ neutron diffraction during tension-compression cyclic deformation of a pearlite steel // *Materials Science and Engineering: A*. 2016. V. 676. P. 522–530.
8. Ivanov Yu.A., Gromov V.E., Yuriev A.A., Kormyshev V.E., Rubannikova Yu.A., Semin A.P. Deformation strengthening mechanisms of rails in extremely long-term operation // *Journal of Materials Research and Technology*. 2021. V. 11. P. 710–718.
9. Юрьев А.А., Кузнецов Р.В., Громов В.Е., Иванов Ю.Ф., Шлярова Ю.А. Длинномерные рельсы: структура и свойства после сверхдлительной эксплуатации. Новокузнецк: Полиграфист, 2022. 311 с.
10. Ivanov Yu.F., Yuriev A.A., Chen X., Kosterev V.B., Gromov V.E. Physical nature of strengthening mechanisms during extremely long-term operation of rails // *Известия АлтГУ. Физика*. 2021. № 1(117). С. 33–39.
11. Ivanov Yu.F., Glezer A.M., Kuznetsov R.V., Gromov V.E., Shliarova Yu.A., Semin A.P., Sundeev R.V. Fine structure formation in rails under ultra long-term operation // *Materials Letters*. 2022. V. 309. P. 131378.
12. Gromov V.E., Ivanov Yu.F., Qin R.S., Peregudov O.A., Aksenova K.V., Semina O.A. Degradation of structure and properties of rail surface layer at long-term operation // *Materials Science and Technology*. 2017. V. 33(12). P. 1473–1478.
13. Gromov V.E., Yuriev A.B., Morozov K.V., Ivanov I. Y.F. Microstructure of quenched rails. Cambridge: ISP Ltd, 2016. 153 p.
14. Gromov V.E., Yuriev A.A., Peregudov O.A., Konovalov S.V., Ivanov Yu.F., Glezer A.M., Semin A.P. Physical nature of surface structure degradation in long term operated rails // *AIP Conference Proceedings*. 2017. V. 1909. No. 020066.
15. Иванов Ю.Ф., Громов В.Е., Аксенова К.В., Кузнецов Р.В., Кормышев В.Е., Ващук Е.С. Эволюция структуры рельсовой стали при сжатии // *Деформация и разрушение материалов*. 2022. № 8. С. 9–14.
16. Аксенова К.В., Громов В.Е., Иванов Ю.Ф., Ващук Е.С., Перегудов О.А. Эволюция структуры пластинчатого перлита рельсовой стали при деформации сжатием // *Известия вузов. Черная металлургия*. 2022. № 10. С. 43–48.
17. Беркович И.И., Громоковский Д.Г. Трибология. Физические основы, механика и технические приложения. Самара. Изд-во СамГУ, 2000. 268 с.
18. Egerton F.R. Physical principles of electron microscopy. Basel: Springer International Publishing, 2016. 196 p.
19. Kumar C.S.S.R. Transmission electron microscopy. Characterization of nanomaterials. New York: Springer, 2014. 717 p.
20. Carter C.B., Williams D.B. Transmission electron microscopy. Berlin: Springer International Publishing, 2016. 518 p.
21. Трефилов В.И., Моисеев В.Ф., Печковский Э.П. Деформационное упрочнение и разрушение поликристаллических металлов. Киев: Наукова думка, 1989. 256 с.
22. Курдюмов В.Г., Утевский Л.М., Энтин Р.И. Превращения в железе и стали. М.: Наука, 1977. 236 с.
23. Иванов Ю.Ф., Корнет Е.В., Козлов Э.В., Громов В.Е. Закаленная конструкционная

сталь: структура и механизмы упрочнения. Новокузнецк: Изд-во СибГИУ, 2010. 174 с.

### Информация об авторах

М. А. Порфирьев – научный сотрудник управления научных исследований Сибирского государственного индустриального университета.

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

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

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

Роман Евгеньевич Крюков – кандидат технических наук, доцент кафедры металлургии черных металлов Сибирского государственного индустриального университета.

### References

1. Yuriev, A. A., Ivanov, Yu. F., Gromov, V. E., Rubannikova, Yu. A., Starostenkov, M. D. & Tabakov, P. Y. (2021). Structure and properties of lengthy rails after extreme long-term operation. Millersville, PA, USA: Materials Research Forum LLC. 190 p.
2. Pan, R., Ren, R., Chen, C. & Zhao, X. (2017). Formation of nanocrystalline structure in pearlitic steels by dry sliding wear. *Materials Characterization*, 132, 397–404.
3. Vinogradov, A. & Estrin, Y. (2018). Analytical and numerical approaches to modelling severe plastic deformation. *Progress in Materials Science*, 95, 172–242.
4. Ivanisenko, Yu., Lojkowski, W., Valiev, R. Z. & Fecht, H.-J. (2003). The mechanism of formation of nanostructure and dissolution of cementite in a pearlitic steel during high pressure torsion. *Acta Materialia*, 51(18), 5555–5570.
5. Yahyaoui, H., Sidhom, H., Braham, C. & Baczmanski, A. (2014). Effect of interlamellar spacing on the elastoplastic behavior of C70 pearlitic steel: Experimental results and self-consistent modeling. *Materials & Design*, 55, 888–897.
6. Veter, V. V., Zhuleykin, S. G., Ignatenko, L. N., Kovalenko, V. V., Gromov, V. E., Popova, N. A. & Kozlov, E. V. (2003). Gradient structures formed by plastic deformation of perlite steel. *Izvestiya Rossiiskoi Akademii Nauk. Seriya Fizicheskaya*, 67(10), 1375–1370. (In Russ.).
7. Wang, Y., Tomota, Y., Harjo, S., Gong, W. & Ohmura, T. (2016). In-situ neutron diffraction during tension-compression cyclic deformation of a pearlite steel. *Materials Science and Engineering: A*, 676, 522–530.
8. Ivanov, Yu. F., Gromov, V. E., Yuriev, A. A., Kormyshev, V. E., Rubannikova, Yu. A. & Semin, A. P. (2021). Deformation strengthening mechanisms of rails in extremely long-term operation. *Journal of Materials Research and Technology*, 11, 710–718.
9. Yuriev, A. A., Kuznetsov, R. V., Gromov, V. E., Ivanov, Yu. F. & Shliarova, Yu. A. (2022). Long-dimensional rails: structure and properties after extra-long operation. Novokuznetsk: Polygraphist. 311 p.
10. Ivanov, Yu. F., Yuriev, A. A., Chen, X., Kosterev, V. B. & Gromov, V. E. (2021). Physical nature of strengthening mechanisms during extremely long-term operation of rails. *Izvestiya of Altai State University*, 1(117), 33–39.
11. Ivanov, Yu. F., Glezer, A. M., Kuznetsov, R. V., Gromov, V. E., Shliarova, Yu. A., Semin, A. P. & Sundeev, R. V. (2022). Fine structure formation in rails under ultra long-term operation. *Materials Letters*, 309, 131378.
12. Gromov, V. E., Ivanov, Yu. F., Qin, R. S., Peregudov, O. A., Aksenova, K. V. & Semina, O. A. (2017). Degradation of structure and properties of rail surface layer at long-term operation. *Materials Science and Technology (United Kingdom)*, 33(12), 1473–1478.
13. Gromov, V. E., Yuriev, A. B., Morozov, K. V. & Ivanov, Y. F. (2016). Microstructure of quenched rails. Cambridge, ISP Ltd. 153 p.
14. Gromov, V. E., Yuriev, A. A., Peregudov, O. A., Konovalov, S. V., Ivanov, Yu. F., Glezer, A. M., Semin, A. P. (2017). Physical nature of surface structure degradation in long term operated rails. *AIP Conference Proceedings*, 1909, 020066.
15. Ivanov, Yu. F., Gromov, V. E., Aksenova, K. V., Kuznetsov, R. V., Kormyshev, V. E. & Vashchuk, E. S. (2022). Evolution of the structure of rail steel under compression, *Deformatsiya i Razrushenie materialov*, 8, 9–14. (In Russ.).



16. Aksenova, K. V., Gromov, V. E., Ivanov, Yu. F., Vashchuk, E. S. & Peregudov, O. A. (2022). Evolution of the structure of lamellar perlite of rail steel during compression deformation. *Izvestiya. Ferrous Metallurgy*, 10, 43–48. (In Russ.).
17. Berkovich, I. I. & Gromkovskiy, D. G. (2000). Tribology. Physical foundations, mechanics and technical applications. Samara. Publishing house of SamGU. 268 p.
18. Egerton, F. R. (2016). Physical Principles of Electron Microscopy. Basel: Springer International Publishing. 196 p.
19. Kumar, C. S. S. R. (2014). Transmission Electron Microscopy. Characterization of Nanomaterials. New York: Springer. 717 p.
20. Carter, C. B. & Williams, D. B. (2016). Transmission Electron Microscopy. Berlin: Springer International Publishing. 518 p.
21. Trefilov, V. I., Moiseev, V.F. & Pechkovsky, E. P. (1989). Strain hardening and destruction of polycrystalline metals. Kyiv: Naukova Dumka. 256 p.
22. Kurdyumov, V. G., Utevsky, L. M. & Entin, R. I. (1977). Transformations in iron and steel. M.: Nauka. 236 p.
23. Ivanov, Yu. F., Kornet, E. V., Kozlov, E. V. & Gromov, V. E. (2010). Hardened structural steel: structure and hardening mechanisms. Novokuznetsk: Publishing House of SibGIU. 174 p.

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

*M. A. Porfiriev – Researcher, Department of Scientific Research, Siberian State Industrial University.*

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

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

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

*R. E. Kryukov – Candidate of Technical Sciences, Associate Professor, Department of Ferrous Metallurgy, Siberian State Industrial University.*

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

Статья поступила в редакцию 10.04.2023; одобрена после рецензирования 24.04.2023; принята к публикации 10.05.2023.

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



Научная статья

1.3.8. Физика конденсированного состояния (физико-математические науки)

УДК 668.14.018.252.3

doi: 10.25712/ASTU.1811-1416.2023.02.005

## **СТРУКТУРА И СВОЙСТВА СТАРЕЮЩЕГО СПЛАВА ПОСЛЕ ИОННОЙ ИМПЛАНТАЦИИ**

**Бейсен Калауович Ахметжанов<sup>1†</sup>, Владимир Александрович Плотников<sup>2</sup>,  
Евгения Петровна Шевчук<sup>3</sup>, Алуа Еркинқызы Жакиева<sup>4</sup>, Аршынбек Серимбекулы<sup>5</sup>**

<sup>1, 3, 4, 5</sup> Восточно-Казахстанский университет имени Сарсена Аманжолова, пр. Шакарима, 148, Усть-Каменогорск, 070000, Усть-Каменогорск, Республика Казахстан

<sup>2</sup> Алтайский государственный университет, пр. Ленина, 61, 656049, Барнаул, Россия

<sup>1</sup> beysen\_1956@mail.ru<sup>†</sup>

<sup>2</sup> plotnikov@phys.asu.ru, <https://orcid.org/0000-0001-7051-1082>

<sup>3</sup> evgeniya-shevchu@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-1089-017X>

<sup>4</sup> zhakiyeva96@mail.ru

<sup>5</sup> arshynbek.serimbekuly@mail.ru

**Аннотация.** Известно, что ионная имплантация является современным методом поверхностного легирования различных материалов и широко используется для повышения служебных свойств изделий, работающих в сильно агрессивных средах. Ионная имплантация может быть использована для обработки особо тонких конструкций упругих чувствительных элементов приборов теплотехнического контроля, для которых состояние поверхностного слоя является определяющим фактором, влияющим на метрологические характеристики и ресурс работы приборов. При обработки концентрированным потоком энергии одновременно осуществляется тепловое, радиационное и ударно-механическое воздействия. Развивающиеся при этом процессы перестройки структуры происходят в условиях, далеких от термодинамически равновесных и позволяют получать поверхностные слои с уникальным комплексом физико-механических свойств. В статье показаны изменения структуры и свойств дисперсионно-твердеющего сплава 36НХТЮ, имплантированного ионами  $Ti^+$ ,  $Ta^+$ ,  $N^+$ . Установлено, что ионная имплантация приводит к формированию имплантированного слоя порядка 0,2-0,3 мкм. Имплантация ионами азота повышает циклическую стойкость сплава. Ионная имплантация  $Ti^+$ ,  $Ta^+$  позволяет резко увеличить коррозионную стойкость. Проведена оценка глубины проникновения и распределения ионов в сплаве. Имплантация ионами азота приводит к меньшей скорости накопления остаточной деформации, увеличивается циклопрочность, а колебательный характер  $\Delta\varepsilon_{ост} \sim \ln N$  выражен значительно слабее. Кроме того, обнаружена дозовая зависимость степени накопления остаточной деформации.

**Ключевые слова:** ионная имплантация, структура, дисперсионно-твердеющий сплав, термическая обработка, механико-термическая обработка, коррозионные свойства, механические свойства, старение, пластическая деформация.

---

**Для цитирования:** Ахметжанов Б.К., Плотников В.А., Шевчук Е.П., Жакиева А.Е., Серимбекулы А. Структура и свойства стареющего сплава после ионной имплантации // *Фундаментальные проблемы современного материаловедения*. 2023. Т. 20, № 2. С. 184–191. doi: 10.25712/ASTU.1811-1416.2023.02.005.

---

Original article

## STRUCTURE AND PROPERTIES OF AGING ALLOY AFTER ION IMPLANTATION

Beisen K. Akhmetzhanov<sup>1†</sup>, Vladimir A. Plotnikov<sup>2</sup>, Evgenia P. Shevchuk<sup>3</sup>, Alua E. Zhakieva<sup>4</sup>, Arshynbek Serimbekuly<sup>5</sup>

<sup>1, 3, 4, 5</sup> East Kazakhstan University named after Sarsen Amanzholov, Shakarim Ave., 148, 070000, Ust-Kamenogorsk, Republic of Kazakhstan

<sup>2</sup> Altai State University, 61 Lenin Ave., 656049, Barnaul, Russia

<sup>1</sup> beysen\_1956@mail.ru<sup>†</sup>

<sup>2</sup> plotnikov@phys.asu.ru, <https://orcid.org/0000-0001-7051-1082>

<sup>3</sup> evgeniya-shevchu@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-1089-017X>

<sup>4</sup> zhakiyeva96@mail.ru

<sup>5</sup> arshynbek.serimbekuly@mail.ru

**Abstract.** It is known that ion implantation is a modern method of surface alloying of various materials and is widely used to improve the service properties of products operating in highly aggressive environments. Ion implantation can be used to process especially thin structures of elastic sensitive elements of thermotechnical control devices, for which the state of the surface layer is a determining factor affecting the metrological characteristics and service life of devices. When processing with a concentrated energy flow, thermal, radiation and shock-mechanical effects are simultaneously carried out. The processes of structural rearrangement developing in this case occur under conditions that are far from thermodynamic equilibrium and make it possible to obtain surface layers with a unique set of physical and mechanical properties. The article shows changes in the structure and properties of the 36NKhTYu precipitation hardening alloy implanted with Ti<sup>+</sup>, Ta<sup>+</sup>, N<sup>+</sup> ions. It has been established that ion implantation leads to the formation of an implanted layer of the order of 0.2-0.3 μm. Implantation with nitrogen ions increases the cyclic resistance of the alloy. Ion implantation of Ti<sup>+</sup>, Ta<sup>+</sup> makes it possible to sharply increase the corrosion resistance. The depth of penetration and distribution of ions in the alloy has been estimated. Implantation with nitrogen ions leads to a lower rate of accumulation of residual deformation, increases the cyclostrength, and the oscillatory nature of  $\Delta\varepsilon_{\text{res}} \sim \ln N$  is much less pronounced. In addition, a dose dependence of the degree of residual deformation accumulation was found.

**Keywords:** ion implantation, structure, precipitation hardening alloy, heat treatment, mechanical and thermal treatment, mechanical properties, corrosion properties, aging, plastic deformation.

**For citation:** Akhmetzhanov, B. K., Plotnikov, V. A., Shevchuk, E. P., Zhakieva, F. E. & Serimbekuly, A. (2023). Structure and properties of aging alloy after ion implantation. *Fundamental'nye problemy sovremennogo materialovedeniya (Basic Problems of Material Science (BPMS))*, 20(2), 184–191. (In Russ.). doi: 10.25712/ASTU.1811-1416.2023.02.005.

## Введение

Как известно [1], ионная имплантация является современным методом поверхностного легирования материалов и широко применяется для повышения служебных свойств различных изделий, работающих в сильноагрессивных средах. Ионная имплантация используется для обработки особо тонких конструкций упругих чувствительных элементов приборов, для которых состояние поверхностного слоя является определяющим фактором, влияющим на метрологические характеристики и ресурс работы приборов. При обработке концентрированными потоками энергии одновременно осуществляются радиационное, тепловое, ударно-механическое воздействия. Развивающиеся при этом процессы перестройки структуры проис-

ходят в условиях, далеких от термодинамически равновесных, и позволяют получать поверхностные слои с уникальным комплексом физико-механических свойств [2, 3].

В связи с вышеизложенным, целью настоящей работы является изучение влияния ионной имплантации на структуру и свойства дисперсионно-твердеющего сплава 36НХТЮ с учетом глубины проникновения и распределения имплантированных ионов.

## Методика и материалы

В качестве объекта исследования был выбран аустенитный дисперсионно-твердеющий сплав 36НХТЮ [4], широко используемый при изготовлении упругих чувствительных элемен-

тов (пружин, мембран, сильфонов, трубок Бурдона) приборов теплотехнического контроля.

Механические испытания проводили согласно ГОСТ 1497-73: определяли пределы: текучести –  $\sigma_{0,2}$ , прочности –  $\sigma_B$ , усталости –  $\sigma_0$  и относительное удлинение –  $\delta$ . Усталостные испытания проводили в условиях чистого изгиба. Цикл нагружения – асимметричный отнулевой, база испытаний составляла  $10^7$  циклов [5].

Коррозионные испытания проводили по стандартной методике в соответствии с общими требованиями по ГОСТ 9.905-82 с использованием потенциостата П-5848. Анодно-поляризационные кривые снимали методом склейки, т.е. с рабочим раствором соприкасалась только исследуемая поверхность образца. Площадь поверхности образца составила  $1 \text{ см}^2$ . Поверхность образца готовили по стандартной методике. Статистическую обработку результатов эксперимента проводили на компьютере с использованием стандартных программ статистической обработки и корреляционного анализа. Скорость развертки потенциала составила

$10^{-3} \text{ В/с}$  в различных диапазонах тока, что соответствует нормативным данным. Электродами сравнения служили насыщенный хлорсеребряный и водородный электроды.

Перед проведением ионной имплантации образцы толщиной 0,3 мм электролитически полировали. Имплантацию ионами  $\text{N}^+$ ,  $\text{Ti}^+$ ,  $\text{Ta}^+$  проводили на установке «Везувий 2-450» по режиму: энергия ионов 100 кэВ, интегральная доза облучения  $5 \cdot 10^{16} \div 5 \cdot 10^{17} \text{ ион/см}^2$ . Температуру поверхности поддерживали на уровне  $100 \text{ }^\circ\text{C}$  с охлаждением противоположной стороны образца.

Электронно-микроскопические исследования тонких фольг, приготовленных методом струйной полировки, проводили на электронном микроскопе ЭМ-125К.

Для формирования различных исходных структурных состояний образцы сплава 36НХТЮ подвергали термической и механико-термической обработкам, режимы которых приведены в Табл.1 [6].

**Таблица 1.** Механические характеристики сплава 36НХТЮ после стандартного режима обработки и радиационно-термической обработки [6]

**Table 1.** Mechanical characteristics of the 36NKhTYu alloy after the standard processing mode and radiation-thermal treatment [6]

Примечание	Режим термической обработки			Режим ионной имплантации	Механические свойства			
	Режим закалки	Степень деформации	Режим старения		$\sigma_{0,2}$ , МПа	$\sigma_B$ , МПа	$\delta$ , %	$\sigma_0$ , МПа
Стандартные способы обработки	970 °С 2 мин	—	700 °С 4 часа	—	910	1210	15	62
	970 °С 2 мин	50 %	—	—	899	918	0,16	50
	970 °С 2 мин	50 %	700 °С 4 часа	—	1100	1300	10	69
Ионно-лучевая модификация	970 °С 2 мин	—	700 °С 4 часа	E=100 кэВ, D= $10^{17}$ ион/см <sup>2</sup>	940	1220	14	68
	970 °С 2 мин	50 %	—	E=100 кэВ, D= $10^{17}$ ион/см <sup>2</sup>	845	882	1,73	65
	970 °С 2 мин	50 %	700 °С 4 часа	E=100 кэВ, D= $10^{17}$ ион/см <sup>2</sup>	1070	1260	11	1171

Структура смешанного типа распада была получена, как и в [7] методом закалки сплава на твердый раствор от  $970 \text{ }^\circ\text{C}$ , 2 мин. и старения при  $700 \text{ }^\circ\text{C}$  за 4 часа. Как известно, такая термическая обработка, используется при изготовлении мембран и сильфонов с глубоким профилем гофры. Механико-термическая обработка

закалкой твердого раствора – холодной пластической деформацией со степенью обжатия  $\varepsilon = 50 \%$  и последующего старения при  $700 \text{ }^\circ\text{C}$  в течение 4 часов применяется для изделий простой формы. После деформации в сплаве формируется ячеистая, слабо разориентированная структура с азимутальной разориентацией яче-

ек, не превышающей 1-3°. При последующем старении развиваются комплексные реакции рекристаллизации и распада с выделением метастабильной  $\gamma$ -фазы, а на поздних стадиях старения или при температуре более 800 °С выделяется стабильная фаза типа Ni<sub>3</sub>Ti [7].

В таблице 1 приведены данные механических свойств сплава 36НХТЮ, а в таблице 2 – значения по электрохимическим свойствам этого сплава до и после имплантации ионами титана с дозой  $1 \cdot 10^{17}$  ион/см<sup>2</sup>. Представленные данные показывают, что после ионной имплантации существенного изменения уровня механических свойств не выявлено, за исключением незначительного роста предела усталости. Вероятно, это обусловлено не только залечиванием поверхностных дефектов, но и увеличением

плотности дислокаций в подповерхностном слое.

В качестве критерия оценки коррозионных свойств принимали величины коррозионного тока и тока пассивации, потенциалы пассивации и начала пассивации, а также ширину области пассивного состояния, определяемого величиной.

Сравнение характеристик до и после имплантации показывает (см. Табл.2), что образование на поверхности образца имплантированного слоя приводит к резкому повышению коррозионной стойкости. Об этом свидетельствует смещение потенциалов начала пассивации  $\varphi_{\text{нп}}$ , и собственно пассивации  $\varphi_{\text{п}}$  к более отрицательным значениям.

**Таблица 2.** Коррозионные характеристики сплава 36НХТЮ после стандартного режима обработки и радиационно-термической обработки [6]

**Table 2.** Corrosion characteristics of the 36NKhTYu alloy after the standard processing mode and radiation-thermal treatment [6]

Примечание	Режим термической обработки			Электрохимические свойства					
	Режим закалки	Степень деформации	Режим старения	$\varphi_{\text{нп}}$ , В	$\varphi_{\text{п}}$ , В	$\Delta\varphi$ , В	$j_{\text{нп}}$ , А·см <sup>-2</sup>	$j_{\text{кор}}$ , А·см <sup>-2</sup>	$j_{\text{тп}}$ , А·см <sup>-2</sup>
Стандартные способы обработки	970 °С 2 мин	—	700 °С 4 часа	0,075/ 0,285	0,293/ 0,488	0,71/ 0,91	0,94	0,22	12
	970 °С 2 мин	50 %		0,092/ 0,321	0,311/ 0,494	0,67/ 0,84	1,2	0,34	28
	970 °С 2 мин	50 %	700 °С 4 часа	0,078/ 0,292	0,295/ 0,490	0,71/ 0,86	0,95	0,24	90
Ионно-лучевая модификация	970 °С 2 мин	—	700 °С 4 часа	0,180/ 0,061	0,049/ 0,218	0,98/ 0,95	0,015	0,006	90
	970 °С 2 мин	50 %	—	0,186/ 0,054	0,051/ 0,264	0,94/ 1,06	0,01	0,008	100
	970 °С 2 мин	50 %	700 °С 4 часа	—/ 0,046	0,045/ 0,127	1,03/ 1,29	0,009	0,004	60

*Примечание:* в числителе приведены значения потенциала хлорсеребряного электрода сравнения, в знаменателе – водородного.

Кроме того, после имплантации происходит расширение области пассивного состояния. Сравнение величин коррозионного тока и тока начала пассивации показывает, что в имплантированных образцах эти токи более чем на порядок меньше, чем токи для образцов после обычной термической и механико-термической обработок. Натурные испытания мембранных блоков из сплава 36НХТЮ, имплантированных титаном, показали высокую коррозионную стойкость в морской воде.

Для определения глубины проникновения и распределения внедренных ионов использо-

вали теорию ЛШШ (Линхарда-Шарфа-Шютта) [8, 9]. Пробег ионов для чистого металла можно вычислить по формуле (1):

$$R_p = \frac{6E}{\rho} \frac{M_1 + M_2}{M_1} \frac{(Z_1^{2/3} + Z_2^{2/3}) Z_1^{1/2}}{Z_1}, \quad (1)$$

где  $E$  – энергия частицы,  $M_1$  и  $Z_1$  – масса и атомный номер падающей частицы,  $M_2$  и  $Z_2$  – масса и атомный номер атома мишени. Так как мишень выполнена из сплава 36НХТЮ, то для определения пробега ионов для сплава  $R_p(A_xB_y)$  нужно применить формулу (2):

$$R_p(A_xB_y) \cong N_{\text{исп}} \left[ \frac{(R_p(A)/N_A)(R_p(B)/N_B)}{(y \cdot R_p(A)/N_A) + (x \cdot R_p(B)/N_B)} \right], \quad (2)$$

где  $N_{\text{исп}}$  – атомная плотность сплава,  $x+y=1$ ,  $R_p(A)$ ,  $R_p(B)$ ,  $N_A$  и  $N_B$  – проективные пробеги и атомные плотности в чистых подложках  $A$  и  $B$ , соответственно.

Определить концентрацию ионов по глубине  $C(x)$  можно при помощи Гауссовского распределения (3):

$$C(x) = \frac{D}{\sqrt{2\pi\Delta R_p}} \cdot \exp \left\{ -\frac{(x - R_p)^2}{2\Delta R_p^2} \right\}, \quad (3)$$

где  $D$  – интегральная доза облучения на единицу площади мишени.

Проведенные расчеты позволили получить следующие результаты: пробег ионов титана в железе составил  $R_p(A_x) = 0,25$  мкм, пробег ионов титана в никеле составил  $R_p(B_y) = 0,31$  мкм, для сплава  $R_p(A_xB_y) = 0,29$  мкм. Схематическое распределение внедренных при имплантации ионов титана, тантала и азота в сплаве 36НХТЮ представлены на рис.1.

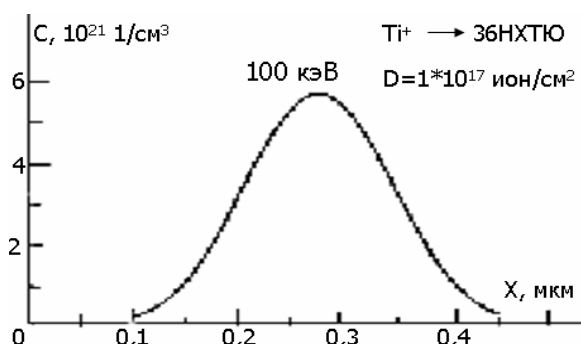


Рис.1. Распределение внедренных при имплантации ионов титана, тантала и азота в сплаве 36НХТЮ

Fig.1. Distribution of titanium, tantalum, and nitrogen ions introduced during implantation in the 36NKhTYu alloy

### Результаты и обсуждения

Результаты электронно-микроскопических исследований дислокационной структуры поверхностного слоя сплава 36НХТЮ после имплантации ионами азота и титана показали (см. рис.2), что на глубине, превышающей рас-

четный пробег ионов, наблюдается неоднородное распределение дислокаций. Также встречаются длинные прямолинейные дислокации со следами скольжения и дислокационные петли, возможно, вакансионного происхождения.

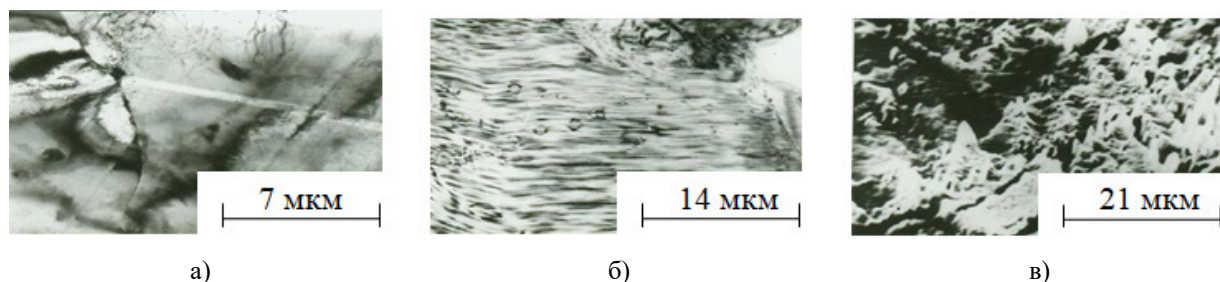
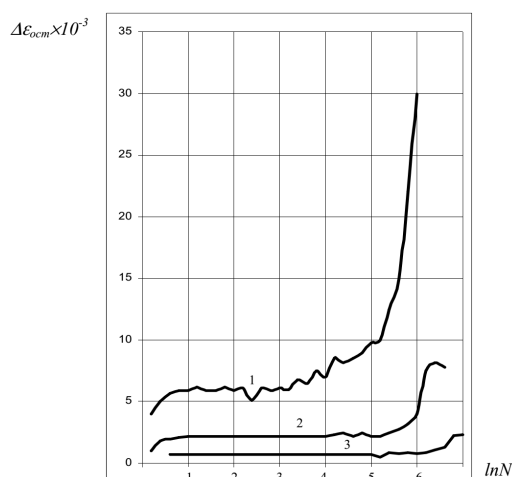


Рис.2. Электронно-микроскопические изображения структуры сплава после ионной имплантации: а – дислокационные петли вакансионного происхождения (глубина 5-10 мкм); б – дислокационная структура под поверхностью имплантированного слоя (глубина 15-30 мкм); в – распыление поверхности при ионной имплантации азота  $5 \cdot 10^{17}$  ион/см<sup>2</sup>

Fig.2. Electron microscopic image of the alloy structure after ion implantation: а – dislocation loops of vacancy origin (depth 5-10  $\mu\text{m}$ ); б – dislocation structure under the surface of the implanted layer (depth 15-30  $\mu\text{m}$ ); в – surface sputtering during ion implantation of nitrogen  $5 \cdot 10^{17}$  ion/cm<sup>2</sup>

Типичные кривые накопления остаточной пластической деформации с ростом числа циклов нагружения для образцов в исходном состоянии и после имплантации азота с различными дозами облучения показывают, что рост  $\Delta\varepsilon_{\text{ост}}$  протекает в несколько стадий, отличающихся скоростью изменения (см. рис.3). Кривая 1 (для образцов без ионной имплантации) показывает отсутствие монотонности хода на второй и третьей стадиях.



**Рис.3.** Зависимость накопленной при циклировании микропластической деформации от числа циклов нагружения (1 – исходное состояние: закалка 970 °С, 2 мин. + старение 700 °С, 4 часа; 2 – ионная имплантация азота с дозой облучения  $5 \cdot 10^{17}$  ион/см<sup>2</sup>; 3 – то же, что и 2, доза облучения  $1,2 \cdot 10^{17}$  ион/см<sup>2</sup>)

**Fig.3.** Dependence of the microplastic deformation accumulated during cycling on the number of loading cycles (1 – initial state: hardening 970 °С, 2 min. + aging 700 °С, 4 hours; 2 – ion implantation of nitrogen with an irradiation dose of  $5 \cdot 10^{17}$  ion/cm<sup>2</sup>; 3 – same as 2, radiation dose  $1,2 \cdot 10^{17}$  ion/cm<sup>2</sup>)

При изменении числа циклов нагружения наблюдается возрастание  $\Delta\varepsilon_{\text{ост}}$ , которое затем сменяется резким падением с последующим увеличением. Даже на заключительной стадии, характеризующейся наиболее интенсивным накоплением остаточной деформации и заканчивающееся разрушением, иногда наблюдается отклонение от монотонности хода. Структурными исследованиями было установлено, что причиной зигзагообразного хода кривых является образование микротрещин на поверхности образцов. Количество микротрещин значительно больше на наружной стороне, где действуют растягивающие напряжения, чем на сжимаемой, прилегающей к оправке. Возникая на рас-

тягиваемой или сжимаемой поверхностях, микротрещины приводят соответственно к резкому изменению.

Имплантация азота приводит к меньшей скорости накопления остаточной деформации, увеличивается циклопрочность, а колебательный характер изменения  $\Delta\varepsilon_{\text{ост}} \sim \ln N$  выражен значительно слабее. Кроме того, обнаружена дозовая зависимость степени накопления остаточной деформации.

В ходе металлографических исследований, проведенных нами дополнительно, было обнаружено, что имплантированный слой препятствует развитию процессов скольжения, полосы скольжения не образуются, что обусловлено наличием значительных сжимающих напряжений. После ионной имплантации основным механизмом разрушения является разрушение по границам зерен, а не разрушение, инициируемое полосами скольжения. Обнаружено, что в неимплантированных образцах образуются экструзии в полосах скольжения, и в них зарождаются усталостные трещины. В имплантированных образцах повышение сопротивления усталости достигается за счет залечивания поверхностных дефектов и за счет подавления образования дислокационных каналов. Необходимо отметить, что при усталостных испытаниях наблюдается значительно меньший разброс экспериментальных данных.

Зависимость циклической стойкости от дозы облучения обусловлено распылением поверхности образца (см. рис.2в). Так, при дозе облучения  $5 \cdot 10^{17}$  ион/см<sup>2</sup> распыление препятствует формированию поверхностного имплантированного слоя, наблюдается интенсивное образование дефектов и их комплексов, снижающих не только циклическую, но и коррозионную стойкость.

Для защиты мембранных блоков, работающих в атмосфере влажного воздуха с хлором, обычно используют покрытия из тантала. Покрытия, полученные стандартными способами, не обеспечивают необходимой защиты и, кроме того, при работе в условиях повторного статистического нагружения наблюдаются дефекты типа отслоений, что ухудшает метрологические характеристики приборов. Для устранения имеющихся недостатков была проведена имплантация ионов тантала в заготовки для мембран. Результаты коррозионных испытаний показали высокую эффективность метода ионной имплантации.

В практике изготовления упругих чувствительных элементов широко используются различные способы сварки элементов приборов с арматурой [10, 11]. При этом формируется структурная неоднородность в виде основного металла, зоны термического влияния и сварного шва. Как правило, в этих участках ранее всего наблюдаются различного вида коррозионные повреждения, включая питтинговую и межкристаллитную коррозии. Для защиты изделий от коррозионных повреждений весьма перспективно использование ионной имплантации, что подтвердили проведенные нами эксперименты. После ионной имплантации титаном, танталом происходит полное устранение всех видов структурных неоднородностей. При металлографических исследованиях не удалось установить различия в структурах основного металла, зоны термического влияния и сварного шва. Одновременно с увеличением коррозионной стойкости сварного соединения происходит повышение циклической прочности. Образование микротрещин наблюдается не только в области сварного соединения, но и в участках основного металла.

### Заключение

Проведенные экспериментальные исследования свидетельствуют, что имплантация ионами  $Ti^+$  и  $Ta^+$  с энергией ионов 100 кэВ и интегральной дозой облучения  $5 \cdot 10^{16} \div 5 \cdot 10^{17}$  ион/см<sup>2</sup> приводит к формированию в сплаве 36НХТЮ имплантированного слоя толщиной порядка 0,2-0,3 мкм. Ионная имплантация  $Ti^+$  позволяет резко увеличить коррозионную стойкость в морской воде, а имплантация  $Ta^+$  – в среде влажного хлора. Имплантация ионами азота приводит к формированию развитой дислокационной структуры в подповерхностных слоях, на глубинах, значительно превышающих расчетный пробег внедренных ионов, залечиванию поверхностных дефектов и, как следствие, повышению циклической стойкости сплава.

### Список литературы

1. Комаров Ф.Ф. Ионная имплантация в металлах. М.: Металлургия. 1990. 216 с.
2. Кадыржанов К.К., Комаров Ф.Ф., Погребняк А.Д., Русаков В.С., Туркебаев Т.Э. Ионно-лучевая и ионно-плазменная модификация материалов. Издательство Московского университета, 2005. 640 с.
3. Братушка С.Н., Маликов Л.В. Ионно-плазменная модификация титановых сплавов // Вопросы атомной науки и техники. 2011. № 6. С. 126–140.
4. Суховаров В.Ф. Прерывистое выделение фаз в сплавах. Новосибирск: Наука. 1983. 168 с.
5. ГОСТ 1497-73 [Электронный ресурс] / Официальный сайт – <https://files.stroyinf.ru/Data2/1/4294730/4294730543.pdf>. Дата обращения 11.04.2023.
6. Тужакбаев Б.Т., Ахметжанов Б.К., Скаков М.К. Приповерхностная структура и свойства сплава 36НХТЮ после ионной имплантации // Вестник. Серия Физическая (ВКФ). 2008. Т. 27, № 3. С. 131–137.
7. Диденко А.Н., Шаркеев Ю.П., Козлов Э.В., Рябчиков А.И. Эффекты дальнего действия в ионно-имплантированных металлических материалах. Томск: НТЛ, 2004. 326 с.
8. Зорин Е.И., Павлов П.В., Тетельбаум Д.И. Ионное легирование полупроводников. М.: Энергия, 1975. 128 с.
9. Риссел Х., Руге И. Ионная имплантация. М.: Наука, 1983. 362 с.
10. Патент SU № 4090280/25-27, 14.07.1986. Способ сварки тонкостенных деталей с элементами арматуры // Патент SU № 1428558 А1. 1988. Бюл. № 37 / Ченцов В.И.
11. Сварка и резка в промышленном строительстве / под ред. Б.Д. Малышева. М., Стройиздат, 1977. 780 с.

### Информация об авторах

*Б. К. Ахметжанов – кандидат физико-математических наук, ассоциированный профессор кафедры физики и технологий Восточно-Казахстанского университета им. Сарсена Аманжолова.*

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

*Е. П. Шевчук – старший преподаватель кафедры физики и технологий Восточно-Казахстанского университета имени Сарсена Аманжолова.*

*А. Е. Жакиева – мастер производственного обучения кафедры физики и технологий Восточно-Казахстанского университета имени Сарсена Аманжолова.*



*А. Серимбекулы – магистрант Восточно-Казахстанского университета имени Сарсена Аманжолова.*

### References

1. Komarov, F. F. (1990). Ion implantation in metal. *M. Metallurgy*. P. 216. (In Russ.).
2. Kadyrzhanov, K. K., Komarov, F. F., Pogrebnyak, A. D., Rusakov, V. S. & Turkebaev, T. E. (2005). Ion-beam and ion-plasma modification of materials. Moscow University Press. P. 640. (In Russ.).
3. Bratushka, S. N. & Malikov, L. V. (2011). Ion-plasma modification of titanium alloys. *Problems of atomic science and technology*, 6, 126–140. (In Russ.).
4. Sukhovarov, V. F. (1983). Discontinuous phase separation in alloys. Novosibirsk. Science. P. 168. (In Russ.).
5. GOST 1497-73 [Electronic resource] / Official site – <https://files.stroyinf.ru/Data2/1/4294730/4294730543.pdf>. Date of the application 11.04.2023.
6. Tujakbaev, B. T., Ahmetzhanov, B. K. & Skakov, M. K. (2008). Surface structure and properties of 36NKhTYu alloy after ion implantation. *Bulletin. Series Physical (VKF)*, 3(27), 131–137. (In Russ.).
7. Didenko, A. N., Sharkeev, Yu. P., Kozlov, E. V. & Ryabchikov, A. I. (2004). Long-range effects in ion-implanted metallic materials. *Tomsk. NTL*. P. 326. (In Russ.).

8. Zorin, E. I., Pavlov, P. V. & Tetelbaum, D. I. (1975). Ion doping of semiconductors. *M. Energy*. P. 128. (In Russ.).

9. Rissell, H. & Ruge, I. (1983). Ionic implantation. *M. Nauka*. P. 362. (In Russ.).

10. Patent SU № 4090280/25-27, 14.07.1986. Sposob svarki tonkostennykh detaley s elementami armatury // Patent SU № 1428558 A1. 1988. Byul. № 37 / Chentsov V.I. (In Russ.).

11. Welding and cutting in industrial construction. (1977). Ed. B.D. Malyshev. M., Stroyizdat. P. 780. (In Russ.).

### Information about the authors

*B. K. Akhmetzhanov – Candidate of Physical and Mathematical Sciences, Associate Professor of the Department of Physics and Technology of the East Kazakhstan University named after Sarsen Amanzholov.*

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

*E. P. Shevchuk – Senior Lecturer of the Department of Physics and Technology of the East Kazakhstan University named after Sarsen Amanzholov.*

*A. E. Zhakieva – Master of Industrial Training of the Department of Physics and Technology of the East Kazakhstan University named after Sarsen Amanzholov.*

*A. Serimbekuly – Graduate Student of the East Kazakhstan University named after Sarsen Amanzholov.*

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

Статья поступила в редакцию 12.04.2023; одобрена после рецензирования 26.04.2023; принята к публикации 12.05.2023.

The article was received by the editorial board on 12 Apr. 23; approved after reviewing 26 Apr. 23; accepted for publication 12 May 23.

Научная статья

1.3.8. Физика конденсированного состояния (физико-математические науки)

УДК 538.945

doi: 10.25712/ASTU.1811-1416.2023.02.006

## **ФАЗОВАЯ ДИАГРАММА СИЛЬНОВЗАИМОДЕЙСТВУЮЩИХ ЭЛЕКТРОН-ФОНОННЫХ СИСТЕМ С ВЫСОКОЙ ПЛОТНОСТЬЮ НОСИТЕЛЕЙ ЗАРЯДА**

**Станислава Валерьевна Доронкина<sup>1</sup>, Роланд Рудикович Арутюнян<sup>2</sup>,  
Анна Эдуардовна Мясникова<sup>3†</sup>**

<sup>1, 2, 3</sup> Южный федеральный университет, ул. Большая Садовая, 105/42, 344006, Ростов-на-Дону, Россия

<sup>1</sup> doronkina1234@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0002-0546-8740>

<sup>2</sup> rarutyunyan@sfnu.ru

<sup>3</sup> myasnikova67@yandex.ru<sup>†</sup>, <https://orcid.org/0000-0001-7262-8292>

**Аннотация.** В данной работе исследуется фазовая диаграмма допирование-температура систем с сильным дальнедействующим (фрёлеховским) электрон-фононным взаимодействием с целью демонстрации единой природы фаз сверхпроводимости, зарядового упорядочения и псевдощели высокотемпературных сверхпроводников на основе оксида меди (купратов). Обычно фазы псевдощели и зарядового упорядочения купратов рассматривались как конкурирующие со сверхпроводящей фазой. Однако, результаты недавних экспериментальных исследований позволили сделать предположение о единой природе трех указанных фаз. В данной работе для проверки этого предположения была рассчитана свободная энергия двухжидкостной системы носителей заряда, включающей жидкость биполяронов большого радиуса и Ферми-жидкость делокализованных носителей. Фазовая диаграмма системы с сильным электрон-фононным взаимодействием строилась путем минимизации свободной энергии системы относительно радиуса биполяронов (связанного с периодом зарядового упорядочения). Сравнение полученной энергии со свободной энергией системы без биполяронов определяет температуру распада биполяронной жидкости. Для расчета свободной энергии использовалась функция распределения носителей заряда по автолокализованным и делокализованным состояниям, полученная методом Гиббса, для расчета температуры сверхтекучего (сверхпроводящего) перехода использовался стандартный метод Бозе-жидкости Ландау. В результате продемонстрировано, что фазы сверхпроводимости, зарядового упорядочения и псевдощели имеют общую природу, связанную с существованием жидкости биполяронов большого радиуса. Рассчитанное расположение областей, соответствующих этим фазам на фазовой диаграмме сильнодействующих электрон-фононных систем, совпадает с положением этих фаз на экспериментальной диаграмме купратов.

**Ключевые слова:** купратные высокотемпературные сверхпроводники, фазовая диаграмма купратов, биполяроны, электрон-фононное взаимодействие, волна зарядовой плотности, псевдощель.

---

**Для цитирования:** Доронкина С.В., Арутюнян Р.Р., Мясникова А.Э. Фазовая диаграмма сильнодействующих электрон-фононных систем с высокой плотностью носителей заряда // *Фундаментальные проблемы современного материаловедения*. 2023. Т. 20, № 2. С. 192–200. doi: 10.25712/ASTU.1811-1416.2023.02.006.

---

Original article

## PHASE DIAGRAM OF STRONGLY INTERACTING ELECTRON-PHONON SYSTEMS WITH HIGH DENSITY OF CHARGE CARRIERS

Stanislava V. Doronkina<sup>1</sup>, Roland R. Arutyunyan<sup>2</sup>, Anna E. Myasnikova<sup>3†</sup>

<sup>1,2,3</sup> Southern Federal University, Bolshaya Sadovaya Str., 105/42, Rostov-on-Don, 344006, Russia

<sup>1</sup> doronkina1234@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0002-0546-8740>

<sup>2</sup> rarutyunyan@sfnedu.ru

<sup>3</sup> myasnikova67@yandex.ru<sup>†</sup>, <https://orcid.org/0000-0001-7262-8292>

**Abstract.** In this article, in order to demonstrate the common nature of superconducting, charge ordering and pseudogap phases of high-temperature copper-oxide-based superconductors (cuprates) we study the temperature-doping phase diagram of systems with strong long-range (Fröhlich) electron-phonon interaction. Conventionally, the pseudogap and charge ordering phases of cuprates were considered as competing with the superconducting phase. However, the results of recent experimental studies have made it possible to suggest the common nature of the three mentioned phases. To test this assumption, we calculate the free energy of a two-liquid system of charge carriers, which includes a large bipolaron liquid and Fermi-liquid of delocalized carriers. The phase diagram of a system with a strong electron-phonon interaction is constructed by minimizing the free energy of the system with respect to the bipolaron radius (related to the charge ordering period). Comparison of the obtained energy with the free energy of the system without bipolarons determines the temperature of decay of the bipolaron liquid. To calculate the free energy, we use the distribution function of charge carriers over autolocalized and delocalized states, obtained by the Gibbs method. To calculate the temperature of the superfluid (superconducting) transition, we use the standard Landau Bose-liquid method. As a result, it was demonstrated that the superconducting, charge ordering, and pseudogap phases have a common nature associated with the existence of large bipolaron liquid. The calculated position of the regions corresponding to these phases in the phase diagram of strongly interacting electron-phonon systems coincides with the location of these phases in the experimental diagram of cuprates.

**Keywords:** hole-doped cuprate high temperature superconductors, phase diagram of cuprate superconductors, bipolarons, Fröhlich electron-phonon interaction, charge density wave, pseudogap.

**For citation:** Doronkina, S. V., Arutyunyan, R. R. & Myasnikova, A. E. (2023). Phase diagram of strongly interacting electron-phonon systems with high density of charge carriers. *Fundamental'nye problemy sovremennogo materialovedeniya (Basic Problems of Material Science (BPMS))*, 20(2), 192–200. (In Russ.). doi: 10.25712/ASTU.1811-1416.2023.02.006.

### Введение

Фазовая диаграмма дырочно-допированных купратных высокотемпературных сверхпроводников (ВТСП) обладает большим разнообразием фаз, среди которых фазы сверхпроводимости, зарядового упорядочения и псевдощели [1, 2]. Фаза зарядового упорядочения (ЗУ), или волны зарядовой плотности (ВЗП), является наиболее изученной среди упомянутых выше фаз. Как было обнаружено [3], в фазе ВЗП купратов наблюдается большая замороженная деформация решетки. Следует подчеркнуть, что деформация, наблюдаемая в купратах, не переходящая, как в куперовской паре, а «классическая», с ненулевыми средними значениями координаты, как в поляроне [4]. Деформация решетки формируется носителями заряда и в то же время создает для них множе-

ственные потенциальные ямы. Если ямы достаточно глубоки для наличия в них дискретного уровня, то в основном состоянии системы часть носителей оказывается в автолокализованном состоянии (АС) [5]. Если такой дискретный уровень существует в купратах, то в них формируется «ВЗП сильной связи». При высокой плотности носителей в купратах автолокализованными состояниями являются биполярны большого радиуса (с радиусом много больше постоянной решетки), а «ВЗП сильной связи» образована жидкостью биполяронов большого радиуса.

Поскольку длина волны ЗУ в купратах намного больше размеров элементарной ячейки, для изучения таких состояний подходит гамильтониан Фрëлиха. Действительно, сильное дальнедействующее (фрëлиховское) электрон-фононное

взаимодействие (ЭФВ) приводит к АС с размером, много большим, чем элементарная ячейка. Поскольку максимальный импульс носителя в АС много меньше импульса, соответствующего границе первой зоны Бриллюэна (ПЗБ), при достаточной плотности носителей оставшиеся состояния в ПЗБ занимают делокализованные носители. Таким образом, в рассматриваемых системах имеет место сосуществование автолокализованных и делокализованных носителей.

После интерпретации ВЗП в купратах как проявления жидкости биполярнов большого радиуса другие упомянутые фазы оказываются естественным образом связанными с ней. Периодический потенциал, создаваемый автолокализованными носителями, приводит к отсутствию стационарных состояний вблизи границ ПЗБ, которое проявляется как псевдощель в спектре носителей [6]. Сверхпроводящая фаза в исследуемой систем возникает ниже температуры сверхтекучего перехода, для расчета которой мы применяем стандартный метод теории Бозе-жидкости Ландау [7] и спектр элементарных возбуждений биполяронной жидкости [8].

Ниже мы рассмотрим, какое место занимают области расположения псевдощели, ЗУ и СП на фазовой диаграмме в координатах «допирование-температура», и сравним результат с фазовой диаграммой купратных ВТСП.

### Распределение носителей заряда по автолокализованным и делокализованным состояниям при $T > 0$

Рассмотрим распределение носителей в системах с сильным ЭФВ. Очевидно, что нельзя пользоваться стандартными функциями распределения по состояниям носителей с определенным импульсом, так как импульс носителя в АС имеет неопределенность порядка величины самого импульса. По соотношению неопределенностей можно определить максимальное значение  $k_0$  импульса носителя в АС:

$$2R_{bip}^2 \pi (\hbar k_0)^2 = (2\pi\hbar)^2, \quad (1)$$

откуда  $k_0 = \frac{\sqrt{2\pi}}{R_{bip}}$ . Поскольку в купратах подвижность носителей в направлении, перпендикулярном проводящей плоскости, пренебрежимо мала, в дальнейших расчетах мы будем рассматривать двумерное пространство импуль-

сов. В (1) форма биполярона предполагается квадратной с диагональю  $2R_{bip}$ .

Необходимо учесть, что возможность автолокализации накладывает ограничения на заполнение состояний носителей со средним импульсом носителей  $k < k_0$  (которые будем называть «холодными»). Функция распределения для них была построена ранее [9, 10] с использованием метода Гиббса. Для ее получения условие нормировки записывалось для подсистемы, имеющей в координатном пространстве размер, равный размеру биполярона, и соответствующий размер в пространстве импульсов, определяемый из (1). Чтобы найти энергию связи биполярона  $E_{bip}$ , входящую в функцию распределения, мы применили вариационный метод с условием фиксированного радиуса, разработанный в [11], в котором вычисляется минимум среднего значения биполяронного гамильтониана Фрелиха. В качестве пробной волновой функции была выбрана функция, предложенная Эмином в [12], которая была модифицирована для трехмерного пространства. В настоящем вариационном методе используется условие фиксированного радиуса биполярона, определяемого как половина стороны такого квадрата, в котором сосредоточено 90 % плотности поляризационного заряда.

Поскольку ВЗП создает потенциальные ямы одинаковой глубины для носителей заряда обоих знаков, то если существует дискретный уровень для дырок, он будет существовать и для электронов. Следовательно, в фазе ВЗП биполяронная жидкость образована биполяронами обоих знаков – электронными и дырочными. На рис.1 показана область биполяронной жидкости, в которой имеет место ближний порядок, размером порядка длины когерентности ВЗП в купратах (3 периода ЗУ, где период ЗУ совпадает с диагональю квадрата  $2R_{bip}$ ). Энергия связи дырочных поляронов совпадает с энергией связи электронных при сделанном предположении о равенстве эффективных масс электрона и дырки вблизи минимума их энергии и при использовании подхода [13].

Используя полученные концентрации, можно определить свободную энергию системы  $F$ , состоящей из холодных и горячих носителей заряда. Однако, необходимо заметить, что псевдощель, то есть отсутствие состояний делокализованных носителей с импульсами вблизи антинода (границ ПЗБ), влияет на вели-

чину свободной энергии  $F$ . Поэтому перед нахождением свободной энергии вычислим поправку  $\Delta E^{PG}$  к ней, определяемую размером псевдощели.

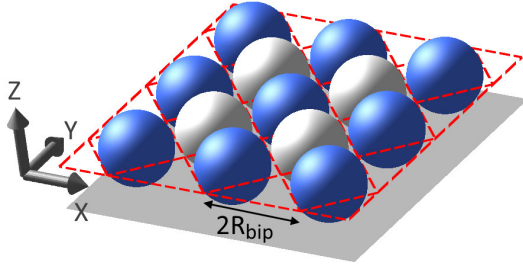


Рис.1. Расположение электронных и дырочных биполяронов на проводящей плоскости

Fig.1. Arrangement of electron and hole bipolarons on the conducting plane

### Дисперсия дырочнодопированных купратов и изменение свободной энергии вследствие образования псевдощели

Для вычисления приращения свободной энергии системы вследствие открытия псевдощели, рассмотрим дисперсию носителей заряда, характерную для дырочнодопированных купратов. Дисперсию вблизи минимума в точке  $\Gamma$  можно считать параболической:

$$\varepsilon_{эл}(k) = \frac{\hbar^2 k^2}{2m^*}. \text{ Состояния дырок с минимальной энергией лежат на четырех арках с центрами в точках } (\mp\pi/a, \mp\pi/a) \text{ в ПЗБ, одна из которых показана на рис.2б. Вблизи минимума энергии}$$

дырок будем пользоваться смоделированной в [6] дисперсией, учитывающей известные из эксперимента особенности дисперсии в купратах:

$$\varepsilon_d(k') = c(k' - k'_{min})^d, \quad (2)$$

где  $k'$  – радиус кривой постоянной энергии, которая представляет собой дугу окружности с центром в  $(\pi/a, \pi/a)$ ,  $k'_{min}$  – радиус кривой постоянной энергии, соответствующей минимуму постоянной энергии, который будет найден ниже,  $c$  и  $d$  – параметры, мы используем  $d = 2$  и  $c = 3,89$  (для энергии в эВ и  $k'$  в  $\text{\AA}^{-1}$ ), что соответствует параболической дисперсии с единичной эффективной массой дырки вблизи ее минимальной энергии.

Вид функции (2) позволяет учесть плоский характер дисперсии дырок вблизи антинода [14], наблюдаемый в купратах, и легко рассчитать энергии связи дырочных поляронов и биполяронов. Рис.2а демонстрирует дисперсию (2) вместе с параболической дисперсией электронов вблизи дна зоны. Следует отметить, что энергии допированных дырок, а также энергии электронов, учитываемые при изменении свободной энергии системы, не выходят за пределы изображенных на рис.2а областей их параболической (для электронов, линия 1) и квазипараболической (для дырок, линия 2) дисперсии.

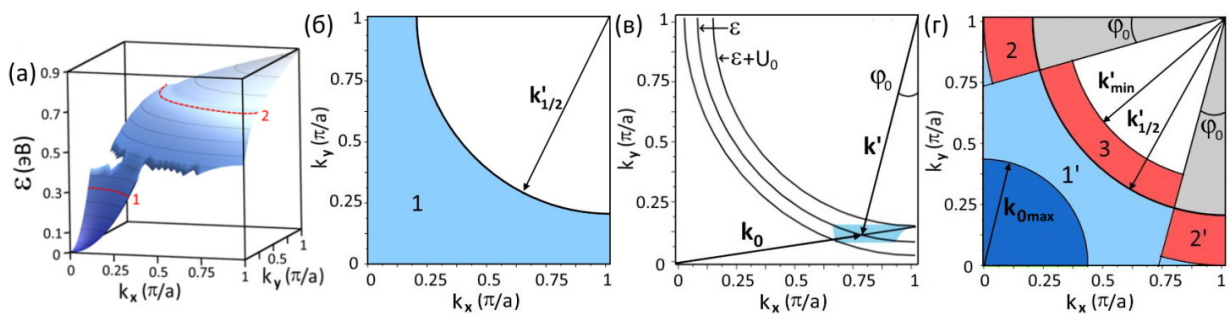


Рис.2. а) модель дисперсии, характерной для дырочно-допированных купратов; б) заполнение состояний в первой зоне Бриллюэна при  $p = 0$  в отсутствие псевдощели; в) определение угла  $\phi_0$ ; г) смещение поверхности Ферми при  $p = 0$ . Синим цветом выделена область пространства импульсов, которую могут занимать автолокализованные электроны

Fig.2. a) dispersion model characteristic of hole-doped cuprates; b) occupation of states in the first Brillouin zone at  $p = 0$  in the absence of a pseudogap; c) definition of the angle  $\phi_0$ ; d) the Fermi surface shift at  $p = 0$ . The region of the momentum space that can be occupied by autolocalized electrons is highlighted in blue

При нулевом допировании в купратах заполнена половина зоны Бриллюэна, показанная голубым цветом на рис.2б. Для учета изменения свободной энергии системы вследствие открытия псевдощели вычислим угол  $\varphi_0$ , ограничивающий область в ПЗБ, в которой нет стационарных состояний в присутствии дополнительного потенциала биполярона [6]. Как было показано ранее [6],  $\varphi_0$  можно приближенно вычислить как угловую координату пересечения кривой постоянной энергии  $E$  и линии, проходящей через начало координат и точку, где кривая постоянной энергии  $E+U_0$  пересекает границу ПЗБ (рис.2в). Значение  $\varphi_0$  зависит от дисперсии носителей, определяющей расстояние между кривыми постоянной энергии  $E$  и  $E+U_0$ , и от амплитуды  $U_0$  потенциала ЗУ. Величина  $U_0$  получается как амплитуда суммы потенциалов, создаваемых несколькими (8 в данном расчете) проводящими слоями с гармоническим распределением плотности заряда и с полным зарядом биполярона  $2e/\varepsilon_0$ . Очевидно, что величина  $U_0$  зависит от длины волны ВЗП, т.е. от размера биполярона. Полученное значение  $U_0$  практически совпадает с потенциалом в

$$\Delta E^{PG} = \frac{2}{(2\pi)^2} \left( \int_{k'_{min}}^{k'_{1/2}} \varepsilon_d(k') k' dk' (2\pi - 8\varphi_0) - \int_{k'_{1/2}}^{\pi/a} \varepsilon_d(k') k' dk' 8\varphi_0 \right) \quad (4)$$

(2 из-за спина), и определить максимальный импульс  $k'_{0h}$  дырки в дырочном биполяроне из соотношения неопределенностей:

$$(\pi - 4\varphi_0) [(k'_{min} + k'_{0h})^2 - k'^2_{min}] 2R^2_{bip} = (2\pi)^2.$$

Из-за дисперсии, определяющей положение дуг постоянной энергии, значение  $\varphi_0$  зависит от энергии [6], для простоты мы используем среднее значение  $\varphi_0$ , рассчитанное для среднего значения энергии носителя из области дырочной дисперсии  $\bar{E}$ . Выбор  $\bar{E}$  влияет на получаемые  $\varphi_0(R_{bip})$  и, таким образом, на  $\Delta E^{PG}$ . Однако произвол выбора  $\bar{E}$  компенсируется произволом выбора решеточной поляризуемости, задаваемой параметром  $(\varepsilon^*)^{-1} = (\varepsilon_\infty)^{-1} - (\varepsilon_0)^{-1}$ .

$$F = \frac{(n^h_{bip} + n^{el}_{bip})E_{bip} + E^h_{colddel} + E^{el}_{colddel}}{4R^2_{bip}} + E^h_{hot} + E^{el}_{hot} + \Delta E^{PG} + E_{int}$$

включает плотность энергии холодных и горячих дырок, плотность энергии холодных и горячих электронов с импульсами до  $k_{0max}$ , приращение (4) плотности энергии электронов при

центре однородно заряженного шара радиуса  $R_{bip}$  с полным зарядом  $2e/\varepsilon_0$ .

Поскольку значение  $\varphi_0$  зависит от значения  $U_0$ , приращение энергии системы за счет открытия псевдощели должно зависеть от радиуса биполярона. Это приращение легко вычислить, используя функцию (8) для области дырочной дисперсии. Открытие псевдощели приводит к отсутствию стационарных состояний носителей со средними импульсами в областях 2 и 2', показанных серым цветом на рис.2г. Вместо этого носители занимают область над поверхностью Ферми (отмеченную цифрой 3). Вычисляя площадь  $S_2 + S_2'$ , занимаемую состояниями, исчезающими при открытии псевдощели, и приравнявая ее к площади  $S_3$ , получаем положение  $k'_{min}$  поверхности Ферми при нулевом допировании в присутствии псевдощели:

$$k'_{min} = \left( k'^2_{1/2} - \left[ \left( \frac{\pi}{a} \right)^2 - k'^2_{1/2} \right] \frac{8\varphi_0}{2\pi - 8\varphi_0} \right)^{1/2}. \quad (3)$$

Тогда можно рассчитать приращение энергии системы за счет псевдощели, используя дисперсию (2):

Теперь перейдем к расчету свободной энергии системы с сильным ЭФВ и высокой плотностью носителей заряда. Площадь  $2R^2_{bip}$ , занимаемая электронным биполярном, вместе с площадью  $2R^2_{bip}$ , занимаемой дырочным биполярном, образуют «элементарную ячейку» ближнего порядка биполяронной жидкости площадью  $4R^2_{bip}$ . Это наименьшая площадь, плотность свободной энергии которой должна быть минимизирована. Таким образом, плотность свободной энергии системы, которую необходимо минимизировать при фиксированной температуре,

наличии псевдощели и плотность энергии межбиполяронного взаимодействия. Радиус области импульсного пространства, которую могут занимать автолокализованные электроны, есть

наибольшее возможное значение максимально-го импульса носителя  $k_0$  в биполяроне  $k_{0max} = \frac{\sqrt{2\pi}}{R_{min}}$ , где  $R_{min}$  – минимально возможный радиус биполярона, при котором энергия связи  $E_{bip}(R_{min})$  близка к нулю, но еще отрицательна.

### Спектр возбуждений биполяронной жидкости и расчет температуры сверхпроводящего перехода

Для определения температуры бозеконденсации биполяронной жидкости применим стандартный метод теории Бозе-жидкости [7]. Сначала вычисляется импульс  $P_n$  (на единицу площади проводящего слоя в рассматриваемой квазидвумерной системе) нормальной части Бозе-жидкости при малой скорости жидкости  $v$ . Импульс зависит от спектра элементарных возбуждений  $\zeta(k)$  Бозе-жидкости и температуры [7]:

$$P_n = \int \hbar k n(\zeta - \hbar(kv)) \frac{d^2k}{(2\pi)^2} \quad (5)$$

$$\approx -\frac{v\hbar^2}{2} \int k^2 \frac{\partial n}{\partial \zeta} \frac{d^2k}{(2\pi)^2},$$

где используется разложение бозе-распределения  $n(\zeta - p v)$ , допустимое при малых  $v$ , и система предполагается изотропной. Отношение импульса (5) к скорости жидкости  $v$  представляет собой массу нормальной компоненты жидкости (на единицу площади одного слоя CuO). Разделив ее на эффективную массу биполярона  $M_{bip}^*$ , получим плотность (в одном слое) биполяронов в Бозе-паре при данной температуре:

$$n_{vap} = \frac{\hbar^2}{4\pi M_{bip}^* k_B T} \int_0^{K_{CO}} \frac{e^{\zeta/k_B T}}{(e^{\zeta/k_B T} - 1)^2} k^3 dk. \quad (6)$$

Если плотность биполяронов в слое CuO превышает их количество в Бозе-паре, избыточные биполяроны конденсируются. Таким образом, сравнивая плотность биполяронов в Бозе-паре (6) с их полной плотностью  $n_{bip}(p, T)$ , определяемой из функции распределения для размера биполярона, соответствующего наименьшей свободной энергии системы, получаем температуру сверхтекучего перехода.

Для применения этого метода необходим спектр элементарных возбуждений жидкости биполяронов большого радиуса. Ранее спектр элементарных возбуждений биполяронной жидкости был получен [8] для системы биполяронов одного знака стандартным методом расчета низкоэнергетических возбуждений Бозе-газа низкой плотности [7] посредством фурье-преобразования межбиполяронного взаимодействия. Межбиполяронные взаимодействия, рассмотренные в [8], представляли собой кулоновское отталкивание и короткодействующее отталкивание биполяронов вследствие принципа Паули. В исследуемой системе присутствуют биполяроны с противоположным зарядом. Учет этого приводит к компенсации кулоновских отталкивания и притяжения, и единственным членом, остающимся в межбиполяронном взаимодействии, является короткодействующее отталкивание. В результате спектр возбуждений биполяронной жидкости имеет вид:

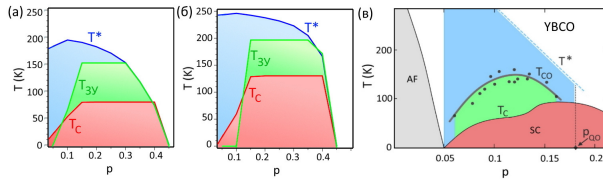
$$\zeta(k) = \sqrt{\frac{2\pi n_{bip} (\hbar k)^2}{M_{bip}^*} \left( \frac{2e^2 R_{bip}}{\epsilon_\infty} \right) \frac{1}{[1 + (2kR_{bip})^2]^{3/2}}}.$$

### Построение фазовой диаграммы и расчет плотности сверхтекучей компоненты и волнового вектора зарядового упорядочения

Расчет показывает, что ниже определенной температуры и в определенном интервале допирования система, в которой присутствует жидкость биполяронов большого радиуса, имеет свободную энергию ниже, чем свободная энергия системы без биполяронной жидкости. Таким образом, на фазовой диаграмме рассматриваемой системы в координатах температура-допирование имеются три физически различные фазы, расположенные в той области допирования, где существует сверхпроводимость ( $p > 0,05$ ): фаза без биполяронной жидкости с наличием только ферми-жидкости (область выше и правее линии  $T^*$  на рис.3а и рис.3б), фаза с нормальной компонентой биполяронной жидкости и ферми-жидкостью делокализованных носителей (область между линиями  $T_c$  и  $T^*$ ), и фаза с присутствием нормальной и сверхтекучей компонент биполяронной жидкости вместе с ферми-жидкостью делокализованных носителей (область ниже кривой  $T_c$ ).



Область, в которой наблюдается псевдощель, совпадает с областью существования биполяронной жидкости пока уровень допирования соответствует дырочноподобной дисперсии. Область, в которой наблюдается ЗУ, меньше области существования биполяронной жидкости, поскольку необходимо некоторое минимальное число биполяронных капель для экспериментального наблюдения ЗУ. На рис.3 показано рассчитанное положение областей на фазовой диаграмме, где наблюдаются псевдощель, зарядовое упорядочение и сверхпроводимость при двух различных наборах параметров системы и трех разных средних энергиях носителя, использованных для расчета угла открытия псевдощели  $\phi_0$ . Рассчитанное положение областей согласуется с тем, что наблюдается в купратах.



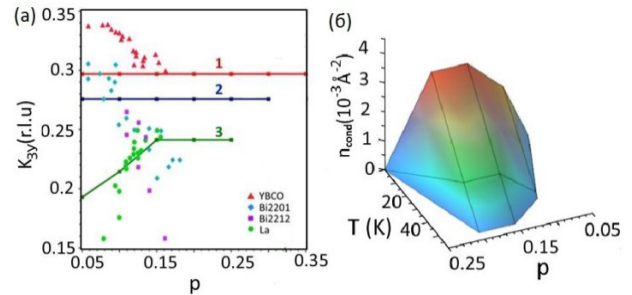
**Рис.3.** Рассчитанная зависимость критических температур  $T^*$ ,  $T_{3y}$  и  $T_c$  от  $p$  в системах с сильным ЭФВ, построенная для  $\epsilon_0=30$  (а, б); а)  $(\epsilon^*)^{-1}=0,26$ ; б)  $(\epsilon^*)^{-1}=0,3$ ; (в) экспериментальная фазовая диаграмма [2] ВТСП на основе иттрия

**Fig.3.** Calculated doping dependence of critical temperatures  $T^*$ ,  $T_{CO}$  and  $T_c$  on  $p$  in systems with strong EPI, built for  $\epsilon_0=30$  (a, b); а)  $(\epsilon^*)^{-1}=0.26$ ; б)  $(\epsilon^*)^{-1}=0.3$ ; (c) experimental phase diagram [2] for HTSC based on yttrium

Мы также рассчитали плотность сверхтекучей компоненты биполяронной жидкости  $n_{cond}(p, T)$  как разность плотности биполяронов, полученной из функции распределения, и их плотности в Бозе-паре (б). В области допирования  $p$  выше оптимального рассчитанная плотность сверхтекучей компоненты биполяронной жидкости  $n_{cond}(p, T)$ , показанная на рис.4б, линейно убывает с ростом  $p$ , что идет вразрез с положениями теории БКШ, но находится в согласии с результатами эксперимента на купратах [15].

Зависимость от допирования волнового вектора зарядового упорядочения  $K_{3y}$  (линии 1, 2, 3) в сравнении с экспериментальными данными [2] (символы) показана на рис.4а. Все параметры системы одинаковы для всех трех ли-

ний, различие в зависимости  $K_{3y}(p)$  возникает вследствие использования различных значений энергии  $\bar{E}$ , при которой рассчитывается угол открытия псевдощели  $\phi_0$ , фактически это соответствует различным законам дисперсии носителей. Из рис.4 видно, что место линий 1 и 2 согласуется с экспериментальными данными для семейств  $YBCO$  и  $BSCO$ , а восходящая часть линии 3 при  $p = 0,1 - 0,15$  находится в соответствии с  $K_{3y}(p)$ , полученным для ВТСП на основе лантана.



**Рис.4.** а) Волновой вектор зарядового упорядочения  $K_{3y}(p) = \frac{a}{2R_{bip}}(r. l. u.)$ , (r. l. u.)= $\frac{2\pi}{a}$ ,  $a$  – постоянная

решетки, при  $(\epsilon^*)^{-1}=0,26$ ,  $\bar{E} = 0,56, 0,577, 0,59$  эВ (линии 1-3), символы – данные экспериментов [2]; б) плотность биполяронного конденсата  $n_{cond}(p, T)$ , рассчитанная для  $(\epsilon^*)^{-1}=0,26$ ,  $\bar{E} = 0,59$

**Рис.4.** а) Doping dependence of the charge ordering wave vector  $K_{3y}(p) = \frac{a}{2R_{bip}}(r. l. u.)$ , (r. l. u.)= $\frac{2\pi}{a}$ ,

$a$  – is the lattice constant  $(\epsilon^*)^{-1}=0.26$ ,  $\bar{E} = 0.56, 0.577, 0.59$  eV (lines 1-3), symbols are experimental data [2]; б) density of the bipolaronic Bose-condensate

$n_{cond}(p, T)$ , for  $(\epsilon^*)^{-1}=0.26$ ,  $\bar{E} = 0.59$

### Выводы

Полученные результаты позволяют сделать вывод, что фазы псевдощели, зарядового упорядочения и сверхпроводимости сверхпроводящих купратов имеют единую природу, связанную с формированием двухжидкостной системы носителей заряда, включающей биполяронную жидкость и Ферми-жидкость делокализованных носителей.

### Список литературы

1. Loret B., Auvray N., Gallais Y., Cazayous M., Forget A., Colson D., Julien M.-H., Paul I., Civelli M., Sacuto A. Intimate link between charge

density wave, pseudogap and superconducting energy scales in cuprates // *Nat. Phys.* 2019. V. 15. P. 771–775.

2. Comin R., Damascelli A. Resonant X-Ray Scattering Studies of Charge Order in Cuprates // *Annu. Rev. Condens. Matter Phys.* 2016. V. 7. P. 369–405.

3. Forgan E., Blackburn E., Holmes A.T., Briffa A.K.R., Chang J. et al. The microscopic structure of charge density waves in underdoped  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.54}$  revealed by X-ray diffraction // *Nat. Commun.* 2015. V. 6. P. 10064.

4. Myasnikov E.N., Myasnikova A.E., Kusmartsev F.V. Coherence of the lattice polarization in large-polaron motion // *Physical Review B.* 2005. V. 72. P. 224303.

5. Landau L.D. The Movement of Electrons in the Crystal Lattice // *Phys. Zs. Sowjet.* 1933. V. 3. P. 504.

6. Doronkina S.V., Myasnikova A.E., Dzhantemirov A.H., Lutsenko A.V. Topological pseudogap in highly polarizable layered systems with 2D hole-like dispersion // *Physica E: Low-dimensional systems and nanostructures.* 2022. V. 136. Art. No. 115052 (11 p.).

7. Абрикосов А.А., Горьков Л.П., Дзялошинский И.Е. Методы квантовой теории поля в статистической физике. М.: Физматгиз, 1962. 446 с.

8. Emin D. In-plane conductivity of a layered large-bipolaron liquid // *Philosophical Magazine.* 2015. V. 95. P. 918.

9. Мясников Э.Н., Мясникова А.Э. Об условиях существования поляронов Ландау-Пекара // *Журнал Экспериментальной и Теоретической Физики.* 1999. V. 116. P. 1386.

10. Myasnikova A.E., Myasnikov E.N., Moseykin D.V., Zuev I.S. Distribution of charge carriers at strong electron-phonon interaction and «vertical dispersion» in ARPES spectra of cuprates // *Physics Letters A.* 2015. V. 379. P. 458.

11. Myasnikova A.E., Nazdracheva T.F., Lutsenko A.V., Dmitriev A.V., Dzhantemirov A.H., Zhileeva E.A., Moseykin D.V. Strong long-range electron-phonon interaction as possible driving force for charge ordering in cuprates // *J. Phys.: Condens. Matter.* 2019. V. 31. P. 235602.

12. Emin D. Effect of electronic correlation on the shape of a large bipolaron: Four-lobed planar large bipolaron in an ionic medium // *Physical Review B.* 1995. V. 52. P. 13874.

13. Luttinger J.M., Kohn W. Motion of Electrons and Holes in Perturbed Periodic Fields // *Phys. Rev.* 1955. V. 97. P. 869.

14. Abrikosov A.A., Campuzano J.C., Gofron K. Experimentally observed extended saddle point singularity in the energy spectrum of  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.9}$  and  $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$  and some of the consequences // *Physica C.* 1993. V. 214. P. 73.

15. Božović I., He X., Wu J. et al. Dependence of the critical temperature in overdoped copper oxides on superfluid density // *Nature.* 2016. V. 536. P. 309–311.

### Информация об авторах

С. В. Доронкина – аспирант Южного федерального университета.

Р. Р. Арутюнян – студент Южного федерального университета.

А. Э. Мясникова – доктор физико-математических наук, профессор Южного федерального университета.

### References

1. Loret, B., Auvray, N., Gallais, Y., Cazayous, M., Forget, A., Colson, D., Julien, M., Paul, I., Civelli, M. & Sacuto, A. (2019). Intimate link between charge density wave, pseudogap and superconducting energy scales in cuprates. *Nature Physics*, 15, 771–775.

2. Comin, R. & Damascelli, A. (2016). Resonant X-Ray Scattering Studies of Charge Order in Cuprates. *Annual Review of Condensed Matter Physics*, 7, 369–405.

3. Forgan, E. M., Blackburn, E., Holmes, A. T., Briffa, A. K. R. & Chang, J. et al. (2015). The microscopic structure of charge density waves in underdoped  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.54}$  revealed by X-ray diffraction. *Nature Communications*, 6, 10064.

4. Myasnikov, E. N., Myasnikova, A. E. & Kusmartsev, F.V. (2005). Coherence of the lattice polarization in large-polaron motion. *Physical Review B*, 72, 224303.

5. Landau, L. D. (1933). The Movement of Electrons in the Crystal Lattice. *Physikalische Zeitschrift der Sowjetunion*, 3, 504.

6. Doronkina, S. V., Myasnikova, A. E., Dzhantemirov, A. H. & Lutsenko, A. V. (2022). Topological pseudogap in highly polarizable layered systems with 2D hole-like dispersion. *Physica E: Low-dimensional systems and nanostructures*, 136, 115052.

7. Abrikosov, A. A., Gor'kov, L. P. & Dzyaloshinskij, I. E. (1962). *Metody kvantovoj teorii polya v statisticheskoj fizike*. Moscow: Fizmatgiz. P. 446. (In Russ.).
8. Emin, D. In-plane conductivity of a layered large-bipolaron liquid. (2015). *Philosophical Magazine*, 95, 918.
9. Myasnikov, E. N. & Myasnikova, A. E. (1999). Ob usloviyah sushchestvovaniya pol-yaronov Landau-Pekara. *Zhurnal Eksperimental'noj i Teoreticheskoj Fiziki*, 116, 1386. (In Russ.).
10. Myasnikova, A. E., Myasnikov, E. N., Moseykin, D. V. & Zuev, I. S. (2015). Distribution of charge carriers at strong electron-phonon interaction and «vertical dispersion» in ARPES spectra of cuprates. *Physics Letters A*, 379, 458.
11. Myasnikova, A. E., Nazdracheva, T. F., Lutsenko, A. V., Dmitriev, A. V. & Dzhantemirov, A. H. et al. (2019). Strong long-range electron-phonon interaction as possible driving force for charge ordering in cuprates. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 31, 235602.
12. Emin, D. Effect of electronic correlation on the shape of a large bipolaron: Four-lobed planar large bipolaron in an ionic medium. (1995). *Physical Review B*, 52, 13874.
13. Luttinger, J. M. & Kohn, W. (1955). Motion of Electrons and Holes in Perturbed Periodic Fields. *Physical Review*, 97, 869.
14. Abrikosov, A. A., Campuzano, J. C. & Gofron, K. (1993). Experimentally observed extended saddle point singularity in the energy spectrum of  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6,9}$  and  $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$  and some of the consequences. *Physica C*, 214, 73.
15. Božović, I., He, X. & Wu J. (2016). Dependence of the critical temperature in overdoped copper oxides on superfluid density. *Nature*, 536, 309–311.

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

*S. V. Doronkina – Graduate Student of the Southern Federal University.*

*R. R. Arutyunyan – Student of the Southern Federal University.*

*A. E. Myasnikova – Doctor of Physical and Mathematical Sciences, Professor of the Southern Federal University.*

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

Статья поступила в редакцию 28.04.2023; одобрена после рецензирования 11.05.2023; принята к публикации 17.05.2023.

The article was received by the editorial board on 28 Apr. 23; approved after reviewing 11 May 23; accepted for publication 17 May 23.

Научная статья

1.3.8. Физика конденсированного состояния (физико-математические науки)

УДК 539.3

doi: 10.25712/ASTU.1811-1416.2023.02.007

## ВЫБОР ПОТЕНЦИАЛА МЕЖАТОМНОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ДЛЯ МОДЕЛИРОВАНИЯ СИСТЕМЫ ТИТАН-УГЛЕРОД

Елизавета Андреевна Рожнова<sup>1†</sup>, Лилия Ришатовна Сафина<sup>2</sup>, Юлия Айдаровна Баимова<sup>3</sup>

<sup>1,3</sup> Уфимский университет науки и технологий, ул. З. Валиди, 32, 450076, Уфа, Россия

<sup>2,3</sup> Институт проблем сверхпластичности металлов РАН, ул. Степана Халтурина, 39, 450001, Уфа, Россия

<sup>1</sup> rozhnova.elizavetaa@mail.ru<sup>†</sup>, <https://orcid.org/0000-0002-6448-314X>

<sup>2</sup> saflia@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0001-6682-3278>

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

**Аннотация.** Анализ применимости межатомных потенциалов для решения задач различной направленности представляет большой интерес, поскольку именно межатомный потенциал определяет результат моделирования. В данной работе методом молекулярной динамики исследуется взаимодействие листа графена с наночастицей титана с использованием двух разных межатомных потенциалов – потенциала Морзе и потенциала Терсоффа. Следует отметить, что потенциал Терсоффа описывает все три вида взаимодействий в системе (C-C, C-Ti, Ti-Ti), а потенциал Морзе используется для описания взаимодействия C-Ti, а взаимодействие C-C описано потенциалом AIREBO. При этом рассматривается два набора параметров потенциала Морзе, по-разному воспроизводящих взаимодействие в системе. Разница в параметрах потенциалов возникает при их подгонке под решение определенных задач. Морфология рассмотренного материала выбрана исходя из задачи дальнейшего моделирования композитного материала на основе листов графена и наночастиц металла. Показано, что один из применяемых наборов параметров Морзе хорошо воспроизводит осаждение графена на металлическую подложку, однако не может воспроизводить взаимодействие графена и наночастицы. Анализ производится на основе вычисления энергии взаимодействия в системе и структурных состояний. Наилучшее отображение реального физического взаимодействия наночастицы титана и графена позволяет получить потенциал Терсоффа, однако второй набор параметров потенциала Морзе также может быть использован для проведения подобных расчетов. Взаимодействие наночастицы титана и графена является достаточно сильным и наночастица титана легко прикрепляется к чешуйке графена, после чего «обволакивается» чешуйкой графена.

**Ключевые слова:** графен, наночастица титана, межатомные потенциалы, молекулярная динамика, потенциал Морзе, потенциал Терсоффа.

**Благодарности:** Работа Сафиной Л.Р. и Баимовой Ю.А. поддержана Российским Научным Фондом (грант № 20-72-10112). Работа Рожновой Е.А. поддержана госзаданием молодежной лаборатории ИПСМ РАН.

**Для цитирования:** Рожнова Е.А., Сафина Л.Р., Баимова Ю.А. Выбор потенциала межатомного взаимодействия для моделирования системы титан-углерод // Фундаментальные проблемы современного материаловедения. 2023. Т. 20, № 2. С. 201–208. doi: 10.25712/ASTU.1811-1416.2023.02.007.

Original article

## INTERATOMIC POTENTIAL FOR THE SIMULATION OF Ti-CARBON SYSTEM

Elizaveta A. Rozhnova<sup>1†</sup>, Liliya R. Safina<sup>2</sup>, Julia A. Baimova<sup>3</sup>

<sup>1,3</sup> Ufa University of Science and Technology, Valdy Str., 32, Ufa, 450076, Russia

<sup>2,3</sup> Institute for Metals Superplasticity Problems of Russian Academy of Sciences, Khalturina Str., 39, Ufa, 450001, Russia

<sup>1</sup> rozhnova.elizavetaa@mail.ru<sup>†</sup>, <https://orcid.org/0000-0002-6448-314X>

<sup>2</sup> saflia@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0001-6682-3278>

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

**Abstract.** An analysis of the applicability of interatomic potentials for solving different physical problems is of great interest, since especially interatomic potential determines the simulation results. In this work, the interaction of a graphene with a titanium nanoparticle is studied by molecular dynamics using two different interatomic potentials, the Morse potential and the Tersoff potential. It should be noted that Tersoff potential describes all three types of interactions in the system (C-C, C-Ti, Ti-Ti), while Morse potential is used just for description of C-Ti interactions, and C-C interaction is reproduced by AIREBO potential. In this case, two different sets of parameters of the Morse potential are considered, which differently reproduce the interaction in the system. This difference in the parameter sets appears since various parameter sets are used for solving various problems. The morphology of the considered material is chosen based on the problem of further modeling of a composite material based on graphene and metal nanoparticles. It is shown that one of the used sets of Morse parameters well reproduces the deposition of graphene on a metal substrate, but cannot reproduce the interaction of graphene and nanoparticles. The best representation of the real physical interaction between a titanium nanoparticle and graphene allows one to obtain the Tersoff potential, however, the second set of Morse potential parameters can also be used to perform such calculations. Tersoff potential shows better representation of real physical interaction between Ti nanoparticle and graphene flake, although one of the Morse parameter sets also can be effectively used for such calculations. Interaction between Ti nanoparticle and graphene flake is quite strong and Ti nanoparticle can be easily attached to graphene, after that graphene starts to cover the nanoparticle.

**Keywords:** graphene, titanium nanoparticle, interatomic potentials, molecular dynamics, Morse potential, Tersoff potential.

**Acknowledgments:** The work of J.B. and L.S. is supported by the grant of Russian Science Foundation (No. 20-72-10112). Work of E.R. is supported by the State Assignment of IMSP RAS (Young Scientist Laboratory).

**For citation:** Rozhnova, E. A., Safina, L. R. & Baimova, J. A. (2023). Interatomic potential for the simulation of Ti-carbon system. *Fundamental'nye problemy sovremennogo materialovedeniya (Basic Problems of Material Science (BPMS))*, 20(2), 201–208. (In Russ.). doi: 10.25712/ASTU.1811-1416.2023.02.007.

## Введение

Графен представляет собой двумерный углеродный материал, обладающий превосходными механическими свойствами [1], высокой подвижностью электронов [2] и уникальной теплопроводностью [3]. Более того, в результате объединения графена и других материалов в единую структуру можно получить композит с абсолютно новыми свойствами. В последние годы большое количество исследований посвящено армированию металлической матрицы графеном с целью оптимизации их механических свойств.

Титановые сплавы и композиты с титановой матрицей благодаря их легкому весу, высокой удельной прочности и превосходной коррозионной стойкости находят применение в аэрокосмической и химической промышленности, в авиа- и кораблестроении. Как экспериментально, так и численно показано, что композиты, армированные графеном, обладают улучшенной прочностью, изгибной жесткостью, износостойкостью. В последние годы изучение титановых композитов направлено на их применение для создания автомобилей, биомедицинских материалов [4] и др. Использование легких композитов на основе титана снижает расходы авиационного топлива, приводит к экономии энергии [5].

Теплопроводность металл-матричных композитов на основе Ti повышается с увеличением количества графена, что подтверждено экспериментами [6, 7]. Композиты Ti/графен превосходят большинство композитов Ti/углеродные нанотрубки по теплопроводности. Кроме того, теплопроводность и удельная теплоемкость композитного материала резко возрастают с увеличением содержания графена [8, 9]. В работе [10] показано, что при присоединении 8 атомных слоев графена к композиту Ti/графен, теплопроводность достигла 440 МВт/м<sup>2</sup> К.

Метод молекулярной динамики (МД) является эффективным инструментом моделирования наноструктур. Однако вопрос о применимости различных потенциалов для моделирования всегда решается именно с точки зрения возможности применить конкретный потенциал для изучения данного процесса [11, 12].

Например, для одного и того же металла может существовать несколько наборов параметров межатомного потенциала. Более того, когда рассматривается взаимодействие металла и одного из полиморфов углерода или других неметаллических атомов необходим поиск более точных потенциалов межатомного взаимодействия [13, 14].

Целью данной работы является анализ различных потенциалов межатомного взаимодей-

ствия, представленных в литературе для описания взаимодействия в системе Ti/графен. В частности, исследуется применимости потенциала Морзе с двумя разными наборами параметров и потенциала Терсоффа для моделирования взаимодействия в системе титан-углерод на примере взаимодействия наночастицы титана и листа графена.

### Методика моделирования

Взаимодействие между атомами углерода воспроизводится потенциалом AIREBO. Он хорошо апробирован и активно применяется для изучения углеродных структур [15].

Потенциал состоит из трех частей:

$$E = \frac{1}{2} \sum_i \sum_{j \neq i} \left[ E_{ji}^{REBO} + E_{ij}^{LJ} + \sum_{k \neq i, j} \sum_{l \neq i, j, k} E_{kijl}^{tors} \right], \quad (1)$$

где  $E_{ji}^{REBO}$  – энергия ковалентного взаимодействия,  $E_{ij}^{LJ}$  – энергия Ван-дер-Ваальса,  $E_{kijl}^{tors}$  – энергия поворота плоскостей.

Для описания взаимодействия атомов Ti-C применяется потенциал Морзе.

$$U(r) = D_e \left[ \left( 1 - e^{-\alpha(r-R_e)} \right)^2 - 1 \right], \quad (2)$$

где  $r$  – расстояние между атомами,  $D_e$  – энергия разрыва связи,  $R_e$  – равновесная длина связи,  $\alpha$  – жесткость связи.

Преимуществом данного потенциала является то, что он быстро убывает с расстоянием, что позволяет уменьшить ошибки вычисления, связанные с введением в модель радиуса обрезания. Данный потенциал достаточно хорошо описывает взаимодействие атомов металлов, а также взаимодействие атомов металлов и неметаллов, и его параметры для многих элементов известны [16-19].

Параметры потенциала Морзе для Ti-C были выбраны из двух источников: Морзе I [20] и Морзе II [21]. Параметры потенциалов представлены в Табл.1.

Межатомный потенциал Терсоффа [22] является самым простым и быстрым из углеродных потенциалов. Потенциал Терсоффа записывается в следующей форме:

$$U = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} V_{ij}. \quad (3)$$

При этом потенциал Терсоффа можно представить как модифицированный изотропный потенциал Морзе:

$$V_{ij} = Ae^{-2\lambda r_{ij}} - Be^{-\lambda r_{ij}}, \quad (4)$$

где  $Ae^{-2\lambda r_{ij}}$  – слагаемое, отвечающее за отталкивание,  $Be^{-\lambda r_{ij}}$  – слагаемое, отвечающее за притяжение. В данной работе используются потенциалы, предложенные в [23, 24].

Таблица 1. Параметры потенциала Морзе

Table 1. Parameters of the Morse potential

Набор параметров потенциала [Parameter set]	$D_e$ , эВ [eV]	$R_e$ , Å	$\alpha$ , 1/Å
[Морзе I] [Morse I]	0,0137	2,867	1,900
[Морзе II] [Morse II]	0,982	1,892	2,283

Следует отметить, что в случае использования потенциала Морзе для описания взаимодействия Ti-C, для описания взаимодействия между атомами металла выбран потенциал EAM [25], а для описания взаимодействия C-C используется потенциал AIREBO. При использовании потенциала Терсоффа все взаимодействия в системе описываются одним потенциалом.

Рассматривается следующая система моделирования: наночастица Ti диаметром 3,5 нм на плоскости графена размером 4,0×4,0 нм, как показано на рис.1. Частица размещалась над центром листа. Расстояние между листом графена и наночастицей 2,7 Å. Данная система исследовалась при постоянной температуре 300 К, чтобы проследить динамику взаимодействия наночастиц титана с графеном при использовании разных потенциалов. Используются свободные граничные условия.

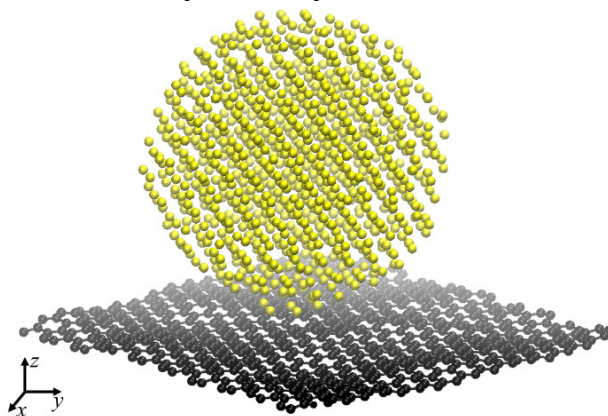


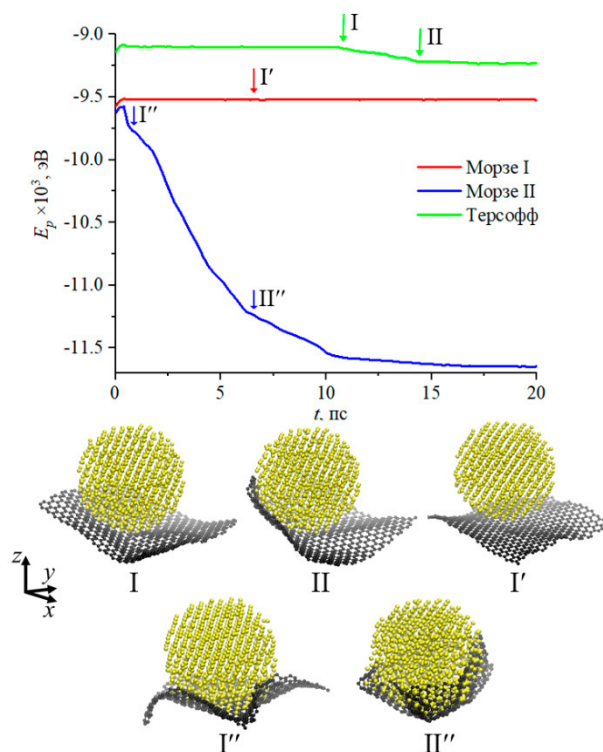
Рис.1. Исходная структура наночастицы Ti на поверхности графена

Fig.1. The initial structure of the Ti nanoparticle on the graphene surface



## Результаты и обсуждение

На рис.2 представлен график зависимости потенциальной энергии от времени, полученный с использованием трех разных потенциалов, а также примеры структуры в разные моменты времени.



**Рис.2.** График зависимости потенциальной энергии от времени. Изображения структуры в ключевых моментах времени I, II (для потенциала Терсоффа), I' (для потенциала Морзе I), I'', II'' (для потенциала Морзе II)

**Fig.2.** Potential energy as the function of time.

Snapshots of the structure at key points I, II (for the Tersoff potential), I' (for the Morse I potential), I'', II'' (for the Morse II potential)

Расстояние между листом графена и наночастицей в процессе моделирования остается практически неизменным для всех межатомных потенциалов и колеблется около  $2,5 \text{ \AA}$ , в то время как начальное расстояние составляло  $2,7 \text{ \AA}$ .

Как видно, при использовании потенциала Морзе I система сразу приходит в равновесие, и потенциальная энергия системы почти не меняется. Система I' показана в одном состоянии, поскольку ее структурная конфигурация практически не меняется: частица сразу прикрепляется к листу графена, и происходят только тепловые колебания самого листа графена, а также поверхностных атомов наночастицы Ti, кото-

рые не приводят к существенным изменениям структуры.

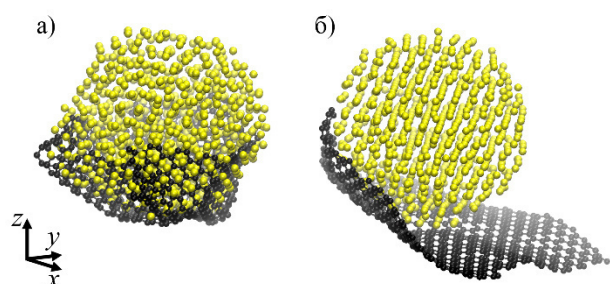
В системе, моделируемой с помощью потенциала Морзе II, изменения происходят абсолютно иначе – уже на 1 пс происходит прилегание графена к наночастице. Более того, происходит полное объединение частицы Ti и листа графена. При этом сама наночастица теряет дальний кристаллический порядок, сминается листом графена. Атомы Ti притягиваются к графену, а в некоторых случаях проникают сквозь графен и присоединяются к нему с обратной стороны. При этом потенциальная энергия постоянно падает, причем довольно резко. В равновесие система приходит после 17 пс, когда графен полностью облепил наночастицу. Такое поведение является нефизичным. Во-первых, сквозь графен не могут проникать даже атомы водорода, в силу высокой электронной плотности атомов в гексагонах. Во-вторых, несмотря на то, что взаимодействие в Ti воспроизводится потенциалом ЕАМ наночастица является слишком «мягкой», в то время как сам металл обладает высокой прочностью и потенциал должен достаточно хорошо это воспроизводить. Более того, графен, который хорошо сминается, не может образовывать настолько жесткие складки, облепляя и сминая наночастицу Ti. Данный результат объясняется тем, что данные параметры потенциала Морзе разрабатывались для того, чтобы моделировать сильную химическую связь между титаном и графеном, для моделирования осаждения графена на подложку металла.

При использовании потенциала Терсоффа во время выдержки наблюдаются колебания поверхностных атомов металла, однако при этом сохраняется кристаллический порядок атомов. Изменения в данной системе происходят более медленно: наночастица Ti находится на листе графена в равновесном положении, в то время как края листа графена колеблются в результате тепловых колебаний. При  $t = 10 \text{ пс}$  происходит переход в новое равновесное состояние – наночастица Ti прикрепляется к листу графена более основательно (структура I). В течение следующих 5 пс происходит постепенное примыкание наночастицы к листу графена до установления равновесия в системе (структура II). Как видно, лист графена плотно прилегает с одной стороны наночастицы. Как показал дальнейшее моделирование, полного примыкания графена к наночастице не происходит,



поскольку лист графена достаточно жесткий, чтобы образовать подобную складку. Для того, чтобы произошло полное оборачивание наночастицы, лист графена должен быть намного больше наночастицы. Аналогичные результаты были показаны для наночастицы Ni при взаимодействии с графеном [26].

На рис.3 показаны итоговые структуры, полученные моделированием с двумя разными наборами потенциалов Морзе II (а) и потенциала Терсоффа (б).



**Рис.3.** Итоговые структуры: модель с потенциалом (а) Морзе II, (б) Терсофф

**Fig.3.** Snapshots of the final structures: a model with the (a) Morse II and (b) Tersoff potential

Как показали ранние исследования, взаимодействие между титаном и графеном, действительно, должно быть достаточно сильным, из-за связи между их *d*-орбиталями [27, 28].

### Заключение

В данной работе методом молекулярной динамики исследовано взаимодействие наночастицы Ti с листом графена, с использованием двух разных межатомных потенциалов – Терсоффа и Морзе.

Параметры потенциала сильно влияют на формирование итоговой структуры, поэтому их выбор играет ключевую роль в получении реалистичных результатов. В работе рассмотрены два разных набора параметров потенциала Морзе для моделирования взаимодействия Ti-C, по-разному воспроизводящих взаимодействие в системе.

Потенциал Терсоффа воспроизводит сразу все виды взаимодействий в системе. Показано, что набор параметров Морзе II не может хорошо воспроизводить взаимодействие графена и наночастицы, в то время как набор параметров Морзе I может быть использован для проведения расчетов. Однако, наилучшее отображение реального физического взаимодействия нано-

частицы Ti и графена позволяет получить потенциал Терсоффа.

### Список литературы

1. Lee C., Li Q., Kalb W., Liu X.Z., Berger H., Carpick R.W., Hone J. Frictional characteristics of atomically thin sheets // *Science*. 2010. V. 328(5974). P. 76–80.
2. Pavithra C.L., Sarada B.V., Rajulapati K.V., Rao T.N., Sundararajan G. A new electrochemical approach for the synthesis of copper-graphene nanocomposite foils with high hardness // *Sci. Rep.* 2014. V. 4. P. 1–7.
3. Pop E., Varshney V., Roy A.K. Thermal properties of graphene: Fundamentals and applications // *MRS Bull.* 2012. V. 37(12). P.1273–1281.
4. Zhao X., Liu R. Recent progress and perspectives on the toxicity of carbon nanotubes at organism, organ, cell, and biomacromolecule levels. // *Environ. Int.* 2012. V. 40(1). P. 244–255.
5. Cao H., Liang Y. The microstructures and mechanical properties of graphene-reinforced titanium matrix composites // *J. Alloys Compd.* 2020. V. 812. P. 152057.
6. Kanjwal M.A., Leung W.W.-F. Titanium based composite-graphene nanofibers as high-performance photocatalyst for formaldehyde gas purification // *Ceram. Int.* 2019. V. 45. P. 5617–5626.
7. Yang W.-Z., Huang W.-M., Wang Z.-F., Shang F.-J., Huang W., Zhang B.-Y. Thermal and Mechanical Properties of Graphene–Titanium Composites Synthesized by Microwave Sintering // *Acta Metall. Sin. (Engl. Lett.)*. 2016. V. 29. P. 707–713.
8. Yang L., Sun L., Bai W., Li L. Thermal conductivity of Cu-Ti/diamond composites via spark plasma sintering // *Diam. Relat. Mater.* 2019. V. 94. P. 37–42.
9. Zhang Z.Y., Zhu Y., Liang Y.L. Preparation and thermal properties of graphene nanosheet/Ti composite // *IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng.* 2017. V. 248. P. 012011.
10. Zheng H., Jaganandham, K. Thermal Conductivity and Interface Thermal Conductance in Composites of Titanium with Graphene Platelets // *J. Heat Transf.* 2014.V. 136. P. 06130.
11. Чередниченко А.И., Захаров П.В., Старостенков М.Д., Ерёмин А.М., Донг Г. Анализ ЕАМ и МЕАМ потенциалов для моделирования локализованных состояний кристаллов Ni<sub>3</sub>Al и Pt<sub>3</sub>Al // *Фундаментальные проблемы современ-*

ного материаловедения. 2021. Т. 18, № 2. С. 188–195.

12. Oluwajobi A., Chen X. The effect of interatomic potentials on the molecular dynamics simulation of nanometric machining // *Int. J. Autom. Comput.* 2011. V. 8. P. 326.

13. Янковская У.И., Захаров П.В., Старостенков М.Д., Маркидонов А.В., Корзникова Е.А. Поведение платины, армированной углеродной нанотрубкой, при сжимающей нагрузке // *Фундаментальные проблемы современного материаловедения*. 2022. Т. 19, № 3. С. 295–303.

14. Poletaev G.M., Zorya I.V., Kulabukhova N.A., Novoselova D.V., Starostenkov M.D. The study of hydrogen interaction with palladium and nickel nanoparticles by the method of molecular dynamics // *Izvestiya Ferrous Metallurgy*. 2017. V. 60(6). P. 463–468.

15. Рысаева Л.Х., Баимова Ю.А., Лисовенко Д.С., Крылова К.А., Дмитриев С.В., Городцов В.А. Упругие свойства фуллерита // *Фундаментальные проблемы современного материаловедения*. 2016. Т. 13, № 1. С. 105–109.

16. Poletaev G.M., Zorya I.V., Rakitin R.Yu., Iliina M.A. Interatomic potentials for describing impurity atoms of light elements in fcc metals // *Mater. Phys. Mech.* 2019. V. 42(4). P. 380–388.

17. Poletaev G.M., Starostenkov M.D. Mutual diffusion at the interface in a two-dimensional Ni-Al system // *Tech. Phys. Lett.* 2003. V. 29(6). P. 454–455.

18. Poletaev, G.M., Zorya, I.V., Novoselova, D.V., Starostenkov, M.D. Molecular dynamics simulation of hydrogen atom diffusion in crystal lattice of fcc metals // *Int. J. Mater. Res.* 2017. V. 108(10). P. 785–790.

19. Wang X., Xiao W., Wang J., Sun L., Shi J., Guo H., Liu Y., Wang L. Enhanced interfacial strength of graphene reinforced aluminum composites via X (Cu, Ni, Ti)-coating: Molecular dynamics insights // *Advanced Powder Technology*. 2021. V. 32(7). P. 2585–2590.

20. Xia K., Zhan H., Zhang X., Li Z. Atomistic Investigation of the Titanium Carbide MXenes under Impact Loading // *Nanomaterials*. 2022. V. 12(14). P. 2456.

21. Zhu Y., Zhang Y.C., Qi S.H., Xiang Z. Molecular dynamics study on the impact of the cutting depth to the titanium nanometric cutting // *Applied Mechanics and Materials*. Trans Tech Publications Ltd. 2014. V. 536. P. 1431–1434.

22. Tersoff J. Empirical interatomic potential for carbon, with applications to amorphous carbon // *Phys. Rev. Lett.* 1988. V. 61(25). P. 2879–2882.

23. Plummer G., Tucker G.J. Bond-order potentials for the  $Ti_3AlC_2$  and  $Ti_3SiC_2$  MAX phases // *Physical Rev. B*. 2019. V. 100(21). P. 214114.

24. Plummer G., Rathod H., Srivastava A. et al. On the origin of kinking in layered crystalline solids // *Materials Today*. 2021. V. 43. P. 45–52.

25. Mendeleev M.I., Underwood T.L., Ackland G.J. Development of an interatomic potential for the simulation of defects, plasticity, and phase transformations in titanium // *The Journal of Chemical Physics*. 2016. V. 145(15). P. 154102.

26. Сафина Л.Р., Баимова Ю.А. Выбор потенциала межатомного взаимодействия для моделирования системы никель-углерод // *Фундаментальные проблемы современного материаловедения*. 2019. Т. 16, № 1. С. 30–35.

27. Montazeriç A., Panahi B. MD-based estimates of enhanced load transfer in graphene/metal nanocomposites through Ni coating // *Appl. Surf. Sci.* 2019. V. 457. P. 1072–1080.

28. Inoue S., Matsumura Y. Influence of metal coating on single-walled carbon nanotube: Molecular dynamics approach to determine tensile strength // *Chem. Phys. Lett.* 2009. V. 469. P. 125–129.

### Информация об авторах

Е. А. Рожнова – студент Уфимского университета науки и технологий.

Л. Р. Сафина – младший научный сотрудник Института проблем сверхпластичности металлов РАН.

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

### References

1. Lee, C., Li, Q., Kalb, W., Liu, X. Z., Berger, H., Carpick, R. W. & Hone, J. (2010). Frictional characteristics of atomically thin sheets. *Science*, 328(5974), 76–80.

2. Pavithra, C. L., Sarada, B. V., Rajulapati, K. V., Rao, T. N. & Sundararajan, G. (2014). A new electrochemical approach for the synthesis of copper-graphene nanocomposite foils with high hardness. *Sci. Rep.*, 4, 1–7.

3. Pop, E., Varshney, V. & Roy, A. K. (2012). Thermal properties of graphene: Funda-

- mentals and applications. *MRS Bull.*, 37(12), 1273–1281.
4. Zhao, X. & Liu, R. (2012). Recent progress and perspectives on the toxicity of carbon nanotubes at organism, organ, cell, and biomacromolecule levels. *Environ. Int.*, 40(1), 244–255.
  5. Cao, H. & Liang, Y. (2020). The microstructures and mechanical properties of graphene-reinforced titanium matrix composites. *Journal of Alloys and Compounds*, 812, 152057.
  6. Kanjwal, M. A. & Leung, W. W.-F. (2019). Titanium based composite-graphene nanofibers as high-performance photocatalyst for formaldehyde gas purification. *Ceram. Int.*, 45, 5617–5626.
  7. Yang, W.-Z., Huang, W.-M., Wang, Z.-F., Shang, F.-J., Huang, W. & Zhang, B.-Y. (2016). Thermal and Mechanical Properties of Graphene-Titanium Composites Synthesized by Microwave Sintering. *Acta Metall. Sin. (Engl. Lett.)*, 29, 707–713.
  8. Yang, L., Sun, L., Bai, W. & Li, L. (2019). Thermal conductivity of Cu-Ti/diamond composites via spark plasma sintering. *Diam. Relat. Mater.*, 94, 37–42.
  9. Zhang, Z. Y., Zhu, Y. & Liang, Y. L. (2017). Preparation and thermal properties of graphene nanosheet/Ti composites. *IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng.*, 248, 012011.
  10. Zheng, H. & Jaganandham, K. (2014). Thermal Conductivity and Interface Thermal Conductance in Composites of Titanium with Graphene Platelets. *J. Heat Transf.*, 136, 06130.
  11. Cherednichenko, A. I., Zakharov, P. V., Starostenkov, M. D., Eremin, A. M. & Dong, G. (2021). Analysis of EAM and MEAM potentials for modeling localized states of Ni<sub>3</sub>Al and Pt<sub>3</sub>Al crystals. *Fundamental'nye problemy sovremenogo materialovedenia (Basic Problems of Material Science (BPMS))*, 18(1), 188–195. (In Russ.)
  12. Oluwajobi, A. & Chen, X. (2011). The effect of interatomic potentials on the molecular dynamics simulation of nanometric machining. *Int. J. Autom. Comput.*, 8, 326.
  13. Yankovskaya, U. I., Zakharov, P. V., Starostenkov, M. D., Markidonov, A. V. & Korznikova, E. A. (2022). Behavior of platinum reinforced with carbon nanotubes under compressive load. *Fundamental'nye problemy sovremenogo materialovedenia (Basic Problems of Material Science (BPMS))*, 19(1), 295–303. (In Russ.)
  14. Poletaev, G. M., Zorya, I. V., Kulabukhova, N. A., Novoselova, D. V. & Starostenkov, M. D. (2017). The study of hydrogen interaction with palladium and nickel nanoparticles by the method of molecular dynamics. *Izvestiya Ferrous Metallurgy*, 60(6), 463–468.
  15. Rysaeva, L. K., Baimova, J. A., Lisovenko, D. S., Krylova, K. A., Dmitriev, S. V. & Gorodtsov, V. A. (2016). The elastic properties of fullerite. *Fundamental'nye problemy sovremenogo materialovedenia (Basic Problems of Material Science (BPMS))*, 13(1), 105–109. (In Russ.)
  16. Poletaev, G. M., Zorya, I. V., Rakitin, R. Yu. & Iliina, M. A. (2003). Interatomic potentials for describing impurity atoms of light elements in fcc metals. *Mater. Phys. Mech.*, 42(4), 380–388.
  17. Poletaev, G. M. & Starostenkov, M. D. (2003). Mutual diffusion at the interface in a two-dimensional Ni-Al system. *Tech. Phys. Lett.*, 29(6), 454–455.
  18. Poletaev, G. M., Zorya, I. V., Novoselova, D. V. & Starostenkov, M. D. (2017). Molecular dynamics simulation of hydrogen atom diffusion in crystal lattice of fcc metals. *Int. J. Mater. Res.*, 108(10), 785–790.
  19. Wang, X., Xiao, W., Wang, J., Sun, L., Shi, J., Guo, H., Liu, Y. & Wang, L. (2021). Enhanced interfacial strength of graphene reinforced aluminum composites via X (Cu, Ni, Ti)-coating: Molecular-dynamics insights. *Advanced Powder Technology*, 32(7), 2585–2590.
  20. Xia, K., Zhan, H., Zhang, X. & Li, Z. (2022). Atomistic Investigation of the Titanium Carbide MXenes under Impact Loading. *Nanomaterials*, 12(14), 2456.
  21. Zhu, Y., Zhang, Y. C., Qi, S. H. & Xiang, Z. (2014). Molecular dynamics study on the impact of the cutting depth to the titanium nanometric cutting. *Applied Mechanics and Materials. Trans Tech Publications Ltd*, 536, 1431–1434.
  22. Tersoff, J. (1988). Empirical interatomic potential for carbon, with applications to amorphous carbon. *Physical Review Letters*, 61(25), 2879–2882.
  23. Plummer, G. & Tucker, G. J. (2019). Bond-order potentials for the Ti<sub>3</sub>AlC<sub>2</sub> and Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> MAX phases. *Physical Review B*, 100(21), 214114.
  24. Plummer, G., Rathod, H. & Srivastava, A. et al. (2021). On the origin of kinking in layered crystalline solids. *Materials Today*, 43, 45–52.
  25. Mendeleev, M. I., Underwood, T. L. & Ackland, G. J. (2016). Development of an interatomic potential for the simulation of defects, plasticity, and phase transformations in titanium. *The Journal of Chemical Physics*, 145(15), 154102.

26. Safina, L. R. & Baimova, J. A. (2019). The search of interatomic potential for the simulation of nickel-carbon system. *Fundamental'nye problemy sovremennogo materialovedeniya (Basic Problems of Material Science (BPMS))*, 16(1), 30–35. (In Russ.).

27. Montazeriç, A. & Panahi, B. (2019). MD-based estimates of enhanced load transfer in graphene/metal nanocomposites through Ni coating. *Appl. Surf. Sci.*, 457, 1072–1080.

28. Inoue, S. & Matsumura, Y. (2009). Influence of metal coating on single-walled carbon nanotube: Molecular dynamics approach to determine tensile strength. *Chem. Phys. Lett.*, 469, 125–129.

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

Статья поступила в редакцию 12.04.2023; одобрена после рецензирования 19.05.2023; принята к публикации 26.05.2023.

The article was received by the editorial board on 12 Apr. 23; approved after reviewing 19 May 23; accepted for publication 26 May 23.

### **Information about the authors**

*E.A. Rozhnova – Student of Ufa University of Science and Technology.*

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

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

Научная статья

1.3.8. Физика конденсированного состояния (физико-математические науки)

УДК 538.911

doi: 10.25712/ASTU.1811-1416.2023.02.008

## СТАБИЛЬНОСТЬ ВНУТРЕННЕГО СТРОЕНИЯ НАНОЧАСТИЦ СЕРЕБРА

Юрий Яковлевич Гафнер<sup>1†</sup>, Дарья Антоновна Рыжкова<sup>2</sup>, Светлана Леонидовна Гафнер<sup>3</sup>,  
Арина Александровна Череповская<sup>4</sup>

<sup>1, 2, 3, 4</sup> Хакасский государственный университет им. Н.Ф. Катанова, пр. Ленина, 90, 655017, Абакан, Россия

<sup>1</sup> ygafner@khsu.ru<sup>†</sup>, <https://orcid.org/0000-0002-3057-043X>

<sup>2</sup> bashkova.daria@yandex.ru, <https://orcid.org/0000-0002-1986-5165>

<sup>3</sup> sgafner@rambler.ru, <https://orcid.org/0000-0001-8181-2497>

<sup>4</sup> arina.cherepovskaya@mail.ru

**Аннотация.** К настоящему времени уже стало понятно, что именно форма и внутренняя симметрия наночастиц может значительно влиять на величину рассеяния и поглощения световой волны, так как без образования сильного диполя данные эффекты в наночастицах будут несущественными. Поэтому основной задачей проведенного исследования являлось нахождение размерной границы, при которой нанокластеры серебра, обладающие различной начальной морфологией, самопроизвольно изменяют свое строение на ГЦК структуру, характерную для объемного материала. Для оценки полученных результатов методом молекулярной динамики с использованием потенциала сильной связи TB-SMA было произведено исследование границ устойчивости структурных модификаций нанокластеров серебра диаметром 2,0-10,0 нм с целью определения размерной границы возможного термически индуцированного структурного перехода от исходной аморфной морфологии к ГЦК фазе. Полученные данные сравнивались с результатами исследований для наночастиц Ag размерами до 2,0 нм с начальным ГЦК и аморфным строением. Было показано, что размерной границе, при которой нанокластеры изменяли начальное аморфное строение на ГЦК структуру свойственную объемному серебру, соответствует диаметр частиц около 8,0-10,0 нм, выше которого в обычных условиях физических методик синтеза уже не удастся получить пятичастичное внутреннее строение.

**Ключевые слова:** нанокластеры, серебро, структура, ГЦК, икосаэдр, аморфное строение, полиморфные переходы, компьютерное моделирование, молекулярная динамика, сильная связь.

**Благодарности:** Исследование выполнено за счет гранта Министерства образования и науки Республики Хакасия (Соглашение №92 от 13.12.2022).

**Для цитирования:** Гафнер Ю.Я., Рыжкова Д.А., Гафнер С.Л., Череповская А.А. Стабильность внутреннего строения наночастиц серебра // Фундаментальные проблемы современного материаловедения. 2023. Т. 20, № 2. С. 209–219. doi: 10.25712/ASTU.1811-1416.2023.02.008.

Original article

## STABILITY OF THE INTERNAL STRUCTURE OF SILVER NANOPARTICLES

Yuri Ya. Gafner<sup>1†</sup>, Daria A. Ryzhkova<sup>2</sup>, Svetlana L. Gafner<sup>3</sup>, Arina A. Cherepovskaya<sup>4</sup>

<sup>1, 2, 3, 4</sup> N.F. Katanov Khakas State University, ave. Lenin, 90, 655017, Abakan, Russia

<sup>1</sup> ygafner@khsu.ru<sup>†</sup>, <https://orcid.org/0000-0002-3057-043X>

<sup>2</sup> bashkova.daria@yandex.ru, <https://orcid.org/0000-0002-1986-5165>

<sup>3</sup> sgafner@rambler.ru, <https://orcid.org/0000-0001-8181-2497>

<sup>4</sup> arina.cherepovskaya@mail.ru

**Abstract.** By now, it has become clear that it is the shape and internal symmetry of nanoparticles that can significantly affect the amount of scattering and absorption of a light wave. Without the formation of a strong dipole, these effects in nanoparticles will be insignificant. Therefore, the main task of the study was to find the size limit at which silver nanoclusters with different initial morphology spontaneously change their structure to the fcc structure

characteristic of a bulk material. To evaluate the results obtained by the molecular dynamics method using the TB-SMA strong binding potential, a study was made of the stability limits of structural modifications of silver nanoclusters with a diameter of 2.0-10.0 nm in order to determine the size limit of a possible thermally induced structural transition from the initial amorphous morphology to fcc phase. The data obtained were compared with the results of studies for Ag nanoparticles up to 2.0 nm in size with initial fcc and amorphous structure. It was shown that the size limit at which nanoclusters changed the initial amorphous structure to the fcc structure characteristic of bulk silver corresponds to a particle diameter of about 8.0-10.0 nm, above which, under normal conditions of physical synthesis methods, it is no longer possible to obtain a five-particle internal structure.

**Keywords:** nanoclusters, silver, structure, FCC, icosahedra, amorphous structure, polymorphic transitions, computer simulation, molecular dynamics, tight binding.

**Acknowledgements:** The study was supported by a grant from the Ministry of Education and Science of the Republic of Khakassia (Agreement No. 92 dated 12.13.2022).

**For citation:** Gafner, Yu. Ya., Ryzhkova, D. A., Gafner, S. L. & Cherepovskaya, A. A. (2023). Stability of the internal structure of silver nanoparticles. *Fundamental'nye problemy sovremennoy materialovedeniya (Basic Problems of Material Science (BPMS))*, 20(2), 209–219. (In Russ.). doi: 10.25712/ASTU.1811-1416.2023.02.008.

## Введение

Исторически первые подходы к описанию взаимодействия света и наноструктур были найдены еще в начале 20 века. В настоящее время наиболее популярной является теория, опубликованная Густавом Ми в 1908 году. Именно он был первым, кто строго объяснил цвета металлических коллоидов, используя уравнения Максвелла. Вкратце, эта теория описывает, что интенсивность рассеянного света падающего излучения зависит от размера частиц. Теории рассеяния света легко применимы к сферическим и невзаимодействующим частицам, тогда как новые модели были разработаны для других типов более сложных структур [1]. Когда размер частиц составляет 1/10 длины волны падающего света (т.е. частицы размером менее 63 нм для длины волны лазера 633 нм), рассеянный свет несет ту же энергию (упругую дисперсию), что и падающий свет, и не зависит от угла (рассеяние Рэлея). Однако, когда размер частиц больше 63 нм, тогда дисперсия Рэлея больше не действует и ее заменяет теория анизотропной дисперсии Ми, в которой энергия рассеянного света отличается от энергии падающего света (неупругая дисперсия) и равно зависит от угла падения. Данные, касающиеся диспергирующей среды (например, показателя преломления и вязкости) и диспергированных наночастиц (например, показателя преломления и поглощения), когда речь идет о наночастицах  $\leq 63$  нм, модель Рэлея не требует. Напротив, для частиц  $> 63$  нм эта информация важна для получения правильного результата [1].

Исследуемые нами относительно малые ( $D < 10$  нм) наночастицы серебра (AgНЧ) при-

обретают все большую популярность в различных приложениях, таких как электроника, фотоника и медицина [1-8]. Нанокolloиды серебра также обычно используются в качестве усиливающей подложки в поверхностно-усиленном комбинационном рассеянии света (SERS) [2]. Металлические наночастицы, как известно, излучают характерные цвета в видимой области электромагнитного спектра из-за явления поверхностного плазмонного резонанса, при этом цвет раствора коллоидных наночастиц в основном зависит от размера и формы наночастиц [2]. Так спектр поглощения в УФ-видимой области обычно регистрируется в диапазоне 210-1100 нм для AgНЧ различной морфологии. Сферические наночастицы Ag продемонстрировали пик острого плазмонного резонанса при  $\approx 400$  нм в УФ-видимом спектре поглощения. Однако для AgНЧ в виде нанопластинок фиксировался максимум поглощения уже при  $\approx 560$  нм [2].

Используя спектр поглощения УФ-видимой области, можно сопоставить физические и химические свойства наночастиц. Оптические свойства AgНЧ имеют тенденцию изменяться, когда частицы собираются, а проводящие электроны, расположенные ближе к поверхности каждой частицы, перемещаются и распределяются между соседними частицами. Это вызывает изменение поверхностного плазмонного резонанса, которое можно наблюдать по спектру поглощения.

Традиционными материалами для плазмонных приложений являются Ag, Au и Cu, хотя используются также Li и Al. Однако на массивах наночастиц Cu усиление сигнала в целом оказалось значительно ниже, что может быть

связано с быстрым окислением нанокластеров меди. Имеются сообщения, что окисление Cu до CuO или Cu<sub>2</sub>O приводит к деградации плазмонных свойств [8], по всей видимости, похожие проблемы имеются и у наночастиц Al. Поскольку в последнее время на основе химических методов удалось добиться устойчивого синтеза широкого спектра наноструктур только для Au и Ag, то именно эти химические элементы и являются наиболее перспективными для использования в плазмонике материалами.

Так как различное внутреннее строение металлической наночастицы означает разные физико-химические свойства, то с точки зрения использования нанокластеров серебра в плазмонных приложениях представляется очень важным определение границ размерной стабильности начальной структуры наночастиц. Для этого в работе будут рассмотрены возможные конфигурационные изменения AgНЧ в процессе нагрева до температуры плавления и предпринята попытка обозначить размерные границы кластеров, в которых может происходить политипный переход.

#### Методика моделирования

Подробную информацию о структуре отдельной наночастицы можно получить с помощью высокоразрешающей просвечивающей электронной микроскопии (ВРЭМ). Данная методика дает прекрасные результаты при анализе внутреннего строения достаточно больших наночастиц, имея ограничения при рассмотрении морфологии малых нанокластеров. Так в [9] было произведено исследование частиц Cu<sub>3</sub>Au (D = 2,0–20,0 нм) электронным микроскопом высокого разрешения, и был сделан вывод о том, что морфология наночастиц существенно изменялась под действием электронного пучка микроскопа. На первом этапе частицы наносплава Cu<sub>3</sub>Au не имели четко определяемой внешней формы, варьируемой от сферической к эллиптической. После облучения частиц потоком электронов в течение 2 минут их форма начала меняться и примерно через 15 минут частицы сформировали новый внешний вид. То есть, в результате облучения частицы переходили в состояние жидких капель, которые затем кристаллизировались. Полученные в ходе кристаллизации из расплава форма и строение (ГЦК) частицы уже не менялись. Из этих опытов стало понятно, что металлические наночастицы малого размера будут претерпевать са-

мые драматические изменения своей внутренней структуры и формы при воздействии на них электронного потока.

Таким образом, имеющиеся в настоящее время экспериментальные методики не могут дать нам адекватную картину строения малых кластеров, особенно при условии термического воздействия на них, в лучшем случае нам будет доступно лишь изображение конечной стадии эволюции наночастиц. Поэтому, на наш взгляд, для подробного изучения структуры и процессов диффузионного перемещения атомов серебра под действием тепловой энергии экспериментальные результаты необходимо дополнить данными компьютерного моделирования.

Наиболее подходящей методикой исследования поставленной задачи может стать молекулярно-динамический подход (МД), в основе которого лежит расчет классических (ньютоновских) траекторий движения объекта в фазовом пространстве координат и импульсов его атомов. Этот метод позволяет достаточно точно определить структурные и термодинамические свойства кластеров, а также проследить динамику атомов наночастиц при изменении различных внешних факторов, таких как температура, давление и т.д.

Для моделирования процессов термического воздействия на Ag наночастицы методом молекулярной динамики была использована компьютерная программа MDNTP, разработанная Dr. Ralf Meyer, University Duisburg Germany. Силы межатомного взаимодействия вычислялись с использованием модифицированного потенциала сильной связи TB-SMA с радиусом обрезания соответствующим пятой координационной сфере включительно [10]. Данный потенциал основан на предположении, что большая группа свойств переходных металлов может быть полностью определена из плотности состояний внешних *d*-электронов. Именно такой метод, в котором ион-ионное взаимодействие описано с учетом зонного характера связи и короткодействующего парного потенциала отталкивания, на наш взгляд, способен достаточно правильно описать некоторые характерные особенности малых металлических наносистем. Поэтому моделирование наночастиц серебра было проведено с использованием именно такого потенциала межатомного взаимодействия.

Компьютерный анализ протекающих процессов проводился в каноническом NVT ансамбле. Температура определялась посредст-



вом средней кинетической энергии атомов, которая рассчитывалась на основе скоростного алгоритма Верле с шагом по времени  $h = 1$  фс. Структурные переходы определялись при помощи визуализаторов, а также зависимости потенциальной энергии от температуры. Для определения наиболее устойчивой кластерной структуры был взят ансамбль наночастиц одинакового размера. В ходе подвода тепловой энергии температура ступенчато изменялась с шагом в 20 К, а в области структурных переходов с шагом 1 К и при каждом ее фиксированном значении кластеры выдерживались 1,0 нс.

### Результаты и обсуждение

Наночастицы металлов с гранецентрированной кубической решеткой изучались во многих работах, как теоретического, так и экспериментального характера. В ходе проведенных исследований было найдено многообразие возможных геометрических форм, среди которых наиболее часто встречаются усеченный октаэдр, икосаэдр и декаэдр. Сконцентрируемся на анализе полученных данных только для одного металла, а именно серебра.

Одной из наиболее важных характеристик НЧ является их высокое отношение поверхности к объему. Типично, что для объемных материалов количество атомов находящихся на поверхности, незначительно. Обратная тенденция наблюдается с частицами нанометрового размера. Например, куб линейного размера 1 см содержит около 0.00006 % атомов на поверхности, а куб размером 10 нм имеет примерно 60 % атомов на поверхности. Следовательно, многие физические свойства AgНЧ связаны именно с их пространственной протяженностью. Наличие большого процента поверхностных атомов вместе с влиянием размера и формы приводят к тому, что НЧ демонстрируют поведение, заметно отличающееся от поведения в объеме.

В наших более ранних работах по данной тематике [6, 11] проводился анализ термической стабильности ряда размеров малых нанокластеров серебра диаметром до 2,0 нм при условии начальной ГЦК фазы. Результаты компьютерного эксперимента показали формирование у Ag нанокластеров подобия сферической формы, часто обладающей икосаэдрическим или декаэдрическим строением. Причина, на наш взгляд, состояла именно в огромном проценте поверхностных атомов, которые за

счет уменьшения координационного числа являются термически очень подвижными. Поэтому уже при комнатной температуре происходит явно выраженная диффузионная перестройка наночастиц с целью уменьшения поверхностной энергии. Данный результат мы считаем достаточно важным, так как симметрия частиц в явном виде влияет на величину рассеяния и поглощения световой волны.

В объемном состоянии серебро имеет гранецентрированную кубическую решетку, но конкуренция между объемной и поверхностной энергиями в нанометровом диапазоне может привести к формированию сразу нескольких различных изомеров. Одна из причин появления различных структурных модификаций заключается в очень близких значениях энергии связи, рассчитанных у разных структур. Так, различие по этому параметру в случае близких по свойствам к серебру наночастиц золота при  $N = 55$  атомов составило 9,4 мэВ/атом между аморфной и икосаэдрической (Ih) структурами, при  $N = 75$  атомов декаэдрическая (Dh) модификация оказалась стабильнее аморфной всего на 5,7 мэВ/атом [12]. Именно поэтому у малых наночастиц металлов, в том числе и у серебра, возможно наличие самого различного внутреннего строения.

Ранее считалось, что при малых размерах металлических кластеров они, в большинстве случаев, должны обладать структурой с наличием пятичастичной симметрии, так как именно такая морфология дает выигрыш в поверхностной энергии. Следовательно, основной задачей было нахождение размерной границы, при которой металлический кластер изменяет свое строение с икосаэдрического на структуру, соответствующую строению объемного материала. Однако, как было найдено нами в [6, 11], такое представление является слишком упрощенным и, по крайней мере, для наночастиц серебра необходимо более подробно изучать вопросы термической стабильности кластерного строения.

Анализ полученных результатов показал, что при размере Ag наночастиц более 200 атомов спонтанной перестройки кластерной структуры не происходит, т.е. начальное ГЦК строение таких кластеров оказывается термически устойчивым вплоть до температуры плавления. Однако для Ag наночастиц меньшего размера ситуация оказывается намного более сложной и наблюдались многочисленные случаи термиче-

ски индуцированного изменения кластерной структуры, часто происходящие по разным сценариям, по всей видимости, с учетом влияния различного рода геометрических и электронных «магических» чисел.

В связи с представленными выше результатами возникают два важных вопроса: являются ли обнаруженные структурные переходы специфическим, т.е. присущим только кластерам Ag; являются ли полученные результаты артефактами, обусловленными использованием конкретного потенциала – потенциала сильной связи TB-SMA или особенностями конкретной компьютерной программы.

Для ответа на первый из указанных вопросов нами было проведено моделирование малых кластеров некоторых других ГЦК металлов (Ni, Cu, Au) [13-15]. В случае никеля структурные переходы также наблюдались только для частиц содержащих менее 200 атомов. Так для кластера Ni<sub>201</sub> (D = 1,586 нм) с ростом температуры фиксировалось обычное плавное увеличение потенциальной энергии, при этом ГЦК структура сохранялась вплоть до температуры плавления, постепенно разрушаясь с поверхности кластера.

У малых кластеров меди также происходил политипный переход из ГЦК фазы в икосаэдрическую модификацию, но при более низких температурах, по сравнению с кластерами никеля аналогичных размеров. При N = 201 было замечено очень сильное смещение температуры перестройки кластерной структуры практически к температуре плавления. Анализируя изменение внутреннего строения нанокластера Cu<sub>201</sub> при нагревании, было установлено, что при увеличении температуры до 750 К моделируемая система сохраняла первоначальную идеальную ГЦК структуру. Но при T = 752 К осуществлялся спонтанный переход к икосаэдрической фазе, которая сохраняется с последующим повышением температуры. Полное разрушение структурной конфигурации в нанокластере Cu<sub>201</sub> происходило только при T = 791 К, т.е. в результате перехода в жидкое состояние.

В случае наночастиц золота ситуация оказалась более сложной из-за особенностей его межатомного взаимодействия. Например, для кластера Au<sub>201</sub> (D = 1,6 нм) вблизи точки плавления наблюдались значительные скачки потенциальной энергии, которые соответствовали переходу кластера из состояния с плотной упа-

ковкой (ГЦК) в состояние с икосаэдрическим строением.

Очевидно, что существует некий критический размер, выше которого пентагональные модификации становятся менее стабильными, чем ГЦК или ГПУ конфигурации. Максимальную величину кластера, в котором возможны замеченные нами структурные переходы, можно связать с количеством поверхностных атомов. Поэтому для кластеров с небольшим числом атомов в целом наиболее устойчивой может считаться структура икосаэдра, обладающая минимальной поверхностной энергией, что и позволяет объяснить структурные переходы ГЦК – икосаэдр для наночастиц диаметром менее 1,6 нм.

Для ответа на второй вопрос проводились независимые молекулярно-динамические исследования структурных превращений в лэннард-джонсовских кластерах с использованием другой компьютерной программы [13]. В конечном итоге, на основании всех проведенных нами ранее опытов методами компьютерного моделирования, был сделан вывод о том, что размер металлического кластера в 200-250 атомов (D = 2,0 нм), по всей видимости, является тем естественным пределом, выше которого исходная ГЦК фаза является термически стабильной, при полном отсутствии появления пятичастичных модификаций строения (Ih и Dh).

Таким образом, мы получаем явное противоречие между классической теорией кристаллического строения, запрещающей пятичастичную симметрию в объемных телах, данными МД моделирования не подтверждающими наличие такого строения в наночастицах диаметром D > 2,0 нм и проведенными реальными экспериментами [16] в которых наблюдались Ag наночастицы икосаэдрического строения большего размера, по крайней мере до 7,0 нм включительно.

Попробуем разрешить данное противоречие. Первое, что хочется здесь отметить: и кристаллография и МД опыты имеют дело с объектами, обладавшими идеальным начальным ГЦК строением. Действительно, если относительно большой кластер, или объемное тело, первично уже обладали такой кристаллической структурой, то перевести ее в икосаэдрическую или декаэдрическую политипную модификацию путем отжига видимо просто невозможно. Однако совсем другая ситуация складывается в случае термического воздействия на наночастицу находящуюся в аморфном состоянии. Нами был

проведен целый цикл сравнительных МД экспериментов для малых Ag нанокластеров с начальным ГЦК и аморфным строением [17-19] и полученные результаты убедительно свидетельствуют о различной эволюционной траектории внутренней структуры Ag нанокластеров.

Для того, что бы проанализировать все возможные предельные случаи формирования строения малых AgНЧ с диаметром  $D < 2,0$  нм были рассмотрены размеры кластеров соответствующих геометрическим магическим числам ГЦК, ГПУ, Ih и Dh строения. На первый взгляд могло показаться, что «магические» ГЦК структурные числа должны были полностью стабилизировать данный вид внутреннего строения, но ситуация оказалась не такой однозначной. Так закономерности, выявленные для нанокластеров серебра с размерами  $N = 79, 135, 201$  атомов, но начальным аморфным строением, говорят о том, что термическая стабильность аморфной фазы для данных частиц определяется в большей степени рядом иных факторов, нежели соответствие «магическим» числам ГЦК структуры. Из анализа данных проведенного нами МД моделирования видно, что аморфные наночастицы Ag<sub>79</sub> в большинстве случаев ( $\approx 70\%$ ) полностью сохраняют исходную конфигурацию только на начальном этапе нагрева ( $\approx 200-250$  К). Но уже при комнатной температуре начинается слабая перестройка внутреннего строения кластеров Ag<sub>79</sub> которая становится более активной при температурах порядка 400-450 К. Несмотря на то, что величина возникающего локального минимума энергии очень мала, не более 0,2-0,3 % от значения потенциальной энергии всего кластера при данном значении температуры, все же этого оказывается достаточным для формирования явно выраженного зародыша пятичастичного строения, который сохранялся вплоть до перехода в жидкое состояние. Понятно, что из-за наличия у кластера начального расположения атомов, соответствующего аморфной фазе и слабой перестройки структуры в ходе проведенного нагрева, область такого перехода могла быть определена нами весьма условно, в основном по «мгновенным снимкам». Тем не менее, можно считать, что базовым вариантом термической эволюции наночастицы Ag<sub>79</sub> данного типа является почти полное сохранение исходного аморфного строения в ходе подвода тепловой энергии.

Из анализа термической устойчивости начального аморфного строения кластеров Ag<sub>135</sub> можно сделать вывод о том, что «магическое» число ГЦК структуры также не оказывает влияние на этот процесс. Если в случае начального идеального ГЦК строения кластера Ag<sub>135</sub> наблюдался переход ГЦК→Ih [6, 11] при температурах порядка 400 К, то и в случае рассматриваемой нами неупорядоченной начальной структуры именно данное превращение наблюдалось во всех проведенных модельных опытах, хотя и с разными вариациями.

Последний из рассматриваемых нами «магических» ГЦК кластеров серебра содержал 201 атом. Как уже было определено нами ранее, в случае начального идеального ГЦК строения данная структура сохранялась вплоть до температуры плавления, постепенно разрушаясь с поверхности, что свидетельствовало об ее термической устойчивости. В свою очередь характер поведения нанокластеров Ag<sub>201</sub> с начальным разупорядоченным расположением атомов претерпевал по отношению к этому случаю значительные изменения. Здесь предпочтительным становится переход к икосаэдрической модификации ( $\approx 80\%$  опытов) при температурах порядка  $T \approx 350-400$  К. Энергетический выигрыш такого перехода Аморфное→Ih составил примерно 0,3 Ру (0,02 эВ/атом), что делает икосаэдрическое строение нанокластеров Ag<sub>201</sub> очень устойчивым.

Далее мы сфокусируемся на исследовании влияния геометрических «магических» чисел, соответствующих икосаэдрической симметрии, для чего рассмотрим нанокластеры серебра с числом атомов точно соответствующим геометрическим «магическим» Ih числам (Ag<sub>55</sub> и Ag<sub>147</sub>). Результаты проведенного моделирования показали, что при условии начального ГЦК строения у самого малого по размеру кластера уже на предварительной стадии термической релаксации произошел политипный переход ГЦК→Ih и была сформирована идеальная икосаэдрическая структура. Никаких эффектов предплавления здесь не наблюдалось, зависимость потенциальной энергии теперь уже икосаэдрического кластера Ag<sub>55</sub> от температуры имела строго линейный характер вплоть до температуры плавления, после чего происходило разрушение дальнего порядка.

В случае второго ансамбля частиц (с начальным аморфным состоянием) процесс термической эволюции строения претерпевал зна-

чительные изменения. Основными являлись уже два варианта термической эволюции, реализующиеся примерно в равной пропорции: первый – частицы  $Ag_{55}$  сохраняли начальное аморфное строение; второй – имел место структурный переход к Ih модификации. Также из калориметрических кривых было видно, что потенциальная энергия нанокластера  $Ag_{55}$  с идеальным икосаэдрическим строением (первый ансамбль частиц) при  $T = 40$  К составляла  $-2,5761$  эВ/атом, а в случае второго ансамбля частиц при сохранении аморфной субструктуры и переходе к Ih строению она увеличивалась на  $\Delta E = 0,0272$  эВ/атом и  $\Delta E = 0,0279$  эВ/атом соответственно. Таким образом, рост удельной потенциальной энергии частиц  $Ag_{55}$  начальной аморфной морфологии, полученных в условиях экстремально быстрого охлаждения, всего лишь на  $0,7$  мэВ/атом оказался способен существенно повлиять на характер дальнейшей термической эволюции кластера.

Таким образом, наличие начальной ГЦК морфологии кластера  $Ag_{55}$  полностью гарантирует его переход в максимально возможную квазисферическую фасетную форму (Ih строение), в то время как при начальном аморфном строении такая форма образовывалась только в 50-60% проведенных опытов. В остальных случаях внешний вид кластеров  $Ag_{55}$  также был близок к сфере (без наличия фасет) при относительно низких температурах, но такое не плотно упакованное расположение атомов всё же не может сохранить сферическую форму кластера при более высоких температурах в отличие от Ih строения.

Анализируя энергетическую составляющую стабильности строения наночастиц  $Ag_{147}$  с разным начальным строением можно сделать достаточно четкий вывод, что именно такой переход обеспечивает наибольшую стабильность квазисферической фасетной формы в области комнатной температуры. Образование декаэдрического строения ожидаемо приводит к чуть меньшей устойчивости, сопоставимой с устойчивостью икосаэдрического строения полученного при нагреве первичных ГЦК кластеров  $Ag_{147}$ .

Таким образом, исходя из указанных выше результатов, попытаемся найти методом МД моделирования размерную границу, при которой нанокластеры серебра, обладающие начальной аморфной морфологией, самопроиз-

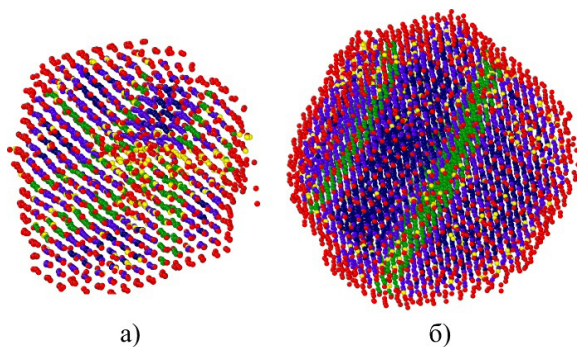
вольно изменяют свое строение на ГЦК структуру, характерную для объемного материала.

Создание модельных нанокластеров с исходной аморфной морфологией проходило в несколько этапов. Первичные частицы были получены путем вырезания из идеальной ГЦК решетки. Далее они были подвергнуты ступенчатому нагреву до полного разрушения дальнего порядка в них, а затем – резкому охлаждению до температуры  $T = 20$  К с целью «замораживания» разупорядоченной фазы. Дополнительно была произведена выборка для исключения остаточных зародышей кристаллической фазы в частицах. После процесса формирования массива нанокластеров серебра с первичным аморфным строением они подверглись повторной процедуре ступенчатого нагрева до температуры 1000 К.

Анализируя результаты проведенного моделирования, можно увидеть две основных тенденций. Первая связана с ожидаемым увеличением доли ГЦК/ГПУ структур с ростом размеров нанокластеров. Вторая – с параллельным уменьшением вероятности возникновения Ih или Dh конфигураций с пиком Ih морфологии для частиц с размерами около 3,8 нм. Рассмотрим данные тенденции более подробно.

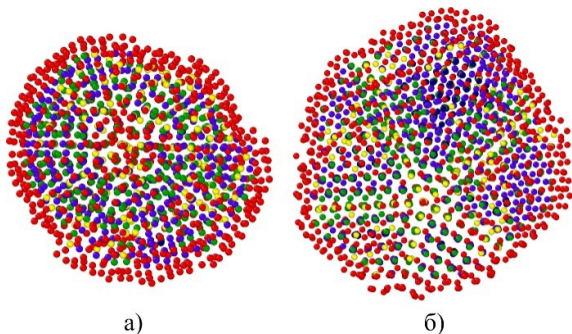
Начнем с нанокластера Ag, содержащего 791 атом ( $D \approx 3,0$  нм). В этом случае мы видим явную конкуренцию между Ih и Dh структурами, что в целом подтверждает тенденцию, наблюдавшуюся ранее для частиц, размером от 100 до 200 атомов [20]. Однако здесь же впервые возникает смешанное ГЦК/ГПУ строение. Говоря о нем, нужно сказать, что для исследуемого ансамбля частиц сложно получить какую-либо структуру в идеальном «чистом» виде. Исследуемые нанокластеры обычно представляют собой различного рода комбинации в форме двойникования или слоистых структур (рис.1).

При переходе к нанокластеру, содержащему 1553 атома ( $D \approx 3,8$  нм) наблюдается резкий скачок доли Ih конфигураций. Для следующего ансамбля частиц, состоящих из 3055 атомов ( $D \approx 4,8$  нм) доля ГЦК/ГПУ структур составляет уже 50 %, конкурируя с Dh конфигурацией (рис.2). При этом Dh частицы относительно крупного размера ( $D \approx 6,0$  нм) характеризуются достаточно «правильным» строением, в то время как ГЦК/ГПУ структуры могут обладать наличием вкраплений аморфной фазы или двойниковых границ (рис.3).



**Рис.1.** Нанокластеры серебра, полученные при МД моделировании отжига аморфной структуры: а)  $D \approx 4,8$  нм, б)  $D \approx 6,3$  нм. Разный цвет обозначает разное координационное число у моделируемых атомов

**Fig.1.** Silver nanoclusters obtained by MD simulation of annealing of an amorphous structure: а)  $D \approx 4.8$  nm, б)  $D \approx 6.3$  nm. A different color indicates a different coordination number for the simulated atoms

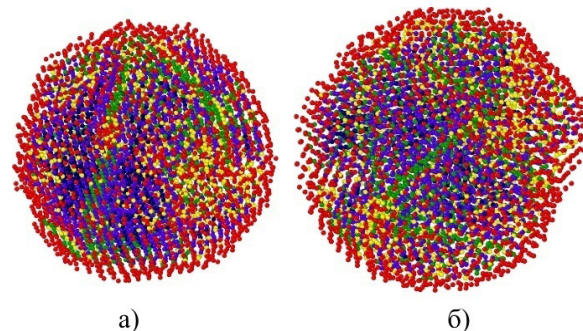


**Рис.2.** Пример пятичастичного строения Ag нанокластеров, полученных при МД моделировании отжига начальной аморфной структуры: а)  $D \approx 3,8$  нм; б)  $D \approx 4,8$  нм. Разный цвет обозначает разное координационное число у моделируемых атомов

**Fig.2.** An example of the five-particle structure of Ag nanoclusters obtained by MD simulation of annealing of the initial amorphous structure: а)  $D \approx 3.8$  nm; б)  $D \approx 4.8$  nm. A different color indicates a different coordination number for the simulated atoms

При достижении нанокластерами размеров порядка 7,0 нм ( $N = 10005$  атомов) происходит формирование ГЦК/ГПУ структуры уже в подавляющем большинстве случаев. Первые зародыши ГЦК фазы формируются в приповерхностном слое при  $T = 100$  К, постепенно увеличиваясь и проникая вглубь нанокластера до достижения некоторого критического значения, когда в интервале температур от 200 до 300 К происходит переход «аморфное» строение – «кристаллическое». При этом нанокластеры могут характеризоваться различной степенью дефектности, которая постепенно уменьшается

в процессе дальнейшего нагрева до температур примерно 600 К.



**Рис.3.** Нанокластеры серебра, полученные при МД моделировании отжига аморфной структуры: а)  $D \approx 6,0$  нм; б)  $D \approx 6,2$  нм. Разный цвет обозначает разное координационное число у моделируемых атомов

**Fig.3.** Silver nanoclusters obtained by MD simulation of annealing of an amorphous structure: а)  $D \approx 6.0$  nm; б)  $D \approx 6.2$  nm. A different color indicates a different coordination number for the simulated atoms

Таким образом, в случае начальной аморфной морфологии можно выделить две группы нанокластеров серебра в зависимости от их размера. Первая группа характеризуется конкурированием между собой  $I_h$  и  $D_h$  структур ( $D \approx 2,0-4,0$  нм), вторая – преобладанием смешенной ГЦК/ГПУ фазы, с полным переходом к ней при диаметре частиц более 8,0 нм. Проведенное далее МД моделирование для Ag наночастиц диаметром 10,0 нм появление пятичастичной симметрии в них уже не фиксировало, даже при условии начальной аморфной фазы.

В завершении приведем данные работы [21] в которой был использован метод осаждения кластерного пучка на кварцевую подложку на основе магнетронного распыления при изготовлении ансамбля наночастиц Ag с хорошо контролируемыми размерами. Данные ТЕМ [37] показали, что наночастицы ( $D = 12,5 \pm 1,1$  и  $24,0 \pm 2,0$  nm) имели монокристаллическую структуру с ГЦК решеткой аналогичной объемному серебру. Кластеры серебра данных размеров были нанесены в так называемом режиме мягкой посадки, гарантирующем, что кинетическая энергия кластера будет намного меньше, чем энергия когезии атомов, что приводит к отсутствию или очень небольшому искажению формы кластера, которая должна быть близкой к сферической. То есть, данная работа может считаться четким доказательством найденного нами результата, что размер Ag наночастицы примерно в 8-10 нм может считаться тем барьером, выше которого в обычных усло-



виях физических методик синтеза уже не удастся получить пятичастичное внутреннее строение.

### Заключение

Нанокластеры обладают рядом уникальных физико-химических свойств, которые обеспечивают им широкий спектр применений в электронике, катализе, плазмонных приложениях, медицине и т.д. Управлять данными свойствами можно изменяя их характеристики, например, размеры или внутреннее строение. При этом хорошо известно, что с уменьшением диаметра нанокластеров вклад поверхности в полную энергию увеличивается, что приводит к изменению формы частиц. Так в случае нанокластеров ГЦК металлов это может привести к возникновению кубоктаэдрической, икосаэдрической или декаэдрической модификации. При этом из-за флуктуации поверхностных атомов, колебания которых менее ограничены ближайшими соседями в сравнении с внутренними атомами, с течением времени может произойти релаксация нанокластеров и изменение их геометрии. Другим фактором, оказывающим влияние на структуру, являются различного рода термические воздействия, которые в процессе эксплуатации наночастиц могут оказать критическое влияние на их свойства.

В наших предыдущих работах подробно исследовались политипные превращения ГЦК нанокластеров серебра диаметром до 2,0 нм, количество атомов в которых соответствовало ряду «магических» чисел. Было показано, что нанокластеры, содержащие более 200 атомов, не претерпевают спонтанной реконфигурации внутреннего строения, т.е. остаются термически стабильными вплоть до температуры плавления. При меньшем числе атомов, имеют место термически индуцированные изменения структуры кластера, протекающие по различным сценариям, приводящие, главным образом, к образованию Ih, Dh, ГПУ модификаций и различных гибридных морфологий.

Далее нами проводились сравнительные исследования изученного набора кластеров, исходная структура которых была изменена с ГЦК на аморфную. Было показано, что начальное строение наночастиц оказывает значительное влияние на характер будущей термической эволюции. Для этого методом молекулярной динамики с использованием модифицированного потенциала сильной связи ТВ-SMA исследовались нанокластеры Ag, обладающие начальным аморфным строением, диаметрами от 2,0 до 10,0 нм. Было показано, что размерной

границе, при которой исследуемые нанокластеры изменяли начальное аморфное строение на структуру свойственную объемному серебру, соответствует диаметр частиц около 8,0-10,0 нм.

### Список литературы

1. Misirli G.M., Sridharan K., Abrantes S.M.P. A review on nanostructured silver as a basic ingredient in medicine: physicochemical parameters and characterization // *Beilstein J. Nanotechnol.* 2021. V. 12. P. 440–461.
2. Filipczak P., Hałagan K., Ułański J., Kozanecki M. Surface-enhanced Raman scattering of water in aqueous dispersions of silver nanoparticles // *Beilstein J. Nanotechnol.* 2021. V. 12. P. 497–506.
3. Громов Д.Г., Павлова Л.М., Савицкий А.И., Трифонов А.Ю. Исследование начальных стадий конденсации Ag и Au на поверхности аморфного углерода при термическом испарении в вакууме // *Физика твердого тела.* 2015. Т. 51, № 1. С. 163–169.
4. Редель Л.В., Гафнер С.Л., Гафнер Ю.Я., Замулин И.С., Головенько Ж.В. Анализ возможности применения нанокластеров Ni, Cu, Au, Pt и Pd при процессах записи информации // *Физика твердого тела.* 2017. Т. 59, № 2. С. 399–408.
5. Guan W., Tang N., He K., Hu X., Li M., Li K. Gas-Sensing Performances of Metal Oxide Nanostructures for Detecting Dissolved Gases: A Mini Review // *Frontiers in Chemistry.* 2020. V. 8. Art. № 76.
6. Gafner Yu., Gafner S., Bashkova D. On measuring the structure stability for small silver clusters to use them in plasmonics // *Journal of Nanoparticle Research.* 2019. V. 21. P. 243.
7. Velázquez J.J., Tikhomirov V.K., Chibotaru L.F., Cuong N.T., Kuznetsov A.S., Rodríguez V.D., Nguyen M.T., Moshchalkov V.V. Energy level diagram and kinetics of luminescence of Ag nanoclusters dispersed in a glass host // *Optics Express.* 2012. V. 20. P. 13582–13591.
8. Dubkov S.V., Savitskiy A.I., Trifonov A.Yu., Yeritsyan G.S., Shaman Yu.P., Kitsyuk E.P., Tarasov A., Shtyka O., Ciesielski R., Gromov D.G. SERS in red spectrum region through array of Ag-Cu composite nanoparticles formed by vacuum-thermal evaporation // *Optical Materials X.* 2020. V. 7. P. 100055.
9. Tran D.T., Jones I.P., Johnston R.L., Preece J.A., van den Brom C.R. Truncated-octahedral copper-gold nanoparticles // *Journal of Physics: Conference Series.* 2010. V. 241. P. 012086.

10. Cleri F., Rosato V. Tight binding potentials for transition metals and alloys // *Phys. Rev. B*. 1993. V. 48. P. 22–33.

11. Редель Л.В., Гафнер Ю.Я., Гафнер С.Л. Роль «магических» чисел при формировании структуры в малых нанокластерах серебра // *Физика твердого тела*. 2015. V. 57. P. 2061–2070.

12. Garzon I.L., Michaelian K., Beltran M.R., Posada-Amarillas A., Ordejon P., Artacho E., Sánchez-Portal D., Soler J.M. Lowest energy structures of gold nanoclusters // *Physical Review Letters*. 1998. V. 81. P. 1600–1603.

13. Гафнер С.Л., Редель Л.В., Головенько Ж.В., Гафнер Ю.Я., Самсонов В.М., Харечкин С.С. Структурные переходы в малых кластерах никеля // *Письма в ЖЭТФ*. 2009. Т. 89, № 7. С. 425–431.

14. Гафнер С.Л., Редель Л.В., Гафнер Ю.Я. Моделирование процессов структурообразования нанокластеров меди в рамках потенциала сильной связи // *Письма в ЖЭТФ*. 2009. Т. 135, № 5. С. 899–916.

15. Гафнер Ю.Я., Головенько Ж.В., Гафнер С.Л. Формирование структуры нанокластеров золота при процессах кристаллизации // *Письма в ЖЭТФ*. 2013. Т. 143, № 2. С. 288–305.

16. Grishina Ya.S., Borgardt N.I., Volkov R.L., Gromov D.G., Savitskiy A.I. Electron microscopy study of silver nanoparticles obtained by thermal evaporation // *Semiconductors*. 2019. V. 53, N 15. P. 1986–1991.

17. Рыжкова Д.А., Гафнер С.Л., Гафнер Ю.Я. Влияние «магических» ГЦК чисел на стабильность строения малых нанокластеров серебра // *Письма в ЖЭТФ*. 2021. Т. 113, № 10. С. 668–676.

18. Рыжкова Д.А., Гафнер С.Л., Гафнер Ю.Я. Оценка влияния икосаэдрических «магических» чисел на термическую стабильность малых нанокластеров серебра // *Физика твердого тела*. 2022. Т. 64, № 3. С. 313–318.

19. Рыжкова Д.А., Гафнер С.Л., Гафнер Ю.Я. К вопросу стабилизации икосаэдрического строения малых нанокластеров серебра в ходе термического воздействия // *Физика металлов и металловедение*. 2022. Т. 123, № 6. С. 604–613.

20. Рыжкова Д.А., Гафнер С.Л., Гафнер Ю.Я. Исследование термической стабильности малых нанокластеров серебра с начальной аморфной субструктурой // *Фундаментальные проблемы современного материаловедения*. 2021. Т. 18, № 1. С. 17–23.

21. Novikov S.M., Popok V.N., Evlyukhin A.B., Hanif M., Morgen P., Fiutowski J.,

Beermann J., Rubahn H.-G., Bozhevolnyi S.I. Highly Stable Monocrystalline Silver Clusters for Plasmonic Applications // *Langmuir*. 2017. V. 33, N 24. P. 6062–6070.

### Информация об авторах

Ю. Я. Гафнер – доктор физико-математических наук, профессор, заведующий кафедрой математики, физики и информационных технологий Хакасского государственного университета им. Н.Ф. Катанова.

Д. А. Рыжкова – аспирант, старший преподаватель кафедры математики, физики и информационных технологий Хакасского государственного университета им. Н.Ф. Катанова.

С. Л. Гафнер – доктор физико-математических наук, доцент, профессор кафедры математики, физики и информационных технологий Хакасского государственного университета им. Н.Ф. Катанова.

А. А. Череповская – студент Хакасского государственного университета им. Н.Ф. Катанова.

### References

1. Misirli, G. M., Sridharan, K. & Abrantes, S. M. P. (2021). A review on nanostructured silver as a basic ingredient in medicine: physicochemical parameters and characterization. *Beilstein J. Nanotechnol.*, 12, 440–461.

2. Filipczak, P., Hałagan, K., Ulański, J. & Kozanecki, M. (2021). Surface-enhanced Raman scattering of water in aqueous dispersions of silver nanoparticles. *Beilstein J. Nanotechnol.*, 12, 497–506.

3. Gromov, D. G., Pavlova, L. M., Savitsky, A. I. & Trifonov, A. Yu. (2015). Investigation of the early stages of condensation of Ag and Au on the amorphous carbon surface during thermal evaporation under vacuum. *Physics of the Solid State*, 57(1), 173–180. (In Russ.).

4. Redel, L. V., Gafner, S. L., Gafner, Yu. Ya., Zamulin, I. S. & Golovenko, Zh. V. (2017). Analysis of the applicability of Ni, Cu, Au, Pt, and Pd nanoclusters for data recording. *Physics of the Solid State*, 59(2), 413–422. (In Russ.).

5. Guan, W., Tang, N., He, K., Hu, X., Li, M. & Li, K. (2020). Gas-Sensing Performances of Metal Oxide Nanostructures for Detecting Dissolved Gases: A Mini Review. *Frontiers in Chemistry*, 8, Art. № 76.

6. Gafner, Yu., Gafner, S. & Bashkova, D. (2019). On measuring the structure stability for small silver clusters to use them in plasmonics. *Journal of Nanoparticle Research*, 21, 243.



7. Velázquez, J. J., Tikhomirov, V. K., Chibotaru, L. F., Cuong, N. T., Kuznetsov, A. S., Rodríguez, V. D., Nguyen, M. T. & Moshchalkov, V. V. (2012). Energy level diagram and kinetics of luminescence of Ag nanoclusters dispersed in a glass host. *Optics Express*, 20, 13582–13591.
8. Dubkov, S. V., Savitskiy, A. I., Trifonov, A. Yu., Yeritsyan, G. S., Shaman, Yu. P., Kitsyuk, E. P., Tarasov, A., Shtyka, O., Ciesielski, R. & Gromov, D. G. (2020). SERS in red spectrum region through array of Ag-Cu composite nanoparticles formed by vacuum-thermal evaporation. *Optical Materials X*, 7, 100055.
9. Tran, D. T., Jones, I. P., Johnston, R. L., Preece, J. A. & van den Brom, C. R. (2010). Truncated-octahedral copper-gold nanoparticles. *Journal of Physics: Conference Series*, 241, 012086.
10. Cleri, F. & Rosato, V. (1993). Tight binding potentials for transition metals and alloys. *Phys. Rev. B*, 48, 22–33.
11. Redel', L. V., Gafner, Y. Y. & Gafner, S. L. Role of "magic" numbers in structure formation in small silver nanoclusters. *Physics of the Solid State*, 57(10), 2117–2125. (In Russ.).
12. Garzon, I. L., Michaelian, K., Beltran, M. R., Posada-Amarillas, A., Ordejon, P., Artacho, E., Sánchez-Portal, D. & Soler, J. M. (1998). Lowest energy structures of gold nanoclusters. *Physical Review Letters*, 81, 1600–1603.
13. Gafner, S. L., Redel', L. V., Goloven'ko, Zh. V., Gafner, Yu. Ya., Samsonov, V. M. & Kharechkin, S. S. (2009). Structural transitions in small nickel clusters. *JETP Letters*, 89, 364–369.
14. Gafner, S. L., Redel, L. V. & Gafner, Yu. Ya. (2009). Simulation of the processes of structuring of copper nanoclusters in terms of the tight-binding potential. *JETP Letters*, 108(5), 784–799. (In Russ.).
15. Gafner, Yu. Yu., Goloven'ko, Zh. V. & Gafner, S. L. (2013). Formirovanie struktury nanoklasterov zolota pri processah kristallizacii. *Pis'ma v zhurnal eksperimental'noj i teoreticheskoy fiziki*, 143(2), 288–305. (In Russ.). (In Russ.).
16. Grishina, Ya. S., Borgardt, N. I., Volkov, R. L., Gromov, D. G. & Savitskiy, A. I. (2019). Electron microscopy study of silver nanoparticles obtained by thermal evaporation. *Semiconductors*, 53(15), 1986–1991.
17. Ryzhkova, D. A., Gafner, S. L. & Gafner, Yu. Ya. (2021). Effect of "magic" fcc numbers on the stability of the structure of small silver nanoclusters. *JETP Letters*, 113, 638–645. (In Russ.).
18. Ryzhkova, D. A. Gafner, S. L. & Gafner, Yu. Ya. (2022). Estimation of the influence of icosahedric "magic" numbers of thermal stability of small silver nanoclusters. *Physics of the solid state*, 3, 314. (In Russ.).
19. Ryzhkova, D. A. Gafner, S. L. & Gafner, Yu. Ya. (2022). K voprosu stabilizacii ikosaedricheskogo stroeniya malyh nanoklasterov serebra v hode termicheskogo vozdejstviya. *Fizika metallov i metallovedenie*, 123(6), 604–613 (In Russ.). (In Russ.).
20. Ryzhkova, D. A. Gafner, S. L. & Gafner, Yu. Ya. (2021). Issledovanie termicheskoy stabil'nosti malyh nanoklasterov serebra s nachal'noj amorfnoj substrukturnoj. *Fundamental'nye problemy sovremennogo materialovedeniya (Basic Problems of Material Science (BPMS))*, 18(1), 17–23 (In Russ.). (In Russ.).
21. Novikov, S. M., Popok, V. N., Evlyukhin, A. B., Hanif, M., Morgen, P., Fiutowski, J., Beer-mann, J., Rubahn, H.-G. & Bozhevolnyi, S. I. (2017). Highly Stable Monocrystalline Silver Clusters for Plasmonic Applications. *Langmuir*, 33(24), 6062–6070.

#### Information about the authors

Yu. Ya. Gafner – Doctor of Physical and Mathematical Sciences, Professor, Chief of the Department of Mathematics, Physics and Information Technology, N.F. Katanov Khakas State University.

D. A. Ryzhkova – Postgraduate Student, Senior Lecturer of the Department of Mathematics, Physics and Information Technology, N.F. Katanov Khakas State University.

S. L. Gafner – Doctor of Physical and Mathematical Sciences, Docent, Professor of the Department of Mathematics, Physics and Information Technology, N.F. Katanov Khakas State University.

A. A. Cherepovskaya – Student, N.F. Katanov Khakas State University.

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

Статья поступила в редакцию 03.05.2023; одобрена после рецензирования 17.05.2023; принята к публикации 29.05.2023.

The article was received by the editorial board on 03 May 23; approved after reviewing 17 May 23; accepted for publication 29 May 23.

Научная статья

1.3.8. Физика конденсированного состояния (физико-математические науки)

УДК 621.785:669.1.08.29

doi: 10.25712/ASTU.1811-1416.2023.02.009

## **КОМПЛЕКСНАЯ МОДИФИКАЦИЯ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ ПОКРЫТИЯ Ti–Nb–Zr–N, СФОРМИРОВАННОГО ЭЛЕКТРОВЗРЫВНЫМ МЕТОДОМ**

**Юрий Федорович Иванов<sup>1†</sup>, Кирилл Валерьевич Соснин<sup>2</sup>, Денис Анатольевич Романов<sup>3</sup>,  
Артем Дмитриевич Филяков<sup>4</sup>, Виктор Евгеньевич Громов<sup>5</sup>**

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

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

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

<sup>2</sup> k.sosnin@mail.ru

<sup>3</sup> romanov\_da@physics.sibsiu.ru, <https://orcid.org/0000-0002-6880-2849>

<sup>4</sup> filyakov.1999@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-8168-8809>

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

**Аннотация.** Металлы широко применяются для долговременных ортопедических имплантатов. Это вызвано их высокой прочностью на растяжение и сжатие, высоким пределом текучести, усталостной прочностью, пластичностью, твердостью и ударной вязкостью. Однако металлические материалы не обладают биофункциональными свойствами. Применение титановых сплавов в изготовлении имплантатов ограничивается их низкой твердостью и плохой износостойкостью. В случае применения титанового сплава ВТ6 в качестве имплантата при работе в организме человека выделяются ионы алюминия и ванадия, которые пагубно влияют на организм. В настоящей статье решается проблема устранения воздействия алюминия и ванадия из титанового сплава ВТ6 на организм человека. На поверхности титанового сплава ВТ6 созданы покрытия Ti–Nb–Zr–N. Данные покрытия в будущем предполагается использовать для лучшей приживаемости титановых имплантатов в организме человека. Формирование покрытий включало электровзрывное напыление состава Ti–Nb–Zr, электронно-пучковую обработку и азотирование. Покрытия исследовали методами сканирующей и просвечивающей электронной микроскопии. Полученное покрытие сформировано атомами титана, ниобия, циркония и азота. Алюминий и ванадий не проникают в покрытие из подложки. Такая композиция элементов формируется как на поверхности, так и по всей толщине покрытий. Основными фазами покрытия являются  $\alpha$ -Ti, TiN, Ti<sub>2</sub>N, NbTi<sub>4</sub>, NbN и Zr<sub>2</sub>N. Определены микротвердость, модуль Юнга, износостойкость и коэффициент трения покрытий. Проведенный комплекс исследований позволяет рекомендовать полученные покрытия для дальнейших клинических испытаний.

**Ключевые слова:** покрытие Ti–Nb–Zr–N, электровзрывной метод, азотирование, облучение импульсным электронным пучком, фазовый состав, дефектная субструктура, микротвердость, износостойкость.

**Благодарности:** Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 21-79-00035) с использованием оборудования ЦКП «Структура, механические и физические свойства материалов» ФГБОУ ВО «Новосибирский государственный технический университет».

---

**Для цитирования:** Иванов Ю.Ф., Соснин К.В., Романов Д.А., Филяков А.Д., Громов В.Е. Комплексная модификация структуры и свойств покрытия Ti–Nb–Zr–N, сформированного электровзрывным методом // Фундаментальные проблемы современного материаловедения. 2023. Т. 20, № 2. С. 220–227. doi: 10.25712/ASTU.1811-1416.2023.02.009.

---

Original article

COMPLEX MODIFICATION OF THE STRUCTURE AND PROPERTIES  
OF THE Ti–Nb–Zr–N COATING FORMED BY ELECTROEXPLOSIVE SPRAYINGYuri F. Ivanov<sup>1†</sup>, Kirill V. Sosnin<sup>2</sup>, Denis A. Romanov<sup>3</sup>, Artem D. Filyakov<sup>4</sup>,  
Viktor E. Gromov<sup>5</sup><sup>1</sup> Institute of High Current Electronics SB RAS, Akademichesky Pr., 2/3, Tomsk, 634055, Russia<sup>2,3,4,5</sup> Siberian State Industrial University, Kirova Str., 42, Novokuznetsk, 654007, Russia<sup>1</sup> yufi55@mail.ru<sup>†</sup>, <https://orcid.org/0000-0001-8022-7958><sup>2</sup> k.sosnin@mail.ru<sup>3</sup> romanov\_da@physics.sibsiu.ru, <https://orcid.org/0000-0002-6880-2849><sup>4</sup> filyakov.1999@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-8168-8809><sup>5</sup> gromov@physics.sibsiu.ru, <https://orcid.org/0000-0002-5147-5343>

**Abstract.** Metals are widely used for long-term orthopedic implants. This is due to their high tensile and compressive strength, high yield strength, fatigue strength, ductility, hardness and toughness. However, metallic materials do not have biofunctional properties. The use of titanium alloys in the manufacture of implants is limited by their low hardness and poor wear resistance. In the case of using titanium alloy VT6 as an implant, aluminum and vanadium ions are released during work in the human body, which adversely affect the body. This article solves the problem of eliminating the impact of aluminum and vanadium from titanium alloy VT6 on the human body. The Ti–Nb–Zr–N coating was sprayed on Ti–6Al–4V titanium alloy. Those coatings will be used to increase titanium implants' survival rate. The coating formation was provided by electroexplosive spraying of the Ti–Nb–Zr layer, electron beam treatment and nitriding. The coatings were investigated by scanning electron microscopy and transmission electron microscopy. The obtained coating consists of titanium, niobium, zirconium and nitrogen atoms. There are no aluminium and vanadium atoms from the substrate in the coating. This composition of the elements forms the entire thickness of the coating. The main coating phases are  $\alpha$ -Ti, TiN, Ti<sub>2</sub>N, NbTi<sub>4</sub>, NbN и Zr<sub>2</sub>N. The Young's modulus, wear resistance and friction coefficient of the coating were studied. The performed set of studies allows recommending Ti–Nb–Zr–N coating for further clinical investigation.

**Keywords:** Ti–Nb–Zr–N coating, electroexplosive spraying, nitriding, impulse electron beam treatment, phase composition, defective substructure, microhardness, wear resistance.

**Acknowledgements:** The present work was performed within Russian Science Foundation project No. 21-79-00035 using the equipment of the SUC center «Structure, mechanical and physical properties of materials» of the Novosibirsk State Technical University.

**For citation:** Ivanov, Yu. F., Sosnin, K. V., Romanov, D. A., Filyakov, A. D. & Gromov, V. E. (2022) Complex modification of the structure and properties of the Ti–Nb–Zr–N coating formed by electroexplosive spraying. *Fundamental'nye problemy sovremennogo materialovedeniya (Basic Problems of Material Science (BPMS))*, 20(2), 220–227. (In Russ.). doi: 10.25712/ASTU.1811-1416.2023.02.009.

## Введение

Ключевую роль в успешности современных стоматологических и ортопедических операций играют биоматериалы. На сегодняшний день уже на протяжении столетия металлы являются основным выбором для биомедицинских имплантатов. Наиболее эффективным методом повышения эксплуатационных свойств имплантатов является создание биосовместимых коррозионностойких покрытий. Так как, с биологической точки зрения, именно химия и морфология поверхности определяют биологические характеристики имплантатов [1].

В настоящее время все больший интерес вызывает применение тантала в качестве биосовместимого материала [2]. Покрытие на его основе могут стать эффективным методом модификации поверхности имплантатов. Исследования, проводимые последние несколько десятилетий, демонстрируют его превосходную биосовместимость [3].

Исследование биосовместимости *in vitro* с использованием клеточной линии остеобластов человека hFOB показало превосходную клеточную адгезию и рост с обильным образованием внеклеточного матрикса на поверхности покрытия Ta по сравнению с поверхностью Ti [2]. В другом *in vitro* исследовании [4] было

продемонстрировано, что нанесение танталовых покрытий на поверхность пористого каркаса из Ti-6Al-4V оказывает положительное влияние на адгезию, рост и пролиферацию мезенхимальных стволовых клеток. Результаты, опубликованные в статье [5], свидетельствуют о том, что пористое танталовое покрытие, созданное при помощи лазера, по уровню пролиферации клеток сопоставимо с гидроксипатитовыми покрытиями при лучших механических характеристиках.

Для улучшения механических свойств покрытий на основе тантала может дополнительно применяться азотирование [6], аналогично другим металлам переходной группы он активно взаимодействует с азотом [7]. Получаемые нитриды способствуют улучшению механических и трибологических свойств поверхности [6].

Целью настоящей работы являлось исследование фазового состава, дефектной субструктуры, механических и трибологических свойств покрытия состава Ti-Nb-Zr-N, сформированного на титановом сплаве ВТ6 электровзрывным методом и подвергнутом дополнительной комплексной обработке, сочетающей облучение импульсным электронным пучком и последующее азотирование в плазме несамостоятельного дугового разряда низкого давления с накаливаемым катодом.

### Материалы и методы

Материалом исследования являлись образцы покрытия состава Ti-Nb-Zr, нанесенного на титановый сплав ВТ6 электровзрывным методом. Толщина покрытия составляет 75-80 мкм. Для формирования покрытия производили электрический взрыв трехслойной фольги титан (400 мг) – ниобий (100 мг) – цирконий (100 мг). Продукты электрического взрыва по титановому соплу направлялись на образец-подложку. Электрический взрыв обеспечивал на поверхности обрабатываемого материала поглощаемую плотность мощности  $1,5 \text{ ГВт/м}^2$ , давление в ударно-сжатом слое вблизи облучаемой поверхности  $\sim 12,5 \text{ МПа}$ , остаточное давление газа в рабочей камере  $\sim 100 \text{ Па}$ , температуру плазмы на срезе серебряного сопла  $\sim 10^4 \text{ К}$  и время воздействия плазмы на поверхность образца  $\sim 100 \text{ мкс}$ .

Электровзрывную обработку производили на установке ЭВУ60/10М. Образцы-подложки

имели форму пластинок размерами  $20 \times 20 \times 5 \text{ мм}$ . Комплексную обработку покрытия, сочетающую облучение импульсным электронным пучком и последующее азотирование в плазме несамостоятельного дугового разряда с накаливаемым катодом осуществляли на установке «КОМПЛЕКС». Параметры облучения: поверхностная плотность энергии ( $E_s$ ) =  $20 \text{ Дж/см}^2$ , длительность импульсов ( $t$ ) =  $200 \text{ мкс}$ , Количество импульсов ( $N$ ) =  $5 \text{ имп}$ . Азотирование осуществлял при температуре ( $T$ ) =  $520 \text{ град. С}$  в течение  $5 \text{ часов}$ .

Исследование структуры, элементного и фазового состава покрытия осуществляли методами сканирующей (прибор SEM 515 Philips) и просвечивающей дифракционной (прибор JEM-2100F JEOL) электронной микроскопии. 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 модифицирования, что позволяло проследить изменение структуры и фазового состава материала по мере удаления от поверхности образца. Анализ элементного состава покрытия осуществляли методами SEM/EDAX (микрорентгеноспектральный анализ, микроанализатор EDAX ECON IV, установленный на сканирующем электронном микроскопе). Фазовый состав покрытия определяли методами рентгеноструктурного анализа (дифрактометре Shimadzu XRD-6000). Съемку осуществляли в медном отфильтрованном излучении  $\text{Cu-K}\alpha 1$ ; монохроматор CM-3121. Анализ фазового состава проводили с использованием баз данных PDF 4+, а также программы полнопрофильного анализа POWDER CELL 2.4. Механические свойства характеризовали твердостью (прибор DUN-211S, Shimadzu, Япония, нагрузка на индентор  $100 \text{ мН}$ ). Модуль Юнга рассчитывали из результатов определения микротвердости (прибор DUN-211S, Shimadzu, Япония, нагрузка на индентор  $100 \text{ мН}$ ). Трибологические свойства (прибор TRIBOtester, Pin-On-Disc) характеризовали износостойкостью и коэффициентом трения, которые определяли при следующих параметрах испытаний: контр-тело – шарик диаметром  $6 \text{ мм}$  из  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , диаметр трека износа  $4 \text{ мм}$ , нагрузка  $10 \text{ Н}$ , скорость вращения образца  $25 \text{ мм/с}$ , длина пути трения в условиях сухого трения при комнатной температуре составляла  $50 \text{ м}$ .

## Результаты и обсуждение

Выявлена существенная неоднородность в изменении профиля микротвердости трех параллельных дорожек (рис.1а) на поперечных шлифах. Различия микротвердости наугад про-

веденных дорожек достигает (2-2,5) раз. Это, очевидно, указывает на неоднородность структуры сформированного электровзрывным методом покрытия, а также возможное присутствие микропор и микротрещин.

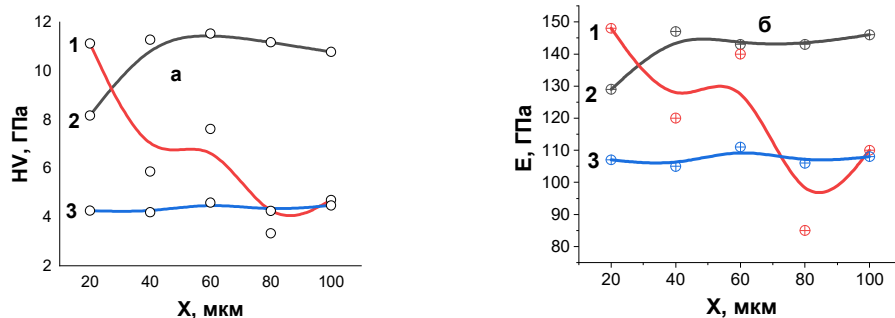


Рис.1. Профиль микротвердости (а) и модуля Юнга (б) трех дорожек поперечного сечения покрытия Ti-Nb-Zr-N

Fig.1. Microhardness (a) and Yong's module (b) of three lines of indentation of the Ti-Nb-Zr-N coating's cross-section

Усредненный по трем дорожкам профиль демонстрирует снижение микротвердости по мере удаления от поверхности покрытия (рис.2а). Толщина слоя с высокими (относительно подложки) значениями твердости достигает 60 мкм. Подобным образом изменяется и модуль Юнга, профили которого приведены на рис.1б и рис.2б.

Трибологические испытания показали, что параметр износа поверхностного слоя покрытия составляет  $1,6 \cdot 10^{-4}$  мм<sup>3</sup>/Н·м, что в 3,4 раза меньше параметра износа подложки ( $5,4 \cdot 10^{-4}$  мм<sup>3</sup>/Н·м). Коэффициент трения покрытия, равный 0,58, в 1,35 раза выше коэффициента трения подложки, равного 0,43. Следовательно, износостойкость сформированного покрытия кратно превосходит износостойкость подложки.

Трибологические испытания показали, что параметр износа поверхностного слоя покры-

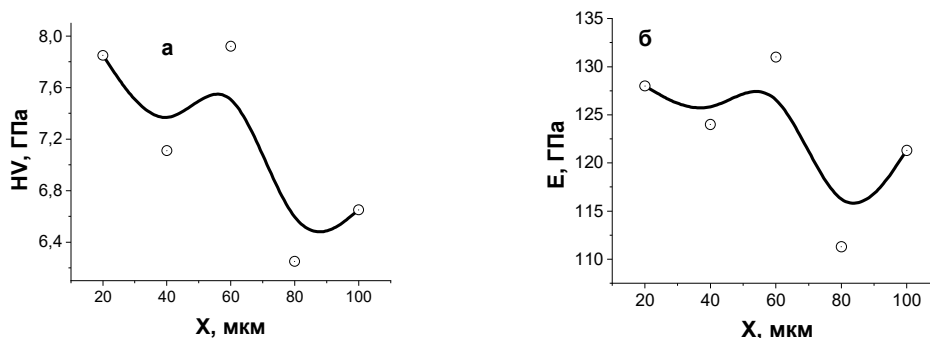


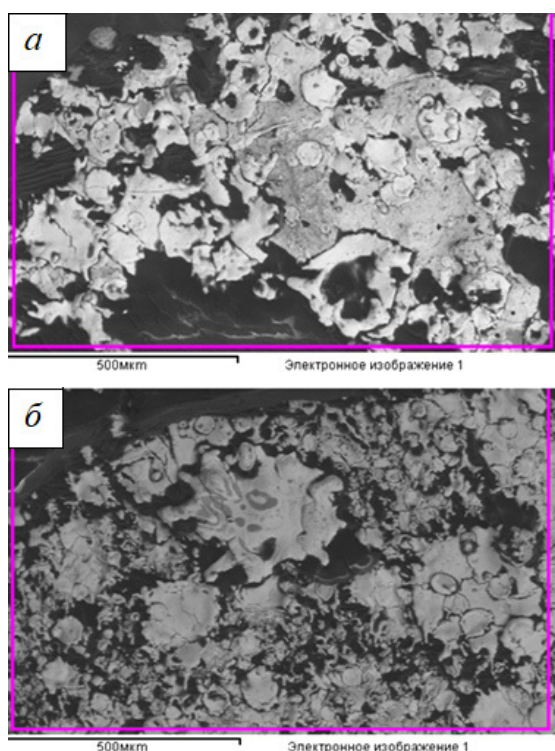
Рис.2. Усредненный, по результатам исследования трех дорожек поперечного сечения покрытия Ti-Nb-Zr-N, профиль микротвердости (а) и модуль Юнга (б)

Fig.2. Averaged microhardness (a) and Yong's module (b) of three lines of indentation of the Ti-Nb-Zr-N coating's cross-section

Структуру и элементный состав покрытия изучали методами сканирующей электронной микроскопии. В поверхностном слое присутствуют только атомы элементов, из которых формировали покрытие: титана, ниобия, циркония и азота.

Результаты количественного анализа элементного состава поверхностного слоя участков покрытия, представленных на рис.3а,б, приведены в таблице 1. Анализируя результаты таблицы 1, можно отметить присутствие только

спектров излучения атомов титана, ниобия, циркония и азота. Возможно наложение спектров излучения атомов азота на спектр излучения атомов титана. Это может быть причиной неточного определения азота в покрытии. Кроме того, азот является легким химическим элементом. Это также может являться причиной неточного определения азота в покрытии.



**Рис.3.** Электронно-микроскопическое изображение структуры поверхности покрытия Ti-Nb-Zr-N

**Fig.3.** Electron microscope image of the Ti-Nb-Zr-N coating's surface structure: area 1 (a); area 2 (b)

**Таблица 1.** Результаты микрорентгеноспектрального анализа областей (а) и (б) поверхностного слоя покрытия Ti-Nb-Zr-N, электронно-микроскопическое изображение которых представлено на рис.3

**Table 1.** The results of X-ray microscopic analysis of regions (a) and (b) of the surface layer of the Ti-Nb-Zr-N coating, the electron microscopic image of which is shown in Fig.3

Область анализа	Элемент, вес. %			
	Ti	Nb	Zr	N
(a)	59,2	18,07	20,15	2,58
(б)	56,7	20,06	21,32	1,92

Результаты, представленные на рис.4, демонстрируют изменение элементного состава покрытия по его толщине. Отчетливо видно, что основным элементом покрытия является титан. В существенно меньшем количестве присутствуют элементы, формирующие покрытие: цирконий, ниобий и азот. Эти результаты исследования структуры покрытия на поперечном шлифе полностью согласуются с результатами исследования поверхности покрытий, изложенными выше.

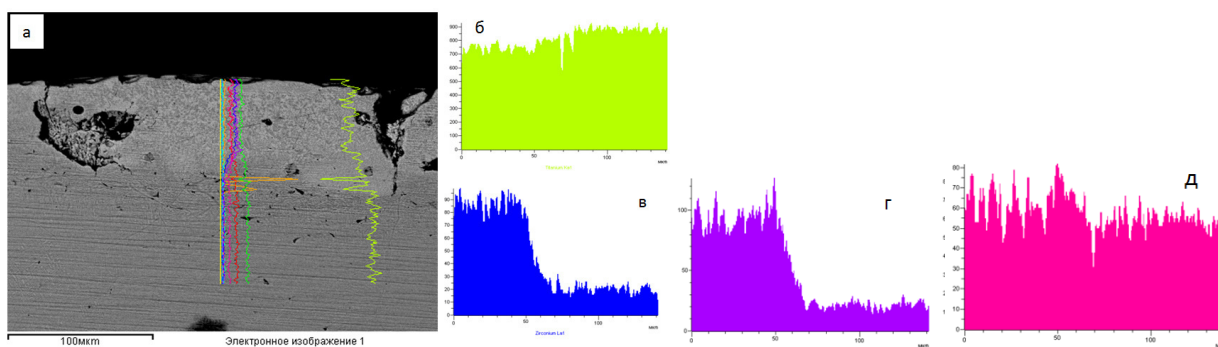
Результаты количественного анализа элементного состава различных участков объема покрытия показали, что основным элементом покрытия является титан, который присутствовал как в напыляемом покрытии, так и в подложке. В существенно меньшем количестве, по сравнению с титаном, в объеме покрытия выявляются цирконий, ниобий и азот. В поверхностном слое толщиной  $\approx 8$  мкм (рис.5) формируется структура дендритной кристаллизации. Оси дендритов обогащены атомами циркония, ниобия и титана, а межосевые пространства – преимущественно атомами титана. Основным элементом поверхностного слоя является титан, в существенно меньшем количестве присутствуют азот, ниобий и цирконий.

Анализ микроэлектроннограммы (рис.6) показывает, что в поверхностном слое формируется многофазная структура. Основной фазой является  $\alpha$ -Ti, упрочняющими фазами являются нитриды титана, ниобия и циркония.

Основным элементом поверхностного слоя на глубине 20 мкм также является титан, ниобий, цирконий и азот формируют включения различной формы и размеров. Слой сформирован дендритоподобной структурой и представлен фазами  $\alpha$ -Ti, TiN и NbTi<sub>4</sub>.

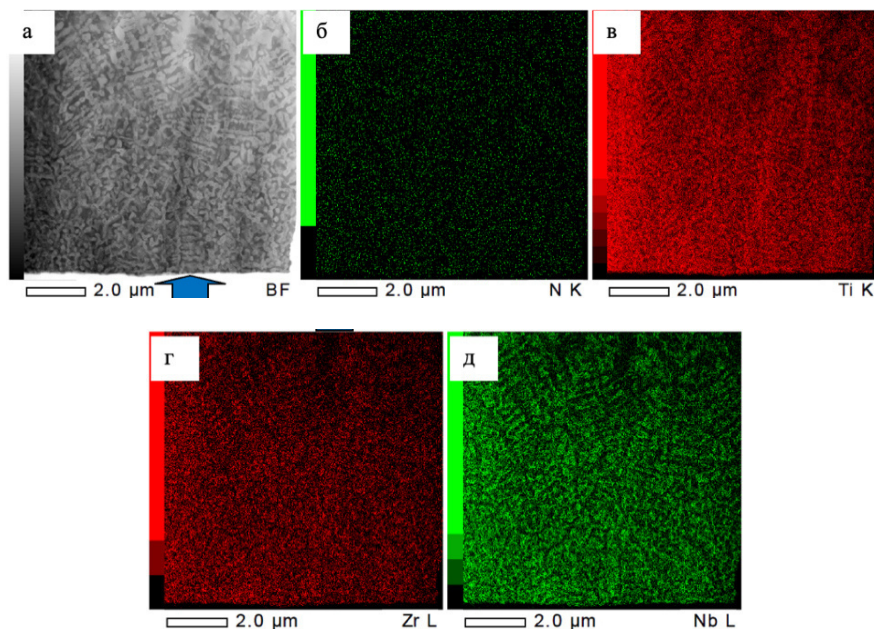
Объем слоя, расположенного на глубине 60 мкм, имеет пластинчатую структуру и обогащен атомами N, Ti, Zr и Nb. Преобладающим элементами данного слоя также являются титан, в существенно меньшем количестве присутствуют атомы N, Zr и Nb. Слой, расположенный на глубине 60 мкм, имеет пластинчатую структуру, сформированную фазами [020]NbTi<sub>4</sub> и  $\alpha$ -Ti. На границах пластин располагаются наноразмерные (10-15 нм) частицы нитрида титана [220]Ti<sub>2</sub>N.





**Рис.4.** Электронно-микроскопическое изображение поперечного сечения покрытия Ti-Nb-Zr-N (а), б-д – результаты анализа элементного состава покрытия; б – Ti, в – Zr, г – Nb, д – N

**Fig.4.** Electron microscope image of the Ti-Nb-Zr-N coating's cross-section (a), b-e – elemental composition of the coating: b – Ti, c – Zr, d – Nb, e – N



**Рис.5.** Структура поверхностного слоя покрытия Ti-Nb-Zr-N (а); б-д – изображение структуры покрытия, полученное в характеристическом рентгеновском излучении атомов азота (б), титана (в), циркония (г), ниобия (д). Стрелкой указана поверхность модификации

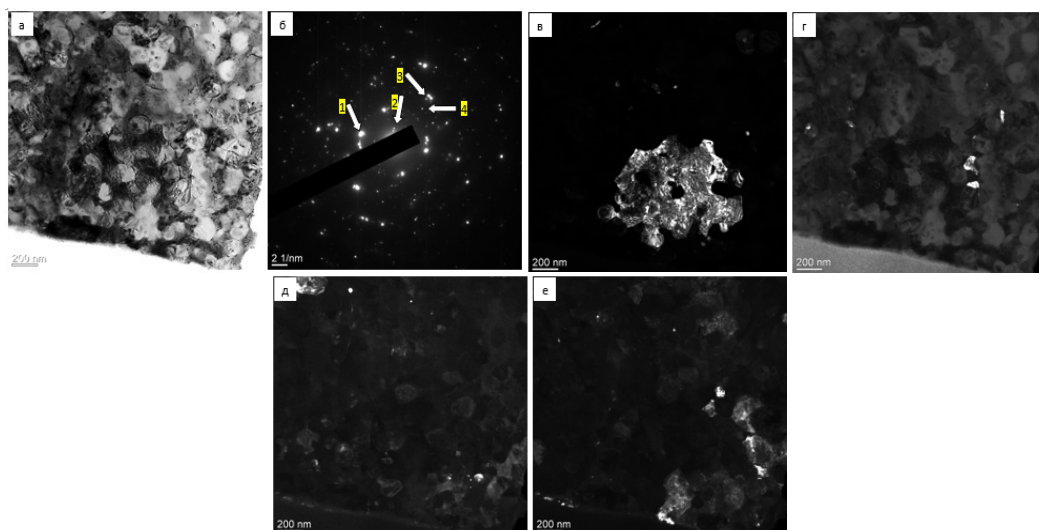
**Fig.5.** Structure of Ti-Nb-Zr-N coating's surface layer (a); b-e – coating structure image obtained in characteristic X-radiation of nitrogen atoms (b), titanium (c), zirconium (d), niobium (e). The modified surface indicated by arrow

**Таблица 3.** Результаты количественного элементного анализа слоя покрытия, представленного на рис.6а

**Table 3.** Elemental composition of the Ti-Nb-Zr-N coating layer shown in Fig.6a.

Элемент	Е, кэВ	Масс. %	Количество	Погрешность, %	Ат. %
N (K)	0,392	0,70	2982,88	0,78	2,78
Ti (K)	4,508	67,20	550578,00	0,01	77,94
Zr (L)	2,042	8,07	22398,66	0,24	4,91
Nb (L)	2,166	24,03	68719,26	0,08	14,37
Всего	–	100,00	–	–	100,00





**Рис.6.** Электронно-микроскопическое изображение структуры поверхностного слоя покрытия Ti–Nb–Zr–N, подвергнутого комплексной обработке. а – светлопольное изображение; б – микроэлектроннограмма; в-е – темнопольные изображения, полученные в рефлексах [101]α-Ti (в), [002]NbN (г), [202]Zr<sub>2</sub>N+[103]α-Ti (д), [220]Ti<sub>2</sub>N (е). На (б) стрелками указаны рефлексы: 1 – для темнопольного изображения (в); 2 – для темнопольного изображения (г), 3 – для темнопольного изображения (д), 4 – для темнопольного изображения (е)

**Fig.6.** The electron microscope image of the structure of the surface layer of the Ti–Nb–Zr–N coating after the complex treatment. a – bright field image; b – micro electron diffraction patterns; c-f – dark field images obtained in [101] α-Ti (c), [002] NbN (d), [202] Zr<sub>2</sub>N+[103] α-Ti (e), [220] Ti<sub>2</sub>N (f) reflexes. In (b), reflexes are indicated by arrows: 1 – for dark field images (c); 2 – for dark field images (d), 3 – for dark field images (e), 4 – for dark field images (g)

### Выводы

На сплаве ВТ6 получены покрытия Ti–Nb–Zr–N методом, включающим электровзрывное напыление, электронно-пучковую обработку и азотирование. Твердость покрытия, модуль Юнга и коэффициент трения превышают характеристики сплава ВТ6, но коэффициент трения покрытия ниже. Покрытие образовано только атомами элементов, используемых для формирования покрытия: титаном, ниобием, цирконием и азотом. Основной фазой покрытий является α-Ti, упрочняющими фазами – нитриды титана, ниобия и циркония.

### Список литературы

1. Li X., Chen T., Hu J., Li S., Zou Q., Li Y. et al. Modified surface morphology of a novel Ti–24Nb–4Zr–7.9Sn titanium alloy via anodic oxidation for enhanced interfacial biocompatibility and osseointegration // *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*. 2016. V. 144. P. 265–275.
2. Balla V.K., Banerjee S., Bose S., Bandyopadhyay A. Direct laser processing of a tantalum coating on titanium for bone replacement struc-

tures // *Acta biomaterialia*. 2010. V. 6, N 6. P. 2329–2334.

3. Ding D., Xie Y., Li K., Huang L., Zheng X. Micro/Nano structural tantalum coating for enhanced osteogenic differentiation of human bone marrow stem cells // *Materials*. 2018. V. 11, N 4. P. 546.

4. Li X., Wang L., Yu X., Feng Y., Wang C. et al. Tantalum coating on porous Ti–6Al–4V scaffold using chemical vapor deposition and preliminary biological evaluation // *Materials Science and Engineering: C*. 2013. V. 33, N 5. P. 2987–2994.

5. Balla V.K., Bose S., Davies N.M., Bandyopadhyay A. Tantalum–A bioactive metal for implants // *Jom*. 2010. V. 62, N 7. P. 61–64.

6. Hernández-Navarro C., Rivera L.P., Flores-Martínez M., Camps E., Muhl S. et al. Tribological study of a mono and multilayer coating of TaZrN/TaZr produced by magnetron sputtering on AISi-316L stainless steel // *Tribology International*. 2019. V. 131. P. 288–298.

7. Cardarelli F., Taxil P., Savall A. Tantalum protective thin coating techniques for the chemical process industry: molten salts electrocoating as a new alternative // *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*. 1996. V. 14, N 5–6. P. 365–381.

### Информация об авторах

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

К. В. Соснин – кандидат технических наук, старший научный сотрудник Сибирского государственного индустриального университета.

Д. А. Романов – доктор технических наук, доцент, старший научный сотрудник лаборатории электронной микроскопии и обработки изображений Сибирского государственного индустриального университета.

А. Д. Филяков – аспирант, научный сотрудник лаборатории электронной микроскопии и обработки изображений Сибирского государственного индустриального университета.

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

### References

1. Li, X., Chen, T., Hu, J., Li S., Zou & Q., Li, Y. et al. (2016). Modified surface morphology of a novel Ti–24Nb–4Zr–7.9Sn titanium alloy via anodic oxidation for enhanced interfacial biocompatibility and osseointegration. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 144, 265–275.
2. Balla, V. K., Banerjee, S., Bose, S. & Bandyopadhyay, A. (2010). Direct laser processing of a tantalum coating on titanium for bone replacement structures. *Acta Biomaterialia*, 6(6), 2329–2334.
3. Ding, D., Xie, Y., Li, K., Huang, L. & Zheng, X. (2018). Micro/Nano Structural Tantalum Coating for Enhanced Osteogenic Differentiation of Human Bone Marrow Stem Cells. *Materials*, 11(4), 546.

4. Li, X., Wang, L., Yu, X., Feng, Y., Wang, C., Yang, K. & Su, D. (2013). Tantalum coating on porous Ti–6Al–4V scaffold using chemical vapor deposition and preliminary biological evaluation. *Materials Science and Engineering: C*, 33(5), 2987–2994.

5. Balla, V. K., Bose, S., Davies, N. M. & Bandyopadhyay, A. (2010). Tantalum–A bioactive metal for implants. *JOM*, 62(7), 61–64.

6. Hernández-Navarro, C., Rivera, L. P., Flores-Martínez, M., Camps, E., Muhl, S. & García, E. (2019). Tribological study of a mono and multi-layer coating of TaZrN/TaZr produced by magnetron sputtering on AISI-316L stainless steel. *Tribology International*, 131, 288–298.

7. Cardarelli, F., Taxil, P. & Savall, A. (1996). Tantalum protective thin coating techniques for the Chemical Process Industry: Molten salts electrocoating as a new alternative. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 14(5–6), 365–381.

### Information about the authors

Yu. F. Ivanov – Doctor of Physical and Mathematical Sciences, Professor, Chief Researcher of the Institute of High-Current Electronics of the Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences.

K. V. Sosnin – Candidate of Technical Sciences, Senior Researcher, Siberian State Industrial University.

D. A. Romanov – Doctor of Technical Sciences, Associate Professor, Senior Researcher of the Laboratory of Electron Microscopy and Image Processing, Siberian State Industrial University.

A. D. Filyakov – Postgraduate Student, Researcher of the Laboratory of Electron Microscopy and Image Processing, Siberian State Industrial University.

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

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

Статья поступила в редакцию 10.04.2023; одобрена после рецензирования 24.04.2023; принята к публикации 10.05.2023.

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

Научная статья

1.3.8. Физика конденсированного состояния (физико-математические науки)

УДК 539.25:669.1

doi: 10.25712/ASTU.1811-1416.2023.02.010

**ВЛИЯНИЕ РАЗМЕРА ЗЕРЕН, ТЕМПЕРАТУРЫ НА СКАЛЯРНУЮ ПЛОТНОСТЬ ДИСЛОКАЦИЙ И КРИВИЗНУ-КРУЧЕНИЕ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ РЕШЕТКИ В МЕДНО-МАРГАНЦЕВЫХ СПЛАВАХ ПРИ ПЛАСТИЧЕСКОЙ ДЕФОРМАЦИИ****Людмила Ильинична Тришкина<sup>1†</sup>, Анатолий Анатольевич Клопотов<sup>2</sup>,  
Татьяна Викторовна Черкасова<sup>3</sup>, Владислав Иванович Бородин<sup>4</sup>,  
Александр Иванович Потехаев<sup>5</sup>, Михаил Дмитриевич Старостенков<sup>6</sup>**<sup>1, 2, 3, 4</sup> Томский государственный архитектурно-строительный университет, пл. Соляная, 2, 634003, Томск, Россия<sup>4, 5</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>6</sup> Алтайский государственный технический университет им. И.И. Ползунова, пр. Ленина, 46, 656038, Барнаул, Россия<sup>1</sup> trishkina.53@mail.ru<sup>†</sup>, <https://orcid.org/0000-0002-2724-0691><sup>2</sup> klopotovaa@tsuab.ru, <https://orcid.org/0000-0002-3690-0436><sup>3</sup> cherkasova\_tv@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0001-5330-9093><sup>4</sup> v.borodin@gtt.gazprom.ru, <https://orcid.org/0000-0002-4111-4712><sup>5</sup> potekaev@spti.tsu.ru, <https://orcid.org/0000-0002-7102-0207><sup>6</sup> genphys@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-6326-7613>

**Аннотация.** Получены зависимости напряжения течения от деформации при разных температурах одно-родных твердых растворов на основе сплавов Cu–Mn с ГЦК кристаллической решеткой в зависимости от состава. Установлено, что различие между кривыми напряжения течения при разных температурах, растет с увеличением содержания Mn в сплаве. Представлены результаты исследования эволюции дислокационной структуры в сплавах Cu–Mn с содержанием марганца 1, 2, 4 и 6 ат. % в интервале размеров зерен 20...240 мкм при температурах деформации от 293 до 673 К методами дифракционной электронной микроскопии. Установлены зависимости скалярной плотности дислокаций от размера зерен и температуры испытания в сплавах Cu–Mn. Установлено, что с увеличением степени деформации происходит значительный рост средней скалярной плотности дислокаций. При фиксированной степени деформации во всех исследованных сплавах увеличение температуры деформации приводит к уменьшению плотности дислокации. В интервале размеров зерен от 10 до 100 мкм при всех температурах испытания наблюдается интенсивное уменьшение средней скалярной плотности дислокаций. Для размеров зерен свыше 100 мкм данная величина плотности дислокаций не изменяется. По микроснимкам, полученных в электронном микроскопе по ширине изгибных экстинкционных деформационных контуров измерялись численные значения кривизны-кручения кристаллической решетки. Установлено, что величина кривизны-кручения кристаллической решетке возрастает с деформацией нелинейным образом во всех исследованных сплавах. Величина кривизны-кручения кристаллической решетки при фиксированной степени деформации сплавах с размером зерна ~ 10 мкм больше, чем в сплавах с более высокими размерами зерен ~200 мкм.

**Ключевые слова:** сплавы Cu–Mn, скалярная плотность дислокаций, деформационные кривые, дислокационные структуры, кривизна-кручение кристаллической решетки.

**Благодарности:** Работа выполнена в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования РФ FEMN-2023-0003.

**Для цитирования:** Тришкина Л.И., Клопотов А.А., Черкасова Т.В., Бородин В.И., Потехаев А.И., Старостенков М.Д. Влияние размера зерен, температуры на скалярную плотность дислокаций и кривизну-кручение кристаллической решетки в медно-марганцевых сплавах при пластической деформации // *Фундаментальные проблемы современного материаловедения*. 2023. Т. 20, № 2. С. 228–243. doi: 10.25712/ASTU.1811-1416.2023.02.010.

Original article

## EFFECT OF GRAIN SIZE, TEMPERATURE ON SCALAR DISLOCATION DENSITY AND CURVATURE-TORSION OF THE CRYSTAL LATTICE IN COPPER-MANGANESE ALLOYS DURING PLASTIC DEFORMATION

Lyudmila I. Trishkina<sup>1†</sup>, Anatoliy A. Klopotov<sup>2</sup>, Tatiana V. Cherkasova<sup>3</sup>, Vladislav I. Borodin<sup>4</sup>, Alexander I. Potekaev<sup>5</sup>, Mikhail D. Starostenkov<sup>6</sup>

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

<sup>4, 5</sup> National Research Tomsk State University, ave. Lenin, 36, Tomsk, 634050, Russia

<sup>3</sup> National Research Tomsk Polytechnic University, ave. Lenin, 30, Tomsk, 634003, Russia

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

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

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

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

<sup>4</sup> v.borodin@gtt.gazprom.ru, <https://orcid.org/0000-0002-4111-4712>

<sup>5</sup> potekaev@spti.tsu.ru, <https://orcid.org/0000-0002-7102-0207>

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

**Abstract.** The dependences of the flow stress on strain at different temperatures of homogeneous solid solutions based on Cu–Mn alloys with an fcc crystal lattice are obtained depending on the composition. It has been established that the difference between the flow stress curves at different temperatures increases with an increase in the Mn content in the alloy. The results of the study of the evolution of the dislocation structure in Cu–Mn alloys with manganese content of 1, 2, 4 and 6 at. % in the grain size range of 20...240 μm at deformation temperatures from 293 to 673 K by the methods of diffraction electron microscopy are presented. The dependences of the scalar dislocation density on the grain size and test temperature in Cu–Mn alloys have been established. It has been established that with an increase in the degree of deformation, a significant increase in the average scalar density of dislocations occurs. At a fixed degree of deformation in all the alloys studied, an increase in the deformation temperature leads to a decrease in the dislocation density. In the grain size range from 10 to 100 μm, at all test temperatures, an intense decrease in the average scalar dislocation density is observed. For grain sizes above 100 μm, this value of the dislocation density does not change. The numerical values of the curvature-torsion of the crystal lattice were measured from the micrographs obtained in an electron microscope along the width of the bending extinction deformation contours. It has been established that the magnitude of the curvature-torsion of the crystal lattice increases with deformation in a non-linear manner in all the investigated alloys. The value of curvature-torsion of the crystal lattice at a fixed degree of deformation in alloys with a grain size of ~10 μm is greater than in alloys with higher grain sizes of ~200 μm.

**Keywords:** Cu–Mn alloys, scalar dislocation density, deformation curves, dislocation structures, curvature-torsion of the crystal lattice.

**Acknowledgements:** The work was carried out within the framework of the state task of the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation (project No. FEMN-2023-0003).

**For citation:** Trishkina, L. I., Klopotov, A. A., Cherkasova, T. V., Borodin, V. I., Potekaev, A. I. & Starostenkov, M. D. (2023). Effect of grain size, temperature on scalar dislocation density and curvature-torsion of the crystal lattice in copper-manganese alloys during plastic deformation. *Fundamental'nye problemy sovremennogo materialovedeniya (Basic Problems of Material Science (BPMS))*, 20(2), 228–243. (In Russ.). doi: 10.25712/ASTU.1811-1416.2023.02.010.

### Введение

Твердые растворы системы Cu–Mn с ГЦК решеткой представляют интересный объект для исследования. Это связано с тем, что сплавы на основе твердых растворов системы Cu–Mn обладают хорошим сочетанием прочностных и пластических свойств. Поэтому понятен пристальный интерес исследователей к сплавам

системы Cu–Mn, который отражается в достаточно обширной библиографии [1-6]. В результате определен ряд особенных свойств в этих сплавах. Отметим некоторые из них. Во-первых, в системе растворимость Mn в меди значительная (~25–30 ат. % Mn при низких температурах) [7]. Во-вторых, твердые растворы системы Cu–Mn достаточно однородны и в них происходит образование ближнего порядка

(БП) [8] при этом параметры ближнего порядка повышаются с увеличением содержания Mn. В-третьих, значения твердорастворного упрочнения  $\sigma_f$  увеличиваются с ростом концентрации Mn. В-четвертых, содержание Mn слабо влияет на энергию дефекта упаковки (ЭДУ) (в большом интервале концентраций ЭДУ изменяется от 38 до 40 мДж/м<sup>2</sup>) [9-11].

Таким образом, по сравнению с другими системами сплавы системы Cu–Mn обладают уникальными особенностями, которые проявляются при деформации этих сплавов в разнообразии дефектов: точечных дефектов и их групп, дислокаций, дисклинаций, зернограничных ступеней, тройных стыков зерен, свободного объема, внутренних напряжений линейных и объемных [12]. Кроме того, необходимо отметить, что в процессах неупругой деформации кристаллов необходимо, возможно, учитывать образование таких дефектов как краудионы [13-16], а также кривизну ( $\chi$ ) кристаллической решетки [17-20], которые могут играть существенную роль.

Краудионы как новый вид дефектов кристаллической структуры относятся к достаточно необычным объектам в современной физике кристаллов. Краудионы образуются при деформации как дефекты кристаллического строения в плотноупакованных атомных рядах кристалла, относительно слабо связанных со своим окружением. Образование краудиона связано с тем, что собственный межузельный атом в плотноупакованном ряду делокализуется. В результате это приводит к размытию вдоль ряда сгущение атомов, например, вдоль одного из плотноупакованных направлений типа  $\langle 110 \rangle$  в кристаллах с ГЦК решеткой [13-16].

Согласно развиваемым в [21-22] представлениям, локальная кривизна кристаллической решетки при значительных деформациях в металлах и сплавах определяет зарождение дислокаций и, как следствие, оказывает значительное влияние в деформационное упрочнение. Здесь необходимо отметить, что кривизна кристаллической решетки как еще один из видов дефектов уже достаточно подробно описан Козловым Э.В. с сотрудниками в [23].

В общем случае  $\chi$  определяется как тензор с компонентами кривизны и кручения. Поэтому параметр  $\chi$  принято называть как кривизну-кручение кристаллической решетки [24]. Экспериментальные исследования по эволюции кривизне-кручению кристаллической решетки  $\chi$

с деформацией уделено достаточно много работ. Так в работе [24] на сплавах системы Cu–Mn на основе электронно-микроскопических исследований установлено, что величина  $\chi$  существенно зависит от размера зерен и источниками возникновения кривизны-кручения кристаллической решетки являются границы зерен, стыки зерен и деформационные границы разориентации. Совершенно по-другому проявляется кривизна-кручение кристаллической решетки при деформации в аустенитной стали 110Г13 [25]. Например, процессы микродвойникования приводят к уменьшению значений  $\chi$  и к снижению внутренних напряжений в деформированной стали Гадфильда [25]. Поэтому глубокое понимание влияния кривизны-кручения кристаллической решетки совместно с дислокационными субструктурами необходимы для понимания механизмов упрочнения в твердых растворах в сплавах на основе Cu–Mn с ГЦК решеткой.

В работах [26-29] выявлены детальные особенности дислокационных структур на различных металлах и сплавах. Известно, что эти структуры могут быть классифицированы как высоко-, средне- и низкоэнергетические [30]. В упорядочивающихся сплавах закономерности накопления дислокаций приведены в [31], но накопление дислокаций в твердых растворах имеет свои отличия [18]. Как следствие это разным образом проявляется в кривизне-кручения кристаллической решетки. В литературе нет достаточно полных данных, связывающих такие параметры как плотность дислокаций с кривизной кручения кристаллической решетки в зависимости от размера зерен и температуры. Так, например, в работе [32] на основе исследования механических свойств и эволюции дислокационной структуры в сплаве Cu+0,4 ат. % Mn установлен многостадийный характер на зависимости напряжения течения ( $\sigma$ ) и коэффициента деформационного упрочнения ( $\theta = d\sigma/d\varepsilon$ ) от степени деформации и показано, что для каждой стадии характерен свой носитель деформации в виде определенной дислокационной субструктуры (ДСС). Не смотря, на большое внимание, которое уделено исследователями сплавам на основе Cu–Mn в литературе нет достаточно полных данных об особенностях эволюции дислокационной структуры от деформации сплавах Cu–Mn при концентрации Mn до 6 ат. %.

Вопрос о том, как образующиеся при деформации краудионы, которые обладают достаточно высокой подвижностью, могут оказать влияние на механизмы деформации кристаллических материалов, является достаточно сложным и до конца не изученным. Так же, необходимо отметить, что особенностью краудионов является их кооперативный характер движения. При этом краудионы при своем движении могут перемещаться на десятки и даже сотни межатомных расстояний вдоль плотноупакованной цепочки атомов с высокой скоростью. Разная степень ближнего порядка в зависимости от содержания Mn и температуры испытаний в твердых растворах системы Cu–Mn с ГЦК решеткой [8] оказывает влияние не только на механизмы образования дислокаций и краудионов, но и на подвижность дислокаций и краудионов. То, что дислокации оказывают влияние на кривизну-кручение кристаллической решетки установлено в литературе на разных сплавах [17-19]. Однако, систематизированного исследования в твердых растворах системы Cu–Mn посвященных этому вопросу в литературе нет. Следует отметить, что вопрос о том, как особые свойства краудионов, могут проявиться на кривизне-кручении кристаллической решетки остается открытым и требует специальных исследований.

Таким образом, можно определить задачу, которой посвящена данная работа: методом электронной микроскопии изучить изменений скалярной плотности дислокаций и кривизны-кручения кристаллической решетки в деформированных поликристаллах твердых растворов медь-марганец в интервале концентраций 1-6 ат. % Mn в зависимости от размеров зерен и температуры деформации.

### Материал и методика эксперимента

Исследовались поликристаллы с содержанием марганца 1, 2, 4 и 6 ат. % в интервале размеров зерен 20...240 мкм. Исследуемый интервал размеров зерен соответствует мезоуровню [19, 20]. Сплавы получали посредством выплавки в печи, используя атмосферу аргона. Для просмотра в электронном микроскопе готовились фольги следующим образом. Из слитков после прокатки в ленты толщиной 1,0 мм штамповали образцы с размером рабочей части 120×12×1 мм. Образцы деформировали на машине Instron со скоростью  $10^{-2} \text{ с}^{-1}$  в

интервале температур 20 до 400 °С. Из образцов после деформации электроискровой резкой нарезали тонкие пластинки размером меньше 0,1 мм. Из полученных пластинок методом электрополировки получали тонкие фольги. Дислокационную структуру просматривали в электронных микроскопах ЭМВ-100 АК и «Tesla BS-540», снабженных гониометром с наклоном и прецессией. Микрофотографии, полученные непосредственно в электронном микроскопе, использовались для изучения дислокационной структуры. Методы измерения параметров дислокационной структуры приведены в [33].

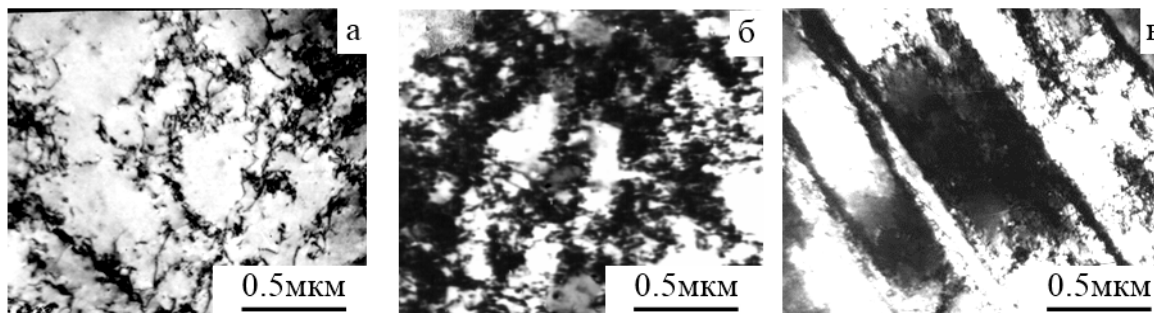
Кривизна-кручение кристаллической решетки определялась по градиенту непрерывной разориентировки  $\partial\varphi/\partial\ell$  [33, 34]. Известно, что для определения  $\chi$  необходимо измерить смещение  $\Delta\ell$  изгибного экстинкционного контура, наблюдаемого на электронно-микроскопическом изображении с контролируемым углом  $\Delta\varphi$  наклона фольги. Возникновение изгибных экстинкционных контуров на электронно-микроскопических изображениях структуры металлических материалов является свидетельством наличия в них кривизны-кручения и внутренних напряжений [33, 34]. Величину  $\chi = \partial\varphi/\partial\ell$  можно также определить, измеряя ширину изгибного экстинкционного контура. Экстинкционный деформационный контур локализован на участке фольги, где отражающие плоскости имеют одинаковую ориентировку. При удалении от положения точного брэгговского отражения интенсивность в деформационном контуре падает от центра контура к его краям. По величине  $\chi$ , довольно легко можно вычислить внутреннее напряжение в локальных участках образца.

### Результаты и их обсуждение

Формирование различного типа дислокационной структуры (ДСС) зависит от деформации, концентрации второго элемента, температуры испытания, а также от размера зерен. Информация о формирующихся типах ДСС включает в себя измеренные параметры ДСС, такие как средняя скалярная плотность дислокаций, плотность геометрически необходимых и статистически запасенных дислокаций [35, 36], размер дислокационных ячеек, плотность дислокаций в стенках и внутри ячеек, величина внутренних напряжений, значение кривизны-кручения кристаллической решетки и др.

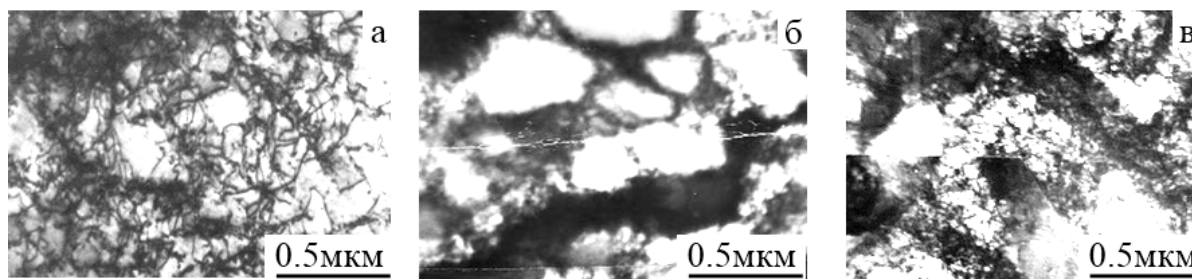
Во всех исследованных сплавах с ростом степени деформации наблюдалась следующая последовательность развития ДСС: хаотическое распределение дислокаций → неразориентированная дислокационная ячеистая субструктура → разориентированная ячеистая → микрополосовая

ДСС. Качественные электронно-микроскопические изображения ДСС сплава Cu+6 ат. % Mn после деформации при температуре  $T = 293$  К с размером зерна 100 мкм показаны на рис.1а-в.



**Рис.1.** Электронно-микроскопическое изображение субструктуры после деформации при  $T = 293$  К в сплаве Cu + 6 ат. % Mn (а – хаос и неразориентированная ячеистая ДСС, б – разориентированная ячеистая, в – микрополосовая) после различных степеней деформации: а –  $\varepsilon_{ист} = 0,05$ ; б –  $\varepsilon_{ист} = 0,20$ ; в –  $\varepsilon_{ист} = 0,40$ . Средний размер зерна  $\langle d \rangle = 100$  мкм

**Fig.1.** Electron microscopic image of the substructure after deformation at  $T = 293$  K in the Cu + 6 at. % Mn alloy (а – chaos and non-misoriented cellular DSS, б – misoriented cellular, в – microstrip) after various degrees of deformation: а –  $\varepsilon_{true} = 0.05$ ; б –  $\varepsilon_{true} = 0.20$ ; в –  $\varepsilon_{true} = 0.40$ . Average grain size  $\langle d \rangle = 100$   $\mu\text{m}$



**Рис.2.** Электронно-микроскопическое изображение субструктуры после деформации при  $T = 673$  К в сплаве Cu + 6 ат.%Mn (а – неразориентированная ячеистая ДСС, б – разориентированная анизотропная ячеистая, в – микрополосовая) после различных степеней деформации: а –  $\varepsilon_{ист} = 0,05$ ; б –  $\varepsilon_{ист} = 0,20$ ; в –  $\varepsilon_{ист} = 0,40$ . Средний размер зерна  $\langle d \rangle = 100$  мкм

**Fig.2.** Electron microscopic image of the substructure after deformation at  $T = 673$  K in the Cu + 6 at.% Mn alloy (а – non-misoriented cellular DSS, б – misoriented anisotropic cellular DSS, в – microstrip) after various degrees of deformation: а –  $\varepsilon_{true} = 0.05$ ; б –  $\varepsilon_{true} = 0.20$ ; в –  $\varepsilon_{true} = 0.40$ . Average grain size  $\langle d \rangle = 100$   $\mu\text{m}$

Для сравнения на рис.2 приведены электронно-микроскопические изображения ДС того же сплава при температуре 673 К. Проследим влияние температуры испытания на развитие дислокационной структуры: формирование ячеистой субструктуры при  $T=693$  К наступает быстрее уже при небольших степенях деформации по сравнению со сплавами, деформированными при температуре  $T=273$  К, а также образование разориентированных ДСС. При детальном анализе рис.1 и 2 хорошо видно, что в случае деформации при комнатной температуре в сплаве Cu+6 ат. % Mn формируется низкоэнергетическая последовательность ДСС [1,

37]. Повышение вероятности формирования высокоэнергетических дислокационных субструктур обусловлена ростом температуры деформации. Высокоэнергетические дислокационные субструктуры присутствуют, в частности, на рис.2а,в.

На рис.3а представлены зависимости напряжения течения ( $\sigma$ ) и коэффициента деформационного упрочнения ( $\theta$ ) от степени деформации ( $\varepsilon$ ) в сплаве Cu+0,4 ат. % Mn при температуре испытания 293 К. Римскими цифрами указаны стадии деформации и пунктирными вертикальными линиями показаны границы стадий. Размер зерна  $\langle d \rangle = 100$  мкм. Для выде-



ления стадий деформации были построены зависимости коэффициента деформационного упрочнения  $\theta = d\sigma/d\varepsilon$  от степени деформации  $\varepsilon_{ист}$ , анализ которых позволил выявить наличие короткой переходной стадии  $\pi$ , характеризующая переход от упругой деформации к пластической деформации – стадию II с почти постоянным коэффициентом деформационного упрочнения  $\theta$ , стадию III с уменьшающимся  $\theta$  и стадию IV с постоянным  $\theta$  [26, 27].

Согласно литературным данным диаграммы напряжения течения поликристаллических металлов и сплавов в координатах истинное напряжение  $\sigma$  – истинная деформация  $\varepsilon_{ист}$  имеют параболический вид и могут быть описаны выражением вида [27-29]

$$\sigma = \sigma_0 + \theta \varepsilon^n, \quad (1)$$

$\sigma_0$  – предел текучести,  $n$  – показатель деформационного упрочнения, который может принимать значения в пределах от 0,5 до 1,5 [28]. В тоже время напряжения течения в сплавах зависят от скалярной плотности дислокаций и подчиняются уравнениям вида [26-29]

$$\sigma = \sigma_0 + \alpha G b \sqrt{\rho} \quad (2)$$

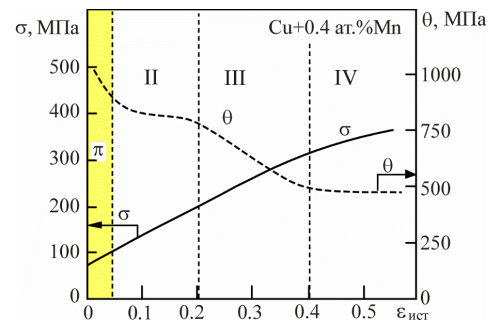
$$\rho = \rho_0 + A \varepsilon^n, \quad (3)$$

$$\theta = \frac{n}{2} \alpha \rho G b A^{1/2} \varepsilon^{(n/2+1)}, \quad (4)$$

где  $\rho$  – скалярная плотность дислокаций;  $\alpha$  – коэффициент взаимодействия дислокаций, которая может принимать значения в широких пределах от 0,5 до 1,5;  $G$  – модуль сдвига;  $b$  – вектор Бюргера дислокаций;  $\sigma_0$  – компонента внутренних напряжений не дислокационного происхождения, которую можно отнести к напряжению трения;  $A$  – коэффициент накопления дислокаций;  $\rho_0$  – плотность дислокаций в не деформированном состоянии; В литературе показано, что при эволюции ДСС от степени деформации параметры в уравнениях (1-3) значительно изменяются [26-29].

В твердых растворах системы Cu–Mn с ГЦК решеткой с повышением концентрации Mn происходит изменение параметров ближнего порядка (БП) при незначительном изменении энергии ДУ. Изменение параметров ближнего порядка приводит к изменениям параметров в уравнениях (1-3). Поскольку разрушению БП в процессе деформации оказывает определяющее влияние на эволюцию дислокационных субструктур. Это предположение хорошо коррелирует с данными работы [6]. В этой работе показано, что увеличение степени БП в сплавах Cu-

Mn с ростом содержания Mn оказывает эффективное влияние на циклическую деформацию и разрушение сплавов.



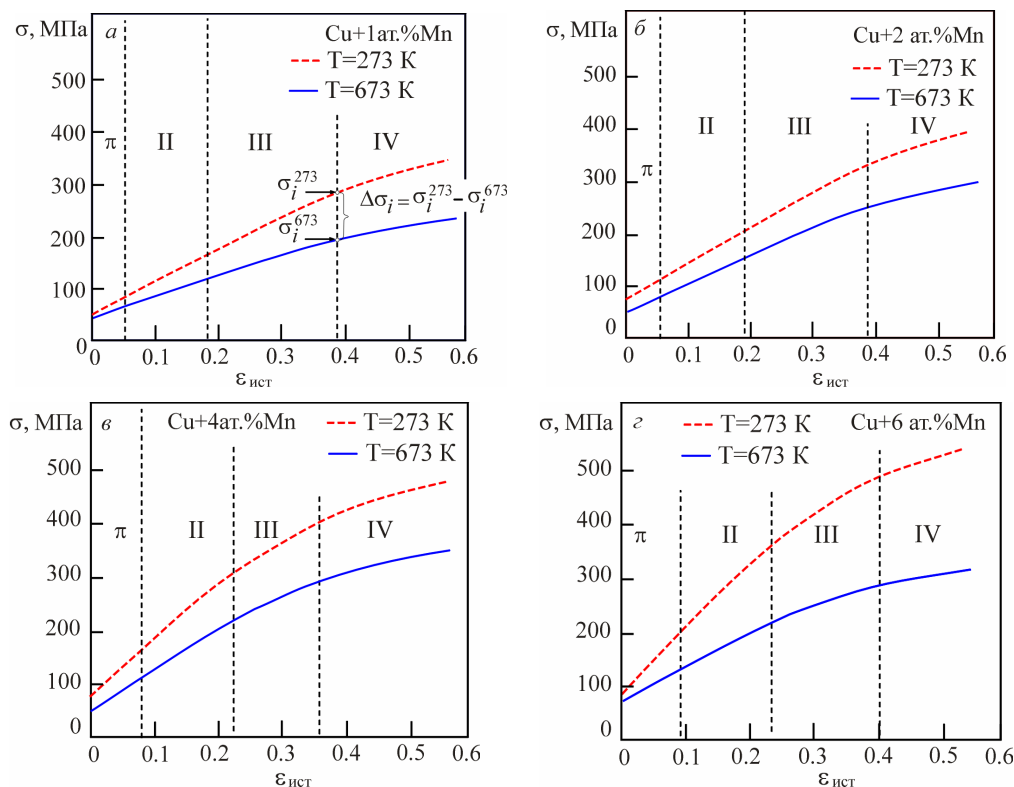
**Рис.3.** Зависимости напряжения течения ( $\sigma$ ) и коэффициента деформационного упрочнения ( $\theta$ ) от степени деформации ( $\varepsilon_{ист}$ ) в сплаве Cu+0,4 ат. % Mn. Римскими цифрами указаны стадии деформации и пунктирными вертикальными линиями показаны границы стадий. Размер зерна  $\langle d \rangle = 100$  мкм

**Fig.3.** Dependences of the flow stress ( $\sigma$ ) and the strain hardening coefficient ( $\theta$ ) on the degree of deformation ( $\varepsilon_{true}$ ) in the Cu + 0.4 at. % Mn alloy. Roman numerals indicate the stages of deformation, and dotted vertical lines show the boundaries of the stages.

Grain size  $\langle d \rangle = 100 \mu\text{m}$

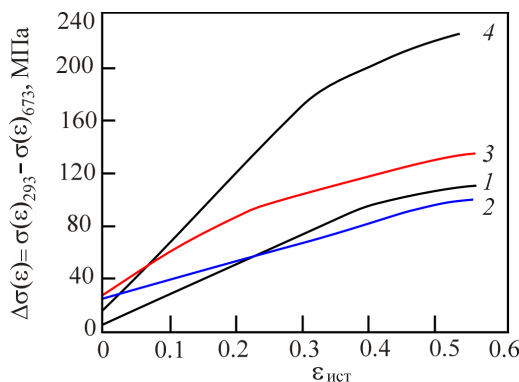
Зависимости напряжения течения  $\sigma$  в сплавах с разными составами при разных температурах испытаний представлены на рис.4. На основе этих данных были получены графики, отражающие разницу между значениями напряжения течения  $\Delta\sigma(\varepsilon) = \sigma(\varepsilon)_{293} - \sigma(\varepsilon)_{673}$  (рис.4а) при разных температурах от деформации для сплавов с разными составами (рис.5).

Видно, что наибольшее значение  $\Delta\sigma$  наблюдается в сплаве Cu+6 ат. % Mn, чем в сплавах с меньшим содержанием Mn (рис.5). Приведенная выше различная эволюция ДСС при разных температурах испытания в сплаве Cu+6 ат. % Mn наблюдается наиболее существенное отличие в подвижности дислокаций. Такие отличия в подвижности дислокаций зависят от разных факторов. Во-первых, подвижность дислокаций связана с разным торможением их на границах дислокационных ячеек и на границах микрополос. Во-вторых, в сплаве Cu+6 ат. % Mn более значителен ближний порядок в твердом растворе, чем в сплавах с меньшей концентрацией легирующего элемента и как следствие более значительное влияние на подвижность дислокаций оказывает разрушение БП при деформации при более высокой температуре.



**Рис.4.** Зависимости напряжения течения  $\sigma$  в сплавах с разными составами (1 – Cu+1 ат. % Mn; 2 – Cu+2 ат. % Mn; 3 – Cu+4 ат. % Mn; 4 – Cu+6 ат. % Mn) при разных температурах испытаний: а –  $T = 293$  К; б –  $T = 473$  К; в –  $T = 673$  К. Римскими цифрами указаны стадии деформации и пунктирными вертикальными линиями показаны границы стадий. Размер зерна  $\langle d \rangle = 100$  мкм

**Fig.4.** Dependences of flow stress  $\sigma$  in alloys with different compositions (1 – Cu+1 at.% Mn; 2 – Cu+2 at.% Mn; 3 – Cu+4 at.% Mn; 4 – Cu+6 at.% Mn) at different test temperatures: а –  $T = 293$  К; б –  $T = 473$  К; в –  $T = 673$  К. Roman numerals indicate the stages of deformation, and dotted vertical lines show the boundaries of the stages. Grain size  $\langle d \rangle = 100$   $\mu$ m



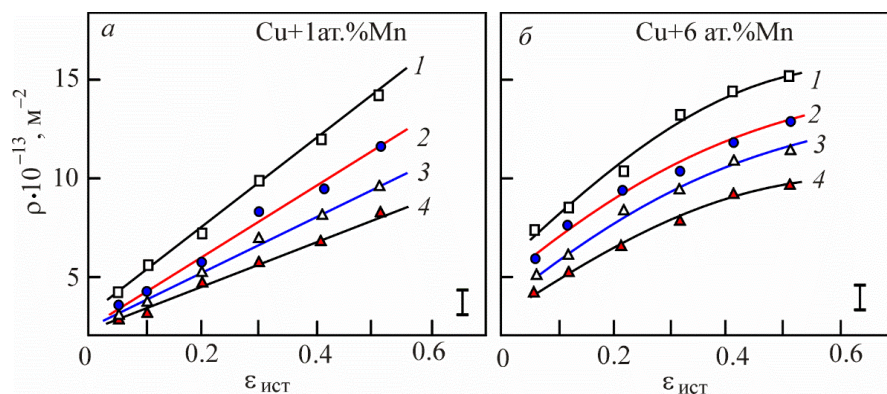
**Рис.5.** Кривые, вычисленные как разница между зависимостями напряжений течения при от деформации при разных температурах 293 К и 673 К ( $\Delta\sigma(\varepsilon) = \sigma(\varepsilon)_{293} - \sigma(\varepsilon)_{673}$ ) для сплавов с разными составами (1 – Cu+1 ат. % Mn; 2 – Cu+2 ат. % Mn; 3 – Cu+4 ат. % Mn; 4 – Cu+6 ат. % Mn).  $\sigma(\varepsilon)_{293}$  и  $\sigma(\varepsilon)_{673}$  напряжения течения в координатах  $\sigma$  от  $\varepsilon_{ист}$  при температурах 293 К и 673 К соответственно

**Fig.5.** Curves calculated as the difference between the dependences of the flow stresses at on the deformation at different temperatures of 293 K and 673 K ( $\Delta\sigma(\varepsilon) = \sigma(\varepsilon)_{293} - \sigma(\varepsilon)_{673}$ ) for alloys with different compositions (1 – Cu+ 1 at % Mn, 2 – Cu+2 at % Mn, 3 – Cu+4 at % Mn, 4 – Cu+6 at % Mn).  $\sigma(\varepsilon)_{293}$  and  $\sigma(\varepsilon)_{673}$  flow stresses in coordinates  $\sigma$  from  $\varepsilon_{ист}$  ist at temperatures of 293 K and 673 K, respectively

В результате наблюдается более значительное влияние содержания Mn в сплаве Cu+6 ат. % Mn на разницу между значениями напряжения течения  $\Delta\sigma(\varepsilon)=\sigma(\varepsilon)_{293}-\sigma(\varepsilon)_{673}$  при разных температурах от деформации, чем в сплавах с меньшим содержанием Mn.

Рост степени деформации приводит к образованию большего числа дислокаций при всех

температурах испытания, а увеличение температуры испытания приводит к уменьшению интенсивности накопления дислокаций при фиксированной степени деформации, которая зависит от содержания Mn в сплавах (рис.5). Эти данные подтверждаются построенными зависимостями  $\langle\rho\rangle$  от  $\varepsilon_{ист}$  при разных температурах испытаний на рис.6.



**Рис.6.** Зависимости средней скалярной плотности дислокаций ( $\rho$ ) от степени деформации ( $\varepsilon$ ) в сплавах Cu–Mn с разным содержанием Mn (а – Cu+1 ат.% Mn; б – Cu+6 ат. % Mn) при разных температурах испытаний (Т): 1 – 293 К; 2 – 473 К; 3 – 573 К; 4 – 673 К. Средний размер зерна  $\langle d \rangle = 100\text{мкм}$

**Fig.6.** Dependences of the average scalar dislocation density ( $\rho$ ) on the degree of deformation ( $\varepsilon$ ) in Cu–Mn alloys with different Mn content (a – Cu + 1 at.% Mn; b – Cu + 6 at. % Mn) at different test temperatures (T): 1 – 293 K; 2 – 473 K; 3 – 573 K; 4 – 673 K. Average grain size  $\langle d \rangle = 100\mu\text{m}$

С одной стороны, увеличение концентрации второго элемента оказывает значительное влияние на изменение функциональных зависимостей  $\rho=f(\varepsilon_{ист})$  (рис.6). С другой стороны, на приведенных кривых видно, что температура испытаний также оказывает значительное влияние на зависимости  $\rho=f(\varepsilon_{ист})$ . Плотность подвижных и закрепленных дислокаций в металлах и сплавах зависит от деформации согласно соотношению (3) [29]. По приведенным на рис.6а данным при разных температурах испытаний кривые  $\rho$  от  $\varepsilon_{ист}$  в сплаве Cu+1 ат. % Mn можно экстраполировать в виде линейных зависимостей

$$\rho = \rho_0 + A\varepsilon^1. \quad (5)$$

На основе анализа данных на рис.6а данных построены зависимости коэффициента  $A=\partial\rho/\partial\varepsilon$  от температуры испытаний для исследуемых сплавов (рис.7). Этот коэффициент отражает интенсивность накопления дислокаций и характеризует подвижность дислокаций и наглядно показывает, что в сплаве Cu+1 ат. % Mn наблюдается заметное уменьшение коэффициента А с ростом температуры (рис.7, кривая 1). Функциональных зависимостей  $\rho=f(\varepsilon_{ист})$  для сплава Cu+6 ат. % Mn имеют более сложный

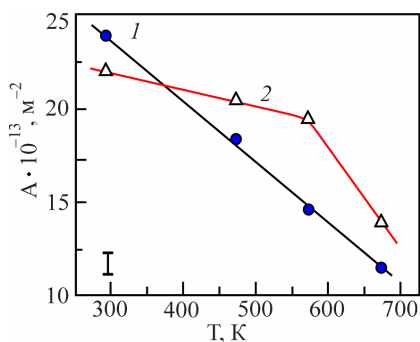
вид при разных температурах испытаний (рис.6б). На начальных этапах деформации кривые в координатах  $\langle\rho\rangle$  от  $\varepsilon_{ист}$  в области I можно проэкстраполировать в виде линейных зависимостей. Видно, что в области I зависимость коэффициента А в температурном интервале от 293 до 573 К слабо зависит от температуры (рис.7, кривая 2). Переход в более высокую температурную область 573-673 К приводит к увеличению интенсивности уменьшения коэффициента А, близкого к интенсивности уменьшения коэффициента А для сплава Cu+1 ат. % Mn (рис.7). При значительных пластических деформациях сплава Cu+6 ат. % Mn при разных температурах испытания кривые  $\rho$  от  $\varepsilon_{ист}$  в области II на рис.6б можно проэкстраполировать в виде степенной зависимости согласно выражению (3) с коэффициентом  $n$  в интервале значений 1-0,5.

Зависимость А от Т, приведенную на рис.7 для сплава Cu+1 ат.%Mn, можно представить в виде выражения

$$A=a_0+kT, \quad (6)$$

здесь  $a_0 = 33,5 \cdot 10^{-13} [\text{M}^{-2}]$ ,  $k = -0,033 \cdot 10^{-13} [1/\text{K} \cdot \text{M}^2]$ .





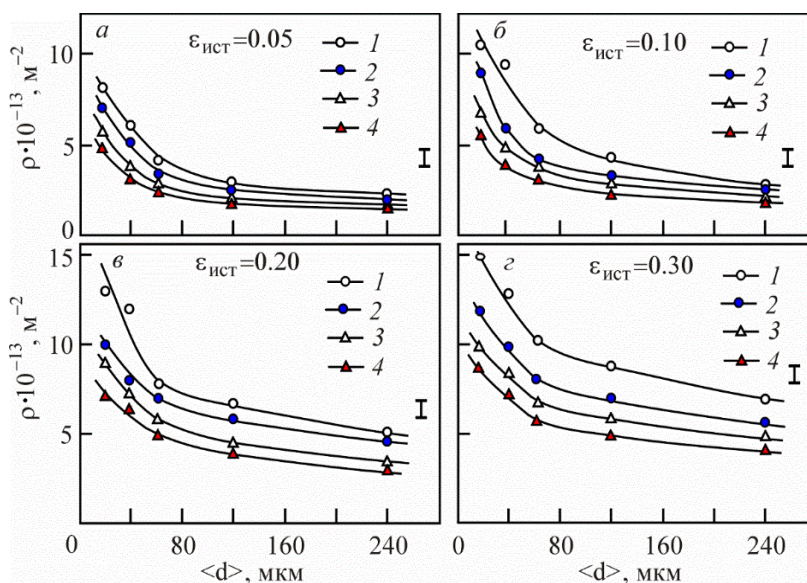
**Рис.7.** Зависимость коэффициента  $A = \partial\rho/\partial\varepsilon$  от температуры испытаний в сплавах Cu–Mn с разным содержанием Mn (1 – Cu+1 ат. % Mn; 2 – Cu+6 ат. % Mn)

**Fig.7.** Dependence of coefficient  $A = \partial\rho/\partial\varepsilon$  on test temperature in Cu–Mn alloys with different Mn content (1 – Cu+1 at. % Mn; 2 – Cu+6 at. % Mn)

Для сплава Cu+6 ат. % Mn выражение (5) можно использовать ограниченно в области температур 293-573 К с константами

$a_0 = 24,6 \cdot 10^{-13} [\text{м}^{-2}]$ ,  $k = -0,009 \times 10^{-13} [1/\text{К} \cdot \text{м}^2]$ . Коэффициент  $a_0$  можно представить как скалярную плотность дислокаций, накопленную при деформации равной 0,51 при температуре 0 К. Приведенные данные показывают, что скалярная плотность дислокаций более интенсивно накапливается в сплавах с высоким содержанием Mn, чем в сплавах с низким содержанием Mn.

Анализ влияния размера зерна на накопленные плотности дислокаций показал, что размер зерен не оказывает значительного влияния на тип формирующихся ДСС, но зато оказывает сильное влияние на количественные параметры ДС. Об этом свидетельствуют данные, приведенные на рис.8 для сплава Cu+6 ат. % Mn. На рисунке 8 представлены зависимости средней скалярной плотности дислокаций  $\rho$  от размера зерна  $\langle d \rangle$  при различных температурах испытания и степени деформации.



**Рис.8.** Зависимость средней скалярной плотности дислокаций ( $\langle \rho \rangle$ ) от среднего размера зерна ( $\langle d \rangle$ ) при разных степенях деформации ( $\varepsilon_{\text{ист}}$ ) и температурах испытания T в сплаве Cu+6 ат. % Mn: 1 – T = 293 К; 2 – T = 473 К; 3 – T = 573 К; 4 – T = 673 К

**Fig.8.** Dependence of the average scalar dislocation density ( $\langle \rho \rangle$ ) on the average grain size ( $\langle d \rangle$ ) at different degrees of deformation ( $\varepsilon_{\text{ист}}$ ) and test temperatures T in the Cu + 6 at. % Mn alloy: 1 – T = 293 К; 2 – T = 473 К; 3 – T = 573 К; 4 – T = 673 К

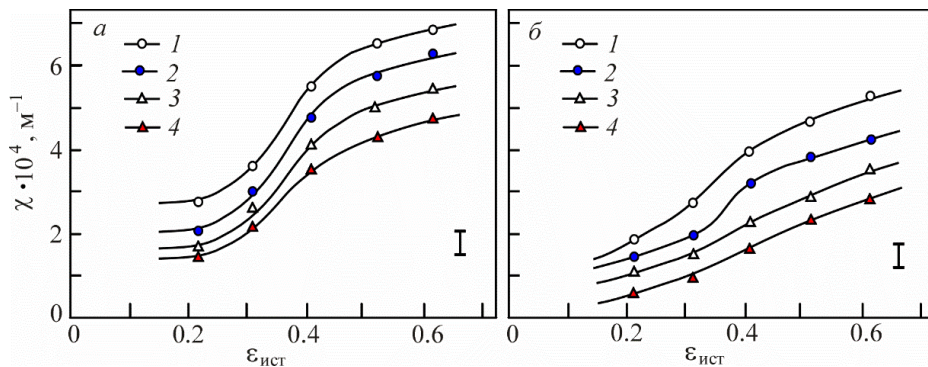
Несложно видеть, что с ростом размера зерен плотность дислокаций значительно уменьшается. Наиболее интенсивное уменьшение плотности дислокаций происходит в интервале размеров зерен 20...120 мкм. Можно отметить, анализируя эти зависимости, что размер зерен  $\langle d \rangle \approx 100$  мкм может являться критическим.

При дальнейшем увеличении размера зерен зависимость  $\rho = f(\langle d \rangle)$  значительно ослабевает. Из рис.8 также следует, что вблизи размера зерна  $\langle d \rangle \approx 100$  мкм изменяется физическая картина процесса.

Повышение степени деформации после  $\varepsilon_{\text{ист}} > 0,10-0,15$  приводит к появлению разори-

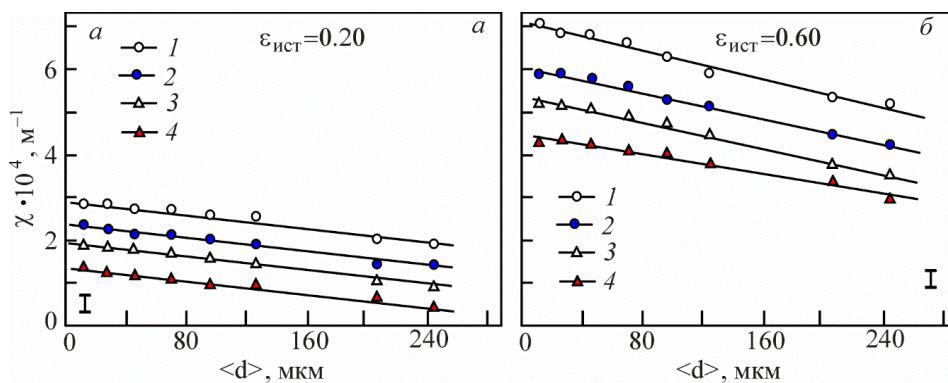
ентировок в ячеистой субструктуре. Разориентировки проявляются на электронномикроскопических изображениях в виде экстинкционных изгибных контуров. Это, в свою очередь, свидетельствует о наличии кривизны-кручения кристаллической решетки  $\chi$ . На рис.9 показано влияние степени деформации на величину  $\chi$  во всех исследованных сплавах для двух размеров зерен 10 и 200 мкм. Анализ зависимостей показывает, что при размере зерна 10 мкм (рис.9а) величина  $\chi$  при фиксированной степени деформации намного больше, чем в сплавах с размером зерна 200 мкм (рис.9б). Максимальное значение величины кривизны-кручения кристаллической решетки наблюдается при достижении степени деформации  $\varepsilon_{ист} = 0,60$ .

На рис.10 приведены данные, полученные на основе анализа электронномикроскопических изображений субструктуры (рис.1 и 2). На рисунке представлены зависимости изменения величины кривизны-кручения кристаллической решетки  $\chi$  с ростом размера зерна  $\langle d \rangle$  во всех исследованных сплавах при  $\varepsilon_{ист} = 0,20$  и  $\varepsilon_{ист} = 0,60$ , деформированных при комнатной температуре испытания. Анализ этих зависимостей показывает, что увеличение размера зерна от 10 до 240 мкм приводит к уменьшению значений величины  $\chi$ . При фиксированном размере зерна величина  $\chi$  выше в сплавах с концентрацией легирующего элемента 6 ат. %.



**Рис.9.** Зависимости кривизны-кручения кристаллической решетки  $\chi$  от деформации  $\varepsilon_{ист}$  в сплавах с размером зерна: а –  $\langle d \rangle = 10$  мкм, б –  $\langle d \rangle = 200$  мкм: 1 – Cu+1 ат. % Mn, 2 – Cu+2 ат. % Mn, 3 – Cu+4 ат. % Mn, 4 – Cu+6 ат. % Mn. При температуре испытаний  $T_{деф} = 293$  К

**Fig.9.** Dependences of the curvature-torsion of the crystal lattice  $\chi$  on the deformation  $\varepsilon_{true}$  in alloys with a grain size: а –  $\langle d \rangle = 10 \mu m$ , б –  $\langle d \rangle = 200 \mu m$ : 1 – Cu+1 at. % Mn, 2 – Cu+2 at. % Mn, 3 – Cu+4 at. % Mn, 4 – Cu+6 at. % Mn. At test temperature  $T_{def} = 293$  K

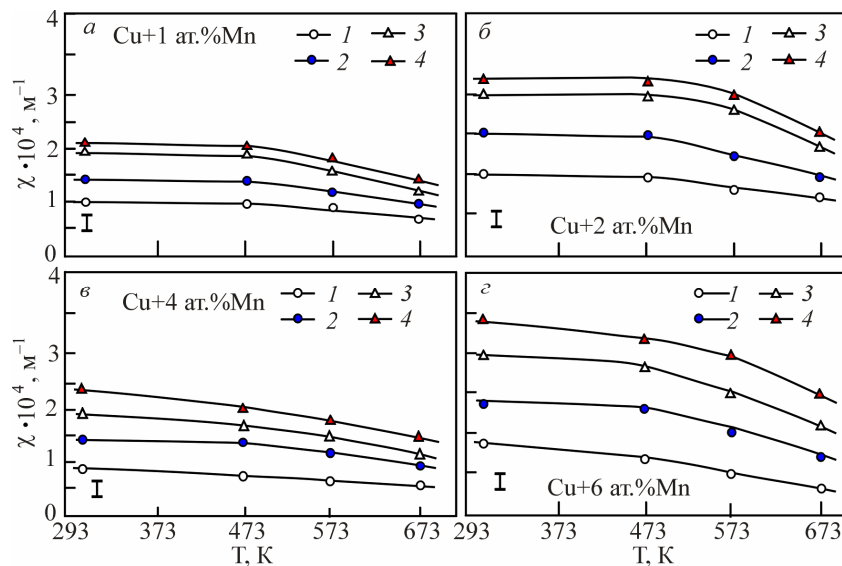


**Рис.10.** Зависимости кривизны-кручения кристаллической решетки  $\chi$  от размера зерна  $\langle d \rangle$  при разных степенях деформации  $\varepsilon_{ист}$  в сплавах: 1 – Cu+1 ат. % Mn, 2 – Cu+2 ат. % Mn, 3 – Cu+4 ат. % Mn, 4 – Cu+6 ат. % Mn. При температуре испытаний  $T_{деф} = 293$  К

**Fig.10.** Dependences of the curvature-torsion of the crystal lattice  $\chi$  on the grain size  $\langle d \rangle$  at different degrees of deformation  $\varepsilon_{true}$  in alloys: 1 – Cu+1 at. % Mn, 2 – Cu+2 at. % Mn, 3 – Cu+4 at. % Mn, 4 – Cu+6 at. % Mn. At test temperature  $T_{def} = 293$  K

Зависимости кривизны-кручения кристаллической решетки  $\chi$  от температуры испытания при различных степенях деформации показаны на рис.11. Анализ зависимостей  $\chi=f(T)$  обнаруживает, что при нагревании сплавов до темпе-

ратуры 493 К величина  $\chi$  практически не изменяется, а дальнейшее повышение температуры испытания приводит к резкому уменьшению величины  $\chi$ , особенно при деформациях  $\varepsilon_{ист} = 0,60$ .



**Рис.11.** Зависимости кривизны-кручения кристаллической решетки ( $\chi$ ) от температуры испытания ( $T$ ) в сплавах при различных степенях деформации: 1 –  $\varepsilon_{ист} = 0,20$ , 2 –  $\varepsilon_{ист} = 0,30$ , 3 –  $\varepsilon_{ист} = 0,40$ , 4 –  $\varepsilon_{ист} = 0,60$ . Измерения  $\chi$  проводились внутри зерна. Средний размер зерна 100 мкм

**Fig.11.** Dependences of the curvature-torsion of the crystal lattice ( $\chi$ ) on the test temperature ( $T$ ) in alloys at various degrees of deformation ( $\varepsilon_{ист}$ ): 1 – 0.20, 2 – 0.30, 3 – 0.40, 4 – 0.60. The  $\chi$  measurements were carried out inside the grain. Average grain size 100  $\mu\text{m}$

### Заклучение

Представлены результаты исследования эволюции дислокационной структуры и кривизны-кручения кристаллической решетки поликристаллов однородных твердых растворов с ГЦК кристаллической решеткой в сплавах Cu+X ат. % Mn (X=1, 2, 4, 6).

1. Выявлены разные зависимости напряжения течения при разных температурах сплавов Cu–Mn в зависимости от состава, которые представлены в виде кривых  $\Delta\sigma(\varepsilon) = \sigma(\varepsilon)_{293} - \sigma(\varepsilon)_{673}$ . Установлено, что различие между кривыми напряжения течения  $\Delta\sigma(\varepsilon)$ , полученные при разных температурах, растет с увеличением содержания Mn в сплаве и это различие достигает максимального значения в сплаве Cu+6 ат. % Mn. Такое изменение  $\Delta\sigma(\varepsilon)$  отражает разную подвижность при их движении в зернах поликристаллического сплава с разными значениями параметров БП и изменением их взаимодействия их с границами ячеек и границами микрополос.

2. Установлено, что влияние концентрации твердого раствора в поликристаллах с ГЦК кристаллической решеткой в сплавах Cu+X ат. % Mn (X=1, 2, 4, 6) на формирование типов дислокационных субструктур оказывается незначительным. Во всех исследованных сплавах при комнатной температуре  $T = 293$  К с ростом степени деформации установлена следующая последовательность эволюции ДСС: хаотическое распределение дислокаций  $\rightarrow$  неразориентированная дислокационная ячеистая субструктура  $\rightarrow$  разориентированная ячеистая  $\rightarrow$  микрополосовая ДСС. Деформация при температуре испытания 673 К в сплаве Cu + 6 ат. % Mn приводит к изменению последовательности эволюции ДСС: неразориентированная ячеистая ДСС  $\rightarrow$  разориентированная анизотропная ячеистая  $\rightarrow$  микрополосовая.

3. Анализ электронно-микроскопических изображений позволил установить, что скалярная плотность дислокаций линейно растет с увеличением пластической деформации в сплавах с малым содержанием Mn. В сплавах с более высоким содержанием Mn наблюдается не-

линейная зависимость скалярной плотности дислокаций от значений пластической деформации. При температурах от 293 К до 673 К в деформированных сплавах наблюдается уменьшение средней скалярной плотности дислокаций. Уменьшение размера зерна способствует возрастанию скалярной плотности дислокаций для всех исследованных сплавов. Размер зерна 100 мкм является критическим: при  $d \leq 80$  мкм в зернах начинается интенсивное увеличение плотности дислокаций.

4. Установлено, что размер зерен оказывает значительное влияние на величину кривизны-кручения кристаллической решетки  $\chi$ . Это влияние оказывается наиболее существенным при размерах зерен меньше 100-120 мкм. Установлено, что кривизна-кручение кристаллической решетки линейно растёт с уменьшением среднего размера зерна  $\langle d \rangle$  как при небольших степенях деформации, так и при значительных пластических деформациях. Это хорошо коррелирует с данными работы [38], в которой показано, что источниками возникновения кривизны-кручения являются границы зерен, стыки зерен и деформационные границы разориентации.

5. Выявлено, что при деформации исследуемых сплавов не зависимо от содержания Mn, критическая температура испытаний, при которой величина кривизны-кручения кристаллической решетки  $\chi$  начинает значительно уменьшаться, начинается с температуры 493 К.

### Список литературы

1. Steffens T., Schwink C., Korner A., Karnthaler H.P. Transmission electron microscopy study of the stacking-fault energy and dislocation structure in CuMn alloys // *Philos. Mag. A*. 1987. V. 56. P. 161–173.
2. Коновалова Е.В., Перевалова О.Б., Конева Н.А., Иванов К.В., Козлов Э.В. Исследование зёрненной структуры сплавов Cu–Al и Cu–Mn методами дифракции обратно рассеянных электронов и оптической металлографии // *Известия РАН. Серия физическая*. 2014. Т. 78, № 4. С. 384–387.
3. Коновалова Е.В., Перевалова О.Б., Конева Н.А., Иванов К.В., Козлов Э.В. Влияние микроскопических смещений атомов на параметры двойниковых границ зерен в сплавах на основе меди // *Фун-*

даментальные проблемы современного материаловедения. 2013. Т. 10, № 2. С. 272–277.

4. Han D., Van Z., Yang Y., Shi F., Li X.W. A good strength-ductility match in Cu–Mn alloys with high stacking fault energies: Determinant effect of short range ordering // *Scripta Materialia*. 2017. V. 133. P. 59–64.

5. Han D., Guan X.J., Yang Y., Shi F., Li X.W. Anomalous recovery of work hardening rate in Cu–Mn alloys with high stacking fault energies under uniaxial compression // *Materials Science and Engineering: A*. 2019. V. 743. P. 745–754.

6. Hana D., Zhanga Y.J., Li X.W. A crucial impact of short-range ordering on the cyclic deformation and damage behavior of face-centered cubic alloys: A case study on Cu–Mn alloys // *Acta Materialia*. 2021. V. 205. P. 116559.

7. Диаграммы состояния двойных металлических систем / под ред. С. П. Лякишева Т.2. М.: Машиностроение, 1997. 273 с.

8. Pfeiler W. Investigation of short-range order by electrical resistivity measurement // *Acta Metall.* 1988. V. 36. P. 2417–2434.

9. Gallagher P.C.J. The influence of alloying, temperature, and related effects on the stacking fault energy // *Metall. Trans.* 1970. V. 1. P. 2429–2461.

10. Nakajima K., Numakura K. Effect of solute atoms on stacking faults Cu–Ni and Cu–Mn systems // *Philos. Mag.* 1965. V. 12. P. 361–368.

11. Steffens T., Schwink C., Korner A., Karnthaler H.P. Transmission electron microscopy study of the stacking-fault energy and dislocation structure in Cu–Mn alloys // *Philos. Mag. A*. 1987. V. 56. P. 161–173.

12. Штремель М.А. Прочность сплавов (в 2-х частях). М.: МИСИС, 1999. 527 с.

13. Нацик В. Д., Смирнов С. Н. Краудионы в теории упругости. Кристаллография. 2009. Т. 54, № 6. С. 1034–1042.

14. Маркидонов А.В., Старостенков М.Д., Барчук А.А., Медведев Н.Н. Особенности динамики краудионов и их комплексов в деформированном ГЦК кристалле // *Фундаментальные проблемы современного материаловедения*. 2011. Т. 8, № 3. С. 83–88.

15. Маркидонов А.В., Старостенков М.Д., Барчук А.А., Бовкуш С.В. Диссипация энергии движущихся краудионов на малоугловых границах зерен наклона в алюминии // *Фундаментальные проблемы современного материаловедения*. 2011. Т. 8, №4. С. 9–14.



16. Старостенков М.Д., Захаров П.В., Медведев Н.Н. Взаимодействие краудиона с границей биметалла Ni–Al в 2D модели // Письма о материалах. 2011. Т. 1. С. 238–240.
17. Конева Н.А., Киселева С.Ф., Попова Н.А., Козлов Э.В. Определение плотности энергии, запасенной при пластической деформации изотропного тела, по кривизна-кручение кристаллической решетки // Фундаментальные проблемы современного материаловедения. 2011. Т. 8, № 3. С. 34–41.
18. Конева Н.А., Киселева С.Ф., Попова Н.А., Козлов Э.В. эволюция кривизны-кручения кристаллической решетки при деформации аустенитной стали 110Г13 // Известия Российской академии наук. Серия физическая. 2014. Т. 78, № 4. С. 406–409.
19. Тюменцев А.Н., Дитенберг И.А., Коротаев А.Д., Денисов К.И. Эволюция кривизны кристаллической решетки в металлических материалах на мезо- и наноструктурных уровнях пластической деформации // Физическая мезомеханика. 2013. Т. 16, № 3. С. 63–79.
20. Конева Н.А., Тришкина Л.И., Черкасова Т.В. Кривизна-кручение кристаллической решетки в деформированных поликристаллических сплавах // Известия Российской академии наук. Серия физическая. 2019. Т. 83, № 10. С. 1362–1367.
21. Панин В.Е., Панин А.В., Елсукова Т.Ф., Попкова Ю.Ф. Фундаментальная роль кривизны кристаллической структуры в пластичности и прочности твердых тел // Физическая мезомеханика. 2014. Т. 17, № 6. С. 7–18.
22. Егорушкин В.Е., Панин В.Е., Панин А.В. Кривизна решетки, полосы локализованного сдвига и механизм электропластического эффекта // Физическая мезомеханика. 2018. Т. 21, № 3. С. 5–11.
23. Конева Н.А., Тришкина Л.И., Лычагин Д.В., Козлов Э.В. Новые методы в физике и механике деформируемого твердого тела. Ч. 1 / под ред. акад. Панина В.Е. Томск: ТГУ, 1990. С. 83–104.
24. Конева Н.А., Тришкина Л.И., Черкасова Т.В., Козлов Э.В. Эволюция кривизны-кручения кристаллической решетки при деформации поликристаллических твердых растворов Cu–Al и Cu–Mn: Роль размера зерен // Известия Российской академии наук. Серия физическая. 2017. Т. 81, № 3. С. 419–421.
25. Попова Н.А., Клопотов А.А., Никоненко Е.Л., Тришкина Л.И., Черкасова Т.В., Волокитин Г.Г., Лоскутов О.М., Бородин В.И., Потекаев А.И. Механизмы упрочнения и особенности стадийности деформации в высокомарганцевой аустенитной стали Гадфильда // Фундаментальные проблемы современного материаловедения. 2022. Т. 19, № 4. С. 423–436.
26. Конева Н.А., Козлов Э.В. Физическая природа стадийности пластической деформации // Структурные уровни пластической деформации и разрушения / под ред. В. Е. Панина. Новосибирск: Наука, 1990. С. 123–186.
27. Конева Н.А., Тришкина Л.И., Потекаев А.И., Козлов Э.В. Структурно-фазовые превращения в слабоустойчивых состояниях металлических систем при термосиловом воздействии. Томск: НТЛ, 2015. 344 с.
28. Хонникомб Р. Пластическая деформация металлов. М.: Мир, 1972. 408 с.
29. Тушинский Л.И. Структурная теория конструктивной прочности материалов. Новосибирск, 2004. 400 с.
30. Plastic deformation and fracture of materials. Edited by H. Mughrabi. V. 6 of Materials Science and Technology – A Comprehensive Treatment. VCH, Weinheim, 1992. 697 p.
31. Конева Н.А., Лычагин Д.В., Жуковский С.П., Козлов Э.В. Эволюция дислокационной структуры и стадии пластического течения поликристаллического железо-никелевого сплава // ФММ. 1985. Вып. 1. С. 171–179.
32. Тришкина Л.И., Черкасова Т.В., Клопотов А.А., Потекаев А.И. Механизмы твердорастворного упрочнения однофазных сплавов на основе Cu–Al и Cu–Mn с сетчатой дислокационной субструктурой // Известия ВУЗов. Физика. 2021. № 4 (120) С. 59–66.
33. Конева Н.А., Черкасова Т.В., Тришкина Л.И., Попова Н.А., Громов В.Е., Аксенова К.В. Дислокационная структура и дислокационные субструктуры. Электронно-микроскопические методы измерения их параметров. Новокузнецк: СибГИУ, 2019. 136 с.
34. Конева Н.А., Козлов Э.В., Тришкина Л.И., Лычагин Д.В. Внутренние поля напряжений, изгиб-кручение кристаллической решетки и стадии пластической деформации. Методы измерения и результаты. Новые методы в физике и механике деформируемого твердого тела. Часть I / под ред. В. Е. Панина. Томск: ТГУ, 1990. С. 83–93.
35. Козлов Э.В., Конева Н.А., Тришкина Л.И. Проблема классификации компонент дислокационной структуры // Фундаментальные

проблемы современного материаловедения. 2009. Т. 6, № 1. С. 7–11.

36. Козлов Э.В., Конева Н.А., Попова Н.А. Зёрненная структура, геометрически необходимые дислокации и частицы вторых фаз в поликристаллах микро- и мезоуровня // Физическая мезомеханика. 2009. Т. 12, № 4. С. 93–106.

37. Hansen N., Kuhlmann-Wilsdorf D. Low energy dislocation structure due to unidirectional deformation at low temperatures // Mater. Sci. Eng. 1986. V. 81. P. 141–161.

38. Конева Н.А., Тришкина Л.И., Черкасова Т.В., Козлов Э.В. Эволюция кривизны-кручения кристаллической решетки при деформации поликристаллических твердых растворов Cu–Al и Cu–Mn роль размера зерен // Известия РАН. Серия физическая. 2017. Т. 81, № 3. С. 419–421.

#### Информация об авторах

Л. И. Тришкина – доктор физико-математических наук, профессор кафедры физики, химии и теоретической механики Томского государственного архитектурно-строительного университета.

А. А. Клопов – доктор физико-математических наук, профессор кафедры Прикладной механики и материаловедения, Томского государственного архитектурно-строительного университета.

Т. В. Черкасова – кандидат физико-математических наук, доцент кафедры физики, химии и теоретической механики Томского государственного архитектурно-строительного университета.

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

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

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

#### References

1. Steffens, Th., Schwink, Ch., Korner, A. & Karnthaler, H. P. (1987). Transmission electron

microscopy study of stacking-fault energy and dislocation structure in Cu–Mn alloys. *Phil. Mag. A.*, 56(2), 161–173.

2. Konovalova, E. V., Perevalova, O. B., Ivanov, K. V., Koneva, N. A. & Kozlov, E. V. (2014). Investigating the grain structure of Cu–Al and Cu–Mn alloys via electron backscatter diffraction and optical metallography. *Bulletin of the Russian Academy of Sciences: physics*, 78(4), 253–256. (In Russ.).

3. Konovalova, E. V., Perevalova, O. B., Koneva, N. A., Ivanov, K. V. & Kozlov, E. V. (2013). Influence of microdistortions and total root-mean-square displacements of atoms on the parameters of twin grain boundaries in copper-based alloys. *Fundamental'nye problemy sovremennogo materialovedeniya (Basic Problems of Material Science (BPMS))*, 10(2), 272–277. (In Russ.).

4. Han, D., Van, Z., Yang, Y., Shi, F. & Li, X. W. (2017). A good strength-ductility match in Cu–Mn alloys with high stacking fault energies: Determinant effect of short range ordering. *Scripta Materialia*, 133, 59–64.

5. Han, D., Guan, X. J., Yang, Y., Shi, F. & Li, X. W. (2019). Anomalous recovery of work hardening rate in Cu–Mn alloys with high stacking fault energies under uniaxial compression. *Materials Science and Engineering: A*, 743, 745–754.

6. Hana, D., Zhanga, Y. J. & Li, X. W. (2021). A crucial impact of short-range ordering on the cyclic deformation and damage behavior of face-centered cubic alloys: A case study on Cu–Mn alloys. *Acta Materialia*, 205, 116559.

7. (1997). State diagrams of binary metallic systems. T.2. Ed. acad. RAS N. P. Lyakishev. Moscow. Mechanical engineering. P. 273. (In Russ.).

8. Pfeiler, W. (1988). Investigation of short-range order by electrical resistivity measurement. *Acta Metall.*, 36, 2417–2434.

9. Gallagher, P. C. J. (1970). The influence of alloying, temperature, and related effects on the stacking fault energy. *Metall. Trans.*, 1, 2429–2461.

10. Nakajima, K. & Numakura, K. (1965). Effect of solute atoms on stacking faults Cu–Ni and Cu–Mn systems. *Philos. Mag.*, 12, 361–368.

11. Steffens, T., Schwink, C., Korner, A. & Karnthaler, H. P. (1987). Transmission electron microscopy study of the stacking-fault energy and dislocation structure in Cu–Mn alloys. *Philos. Mag. A.*, 56, 161–173.

12. Shtremel, M. A. (1999). The strength of alloys. M. MISIS. P. 527. (In Russ.).
13. Natsik, V. D. & Smirnov, S. N. (2009). Crowdions in the theory of elasticity. *Crystallography*, 54(6), 1034–1042. (In Russ.).
14. Markidonov, A. V., Starostenkov, M. D., Barchuk, A. A. & Medvedev, N. N. (2011). Features of the dynamics of crowdions and their complexes in a deformed fcc crystal. *Fundamental'nye problemy sovremennogo materialovedenia (Basic Problems of Material Science (BPMS))*, 8(3), 83–88. (In Russ.).
15. Markidonov, A. V., Starostenkov, M. D., Barchuk, A. A. & Bovkush, S. V. (2011). Energy Dissipation of Moving Crowdions at Low-Angle Tilt Grain Boundaries in Aluminum. *Fundamental'nye problemy sovremennogo materialovedenia (Basic Problems of Material Science (BPMS))*, 8(4), 9–14. (In Russ.).
16. Starostenkov, M. D., Zakharov, P. V. & Medvedev, N. N. (2011). Crowdion interaction with Ni–Al bimetal boundary in 2D model. *Letters on materials*, 1, 238–240. (In Russ.).
17. Koneva, N. A., Kiseleva, S. F., Popova, N. A. & Kozlov, E. V. (2011). Determination of the energy density stored during plastic deformation of an isotropic body, according to curvature-torsion of the crystal lattice. *Fundamental'nye problemy sovremennogo materialovedenia (Basic Problems of Material Science (BPMS))*, 8(3), 34–41. (In Russ.).
18. Koneva, N. A., Kiseleva, S. F., Popova, N. A. & Kozlov, E. V. (2014). Evolution of curvature-torsion of the crystal lattice during deformation of austenitic steel 110G13. *News of the Russian Academy of Sciences. Physical series*, 78(4), 406–409. (In Russ.).
19. Tyumentsev, A. N., Ditenberg, I. A., Korotaev, A. D. & Denisov, K. I. (2013). Evolution of the curvature of the crystal lattice in metallic materials at the meso- and nanostructural levels of plastic deformation. *Physical mesomechanics*, 16(3), 63–79. (In Russ.).
20. Koneva, N. A., Trishkina, L. I. & Cherkasova, T. V. (2019). Curvature-torsion of the crystal lattice in deformed polycrystalline alloys. *News of the Russian Academy of Sciences. Physical series*, 83(10), 1362–1367. (In Russ.).
21. Panin, V. E., Panin, A. V., Elsukova, T. F. & Popkova, Yu. F. (2014). The fundamental role of the curvature of the crystal structure in the plasticity and strength of solids. *Physical mesomechanics*, 17(6), 7–18. (In Russ.).
22. Egorushkin, V. E., Panin, V. E. & Panin, A. V. (2018). Lattice curvature, localized shear bands, and the mechanism of the electroplastic effect. *Physical mesomechanics*, 21(3), 5–11. (In Russ.).
23. Koneva, N. A., Trishkina, L. I., Lychagin, D. V. & Kozlov, E. V. (1990). New methods in physics and mechanics of a deformable solid body. Part 1. Ed. acad. V. E. Panina. Tomsk. TSU. P. 83–104. (In Russ.).
24. Koneva, N. A., Trishkina, L. I., Cherkasova, T. V. & Kozlov, E. V. (2017). Evolution of curvature-torsion of the crystal lattice during deformation of polycrystalline solid solutions Cu–Al and Cu–Mn: The role of grain size. *News of the Russian Academy of Sciences. Physical series*, 81(3), 419–421. (In Russ.).
25. Popova, N. A., Klopotov, A. A., Nikonenko, E. L., Tishkina, L. I., Cherkasova, T. V., Volokitin, G. G., Loskutov, O. M., Borodin, V. I. & Potekaev, A. I. (2022). Strengthening mechanisms and features of deformation stages in high-manganese austenitic Hadfield steel. *Fundamental'nye problemy sovremennogo materialovedenia (Basic Problems of Material Science (BPMS))*, 19(4), 423–436. (In Russ.).
26. Koneva, N. A. & Kozlov, E. V. (1990). Physical nature of stages of plastic deformation. Structural levels of plastic deformation and destruction. Ed. Panina V. E. Novosibirsk. Science. P. 123–186. (In Russ.).
27. Koneva, N. A., Trishkina, L. I., Potekaev, A. I. & Kozlov, E. V. (2015). Structural-phase transformations in low-stability states of metal systems under thermal and force action. Tomsk. NTL. P. 344. (In Russ.).
28. Honnikomb, R. (1972). Plastic deformation of metals. M. Mir. P. 408. (In Russ.).
29. Tushinsky, L. I. (2004). Structural theory of structural strength of materials. Novosibirsk. P. 400. (In Russ.).
30. (1992). Plastic deformation and fracture of materials. Edited by H. Mughrabi. V.6 of Materials Science and Technology – A Comprehensive Treatment. VCH, Weinheim. P. 697.
31. Koneva, N. A., Lychagin, D. V., Zhukovsky, S. P. & Kozlov, E. V. (1985). Evolution of the dislocation structure and stages of plastic flow of a polycrystalline iron-nickel alloy. *FMM*, (1), 171–179. (In Russ.).
32. Trishkina, L. I., Cherkasova, T. V., Klopotov, A. A. & Potekaev, A. I. (2021). Mechanisms of solid solution strengthening of single-phase al-

loys based on Cu–Al and Cu–Mn with a network dislocation substructure. *Russian Physics Journal*, 4(120), 59–66. (In Russ.).

33. Koneva, N. A., Cherkasova, T. V., Trishkina, L. I., Popova, N. A., Gromov, V. E. & Aksenova, K. V. (2019). Dislocation structure and dislocation substructures. Electron microscopic methods for measuring their parameters. Novokuznetsk. SibGIU. P. 136. (In Russ.).

34. Koneva, N. A., Kozlov, E. V., Trishkina, L. I. & Lychagin, D. V. (1990). Internal stress fields, bending-torsion of the crystal lattice and stages of plastic deformation. Measurement methods and results. New methods in physics and mechanics of a deformable solid body. Part I. Ed. V. E. Panin. Tomsk. TSU. P. 83–93. (In Russ.).

35. Kozlov, E. V., Koneva, N. A. & Trishkina, L. I. (2009). The problem of classification of the components of the dislocation structure. *Fundamental'nye problemy sovremennogo materialovedeniya (Basic Problems of Material Science (BPMS))*, 6(1), P.7–11. (In Russ.).

36. Kozlov, E. V., Koneva, N. A. & Popova, N. A. (2009). Grain structure, geometrically necessary dislocations and particles of the second phases in polycrystals of micro- and mesolevel. *Physical mesomechanics*, 12(4), P.93–106. (In Rus).

37. Hansen, N. & Kuhlmann-Wilsdorf, D. (1986). Low energy dislocation structure due to unidirectional deformation at low temperatures. *Mater. Sci. Eng.*, 81, 141–161.

38. Koneva, N. A., Trishkina, L. I., Cherkasova, T. V. & Kozlov, E. V. (2017). Evolution of curvature-torsion of the crystal lattice during deformation of polycrystalline solid solutions Cu–Al and Cu–Mn role of grain size. *Bulletin of the Russian Academy of Sciences: Physics. Physical series*, 81(3), 419–421. (In Russ.).

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

*L. I. Trishkina – Doctor of Physical and Mathematical Sciences, Professor of the Department of Physic, Chemistry and Theoretical Mechanics, Tomsk State University of Architecture and Building.*

*A. A. Klopotov – Doctor of Physical and Mathematical Sciences, Professor of the Department of Applied Mechanics and Materials Science, Tomsk State University of Architecture and Building.*

*T. V. Cherkasova – Candidate of Physical and Mathematical Sciences, Assistant Professor of the Department of Physic, Chemistry and Theoretical Mechanics, Tomsk State University of Architecture and Building.*

*V. I. Borodin – Research Engineer, National Research Tomsk State University.*

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

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

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

Статья поступила в редакцию 16.03.2023; одобрена после рецензирования 27.03.2023; принята к публикации 06.04.2023.

The article was received by the editorial board on 16 Mar. 23; approved after reviewing 27 Mar. 23; accepted for publication 06 Apr. 23.

Научная статья

1.3.8. Физика конденсированного состояния (физико-математические науки)

УДК 548.571:548.4

doi: 10.25712/ASTU.1811-1416.2023.02.011

## **ФОРМИРОВАНИЕ ВНУТРЕННИХ ПОЛЕЙ НАПРЯЖЕНИЙ НА ПОВЕРХНОСТИ РЕЛЬСОВ ПРИ ЭКСПЛУАТАЦИИ**

**Наталья Анатольевна Попова<sup>1</sup>, Виктор Евгеньевич Громов<sup>2†</sup>, Юрий Федорович Иванов<sup>3</sup>,  
Михаил Анатольевич Порфирьев<sup>4</sup>, Елена Леонидовна Никоненко<sup>5</sup>,  
Роман Евгеньевич Крюков<sup>6</sup>, Анастасия Николаевна Гостевская<sup>7</sup>**

<sup>1,5</sup> Томский государственный архитектурно-строительный университет, пл. Соляная, 2, 634003, Томск, Россия

<sup>2, 4, 6, 7</sup> Сибирский государственный индустриальный университет, ул. Кирова, 42, 654007, Новокузнецк, Россия

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

<sup>5</sup> Национальный исследовательский Томский политехнический университет, пр. Ленина, 30, 634050, Томск, Россия

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

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

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

<sup>4</sup> mporf372@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0003-3602-5739>

<sup>5</sup> vilatomsk@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-0396-9541>

<sup>6</sup> rek\_nzrmk@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-3394-7941>

<sup>7</sup> lokon1296@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-7328-5444>

**Аннотация.** Для двух рельсов с содержанием углерода 0,74 % масс и 0,91 % масс категорий ДТ350 общего назначения и ДТ40ИК повышенной износостойкости и контактной выносливости после пропущенного тоннажа 1770 млн. тонн (для ДТ350) и 187 млн. тонн ДТ400ИК (1) и 234 млн. тонн ДТ400ИК (2) определен уровень микроскопических внутренних дальнедействующих полей напряжений  $\sigma_0$  на поверхности катания и рабочей выкружке. Для этого методами просвечивающей электронной дифракционной микроскопии проанализированы изгибные экстинкционные контуры, параметры которых использованы при вычислении  $\sigma_0$ . Наличие изгибных контуров экстинкции свидетельствует об изгибе-кручении решетки, характеристикой которого является избыточная плотность дислокаций. Проведено сравнение с другими способами измерения внутренних полей напряжений на мезо- и макро- уровнях (оптические и магнитные методы, рентгеноструктурный анализ), которые являются интегральными. Показано, что параметры изгибных контуров экстинкции являются наиболее информативными и позволяют регулировать локальность измерения  $\sigma_0$ . Отмечены источники внутренних полей напряжений в рельсовых сталях. Выявлено увеличение уровня  $\sigma_0$  в рельсах ДТ400ИК по сравнению с рельсами категории ДТ350. Рост пропущенного тоннажа для рельсов категории ДТ400ИК приводит к росту  $\sigma_0$ , при этом значения внутренних напряжений на поверхности выкружки превышают соответствующие значения на поверхности катания. Обсуждены физические причины наблюдаемых изменений.

**Ключевые слова:** избыточная плотность дислокаций, внутренние поля напряжений, поверхность, рельсы, электронная микроскопия.

**Благодарности:** Работа выполнена в рамках государственного задания № FEMN-2023-0003.

---

**Для цитирования:** Попова Н.Л., Громов В.Е., Иванов Ю.Ф., Порфирьев М.А., Никоненко Е.Л., Крюков Р.Е., Гостевская А.Н. Формирование внутренних полей напряжений на поверхности рельсов при эксплуатации // Фундаментальные проблемы современного материаловедения. 2023. Т. 20, № 2. С. 244–253. doi: 10.25712/ASTU.1811-1416.2023.02.011.

---

Original article

**FORMATION OF INTERNAL STRESS FIELDS ON THE RAIL SURFACE DURING OPERATION****Natalya A. Popova<sup>1</sup>, Viktor E. Gromov<sup>2†</sup>, Yurii F. Ivanov<sup>3</sup>, Mikhail A. Porfiriev<sup>4</sup>,  
Elena L. Nikonenko<sup>5</sup>, Roman E. Kryukov<sup>6</sup>, Anastasia N. Gostevskaya<sup>7</sup>**<sup>1,5</sup> Tomsk State University of Architecture and Building, sq. Solyanaya, 2, Tomsk, 634003, Russia<sup>2,4,6,7</sup> Siberian State Industrial University, Kirova Str., 42, Novokuznetsk, 654007, Russia<sup>3</sup> Institute of High Current Electronics SB RAS, Akademicheskyy Pr., 2/3, Tomsk, 634055, Russia<sup>5</sup> National Research Tomsk Polytechnic University, ave. Lenin, 30, Tomsk, 634003, Russia<sup>1</sup> natalya-popova-44@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0001-8823-4562><sup>2</sup> gromov@physics.sibsiu.ru<sup>†</sup>, <https://orcid.org/0000-0002-5147-5343><sup>3</sup> yufi55@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0001-8022-7958><sup>4</sup> mporf372@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0003-3602-5739><sup>5</sup> vilatomsk@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-0396-9541><sup>6</sup> rek\_nzrmk@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-3394-7941><sup>7</sup> lokon1296@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-7328-5444>

**Abstract.** For two rails with a carbon content of 0.74 % mass and 0.91 % mass of categories DT350 of general purpose and DT400IK of increased wear resistance and contact endurance after a passed tonnage of 1770 million tons (for DT350) and 187 million tons DT400IK (1) and 234 million tons DT400IK (2) the level of microscopic internal long-range stress fields  $\sigma_o$  on the tread surface and working fillet was determined. For this purpose, the bending extinction contours were analyzed by means of transmission electron diffraction microscopy, the parameters of which were used in calculating  $\sigma_i$ . The presence of excess extinction contours indicates the bending-torsion of the lattice, which is characterized by the excess density of dislocations. A comparison is made with other methods for measuring internal stress fields at the meso- and macro- levels (optical and magnetic methods, X-ray diffraction analysis), which are integral. It is shown that the parameters of the bending extinction contours are the most informative and allow one to control the locality of the measurement  $\sigma_o$ . Sources of internal stress fields in rail steels are noted. An increase in the level of  $\sigma_o$  in D400IK rails in comparison with rails of the DT350 category was revealed. The growth of the passed tonnage for rails of category DT400IK leads to an increase in  $\sigma_o$ , while the values of internal stresses on the fillet surface exceed the corresponding values on the tread surface. The physical causes of the observed changes are discussed.

**Keywords:** excess dislocation density, internal stress fields, surface, rails, electron microscopy.

**Acknowledgements:** The work was carried out within the framework of the state assignment No. FEMN-2023-0003.

**For citation:** Popova, N. A., Gromov, V. E., Ivanov, Yu. F., Porfiriev, M. A., Nikonenko, E. L., Kryukov, R. E. & Gostevskaya, A. N. (2023). Formation of internal stress fields on the rail surface during operation. *Fundamental'nye problemy sovremennogo materialovedeniya (Basic Problems of Material Science (BPMS))*, 20(2), 244–253. (In Russ.). doi: 10.25712/ASTU.1811-1416.2023.02.011.

**Введение**

Увеличение интенсивности железнодорожного движения и его грузонапряженности вызывает необходимость дальнейшего повышения эксплуатационной стойкости рельсов. Проблема формирования и эволюции структуры и свойств рельсов при длительной эксплуатации представляет комплекс взаимосвязанных научных и технических вопросов. Учитывая, что кинетика процессов формирования дислокационной субструктуры связана с основами теории прочности и пластичности, представляется исключительно важной информацией о параметрах тонкой структуры рельсов в разных сечениях.

Рассмотрение поведения рельсов при длительной эксплуатации и анализ причин их изъятия вызывает в последнее время большой интерес [1]. Расширение информации в этой области связано как со стремлением к более глубокому пониманию фундаментальных проблем физического материаловедения, так и с практической значимостью, диктуемой непрерывным возрастанием требований к надежности рельсов в современных условиях высоких нагрузок на ось и скоростей движения. Вполне очевидно, что при интенсивных деформационных воздействиях, реализуемых при длительной эксплуатации, могут происходить различные процессы (рекристаллизационные, релаксационные, фа-



зовые переходы, распад и образование фаз, аморфизация и т.д.), приводящие к эволюции структурно-фазовых состояний, сопровождающейся изменением (ухудшением) механических свойств.

10 лет назад в России начато производство длинномерных (100 м) дифференцированно закаленных рельсов общего назначения категории ДТ350, а три года назад – рельсов повышенной износостойкости и контактной выносливости (категория рельсов ДТ400ИК) для эксплуатации в прямых участках пути со скоростями до 200 км/ч и кривых участках без ограничения по грузонапряженности. По данным РЖД в 2020 г. до 75 % изъятий рельсов приходилось при достижении предельного состояния по износу и контактно усталостным дефектам. Эти процессы во многом определяются формированием внутренних полей напряжений [2-4].

Проблема внутренних полей напряжений в металлах и сплавах находится в центре внимания исследователей уже много лет. Это объясняется тем, что внутренние поля напряжений играют важную роль в формировании предела текучести, деформационном упрочнении [5-7] и особенно в зарождении и раскрытии микротрещин. Велика их роль в эволюции дефектной структуры при различных видах термической обработки металлов, сплавов и сталей. Кроме того, внутренние напряжения играют значительную роль при фазовых и структурных превращениях [8-11].

Внутренние напряжения классифицируются, прежде всего, по области их локализации. Таким путем выделяют макро-, мезо- и микронапряжения. Макронапряжения локализованы во всем образце или в значительной части его объема. Мезоскопические внутренние напряжения локализованы в объемах протяженностью от десятков до сотен микрометров. В поликристаллах мезонапряжения локализованы в объемах одного или нескольких зерен или части объема зерна. Микроскопические поля напряжений локализованы в участках в несколько микрометров и меньше [12-15].

Существует несколько способов измерения внутренних напряжений. Амплитуду внутренних напряжений можно измерять оптическими и магнитными методами [16, 17]. Однако эти методы являются интегральными. Область усреднения напряжений с использованием этих методов составляет сантиметры (оценка амплитуды макронапряжений).

Внутренние напряжения можно определять с помощью рентгеноструктурного анализа (измерение напряжений I и II рода). Область ус-

реднения напряжений в этом случае значительно уменьшается и составляет миллиметры, но остается по-прежнему большой. При использовании рентгеноструктурного анализа оценка амплитуды внутренних напряжений выполняется с использованием данных о размытии рентгеновских линий [18, 19] и позволяет проводить оценку амплитуды мезоскопических внутренних напряжений.

Наиболее информативным методом изучения мезо- и микроскопических полей внутренних напряжений к настоящему моменту является дифракционная электронная микроскопия, которая позволяет регулировать локальность измерения внутренних напряжений в широких пределах (от сотен нанометров до сотен микрон) [20-22]. Поскольку в работе использован метод просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ), то в дальнейшем детально будет рассмотрен только этот метод.

Целью настоящей работы является анализ уровня внутренних полей напряжения на поверхности рельсов после эксплуатации.

#### Материалы, методы и методики исследования

В качестве материалов исследований использовались образцы 100-метровых дифференцированно закаленных рельсов категории ДТ350 и ДТ400ИК после эксплуатации. Пропущенный тоннаж для рельсов ДТ350 составляет 1770 млн. тонн брутто и для рельсов ДТ400ИК (1) – 187 млн. тонн на экспериментальном кольце РЖД, а для рельсов ДТ400ИК (2) – 234 млн. тонн на Забайкальской железной дороге (рис.1). Они были изготовлены из сталей Э76ХФ и Э90ХАФ (соответственно для ДТ350 и ДТ400ИК), элементный состав которых регламентируется ГОСТом 51685-243 и ТУ 24.10.75111-298-057576.2017РЖД. Дислокационная субструктура определялась методами просвечивающей электронной микроскопии (прибор JEOL JEM2100F) [20-22].

Внутренние поля напряжений на микроуровне создаются неоднородно распределенными дислокациями разного типа с избыточной плотностью. Причинами возникновения является, прежде всего, деформация соседних зерен.

Наличие избыточной плотности дислокаций инфицируется по наличию изгибных экстинкционных контуров. На рис.2 приведены примеры таких контуров для рельсов ДТ350.





Рис.1. Поперечное сечение головки рельса категории ДТ400ИК (2)

Fig.1. Cross section of a rail head of category DT400IK (2)

Изгибный экстинкционный контур является результатом дифракционного контраста, наблюдаемого на электронно-микроскопическом 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: а) чисто упругим, создаваемым полями напряжений, накопленными из-за несовместности деформации, например, зерен поликристалла [23, 24], матрицы материала и недеформируемыми частицами [25]; б) пластическим, если изгиб создается дислокационными зарядами, т.е. избыточной плотностью дислокаций, локализованной в некотором объеме материала [26], и в) упруго-пластическим, когда в материале присутствует оба источника полей [27, 28].

По наличию в материале изгибных экстинкционных контуров методом электронной микроскопии можно измерить остаточные внутренние (моментные, или дальнедействующие) напряжения. Именно их присутствие приводит к изгибу фольги (что соответствует кривизне-кручению кристаллической решетки), если фольга сохраняет форму пластины [20-22]. Остановимся подробнее на методике измерения внутренних полей напряжений. Процедура измерения величины внутренних моментных (дальнедействующих) напряжений сводится к определению градиента кривизны фольги (кристаллической решетки):

$$\chi = \frac{\partial \varphi}{\partial l}, \quad (1)$$

где  $\partial \varphi = \Delta \varphi$  – изменение ориентировки отражающей плоскости фольги,  $\partial l = \Delta l$  – перемещения изгибного экстинкционного контура.

Если в исследуемом участке фольги имеет место упругий изгиб, то амплитуда внутренних

моментных напряжений может быть определена по следующей формуле [13]:

$$\sigma_{\sigma}^y = m \alpha_c G t \frac{\partial \varphi}{\partial l} = m \alpha_c G \chi, \quad (2)$$

где  $\alpha_c = 1-1,5$  – коэффициент Струнина, рассчитанный для дислокационного ансамбля, составленного из дислокаций одного знака [29, 30];  $t$  – толщина фольги. Если внутренние моментные напряжения созданы пластическим изгибом, то [20-22]:

$$\sigma_{\sigma}^{nn} = m \alpha G d \sqrt{\rho_{\pm}}, \quad (3)$$

где  $\alpha = 0,05-0,60$  – параметр, зависящий от типа дислокационного ансамбля [31, 32],  $\rho_{\pm}$  – избыточная плотность дислокаций. В случае упруго-пластического изгиба следует использовать комбинацию формул (2) и (3). Необходимо отметить, что величина  $\alpha$  в формуле (3) слабо зависит от металлического материала и практически полностью определяется типом сформировавшейся субструктуры.

Избыточная плотность дислокаций  $\rho_{\pm} = \rho_+ + \rho_-$  ( $\rho_+$  и  $\rho_-$  – плотность соответственно положительно и отрицательно заряженных дислокаций) измеряется локально по градиенту разориентировки [20-22]:

$$\rho_{\pm} = \frac{1}{b} \cdot \frac{\partial \varphi}{\partial l} = \frac{\chi}{b}, \quad (4)$$

где  $b$  – вектор Бюргера дислокаций,  $\frac{\partial \varphi}{\partial l}$  – градиент кривизны фольги, то есть кривизна-кручение кристаллической решетки. Величина

$\chi = \frac{\partial \varphi}{\partial l}$  определяется путем смещения экстинкционного контура на величину  $\Delta l$  при контролируемом угле наклона фольги  $\Delta \varphi$  в колонне микроскопа с помощью гониометра. При этом желательно, чтобы вектор действующего отражения был перпендикулярен оси наклона гониометра (ОНГ). В противном случае требуется пересчет, так как плоскость действующего отражения уже не будет содержать ось наклона гониометра. Необходимо отметить, что участок фольги, на котором проводится измерение, не должен содержать на пути перемещения контура границ раздела или разориентировки, то есть изгиб фольги должен быть непрерывным. Специальными опытами установлено, что ширина контура в величинах разориентировок для ГЦК сплавов на основе никеля, меди и железа, а также ОЦК и ГЦК сталей составляет  $\sim 1^\circ$  [13]. Это означает, что при повороте гониометра на величину  $\Delta \varphi \approx 1^\circ$  изгибный экстинкционный

контур смещается на расстояние, равное своей ширине, то есть  $\Delta l \approx l$  (при этом должно выполняться условие  $g \perp \text{ОНГ}$ ). Эта величина ( $\Delta \varphi \approx 1^\circ$ ) в сочетании с шириной контура  $l$  позволяет определить градиент разориентировки.

Для разделения случаев упругого, упруго-пластического и пластического изгибов необходимо сравнить скалярную плотность дислокаций ( $\rho$ ), измеренную в локальном участке вблизи изгибного экстинкционного контура, с избыточной плотностью дислокаций ( $\rho_{\pm}$ ), определяемую по формуле (4), следующим образом:

1) если оказывается  $\rho \geq \rho_{\pm}$ , то изгиб можно считать пластическим. В этом случае амплитуда кривизны-кручения кристаллической решетки  $\chi_{nl}$  определяется по формуле (1) и равна:

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

а величина  $\rho_{\pm}$  определяется формулой (4). Тогда амплитуда внутренних напряжений, созданных пластическим изгибом, равна:

$$\sigma_{\delta}^{nl} = m\alpha G \sqrt{b\chi}, \quad (6)$$

2) если  $\rho < \rho_{\pm}$ , то изгиб – упруго-пластический, и тогда величина  $\rho_{\pm}$  является условной величиной.

В этом случае производится разделение изгиба кристаллической решетки на пластическую компоненту, для которой  $\rho = \rho'_{\pm}$  и упругую компоненту, для которой  $\rho''_{\pm} = \rho_{\pm} - \rho'_{\pm}$ . Тогда амплитуда кривизны-кручения кристаллической решетки равна:

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

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

$$\chi_{nl} = b\rho'_{\pm} = b\rho, \quad (8)$$

и тогда амплитуда упругой составляющей кривизны-кручения кристаллической решетки, используя формулу (7), равна:

$$\chi_{упр} = \chi - \chi_{nl}, \quad (9)$$

В результате амплитуда внутренних моментных (дальнодействующих) напряжений определяется, как:

$$\sigma_{\delta} = \sigma_{\delta}^{nl} + \sigma_{\delta}^{упр}, \quad (10)$$

где  $\sigma_{\delta}^{nl}$  определяется согласно формулы (6), а  $\sigma_{\delta}^{упр}$  – согласно формулы (2):

$$\sigma_{\delta} = m\alpha G \sqrt{b\chi_{nl}} + m\alpha G t \chi_{упр}. \quad (11)$$

Наконец, если  $\rho = 0$  вблизи контура, то изгиб чисто упругий. В этом случае амплитуда кривизны-кручения кристаллической решетки определяется по формуле (1) и равна:

$$\chi = \chi_{упр}. \quad (12)$$

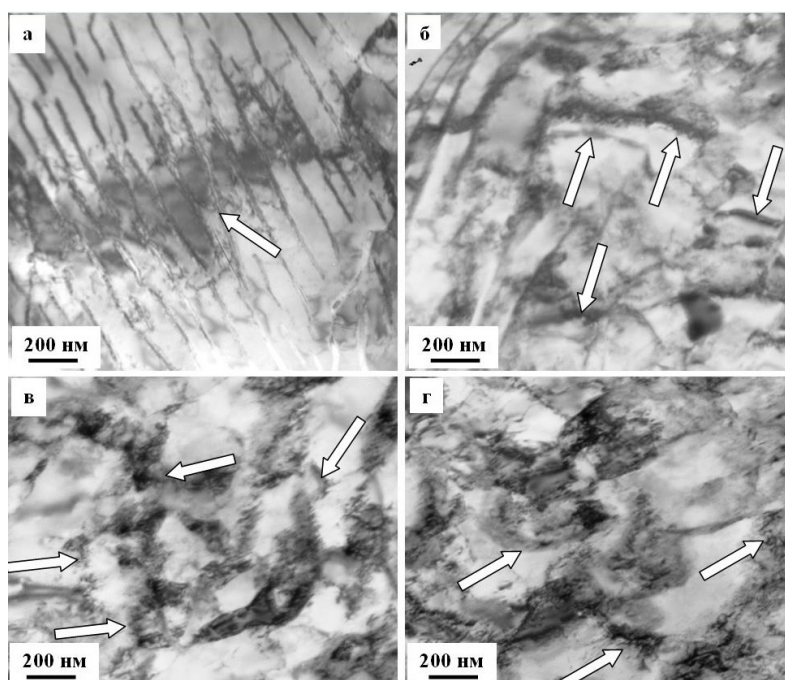
## Результаты и их обсуждение

В работе [13] систематизированы источники внутренних напряжений в ГЦК и ОЦК сталях, и отмечено что ими являются внутрифазные границы раздела (границы зерен и субзерен), межфазные границы раздела, микропоры, микротрещины и т.п.

При рассмотрении и сравнении полей напряжений, создаваемых различными источниками, необходимо иметь в виду, что исследуемые материалы прошли различную термическую обработку, степень деформации, а в формировании наблюдаемых полей приняли участие не только сами источники, но и дислокационная субструктура вокруг них.

В нашем случае источниками кривизны-кручения для рельсов категории ДТ350 являются границы раздела пластин феррита и цемента (рис.2а), границы раздела субзерен (рис.2б), границы раздела частиц глобулярной формы, расположенных на границах (рис.2в) и в объеме (рис.2г) субзерен [1-4].

Приведенный на рис.2а экстинкционный контур плавно пересекает перлитную колонию и совершает небольшие скачки при переходе из одной ферритной пластины в другую, что может быть обусловлено разориентировкой между соседними пластинами феррита. Важно отметить, что контур, начинающийся в феррите, не распространяется в цементитной пластине, а обрывается на ее границе. В цементитной пластине формируется своя система изгибных контуров экстинкции. Оценка избыточной плотности дислокаций и полей напряжений в цементите представляет непростую задачу и не вошла в цели данной работы. В работе [13] отмечено, что амплитуда внутренних напряжений в пластинах цемента в несколько раз выше, чем в ферритной прослойке, поскольку ширина контура в них ~ в 4 раза меньше.



**Рис.2.** ПЭМ изображение изгибных экстинкционных контуров (указаны стрелками) в рельсах категории ДТ350: а – границы раздела феррита и цементита; б – границы раздела субзерен; в – границы раздела частиц глобулярной формы на границах субзерен; г – границы раздела частиц глобулярной формы в объеме субзерен

**Fig.2.** TEM image of bending extinction contours (indicated by arrows) in rails DT350 category: а – interface between ferrite and cementite; б – boundaries between subgrains; в – interfaces between globular particles at the boundaries of subgrains; д – interfaces between globular particles in the volume of subgrains

В соответствии с формулами (1), (4), (11) была проведена оценка кривизны-кручения кристаллических решеток  $\chi$ , избыточной плотности дислокаций  $\rho_{\pm}$  и полей напряжений  $\sigma_{\delta}$  на поверхности катания по центральной оси и радиусу скругления выкружки рельсов категорий ДТ350, ДТ400ИК (1) и ДТ400ИК (2), (Табл.1). В расчетах принималось  $G = 80$  ГПа,  $b = 0,25$  нм,  $a = 0,625$ ,  $m = 2,5$  [12, 13].

**Таблица 1.** Параметры полей напряжений в рельсах

**Table 1.** Parameters of stress fields in rails

Параметр Рельсы	Поверхность		Выкружка	
	$\rho_{\pm} \cdot 10^{-10}$ , см <sup>-2</sup>	$\sigma_{\delta}$ , МПа	$\rho_{\pm} \cdot 10^{-10}$ , см <sup>-2</sup>	$\sigma_{\delta}$ , МПа
ДТ350	3,23	355	3,84	405
ДТ400ИК (1)	5,70	626	6,41	682
ДТ400ИК (2)	8,11	891	9,21	971

Поскольку определенная скалярная плотность дислокаций  $\langle \rho \rangle$  незначительно превы-

шала избыточную  $\rho_{\pm}$ , то это позволяет говорить о смешанном упруго-пластическом характере внутренних полей напряжений [12, 13], а результирующее значение  $\sigma_{\delta}$  будет определяться суммированием (упругой  $\sigma_{\delta}^{уп}$  и  $\sigma_{\delta}^{пл}$  пластической составляющей).

Анализ представленных в таблице результатов оценки не позволяет провести их корректное сравнение. Это может быть обусловлено разным химическим составом рельсов ДТ350 и ДТ400ИК (особенно по содержанию углерода 0,74 % масс и 0,91 % масс, соответственно), режимами дифференцированной закалки, пропущенным тоннажом и, что особенно важно, условиями эксплуатации. Рельсы категории ДТ400ИК после пропущенного тоннажа уже имели вид в поперечном сечении, представленный на рис.1 и были сняты с эксплуатации. Важным представляется, что уровень внутренних полей напряжений во всех случаях на выкружке выше, чем по центральной оси поверхности катания, что свидетельствует о потенциальной возможности зарождения трещин в этих местах.

### Заключение

При определении уровня внутренних микроскопических дальнедействующих полей напряжений в дифференцированно закаленных рельсах категорий ДТ350 и ДТ400ИК из до и заэвтектоидных сталей использован локальный метод просвечивающей электронной микроскопии анализа экстинкционных изгибных контуров. Выявлено различие в значениях кривизны-кручения кристаллической решетки, избыточной плотности дислокаций и уровня полей напряжений поверхности рельсов после различных сроков эксплуатации. При вычислении полей напряжений учтена их пластическая и упругая составляющие. Показано, что на поверхности выкружки уровень внутренних полей напряжений для всех категорий рельсов после эксплуатации выше, что свидетельствует о потенциальном месте зарождения здесь микротрещин. Обсуждены возможные физические причины наблюдаемых различий.

### Список литературы

1. Yuriev A.A., Gromov V.E., Ivanov Yu.F., Rubannikova Yu.A., Starostenkov M.D., Tabakov P.Y. Structure and Properties of Lengthy Rails after Extreme Long-Term Operation. USA: Materials Research Forum LLC, 2021. 193 p.
2. Ivanov Yu.F., Gromov V.E., Yuriev A.A., Kormyshev V.E., Rubannikova Yu.A., Semin A.P., Deformation strengthening mechanisms of rails in extremely long-term operation // Journal of Materials Research and Technology. 2021. V. 11. P. 710–718.
3. Ivanov Y.F., Glezer A.M., Sundeev R.V., Kuznetsov R.V., Gromov V.E., Shliarova Y.A., Semin A.P. Fine structure formation in rails under ultra long-term operation // Materials Letters. 2022. V. 309. P. 131378.
4. Gromov V.E., Ivanov Y.F., Qin R.S., Peregodov O.A., Aksenova K.V., Semina O.A. Degradation of structure and properties of rail surface layer at long-term operation // Materials Science and Technology. 2017. V. 33, N 12. P. 1473–1478.
5. Koneva N.A., Kozlov E.V., Trishkina L.I. Internal field sources, their screening and the flow stress // Materials Science and Engineering: A. 2001. V. 319–321. P. 156–159.
6. Yang M., Ral Yu., Yuan F., Zhu Yu., Wu Back X. Stress Strengthener and Strain Hardening in Gradient Structure // Materials Research Letters. 2016. V. 4, N 3. P. 1–8.
7. Конева Н., Киселева С., Попова Н. Эволюция структуры и внутренние поля напряжений. Аустенитная сталь. Германия, LAP LAMBERT Academic Publishing, 2017. 148 с.
8. Смирнов А.Н., Князьков А.Ф., Князьков В.Л. и др. Сварка модулированным током. Структурно-фазовое состояние и поля внутренних напряжений в сварных соединениях конструкционных сталей. М.: Инновационное машиностроение; Кемерово: Сибирская издательская группа, 2017. 328 с.
9. Смирнов А.Н., Князьков А.Ф., Князьков В.Л. и др. Структурно-фазовое состояние, контроль и испытания сварных соединений аустенитных нержавеющей сталей / под ред. А. Н. Смирнова. Кемерово: Сибирская издательская группа, 2021. 245 с.
10. Козлов Э.В., Попова Н.А., Кабанина О.В., Климашин С.И., Громов В.Е. Эволюция фазового состава, дефектной структуры, внутренних напряжений и перераспределение углерода при отпуске литой конструкционной стали. Новокузнецк: Изд-во СибГИУ, 2007. 177 с.
11. Гагауз В.П., Козлов Э.В., Данилов В.И., Иванов Ю.Ф., Громов В.Е. Структурно-фазовые состояния и механические свойства толстых сварных швов. Новокузнецк: Изд-во СибГИУ, 2008. 150 с.
12. Тришкина Л.И., Черкасова Т.В., Попова Н.А., Конева Н.А., Громов В.Е., Аксенова К.В. Дислокационный ансамбль: скалярная плотность дислокаций и ее компоненты. Новокузнецк: Сибирский государственный индустриальный университет, 2019. 71 с.
13. Попова Н.А., Иванов Ю.Ф., Громов В.Е., Никоненко Е.Л., Соловьева Ю.В., Никоненко А.В., Шлярова Ю.А. Внутренние напряжения в поликристаллических металлических материалах. Новокузнецк: Полиграфист, 2023. 144 с.
14. Friedel J. Dislocations. Pergamon Press, Oxford, 1964. 643 p.
15. Hirth J., Lothe J., Mura T. Theory of Dislocations. New York. McGraw-Hill/Book reviews, 1972. 599 p.
16. Экспериментальная механика: В 2-х книгах: Книга 1. Пер. с англ. / под ред. А. Кобаяси. М.: Мир, 1990. 616 с.
17. Экспериментальная механика: В 2-х книгах: Книга 2. Пер. с англ. / под ред. А. Кобаяси. М.: Мир, 1990. 552 с.
18. Русаков А.А. Рентгенография металлов. М.: Атомиздат, 1977. 479 с.
19. Васильев Д.М. Дифракционные методы исследования структур. С-Пб: ГТУ, 1988. 502 с.

20. Egerton F.R. Physical Principles of Electron Microscopy. Basel: Springer international publishing, 2016. 196 p.

21. Kumar C.S.S.R. Transmission electron microscopy. New York: Springer, 2014. 717 p.

22. Carter C.B., Williams D.B. Transmission electron microscopy. Basel: Springer international publishing, 2016. 518 p.

23. Панин В.Е., Лихачев В.А., Гриняев Ю.В. Структурные уровни деформации твердых тел. Новосибирск: Наука, 1985. 229 с.

24. Рыбин В.В. Большие пластические деформации и разрушение металлов. Москва: Металлургия, 1986. 224 с.

25. Козлов Э.В., Ветер В.В., Попова Н.А., Игнатенко Л.Н. Фрагментированная субструктура и трещинообразование в низколегированной стали // Изв. вузов. Физика. 1994. Т. 37, № 10. С. 73–82.

26. Конева Н.А., Козлов Э.В. Природа субструктурного упрочнения // Изв. вузов. Физика. 1982. Т. 25, № 8. С. 3–14.

27. Козлов Э.В., Ветер В.В., Попова Н.А. и др. Влияние скоростного термоциклического отпуска на субструктуру, фазовый состав и зарождение разрушения стали мартенситного класса // Изв. вузов. Физика. 1994. Т. 37, № 2. С. 36–42.

28. Громов В.Е., Козлов Э.В., Базайкин В.И. и др. Физика и механика волочения и объемной штамповки. Москва: Недра, 1997. 293 с.

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

30. Алексеев А.А., Онищенко Э.В., Струнин Б.Н. Дисперсия внутренних напряжений при случайном расположении дислокаций в кристалле конечных размеров // ФТТ. 1969. Т. 11, № 9. С. 2656–2658.

31. Конева Н.А. Внутренние поля напряжений и их роль в эволюции мезоструктуры // Вопросы материаловедения. 2002. Т. 29, № 1. С. 103–112.

32. Kozlov E.V., Koneva N.A. Internal fields and other contributions to flow stress // Mat. Sci. and Eng. 1997. V. A234–234. P. 982–985.

### **Информация об авторах**

*Н. А. Попова – кандидат технических наук, старший научный сотрудник научно-учебной лаборатории «Наноматериалы и нанотехнологии» Томского государственного архитектурно-строительного университета.*

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

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

*М. А. Порфирьев – научный сотрудник УНИ Сибирского государственного индустриального университета.*

*Е. Л. Никоненко – старший преподаватель ОЕН ШБИП, доцент кафедры «Физика, Химия» Национального исследовательского Томского политехнического университета.*

*Р. Е. Крюков – доктор технических наук, доцент кафедры материаловедения, литейного и сварочного производства Сибирского государственного индустриального университета.*

*А. Н. Гостевская – аспирант, научный сотрудник лаборатории ЭМуОИ Сибирского государственного индустриального университета.*

### **References**

1. Yuriev, A. A., Gromov, V. E., Ivanov, Yu. F., Rubannikova, Yu. A., Starostenkov, M. D. & Tabakov, P. Y. (2021). Structure and Properties of Lengthy Rails after Extreme Long-Term Operation. USA, Materials Research Forum LLC. P. 193.

2. Ivanov, Yu. F., Gromov, V. E., Yuriev, A. A., Kormyshev, V. E., Rubannikova, Yu. A. & Semin, A. P. (2021). Deformation strengthening mechanisms of rails in extremely long-term operation. *Journal of Materials Research and Technology*, (11), 710–718.

3. Ivanov, Y. F., Glezer, A. M., Sundeev, R. V., Kuznetsov, R. V., Gromov, V. E., Shliarova, Y. A. & Semin, A. P. (2022). Fine structure formation in rails under ultra long-term operation. *Materials Letters*, (309), 131378.

4. Gromov, V. E., Ivanov, Y. F., Qin, R. S., Peregudov, O. A., Aksenova, K. V. & Semina, O. A. (2017). Degradation of structure and properties of rail surface layer at long-term operation. *Materials Science and Technology*, 12(33), 1473–1478.

5. Koneva, N. A., Kozlov, E. V. & Trishkina, L. I. (2001). Internal field sources, their screening and the flow stress. *Materials Science and Engineering: A*, (319–321), 156–159.

6. Yang, M., Ral, Yu., Yuan, F., Zhu, Yu., Wu & Back, X. (2016). Stress Strengthening and Strain

- Hardening in Gradient Structure. *Materials Research Letters*, 3(4), 1–8.
7. Koneva, N., Kiseleva, S. & Popova, N. (2017). Structure evolution and internal stress fields. Austenitic steel. Germany, LAP LAMBERT Academic Publishing. P. 148. (In Russ.).
8. Smirnov, A. N., Knyaz'kov, A. F. & Knyaz'kov, V. L. et al. (2017). Svarka modulirovannym tokom. Strukturno-fazovoye sostoyaniye i polya vnutrennikh napryazheniy v svarnykh soyedineniyakh konstruksionnykh staley. M.: Innovatsionnoye mashinostroyeniye, Kemerovo: Sibirskaya izdatel'skaya gruppa. P. 328. (In Russ.).
9. Smirnov, A. N., Knyaz'kov, A. F. & Knyaz'kov, V. L. et al. (2021). Strukturno-fazovoye sostoyaniye, kontrol' i ispytaniya svarnykh soyedineniy austenitnykh nerzhavyushchikh staley. Pod red. A. N. Smirnova. Kemerovo: Sibirskaya izdatel'skaya gruppa. P. 245. (In Russ.).
10. Kozlov, E. V., Popova, N. A., Kabanina, O. V., Klimashin, S. I. & Gromov, V. E. (2007). Evolyutsiya fazovogo sostava, defektnoy struktury, vnutrennikh napryazheniy i pereraspredeleniye ugleroda pri otpuske litoi konstruksionnoy stali. Novokuznetsk: Izd-vo SibGIU. P. 177. (In Russ.).
11. Gagauz, V. P., Kozlov, E. V., Danilov, V. I., Ivanov, Yu. F. & Gromov, V. E. (2008). Strukturno-fazovyye sostoyaniya i mekhanicheskiye svoystva tolstykh svarnykh shvov. Novokuznetsk: Izd-vo SibGIU. P. 150. (In Russ.).
12. Trishkina, L. I., Cherkasova, T. V., Popova, N. A., Koneva, N. A., Gromov, V. E. & Aksenova, K. V. (2019). Dislokatsionnyy ansambl': skalyarnaya plotnost' dislokatsiy i yeye komponenty. Novokuznetsk: Sibirskiy gosudarstvennyy industrial'nyy universitet. P. 71. (In Russ.).
13. Popova, N. A., Ivanov, Yu. F., Gromov, V. E., Nikonenko, E. L., Solov'yeva, Yu. V., Nikonenko, A. V. & Shlyarova, Yu. A. (2023). Vnutrenniye napryazheniya v polikristallicheskikh metallicheskikh materialakh. Novokuznetsk: Poligrafist. P. 144. (In Russ.).
14. Friedel, J. (1964). Dislocations. Pergamon Press, Oxford. P. 643.
15. Hirth, J., Lothe, J. & Mura, T. (1972). Theory of Dislocations. New York. McGraw-Hill/Book reviews. P. 599.
16. (1990). Eksperimental'naya mekhanika: V 2-kh knigakh: Kniga 1. Per. s angl. Pod red. A. Kobayasi. M.: Mir. P. 616. (In Russ.).
17. (1990). Eksperimental'naya mekhanika: V 2-kh knigakh: Kniga 2. Per. s angl. Pod red. A. Kobayasi. M.: Mir. P. 552. (In Russ.).
18. Rusakov, A. A. (1977). Rentgenografiya metallov. M.: Atomizdat. P. 479. (In Russ.).
19. Vasil'yev, D. M. (1988). Difraktsionnyye metody issledovaniya struktur. S-Pb: GTU. P. 502. (In Russ.).
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. New York: Springer. P. 717.
22. Carter, C. B. & Williams, D. B. (2016). Transmission electron microscopy. Basel: Springer international publishing. P. 518.
23. Panin, V. E., Likhachev, V. A. & Grinyayev, Yu. V. (1985). Strukturnyye urovni deformatsii tverdykh tel. Novosibirsk: Nauka. P. 229. (In Russ.).
24. Rybin, V. V. (1986). Bol'shiye plasticheskiye deformatsii i razrusheniye metallov. Moskva: Metallurgiya. P. 224. (In Russ.).
25. Kozlov, E. V., Veter, V. V., Popova, N. A. & Ignatenko, L. N. (1994). Fragmentirovannaya substruktura i treshchinoobrazovaniye v nizkolegированной stali. *Izv. vuzov. Fizika*, 10(37), 73–82. (In Russ.).
26. Koneva, N. A. & Kozlov, E. V. (1982). Priroda substrukturnogo uprochneniya. *Izv. vuzov. Fizika*, 8(25), 3–14. (In Russ.).
27. Kozlov, E. V., Veter, V. V. & Popova, N. A. et al. (1994). Vliyaniye skorostnogo termotsiklicheskogo otpuska na substrukturu, fazovyy sostav i zarozhdeniye razrusheniya stali martensitnogo klassa. *Izv. vuzov. Fizika*, 2(37), 36–42. (In Russ.).
28. Gromov, V. E., Kozlov, E. V. & Bazaykin, V. I. et al. (1997). Fizika i mekhanika volocheniya i ob'yemnoy shtampovki. Moskva: Nedra. P. 293. (In Russ.).
29. Strunin, B. N. (1967). O raspredeleniye vnutrennikh napryazheniy pri sluchaynom raspolozhenii dislokatsiy. *FTT*, 3(9), 805–812. (In Russ.).
30. Alekseyev, A. A., Onishchenko, E. V. & Strunin, B. N. (1969). Dispersiya vnutrennikh napryazheniy pri sluchaynom raspolozhenii dislokatsiy v kristalle konechnykh razmerov. *FTT*, 9(11), 2656–2658. (In Russ.).
31. Koneva, N. A. (2002). Vnutrenniye polya napryazheniya i ikh rol' v evolyutsii

mezostrukturny. *Voprosy materialovedeniya*, 1(29), 103–112. (In Russ.).

32. Kozlov, E. V. & Koneva, N. A. (1997). Internal fields and other contributions to flow stress. *Mat. Sci. and Eng.*, (A234–234), 982–985.

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

*N. A. Popova – Ph.D., Senior Researcher, Research and Educational Laboratory «Nanomaterials and Nanotechnologies», Tomsk State University of Architecture and Building.*

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

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

*M. A. Porfiriev – Researcher, Siberian State Industrial University.*

*E. L. Nikonenko – Senior Lecturer of the OEN ShBIP, Associate Professor of the Department of «Physics, Chemistry», National Research Tomsk Polytechnic University.*

*R. E. Kryukov – Doctor of Technical Sciences, Associate Professor of the Department of Materials Science, Foundry and Welding Production, Siberian State Industrial University.*

*A. N. Gostevskaya – Postgraduate Student, Researcher, EM&OI Laboratory, Siberian State Industrial University.*

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

Статья поступила в редакцию 13.03.2023; одобрена после рецензирования 28.03.2023; принята к публикации 03.04.2023.

The article was received by the editorial board on 13 Mar. 23; approved after reviewing 28 Mar. 23; accepted for publication 03 Apr. 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 669.715 721 793 296.004.12

doi: 10.25712/ASTU.1811-1416.2023.02.012

### СВАРКА В ТВЕРДОМ СОСТОЯНИИ СПЛАВА Zn-22 % Al В УСЛОВИЯХ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЙ СВЕРХПЛАСТИЧНОСТИ

Миннауль Хидиятович Мухаметрахимов

Институт проблем сверхпластичности металлов РАН, ул. Степана Халтурина, 39, 450001, Уфа, Россия  
msia@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-5079-7420>

**Аннотация.** Предложен новый метод сварки давлением цилиндрических заготовок в твердом состоянии из алюминий-цинкового сплава Zn-22 % Al в вакууме при температуре 250 °С в условиях низкотемпературной сверхпластичности. Ультрамелкозернистую равноосную структуру со средним размером обеих фаз получали путем отжига в печи при температуре 350 °С с последующей закалкой в воде. В результате такой обработки образуются стабильные ультрамелкие зерна около 0,65 мкм с однородным распределением зерен Zn и Al. При сварке давлением заготовок большой высоты на боковой поверхности свариваемых материалов появляется бочкообразность. Показано, что подбор различных пресс-форм для сварки давлением цилиндрических заготовок создает возможность влиять на развитие локального течения и обеспечивать наиболее выгодные условия деформирования путем оптимизации затрат энергии на деформацию в зоне сварного соединения. В результате нагрева и осадки происходит совместная сверхпластическая деформация и основная деформация локализуется в области формирования твердофазного соединения, при этом большая часть заготовок слабо деформируется. Оксидные пленки на соединяемых поверхностях разрушаются в результате выдавливания и удаляются за счет сверхпластической деформации в радиальных направлениях и появляется новый слой без оксида на поверхности свариваемых заготовок. Твердофазное соединение образуется вследствие возникновения металлических связей между ювенильными контактирующими поверхностями свариваемых заготовок. Механические испытания на растяжения показали, что прочность сварных соединений составила 90-95% от предела прочности основного материала.

**Ключевые слова:** ультрамелкозернистая структура, алюминий-цинковый Zn-22 % Al сплав, низкотемпературная сверхпластичность, твердофазное соединение, сварка давлением, механические свойства.

**Благодарности:** Работа выполнялась в рамках государственной программы фундаментальных исследований ИПСМ РАН, № 122011900474-5.

---

**Для цитирования:** Мухаметрахимов М.Х. Сварка в твердом состоянии сплава Zn-22 % Al в условиях низкотемпературной сверхпластичности // Фундаментальные проблемы современного материаловедения. 2023. Т. 20, № 2. С. 254–261. doi: 10.25712/ASTU.1811-1416.2023.02.012.

---

Original article

### WELDING THE SOLID STATE OF Zn-22 % Al ALLOY UNDER IN LOW-TEMPERATURE SUPERPLASTICITY CONDITIONS

Minnaul Kh. Mukhametrakhimov

Institute for Metals Superplasticity Problems of Russian Academy of Sciences, Khalturina Str., 39, Ufa, 450001, Russia  
msia@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-5079-7420>

**Abstract.** The new approach to solid state pressure welding of aluminum-zinc alloy Zn-22 % Al in vacuum at a temperature of 250 °C under conditions of low-temperature superplasticity is proposed. An ultrafine equiaxial struc-

ture with an average size of both phases was obtained by annealing in an oven at 350 °C followed by quenching in water. This treatment produces stable ultrafine grains of about 0.65  $\mu\text{m}$  with a uniform distribution of Zn and Al grains. When welding high-height billets with pressure, barrel-like properties appear on the side surface of welded materials. It is shown that the sizing of the mold for pressure welding of cylindrical billets makes it possible to influence development of local flow and to provide the most favorable conditions of deformation by optimizing energy consumption for deformation in zone of welded joint. As a result of heating and precipitation, a joint superplastic deformation occurs and the main deformation is localized in the region of formation of the solid-phase joint, while most of the blanks are slightly deformed. Oxide films on the surfaces to be joined are broken by extrusion and removed by superplastic deformation in radial directions and a new oxide-free layer appears on the surface of the workpieces to be welded. The welded is formed due to the occurrence of metal bonds between the juvenile contacting surfaces of the welded workpieces. Mechanical tensile tests showed that the strength of the solid phase joints was 90-95% of the ultimate strength of the base material.

**Keywords:** ultrafine grained structure, aluminum-zinc Zn-22 % Al alloy, low temperature superplasticity, solid-phase joint, pressure welding, mechanical properties.

**Acknowledgements:** The work was carried out within the framework of the state programs of fundamental research IPSM RAS, No. 122011900474-5.

**For citation:** Mukhametrakhimov, M. Kh. (2023). Welding the solid state of Zn-22 % Al alloy under in low-temperature superplasticity conditions. *Fundamental'nye problemy sovremennogo materialovedeniya (Basic Problems of Material Science (BPMS))*, 20(2), 254–261. (In Russ.). doi: 10.25712/ASTU.1811-1416.2023.02.012.

## Введение

В настоящее время алюминий и его сплавы используются практически во всех областях современной техники благодаря их низкой плотностью и высокой удельной прочности. Важнейшие потребители алюминия и его сплавов: авиационная и автомобильная отрасли промышленности, электротехническая промышленность и приборостроение, машиностроение и производство предметов народного потребления [1-3]. Для алюминия и его сплавов применяются практически все промышленные способы сварки плавлением: аргонодуговая сварка, лазерная сварка, плазменная сварка и другие виды сварки [4,5]. Однако технология сварки алюминия и его сплавов очень сложная; необходимо учесть много разных факторов и особенностей материала, чтобы выполнить сварочные работы на высоком уровне.

Основным недостатком сварки плавлением является неравномерное введение тепла в соединяемые детали. При получении различных конструкций сваркой плавлением возникает сложность в разнице температур, необходимых для расплавления оксидной верхней пленки и сварки самого металла. Это приводит к литой структуре расплава и затвердевшего металла сварного шва. Переход через границу расплава к основному металлу сопровождается изменениями механических свойств. Наряду со структурными различиями, вопросы сварки также включают остаточные напряжения, деформации сварки и пористость сварного шва [6]. В

значительной степени эти проблемы встречаются при сварке алюминиевых конструкций. Сильный перегрев зоны стыка и высокий коэффициент расширения алюминия вызывают значительную усадку металла сварного шва при его затвердевании, что приводит к высоким остаточным деформациям [7]. Высокая растворимость газов в расплавленном алюминиевом материале увеличивает вероятность образования газовых пор во время кристаллизации [8]. Оксидная пленка, образованная на твердом материале и  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , образованном при сварке, имеет температуру плавления выше температуры плавления алюминия и нерастворима в жидком алюминии, предотвращает сплавление металла сварного шва с основным металлом и образует неметаллические включения в сварной шов [9]. Тем не менее, популярность различных технологий сварки алюминия и его сплавов не снижается. Использование различных сплавов алюминия позволяет создавать очень прочные и надежные конструкции. В связи с этим, исследования, направленные на изучение алюминиевых сплавов и на совершенствование режимов их обработки, следует считать актуальными.

Двойные сплавы системы алюминий-цинк Al-Zn отличаются рядом свойств, благодаря которым их целесообразно применять в свариваемых конструкциях. [10-12].

Система Al-Zn характеризуется наличием широкой области твердых растворов на основе алюминия. Цинк является одним из основных легирующих элементов алюминиевых сплавов

(как Cu, Mg). С введением цинка в алюминий повышается вязкость расплава. Сплавы Al–Zn относятся к группе термически упрочняемых, но эффект упрочнения невелик. Эти сплавы обладают тонкой структурой непосредственно в результате фазового превращения. Характерным примером таких сплавов может служить эвтектоидный сплав Al–Zn: закалка из однофазной области (с температур выше 275 °С) дает равноосную двухфазную структуру с величиной зерна приблизительно 0,5 мкм.

В 1945 г. А.А. Бочвар и З.А. Свидерская открыли явление сверх пластичности сплава Zn-22 % Al, что дало возможность разработать ряд сверх пластичных сплавов Zn–Al и это явление А.А. Бочвар предложил назвать сверхпластичностью (СП), что стало общепринятым термином в мировой литературе и эвтектоидный сплав Zn-22 % Al признан высокопластичным материалом при обычных испытаниях [13-15]. Микроструктурный интерметаллид TiAl (сверхструктура  $L1_0$ ) со средним размером зерен 8 мкм как показали авторы [16, 17] проявляет эффект СП при 1025 °С, а уменьшение среднего размера зерен до 0,4 мкм позволяет демонстрировать оптимальные сверхпластические свойства уже при 850 °С.

В пионерской работе [18] впервые было показано, что уменьшение на порядок среднего размера зерен в алюминиевом сплаве АМг6 с 4 мкм до 0,3 мкм приводит к резкому понижению температуры проявления СП с 420 °С до 220 °С. СП сплава при пониженной температуре, вызванное уменьшением размера зерен, авторами [19] было названо «низкотемпературной СП». Проявление «низкотемпературной СП» оказалось характерным и для других кристаллических материалов.

Таким образом, замеченная исследователями [13-19] закономерность проявления «низкотемпературной СП» при переходе материалов в субмикро- и наноструктурное состояние представляется несомненно универсальной и весьма перспективной для практического использования в технологии машиностроения при изготовлении разнообразных изделий.

В настоящей работе изучены микроструктура и механические свойства после сварки в твердом состоянии эвтектоидного классического двухфазного алюминиево-цинкового сплава Zn-22 % Al в условиях низкотемпературной СП.

## Материал и методика исследования

В качестве модельного материала был выбран классический алюминиево-цинковый сплав Zn-22 % Al в виде прутка диаметром 45 мм и высотой 50 мм.

Ультрамелкозернистую (УМЗ) равноосную структуру со средним размером обеих фаз получили путем отжига в воздушной печи при температуре 350 °С в течение 3 часа с последующей закалкой в воде. В результате такой обработки образуются стабильные ультрамелкие зерна размерами около 0,65 мкм с однородным распределением зерен Zn и Al.

Сварку цилиндрических заготовок в твердом состоянии осуществляли в специальной пресс-форме в лабораторной вакуумной камере при температуре 250 °С при оптимальных температурно-скоростных условиях деформации (со скоростью деформации  $1,0 \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$ ). Глубина вакуума в процессе эксперимента была не меньше  $P=2,0 \cdot 10^{-3} \text{ Па}$ .

Из полученных сварных заготовок вырезали образцы для металлографических исследований и образцы на растяжения. Для выявления  $\alpha$  и  $\beta$ -зерен фаз полированную поверхность образцов подвергали электролитическому травлению с помощью источника постоянного тока напряжением 60 V в электролите следующего состава: в 10 %-ном спиртовом растворе хлорной кислоты при плавном охлаждении до температуры жидкого азота –  $T=196 \text{ К}$ .

Средний размер зерен определяли методом секущих [20].

Металлографические и фрактографические исследования проводили с помощью сканирующего растрового электронного микроскопа (РЭМ) «TESCAN MIRA3 LMU» по относительной объемной доле (протяженности) пор в поперечном сечении зоны соединения.

Двухступенчатые угольные прицельные реплики получили путем термического испарения спектрально-чистого углерода на подготовленную поверхность в условиях высокого вакуума на установке ВУП-4 при остаточном давлении около  $1,33 \cdot 10^{-3} \text{ Па}$  [21, 22]. Полученные прицельные реплики исследовали на просвечивающем электронном микроскопе (ПЭМ) JEM-2000 EX при ускоряющем напряжении 160 кВ.

Механические испытания проводили по схеме «растяжение» при комнатной температу-

ре и скорости деформирования 1 мм/мин на универсальном динамометре «INSTRON-1185».

Механические свойства при растяжении измеряли на образцах диаметром 5 мм и длиной рабочей части 20 мм. Поверхность соединения ориентировали перпендикулярно оси растяжения в центральной части образца.

### Результаты и их обсуждение

Известно, что при сварке давлением цилиндрических заготовок большой высоты на боковой поверхности свариваемых материалов появляется бочкообразность и зона локализации деформации распространяется на весь объем свариваемых заготовок [23]. При этом наличие оксидного слоя на поверхности свариваемых заготовок препятствует образованию физического контакта. При малых степенях деформации толстый оксидный слой не разрушается и заготовки не свариваются.

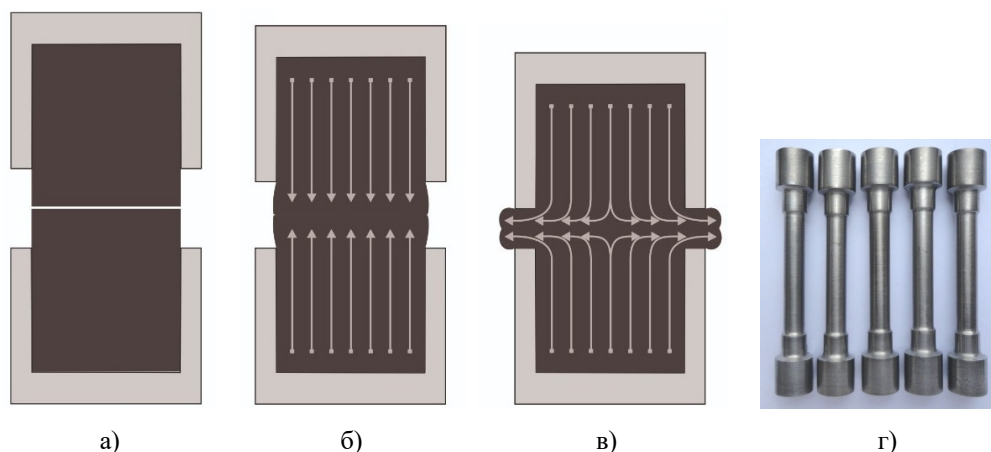
Для получения качественного твердофазного соединения (ТФС) поверхности свариваемых

поверхности заготовок необходимо очистить от оксидных пленок и торцы их плотно пригнать друг к другу. Для обеспечения лучшего контакта и более эффективного атомного взаимодействия в зоне ТФС требуются большие степени деформации.

Для удаления оксидного слоя из зоны свариваемых поверхностей и локализации деформации в зоне сварного соединения цилиндрических заготовок использовали специальные пресс-формы.

Подбирая различные пресс-формы для ТФС смогли создать возможность влиять на развитие локального течения и обеспечивать наиболее выгодные условия деформирования путем оптимизации затрат энергии на деформацию, при этом большая часть заготовок либо деформировались (рис.1).

На рис.1 представлены основные этапы процесса моделирования свариваемых заготовок.



**Рис.1.** Основные этапы процесса моделирования свариваемых заготовок: форма заготовки после 1-го (а), 2-го (б) и 3-го (в) этапа и образцы, вырезанные из сварных заготовок (г)

**Fig.1.** The main stages of the process of modeling welded workpieces: the shape of the workpiece after the 1<sup>st</sup> (a), 2<sup>nd</sup> (b) and 3<sup>rd</sup> (c) stages and samples cut from welded workpieces (d)

В результате нагрева и осадки происходит совместная сверхпластическая деформация и основная деформация локализуется в области формирования ТФС.

При этом сварочное давление, применяемое при способах сварки без расплавления материалов, способствует разрушению и удалению окисных плёнок и загрязнений на поверхности свариваемых заготовок, сближению свариваемых поверхностей до физического контакта и эффективного атомного взаимодей-

ствия, обеспечению активации свариваемых поверхностей для протекания диффузионного обмена между двумя ювенильными контактирующими поверхностями и формированию общих зерен.

Таким образом, при сварке давлением в условиях низкотемпературной СП видна определяющая роль деформации при формировании ТФС и предложена схема образования ТФС, которая делится на три этапа:



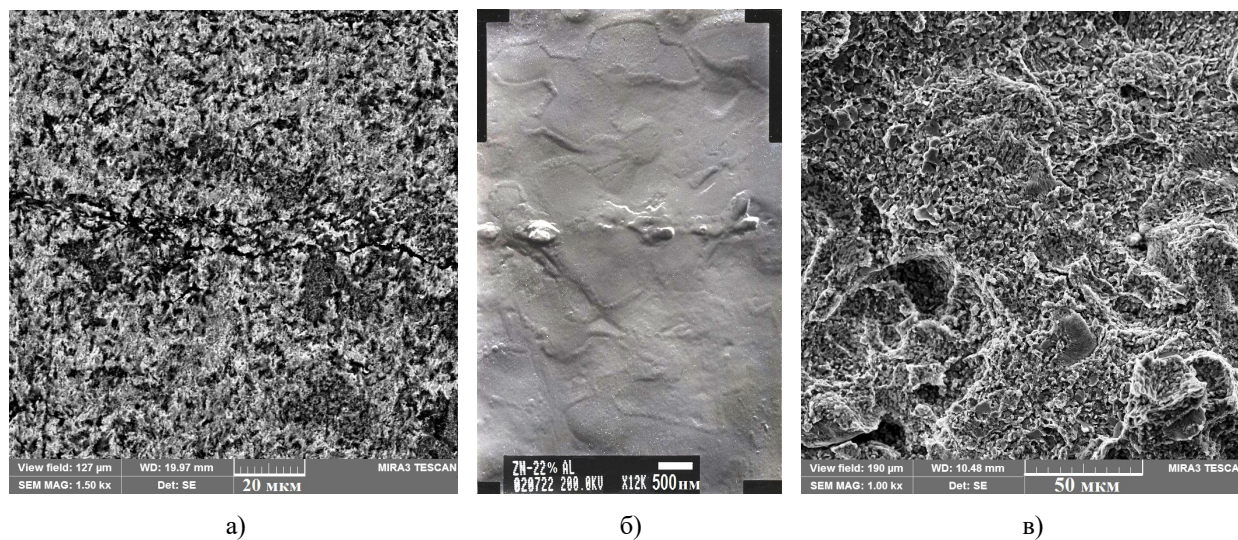
I этап – образование физического контакта путем сближения соединяемых поверхностей под действием приложенной силы, которые разделяет тонкая оксидная пленка толщиной порядка 20-25 нм;

II этап – разрушение оксидной пленки и залечивание микропор вследствие деформации путем зернограницного проскальзывания (ЗГП), которое приводит к выдавливанию ок-

сидной пленки и активизации диффузионных процессов;

III этап – исчезновение плоской поверхности раздела и формирование произвольных границ зерен в зоне твердофазного соединения за счет развития ЗГП.

На рис.2 представлена микроструктура ТФС сплава Zn-22 % Al и фрактограмма поверхности разрушения после механического испытания на растяжение.



**Рис.2.** Микроструктура ТФС (а), двухступенчатая угольная прицельная реплика (б) и фрактограмма поверхности разрушения после механического испытания сплава Zn-22 % Al (в). (а) и (в) – РЭМ, (б) – ПЭМ  
**Fig.2.** TFS microstructure (a), two-stage carbon aiming replica (b) and fracture surface fractogram after mechanical testing of the Zn-22 % Al alloy (c). (a) and (c) SEM, (b) TEM

Микроструктурный анализ сварных соединений показал, что в зоне ТФС отсутствуют характерные дефекты, и граница раздела практически не выявляется (рис.2а). Видны радиальные линии локализации пластической деформации в зоне сварного соединения и в центре заготовки из-за доминирующего эффекта сильного пластического потока отсутствует оксидная пленка. Только при больших увеличениях (рис.2б) по контуру сваренных заготовок видны следы разрушения и разбитые на фрагменты

различной формы оксидная пленка размером 0,5-1,0 мкм. Зона ТФС имеет мелкозернистую структуру и средний размер зерна не превышает до 1 мкм.

Суммарная протяженность пор относительно протяженности границы раздела от 5 до 10 %.

Результаты проведенных механических испытаний на растяжение при комнатной температуре представлены в таблице 1.

**Таблица 1.** Показатели прочности ТФС сплава Zn-22 % Al

**Table 1.** Strength indicators of TFS alloy Zn-22 % Al

Материал	$\sigma_b$ , МПа	$\delta$ , %	$\psi$ , %
Образцы-свидетели	90,5	78,9	68,2
Образцы из центральной части	85,2	8,5	21,5
Образцы из краевой части	81,3	4,6	10,7

Результаты механических испытаний на растяжение показали, что образцы имеют раз-

личные значения прочности (таблица 1). При этом образцы, вырезанные из центральной час-

ти заготовок, характеризуется более высокими значениями прочности и достигает до уровня 85,2 МПа. Показательно, что при испытаниях на растяжения образцы, вырезанные из краевой части заготовок, показали меньшую прочность и составила 81,3 МПа. У всех испытанных сварных образцов формирование шейки практически не наблюдалось, что подтверждается малым значением относительного сужения. Тем не менее, прочность ТФС в целом составила 90-95 % от предела прочности основного материала.

Анализ изломов в центральной части сваренных образцов показал, что излом практически вязкий, следы хрупкого разрушения почти отсутствуют, поверхность излома матовая и имеет волокнистое строение с характерными ямками. А в краевой части образцов структурные составляющие более мелкодисперсные и разрушение хрупкое и в некоторых участках видны следы оксидных пленок (рис.2в). Остатки частиц оксидов на границе раздела образцов, наряду с пористостью, является одним из факторов, приводящим к снижению прочности ТФС и разрушению по границе раздела.

Для сварки давлением в условиях низкотемпературной СП необходимо скорректировать режим сварки. Отличие заключается в существенном повышении прикладываемой силы для соединения заготовок. Сварочного давления в диапазоне  $(0,7-0,9)\sigma_T$  уже не достаточно в зоне ТФС, чтобы обеспечить качественное соединение. Чем ниже температура сварки давлением, тем выше должно быть сварочное давление в зоне локализации деформации относительно  $\sigma_T$  алюминиево-цинкового сплава Zn-22 % Al.

### Выводы

1. Предложен новый метод сварки давлением в твердом состоянии алюминиево-цинкового сплава Zn-22 % Al в вакууме при температуре 250 °С в условиях низкотемпературной СП.

2. Экспериментально показана возможность получения ТФС цилиндрических заготовок из сплава Zn-22 % Al в твердом состоянии при оптимальных температурно-скоростных условиях деформации (со скоростью деформации  $1,0 \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$ ). Для локализации деформации в зоне твердофазного соединения использовали специальные пресс-формы.

3. Микроструктурный анализ твердофазных соединений показал, что в зоне ТФС отсутствуют характерные дефекты, и граница раздела практически не выявляется. Только по контуру сваренных заготовок видны следы разрушения и остатки оксидных пленок размером 0,5-1,0 мкм.

4. Механические испытания на растяжения показали, что прочность ТФС в целом составила 90-95% от предела прочности основного материала.

### Список литературы

1. Колобнев И.Ф. Термическая обработка алюминиевых сплавов. М.: Металлургия, 1966. 394 с.
2. Рабинович М.Х. Термомеханическая обработка алюминиевых сплавов. М.: Металлургия, 1973. 273 с.
3. Квасов Ф.И., Фридляндер И.Н. Алюминиевые сплавы. Промышленные деформируемые, спеченные и литейные алюминиевые сплавы. Справочное руководство. М.: Металлургия, 1972. 552 с.
4. Toshihiko Fukuda Weldability of 7000 series aluminium alloy materials // *Welding International*. 2012. V. 26, N. 4. P. 256–269.
5. Дриц А.М., Овчинников В.В. Сварка алюминиевых сплавов. М.: ИД «Руда и Металлы», 2017. 440 с.
6. Sundukov S.K., Nigmatzyanov R.I., Fatyukhin D.S. Structure of the weld formed during the application of ultrasonic vibrations // *Russian Metallurgy (Metally)*. 2022. V. 2021, Is. 3. P. 1667–1672.
7. Bhadeshia H.K.D.H. Problems in the welding of automotive alloys // *Science and Technology of Welding and Joining*. 2015. V. 20, N 6. P. 451–452.
8. Рабкин Д.М., Лозовская А.В., Склабинская И.Е. Металловедение сварки алюминия и его сплавов. Научная думка, 1992. 160 с.
9. Xiao R., Zhang X. Problems and issues in laser beam welding of aluminum-lithium alloys // *Journal of Manufacturing Processes*. 2014. V. 16, 2. P. 166–175.
10. Polmear I.J. Light alloys – from traditional alloys to nanocrystals. Fourth Edition. Australia, Melbourne: Monash University, 2006. 421 p.
11. Belov N., Naumova E., Akopyan T. Eutectic alloys based on the Al–Zn–Mg–Ca system: microstructure, phase composition and hardening

// *Materials Science and Technology*. 2017. V. 33, N 6. P. 656–666.

12. Belov N.A., Naumova E.A., Akopyan T.K. Effect of calcium on structure, phase composition and hardening of Al–Zn–Mg alloys containing up to 12 wt. % Zn // *Materials Research*. 2015. V. 18, Is. 6. P. 1384–1391.

13. Бочвар А.А. О разных механизмах пластичности в металлических системах // *Металловедение и термическая обработка металлов*. 2002. № 11. С. 27–28.

14. Бочвар А.А., Свицерская З.А. Явление сверхпластичности в сплавах цинка с алюминием // *Металловедение и термическая обработка металлов*. 2002. № 11. С. 26–27.

15. Uesugi T., Takigawa Y., Kawasaki M., Higashi K. Achieving room-temperature superplasticity in an ultrafine-grained Zn-22 % Al alloy // *Letters on materials*. 2015. V. 5, N 3. P. 269–275.

16. Valiev R.Z., Zhilyaev A.P., Langdon T.G. *Bulk Nanostructured Materials: Fundamentals and Applications*. New York, USA: John Wiley & Sons Inc., 2014. 456 p.

17. Valiev R.Z., Krasilnikov N.A., Tsenev N.K. Plastic deformation of alloys with submicron-grained structure // *Mater. Sci. Eng. A*. 1991. V. 137. P. 35–40.

18. Валиев Р.З., Кайбышев О.А., Кузнецов Р.И., Мусалимов Р.Ш., Ценев Н.К. Низкотемпературная сверхпластичность металлических материалов // *Доклады АН СССР*. 1988. Т. 301, № 4. С. 864–866.

19. Imayev R.M., Imayev V.M. Mechanical behavior of the submicrocrystalline intermetallic TiAl compound at elevated temperatures // *Scr. Met.* 1991. V. 25. P. 2041–2046.

20. Салтыков С.А. *Стереометрическая металлография*. М. *Металлургия*, 1976. 271 с.

21. Пилянкевич А.Н. *Практика электронной микроскопии. Методы препарирования*. Киев: Машгиз, 1961. 175 с.

22. Смирнова А.В., Кокорин Г.А., Полонская С.М. и др. *Электронная микроскопия*. Справочник. М.: *Металлургия*, 1985. 195 с.

23. Пресняков А.А. *Локализация пластической деформации*. М.: *Машиностроение*, 1983. 56 с.

### **Информация об авторах**

М. Х. Мухаметрахимов – кандидат технических наук, научный сотрудник Института проблем сверхпластичности металлов РАН.

### **References**

1. Kolobnev, I. F. (1966). *Termicheskaya obrabotka alyuminiyevykh splavov*. M. *Metallurgiya*. P. 394. (In Russ.).

2. Rabinovich, M. X. (1973) *Termomekhanicheskaya obrabotka alyuminiyevykh splavov*. M. *Metallurgiya*. P. 273. (In Russ.).

3. Kvasov, F. I. & Fridlyander, I. N. (1972). *Alyuminiyevyye splavy. Promyshlennyye deformiruyemyye, spechennyye i liteynyye alyuminiyevyye splavy. Spravochnoye rukovodstvo*. M. *Metallurgiya*. P. 552. (In Russ.).

4. Toshihiko, Fukuda (2012). Weldability of 7000 series aluminium alloy materials. *Welding International*, 4(26), 256–269.

5. Drits, A. M. & Ovchinnikov, V. V. (2017). *Svarka alyuminiyevykh splavov*. M. ID «Ruda i Metally». P. 440. (In Russ.).

6. Sundukov, S. K., Nigmatzyanov, R. I. & Fatyukhin, D. S. (2022). Structure of the weld formed during the application of ultrasonic vibrations. *Russian Metallurgy (Metally)*, 3(2021), 1667–1672.

7. Bhadeshia, H. K. D. H. (2015). Problems in the welding of automotive alloys. *Science and Technology of Welding and Joining*, 6(20), 451–452.

8. Rabkin, D. M., Lozovskaya, A. V. & Sklabinskaya, I. E. (1992). *Metallovedeniye svarki alyuminiya i yego splavov*. *Naukova dumka*. P. 160. (In Russ.).

9. Xiao, R. & Zhang, X. (2014). Problems and issues in laser beam welding of aluminum-lithium alloys. *Journal of Manufacturing Processes*, 2(16), 166–175.

10. Polmear, I. J. (2006). *Light alloys – from traditional alloys to nanocrystals*. Fourth Edition. Australia, Melbourne. Monash University. P. 421.

11. Belov, N., Naumova, E. & Akopyan, T. (2017). Eutectic alloys based on the Al–Zn–Mg–Ca system: microstructure, phase composition and hardening. *Materials Science and Technology*, 6(33), 656–666.

12. Belov, N. A., Naumova, E. A. & Akopyan, T. K. (2015). Effect of calcium on structure, phase composition and hardening of Al–Zn–Mg alloys containing up to 12 wt. % Zn. *Materials Research*, 6(18), 1384–1391.

13. Bochvar, A. A. (2002). O raznykh mekhanizmax plastichnosti v metallicheskih sistemakh. *Metallovedeniye i termicheskaya obrabotka metallov*, 11, 27–28. (In Russ.).



14. Bochvar, A. A. & Sviderskaya, Z. A. (2002). Yavleniye sverkhplastichnosti v splavakh tsinka s alyuminiyem. *Metallovedeniye i termicheskaya obrabotka metallov*, 11, 26–27. (In Russ.).
15. Uesugi, T., Takigawa, Y., Kawasaki, M. & Higashi, K. (2015). Achieving room-temperature superplasticity in an ultrafine-grained Zn-22 % Al alloy. *Letters on materials*, 3(5), 269–275.
16. Valiev, R. Z., Zhilyaev, A. P. & Langdon, T. G. (2014). Bulk Nanostructured Materials: Fundamentals and Applications. New York. USA. John Wiley & Sons Inc. P. 456.
17. Valiev, R. Z., Krasilnikov, N. A. & Tsenev, N. K. (1991). Plastic deformation of alloys with submicron-grained structure. *Mater. Sci. Eng. A.*, (137), 35–40.
18. Valiyev, R. Z., Kaybyshev, O. A., Kuznetsov, R. I., Musalimov, R. S. H. & Tsenev, N. K. (1988). Nizkotemperaturnaya sverkhplastichnost' metallicheskikh materialov. *Doklady AN SSSR*, 4(301), 864–866. (In Russ.).
19. Imayev, R. M. & Imayev, V. M. (1991). Mechanical behavior of the submicrocrystalline intermetallic TiAl compound at elevated temperatures. *Scr. Met.*, (25), 2041–2046.
20. Saltykov, S. A. (1976). Stereometricheskaya metallografiya. M. Metallurgiya. P. 271. (In Russ.).
21. Pilyankevich, A. N. (1961). Praktika elektronnoy mikroskopii. Metody preparirovaniya. Kiyev. Mashgiz. P. 175. (In Russ.).
22. Smirnova, A.V., Kokorin, G. A. & Polonskaya, S. M. i dr. (1985). Elektronnaya mikroskopiya. Spravochnik. M. Metallurgiya. P. 195. (In Russ.).
23. Presnyakov, A. A. (1983). Lokalizatsiya plasticheskoy deformatsii. M. Mashinostroyeniye. P. 56. (In Russ.).

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

*M. Kh. Mukhametrakhimov – Candidate of Technical Sciences, Researcher, Institute for Metals Superplasticity Problems of Russian Academy of Sciences.*

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

Статья поступила в редакцию 16.03.2023; одобрена после рецензирования 27.03.2023; принята к публикации 06.04.2023.

The article was received by the editorial board on 16 Mar. 23; approved after reviewing 27 Mar. 23; accepted for publication 06 Apr. 23.

Научная статья

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

УДК 669-1

doi: 10.25712/ASTU.1811-1416.2023.02.013

**ИССЛЕДОВАНИЕ ФАЗОВОГО СОСТАВА МОДЕЛЬНОГО ЦЕМЕНТИРОВАННОГО СЛОЯ ПО ГЛУБИНЕ ОБРАЗЦОВ ИЗ ЭЛЕКТРОТЕХНИЧЕСКОЙ СТАЛИ 10880****Константин Дмитриевич Суринский<sup>1†</sup>, Сергей Александрович Нефедов<sup>2</sup>,  
Екатерина Александровна Носова<sup>3</sup>, Александр Владимирович Покоев<sup>4</sup>**<sup>1,2,3,4</sup> Самарский университет, Московское шоссе, 34, 443086, Самара, Россия<sup>1</sup> surinskykd@gmail.com<sup>†</sup>, <https://orcid.org/0000-0003-1763-0247><sup>2</sup> nef2705@ya.ru, <https://orcid.org/0000-0001-5686-5239><sup>3</sup> eanosova@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-5490-3235>

**Аннотация.** Многочисленные эксперименты по цементации проводятся, как правило, в рамках конкретной технологической задачи. В работе была поставлена задача проведения модельного эксперимента в рамках создания универсальной физической модели цементированного слоя. Проведена цементация электротехнической стали 10880 с исходным содержанием углерода не более 0,022 масс. % в твердом карбюризаторе при 930 °С с последующей закалкой в воду и медленным охлаждением. Был получен слой цементации глубиной до 800 мкм по данным оптической металлографии поперечного шлифа. Количественный рентгенофазовый анализ проводился с использованием двух различных характеристических излучений (Ag и Co), чтобы избежать наложения дифракционных линий в многофазном образце. Использован хорошо апробированный метод гомологических пар с присущими поставленной задаче ограничениями. В рамках методики сравнивались интегральные интенсивности линий (111) аустенита и (110) феррита. Анализ поперечного шлифа и рентгенофазовый анализ при последовательном удалении слоев 50-150 мкм закаленного материала показали, что фазовый состав характеризуется преобладанием доли мартенсита в приповерхностном слое, убыванием доли аустенита с ростом глубины. Абсолютный максимум доли аустенита наблюдается на глубине 100 мкм, локальный максимум на глубине 240 мкм. Объемная доля феррита с ростом глубины повышается. Кроме того, на образцах с медленным охлаждением значительна доля цементита, который в закаленных образцах не наблюдается. Доля цементита характеризуется абсолютным максимумом на глубине около 120 мкм.

**Ключевые слова:** цементация, сталь 10880, твердый карбюризатор, послойный рентгенофазовый анализ, мартенсит, аустенит, цементит.

**Для цитирования:** Суринский К.Д., Нефедов С.А., Носова Е.А., [Покоев А.В.] Исследование фазового состава модельного цементированного слоя по глубине образцов из электротехнической стали 10880 // Фундаментальные проблемы современного материаловедения. 2023. Т. 20, № 2. С. 262–268. doi: 10.25712/ASTU.1811-1416.2023.02.013.

Original article

**STUDY OF THE PHASE COMPOSITION OF A MODEL CEMENTED LAYER OVER THE DEPTH OF SAMPLES FROM ELECTRICAL STEEL 10880****Konstantin D. Surinsky<sup>1†</sup>, Sergey A. Nefedov<sup>2</sup>, Ekaterina A. Nosova<sup>3</sup>, Alexander V. Pokoev<sup>4</sup>**<sup>1,2,3,4</sup> Samara University, 34, Moskovskoye shosse, Samara, 443086, Russia<sup>1</sup> surinskykd@gmail.com<sup>†</sup>, <https://orcid.org/0000-0003-1763-0247><sup>2</sup> nef2705@ya.ru, <https://orcid.org/0000-0001-5686-5239><sup>3</sup> eanosova@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-5490-3235>

**Abstract.** Numerous carburization experiments are carried out within specific technological problem. In this paper the task was set as a model experiment within creation of universal physical carburized shift model. 10880 steel

with initial carbon part not more than 0.002 wt. % was carburized using solid carburizer at 930 °C with quenching into water and with slow cooling. Carburized shift up to 800 μm is stated by transversal section optic metallography. Quantitative X-ray phase analysis was carried out using two different monochromatic radiations (Co and Ag) in order to avoid diffraction lines superposition in multiphase sample. Well tested homologous pair method with specific limitations was applied for quantitative X-ray phase analysis. Within technique mentioned (111) austenite and (110) ferrite lines full intensities were compared. Transversal section optical and X-ray phase analyses after step removing of 50-150 μm of quenched material surface layers show that phase composition is as follows: martensite prevalence in surface shift, general decreasing of austenite share with depth Austenite part absolute maximum is observed at about 100 μm and local maximum at 240 μm depth. Ferrite volume share increases while depth goes up. Moreover, in slow cooled samples cementite volume share is significant, while in quenched samples it wasn't observed at all. Cementite volume share describes absolute maximum at the depth about 120 μm.

**Keywords:** carburization, 10880 steel, solid carburizer, shift by shift X-ray phase analysis, martensite, austenite, cementite.

**For citation:** Surinsky, K. D., Nefedov, S. A., Nosova, E. A. & Pokoev, A. V. (2023). Study of the phase composition of a model cemented layer over the depth of samples from electrical steel 10880. *Fundamental'nye problemy sovremennogo materialovedeniya (Basic Problems of Material Science (BPMS))*, 20(2), 262–268. (In Russ.). doi: 10.25712/ASTU.1811-1416.2023.02.013.

## Введение

Цементация сталей с последующей термообработкой – распространенная процедура для получения высокой твердости на поверхности изделий в сочетании с вязкой сердцевиной.

Важнейшими параметрами, определяющими свойства полученного цементированного слоя, являются глубина цементации, распределение углерода, фазовый состав цементированного слоя, параметры кристаллической решетки металлической матрицы. Известно, что фазовый состав цементированного слоя является результатом протекания следующих процессов: диффузия углерода в железе при высокой температуре; растворение углерода в железе с образованием твердого раствора внедрения; полиморфные (ОЦК–ГЦК–ОЦТ) превращения металлической матрицы при нагреве и охлаждении [1].

В ряде работ последнего времени так или иначе затрагивались вопросы фазового состава цементированных слоев в сталях. Так, влияние остаточного аустенита и карбидов на прочностные свойства хромоникелевых сталей мартенситного класса исследовалось в [5], точки полиморфного превращения и относительная доля аустенита в стали 19ХГНМА – в [6], фазовый состав специальной стали ВКС10–У–Ш детально рассматривался в [7] – по результатам комплексного фазового анализа: рентгеновского исследования изолятов в рамках физико-химического фазового анализа (ФХФА) и дифракции обратно рассеянных электронов в РЭМ. Авторы [4] провели исследование слоя

цементации с последовательным удалением слоев толщиной 25 мкм по глубине на низкоуглеродистых сталях 20 и 20Х. Однако, приведенные в [4] выводы не могут считаться полученными в рамках методики количественного фазового анализа из-за наличия в образцах текстуры прокатки. Цементация в твердом карбюризаторе быстрорежущей стали, согласно [10], обеспечивает формирование слоя повышенной твердости 2,1-2,3 мм. Глубина упрочненного слоя хромоникелевой стали после жидкостной цементации [13] составляет 2 мм по прямому измерению на поперечных шлифах. В [14] предложена технология двухстадийной газовой цементации, дающей немонотонный концентрационный профиль в приповерхностном слое материала. Причем авторы проводят расчет профиля на основе эмпирического выражения для коэффициента диффузии из [15].

Эти и многие другие работы проводятся, как правило, в рамках решения конкретной прикладной технологической задачи на сталях с подобранными под задачу параметрами. Поэтому остается актуальной задача создания универсальной модели цементированного слоя, построенной на модельном эксперименте. Применяемые в настоящее время методы оценки параметров цементированного слоя это, в основном, разрушающие микроскопические исследования металлографических шлифов. Однако такие методы неприменимы при единичном производстве или трудоёмки при контроле цементированного слоя в ответственных деталях. Поэтому представляется перспективным и актуальным разработка неразрушающих мето-

дов анализа параметров цементированного слоя. Необходимое условие разработки такого метода – наличие экспериментальных данных по структуре и фазовому составу цементированных слоев модельных сплавов, на основе которых возможно разработать теоретическую основу рентгеновского (или иного неразрушающего) метода диагностики.

Целью данной работы можно назвать создание цементированного слоя на модельном сплаве и анализ его структуры по глубине такого слоя методами оптической металлографии и рентгеновского фазового анализа.

## Методика и материалы

В качестве модельного материала для создания цементированного слоя была выбрана электротехническая сталь 10880 с содержанием углерода не выше 0,035 вес. % (по ГОСТ 11036-75 [2]). Исходное состояние – горячекатаный пруток диаметром 40 мм. Предварительно проведенный оптико-эмиссионный анализ стали показал химический состав, представленный в таблице 1.

Таблица 1. Химический состав исходных образцов

Table 1. Chemical composition of initial samples

Содержание элементов, масс. %									
	Si	Mn	P	S	Cr	Mo	Ni	Al	Cu
0,022	0,22	0,22	0,008	0,017	0,13	0,021	0,126	0,025	0,11

Металлографический анализ микроструктуры, проведенный до цементации, выявил равноосные зерна феррита характерного размера ~ 10 мкм с выделениями третичного цементита. Цементация проводилась в твердом карбюризаторе, с использованием печи СШОЛ шахтного типа при температуре  $930 \pm 3$  °С. Образцы помещались в печь в специально изготовленных контейнерах из нержавеющей стали цилиндрической формы диаметром 80 мм и высотой 20 мм. В качестве источника углерода использовался березовый активированный уголь, активатора –  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  с массовой долей 10 %. Выдержка в печи составляла 120 минут без учета выхода на рабочую температуру цементации за 40 минут. После этого контейнеры с образцами охлаждались двумя способами: закалка в воду и охлаждение с печью до четырех часов. Поперечные шлифы исследовались в металлографическом микроскопе Olympus GX51 после травления состава: 3 % раствор азотной кислоты в этиловом спирте. Рентгеновские исследования проводились на дифрактометре ДРОН-2 с использованием нефилтрованного кобальтового (Co) и серебряного (Ag) излучений.

Для проведения количественного РФА привлекались методики [7-9]. Обе основаны на хорошо апробированной методике гомологических пар. Методика ASTM [9] содержит в расчетных формулах сложно определяемые экспериментальные параметры. Достоинство методики [7] в том, что константы и большинство

параметров представлены эмпирическими коэффициентами, что значительно упрощает вычисления. Однако, обе методики адекватно работают в условиях двухфазной смеси (феррит + аустенит), но фазовый состав слоя цементации значительно сложнее. В частности, это проявляется в сложности разрешения налегающих друг на друга рентгеновских линий.

## Результаты и обсуждение

Анализ поперечных шлифов показал глубину цементированного слоя около 800 мкм (рис.1). В приповерхностном слое образцов после закалки (рис.1) наблюдаются зерна мартенсита характерной игольчатой формы, глубже – равноосные зерна остаточного аустенита средним размером 100-150 мкм, далее по глубине слоя наблюдается структура распада аустенита с выделением перлита на границах зерен. Преобладание мартенсита на поверхности обусловлено максимальной скоростью охлаждения при закалке в приповерхностной зоне. Для образцов, охлажденных с печью структура цементированного слоя вблизи поверхности – перлит с выделениями цементита, далее наблюдается перлит, а затем и ферритно-перлитная смесь.

По данным предварительного рентгеновского анализа параметр решетки исходного феррита составил  $a = 2,867$  Å, что хорошо согласуется с данными [3] для содержания углерода в твердом растворе на уровне порядка 0,01 вес. %.

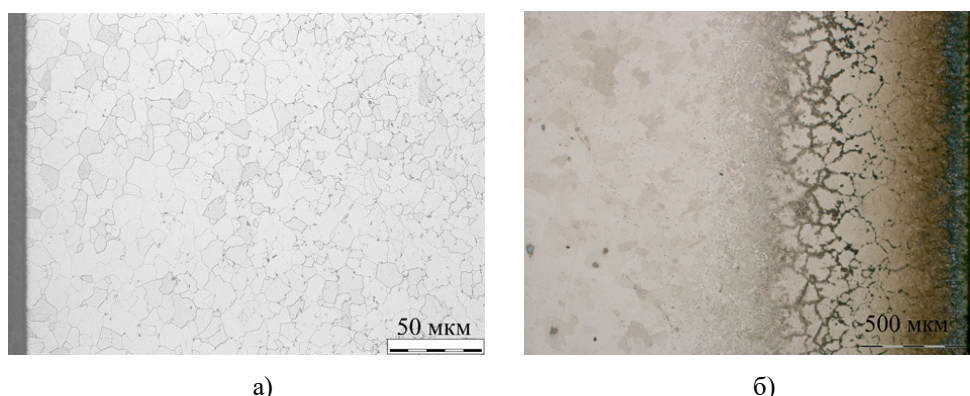


Рис.1. Микроструктура образца до (а) и после цементации (б)

Fig.1. Sample microstructure before (a) and after cementation (b)

В рамках описываемого эксперимента оценивалось распределение структур по глубине цементированного слоя образцов с режимом охлаждения «закалка в воду»: цементита, остаточного аустенита и феррита методом гомологических пар [7-9]. Для оценки относительной доли цементита определялось отношение интенсивностей линий (121)  $Fe_3C$  и (110)  $\alpha$ -Fe (ОЦК). Доля остаточного аустенита оценивалась по соотношению интенсивностей линий (200)  $\gamma$ -Fe (ГЦК) и (200)  $\alpha$ -Fe (ОЦК).

Соотношение объемных долей аустенита и феррита, несмотря на присутствие карбидных фаз [11] считается вычисленным корректно. При этом авторы [11] воспользовались предложенной в [12] формулой (1).

$$V_{\alpha} = 1/[1 + 1,45(I_{111\gamma}/I_{110\alpha})], \quad (1)$$

где  $V_{\alpha}$  – объемная доля феррита,  $I_{111\gamma}$  и  $I_{110\alpha}$  – интегральные интенсивности линий аустенита и феррита соответственно. Следует заметить, что в [7] предложена аналогичная формула, однако с эмпирическим коэффициентом 1,30 против 1,45 в (1). Это может говорить о надежности использованного для анализа фазовых соотношений метода расчета. Однако, поскольку задачу пришлось решать в условиях снятия слоев материала, то есть на глубинах, где аустенит в значительной степени распадается, и присутствуют интенсивные линии цементита, формула для двухфазной смеси (1) не совсем корректна в нашем случае.

В настоящей работе пришлось решать сложную компромиссную задачу: коротковолновое Ag-излучение лучше выявляло линии карбидных фаз, но создавало условия для наложения линий, относящихся к модификациям

железа. Для этого пришлось дополнительно использовать более длинноволновое Со-излучение. Поэтому выводы, приведенные ниже, сделаны на основании методики, которую можно назвать «полуколичественной», поскольку соотношения фаз получены из соотношений интенсивности основных рентгеновских линий. Съемка дифрактограмм проводилась на обоих излучениях после механического удаления слоев толщиной 50÷150 мкм.

Результаты рентгенофазового анализа представлены на рисунках 2 и 3. Структура цементированных слоев многофазна, количественное соотношение фаз существенно зависит от глубины залегания, а распределение концентрации углерода неоднородно по фазам.

Наиболее ярко выражено различие дифрактограмм образцов со слоем цементации 800 мкм при различной скорости охлаждения (рис.3). Так, на образце после закалки (дифрактограмма I) видна интенсивная линия (111)  $\gamma$ -Fe (ГЦК), а линия (110)  $\alpha$ -Fe (ОЦК) уширена и имеет асимметричный профиль (размытие в область малых углов), что указывает на наличие мартенсита (тетрагонально-искаженного ОЦК Fe). В то время как на образце с медленным охлаждением (дифрактограмма II) отчетливо видна линия (121)  $Fe_3C$ .

Результаты послойного рентгенофазового анализа представлены в виде соотношения и суммы интенсивностей наиболее сильных линий фаз, присутствующих в образце (рис.3). Соотношение интенсивностей линий дает представление об относительном содержании в образце цементита (Ц), феррита (Ф) и остаточного аустенита ( $A_{ост}$ ), а также о распределении этих фаз по глубине.

На приведенных кривых рис.3 видны характерные участки: ~40 мкм – зона относитель-

но малых содержаний цементита и аустенита, обусловленная, по-видимому, наличием слоя мартенсита, в котором растворена большая часть углерода. Данное предположение подтверждается результатами оптической металлографии. В зоне максимальной скорости охлаждения слоя при закалке (у поверхности образца) отчетливо виден слой игольчатых кристаллов мартенсита (рис.1). Далее обе ( $\text{Ц}/\Phi$  и  $A_{\text{ост}}/\Phi$ ) кривые возрастают, однако имеют некоторое смещение по горизонтали друг относительно друга, что объясняется различным механизмом распада аустенита по глубине слоя в зависимости от скорости охлаждения.

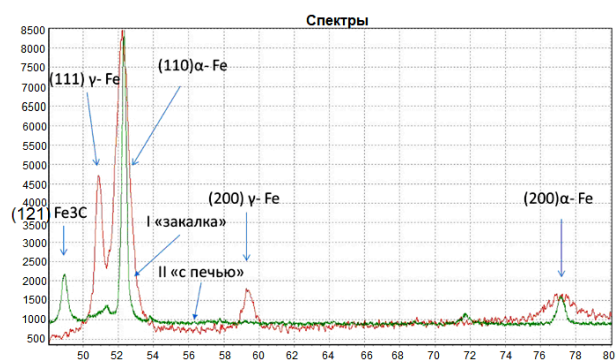


Рис.2. Сравнение рентгенограмм образцов с закалкой и медленным охлаждением, излучение  $\text{CoK}\alpha$

Fig.2. Comparison of X-ray patterns of specimens with quenching and slow cooling,  $\text{CoK}\alpha$  radiation

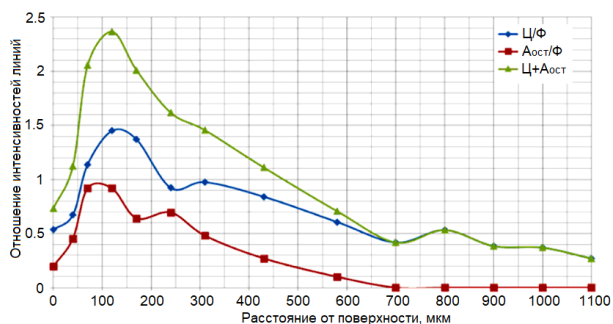


Рис.3. Результаты послойного РФА закаленного с глубиной цементации 800 мкм

Fig.3. The results of layer-by-layer XRF hardened with a depth of cementation of 800  $\mu\text{m}$

В точке с глубиной  $\sim 240$  мкм наблюдается локальный минимум на кривой распределения цементита ( $\text{Ц}/\Phi$ ) с одновременным максимумом на кривой аустенита ( $A_{\text{ост}}/\Phi$ ), что говорит о менее полном распаде последнего в данном слое. Этот вывод дополнительно подтверждается отсутствием перегиба в данной точке на суммарной кривой ( $\text{Ц}+A_{\text{ост}}$ ). Сравнение резуль-

татов анализа, проведенного на различных излучениях, показывает сходный характер распределения остаточного аустенита по глубине слоя.

## Выводы

1. Методом цементации стали 11880 в твердом карбюризаторе при температуре  $930^\circ\text{C}$  продолжительностью 120 мин. с последующей закалкой в воду и охлаждением с печью были получены модельные образцы с глубиной слоя цементации 800 мкм.

2. Анализ дифрактограмм образцов, прошедших различные способы охлаждения с цементационного нагрева, показал, что ускоренное охлаждение цементационного ящика с образцом в воде приводит к появлению интенсивной линии (111)  $\gamma\text{-Fe}$  (ГЦК), при этом линия (110)  $\alpha\text{-Fe}$  (ОЦК) уширена и имеет асимметричный профиль, что указывает на наличие мартенсита. В образце с медленным охлаждением отчетлива видна линия (121)  $\text{Fe}_3\text{C}$ , которая отсутствует на дифрактограмме образца, прошедшего ускоренное охлаждение.

3. Сравнительный рентгенофазовый анализ методом гомологических пар в излучениях  $\text{CoK}\alpha$  и  $\text{AgK}\alpha$  показал достижение максимальных значений доли аустенита на глубине около 100 мкм с последующим снижением до нуля на глубине около 700 мкм. Максимальное содержание цементита наблюдается на глубине около 120 мкм, затем его доля снижается. На глубине 240 мкм наблюдаются локальный максимум доли аустенита и локальный минимум доли цементита.

## Список литературы

1. Гуляев А.П. Металловедение. М.: Металлургия, 1986. 544 с.
2. ГОСТ 11036–75 Сталь сортовая электро-техническая нелегированная, Технические условия Межгосударственный стандарт.
3. Волков В.В., Покоев А.В. Математическое моделирование формы рентгеновской линии образца при диффузии из постоянного источника в полуограниченное поликристаллическое тело // В сб. материалов IX Международного семинара «Физико-математическое моделирование систем», 30 ноября – 1 декабря 2012 г., Воронеж: ФГБОУ ВПО «Воронежский государственный технический университет», Часть 1, 2012. С. 29–36.



4. Лукин А.А., Тарханов А.К., Лукин О.А. Исследование структуры и фазового состава поверхностного слоя при цементации // Научный Вестник Воронежского государственного архитектурно-строительного университета. Серия: Физико-химические проблемы и высокие технологии строительного материаловедения. 2013. № 7. С. 128–133.

5. Громов В.И., Кротов В.Н., Курпякова В.А., Седов О.В. и др. Влияние остаточного аустенита на структуру и свойства диффузионного слоя стали мартенситного класса после вакуумной цементации // Авиационные материалы и технологии. 2016. Т. 45, № 4. С. 3–8.

6. Петрова О.Н., Беликов С.В., Слукин Ю.В. Влияние термической обработки на структуру и свойства цементованного слоя лап буровых трехшарошечных долот // В сб. трудов VII всероссийской научно-технической конференции «Пром-Инжиниринг», Челябинск, 2021. С. 156–160.

7. Бекренев А.Н., Константинов М.П. Рентгеновское определение количества остаточного аустенита в сталях // Заводская лаборатория. 1984. Т. 50, № 5. С. 42.

8. Миркин Л.И. Рентгеноструктурный контроль машиностроительных материалов. М.: Машиностроение, 1979. 134 с.

9. Standard Practice for X-Ray Determination of Retained Austenite in Steel with Near Random Crystallographic Orientation. An ASTM Standard, Designation E975-13, 2013.

10. Рыжавина Л.В., Чуднова О.В. Цементация в твердом карбюризаторе // Успехи современного естествознания. 2012. № 6. С. 176–177.

11. Саврай Р.А., Скорынина П.А., Макаров А.В., Осинцева А.Л. Особенности структуры и свойства поверхности метастабильной аустенитной стали, подвергнутой жидкостной цементации при пониженной температуре // ФММ. 2020. Т. 121, № 1. С. 72–78.

12. Коршунов Л.Г., Сагарадзе В.В., Черненко Н.Л., Шабашов В.А. Структурные превращения карбидной фазы в стали Гадфильда, инициированные фрикционным воздействием // ФММ. 2015. Т. 116, № 8. С. 867–873.

13. Семенов С.В., Баулин А.П., Семенова Л.М., Климов А.И. Термоциклическая цементация высоконагруженных зубчатых колес ответственного назначения // Известия ВолГТУ. 2005. № 3. С. 40–44.

14. Венедиктов А.Н., Корешкова Е.В., Кулемина А.А. Моделирование диффузионного

насыщения аустенита углеродом с учетом температуры в процессе цементации // Инженерный вестник Дона. 2019. Т. 57, № 6. С. 17.

15. Гилукьянов Е.Л., Кисленков В.В., Провоторов С.П. Вычисление профиля концентрации углерода при цементации сталей в контролируемой атмосфере природного газа // МИТОМ. 1981. № 8. С. 9–11.

### Информация об авторах

*К. Д. Суринский – аспирант кафедры «Технология металлов и авиационное материаловедение» Самарского национального исследовательского университета.*

*С. А. Нефедов – кандидат физико-математических наук, доцент кафедры «Физика твердого тела и неравновесных систем» Самарского национального исследовательского университета.*

*Е. А. Носова – кандидат технических наук, доцент, доцент кафедры «Технология металлов и авиационное материаловедение» Самарского национального исследовательского университета.*

*А. В. Покоев – доктор физико-математических наук, профессор кафедры «Физика твердого тела и неравновесных систем» Самарского национального исследовательского университета.*

### References

1. Gulyayev, A. P. (1986). Metallovedeniye. M.: Metallurgiya. P. 544. (In Russ.).

2. GOST 11036–75 Stal' sortovaya elektrotekhnicheskaya nelegirovannaya, Tekhnicheskiye usloviya Mezhsosudarstvennyy standart. (In Russ.).

3. Volkov, V. V. & Pokoyev, A. V. (2012). Matematicheskoye modelirovaniye formy rentgenovskoy linii obraztsa pri diffuzii iz postoyannogo istochnika v poluogranichennoye polikristallicheskoye telo. V sb. materialov IX Mezhdunarodno-go seminara «Fiziko-matematicheskoye modelirovaniye sistem», 30 noyabrya – 1 dekabrya 2012, Voronezh: FGBOU VPO «Voronezhskiy gosudarstvennyy tekhnicheskiy universitet», Chast' 1, 29–36. (In Russ.).

4. Lukin, A. A., Tarkhanov, A. K. & Lukin, O. A. (2013). Issledovaniye struktury i fazovogo sostava poverkhnostnogo sloya pri tsementatsii. Nauchnyy Vestnik Voronezhskogo gosudarstven-

nogo arkhitekturnostroitel'nogo universiteta. *Seriya: Fiziko-khimicheskiye problemy i vysokiye tekhnologii stroitel'nogo materialovedeniya*, 7, 128–133. (In Russ.).

5. Gromov, V. I., Krotov, V. N., Kurpyakova, V. A. & Sedov, O. V. et al. (2016). Vliyaniye ostatochnogo austenita na strukturu i svoystva diffuzionnogo sloya stali martensitnogo klassa posle vakuumnoy tsementatsii. *Aviatsionnyye materialy i tekhnologii*, 4(45), 3–8. (In Russ.).

6. Petrova, O. N., Belikov, S. V. & Slukin, Yu. V. (2021). Vliyaniye termicheskoy obrabotki na strukturu i svoystva tsementovannogo sloya lap burovnykh trekhsharoshechnykh dolot. *V sb. trudov VII vserossiyskoy nauchnotekhnicheskoy konferentsii «Prom-Inzhiniring», Chelyabinsk*, 156–160. (In Russ.).

7. Bekrenev, A. N. & Konstantinov, M. P. (1984). Rentgenovskoye opredeleniye kolichestva ostatochnogo austenita v stalyakh. *Zavodskaya laboratoriya*, 5(50), 42. (In Russ.).

8. Mirkin, L. I. (1979). Rentgenostrukturnyy kontrol' mashinostroitel'nykh materialov. M.: Mashinostroyeniye. P. 134. (In Russ.).

9. (2013). Standard Practice for X-Ray Determination of Retained Austenite in Steel with Near Random Crystallographic Orientation. An ASTM Standard, Designation E975-13.

10. Ryzhavina, L. V. & Chudnova, O. V. (2012). Tsementatsiya v tverdom karbyurizatore. *Uspekhi sovremennogo yestestvoznaniya*, 6, 176. (In Russ.).

11. Savray, R. A., Skorynina, P. A., Makarov, A. V. & Osintseva, A. L. (2020). Osobennosti struktury i svoystva poverkhnosti metastabil'noy austenitnoy stali, podvergnutoy zhidkostnoy tsementatsii pri ponizhennoy temperature. *FMM*, 1(121), 72. (In Russ.).

12. Korshunov, L. G., Sagaradze, V. V., Chernenko, N. L. & Shabashov, V. A. (2015).

Strukturnyye prevrashcheniya karbidnoy fazy v stali Gadfil'da, initsiirovannyye friktsionnym vozdeystviyem. *FMM*, 8(116), 867. (In Russ.).

13. Semenov, S. V., Baulin, A. P., Semenova, L. M. & Klimov, A. I. (2005). Termotsiklicheskaya tsementatsiya vysokonagruzhennykh zubchatykh koles otvetstvennogo naznacheniya. *Izvestiya VolgGTU*, 3, 40. (In Russ.).

14. Venediktov, A. N., Koreshkova, E. V. & Kulemina, A. A. (2019). Modelirovaniye diffuzionnogo nasyshcheniya austenita uglerodom s uchetom temperatury v protsesse tsementatsii. *Inzhenernyy vestnik Dona*, 6(57), 17. (In Russ.).

15. Giluk'yanov, E. L., Kislakov, V. V. & Provotorov, S. P. (1981). Vychisleniye profilya kontsentratsii ugleroda pri tsementatsii staley v kontroliruyemoy atmosfere prirodnogo gaza. *MITOM*, 8, 9. (In Russ.).

#### Information about the authors

*K. D. Surinsky* – Postgraduate of the Department of Metal Technology and Aviation Material Science, Samara National Research University.

*S. A. Nefedov* – Candidate of Physical and Mathematical Sciences, Assistant Professor of the Department of Solid State Physics and Non-equilibrium Systems, Samara National Research University.

*E. A. Nosova* – Candidate of Technical Sciences, Assistant Professor of the Department of Metal Technology and Aviation Material Science, Samara National Research University.

**A. V. Pokoev** – Doctor of Physical and Mathematical Sciences, Professor of the Department of Solid State Physics and Non-equilibrium Systems, Samara National Research University.

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

Статья поступила в редакцию 30.03.2023; одобрена после рецензирования 15.04.2023; принята к публикации 29.05.2023.

The article was received by the editorial board on 30 Mar. 23; approved after reviewing 15 Apr. 23; accepted for publication 29 May 23.

Научная статья

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

УДК 536.625:539.25:539.651

doi: 10.25712/ASTU.1811-1416.2023.02.014

## ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ТЕРМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ НА СПЛАВЫ СИСТЕМЫ Al–Mg–Si С ИЗБЫТКОМ КРЕМНИЯ, ЛЕГИРОВАННЫЕ НЕБОЛЬШИМИ СКАНДИЙ-ЦИРКОНИЕВЫМИ ДОБАВКАМИ

Сергей Валерьевич Коновалов<sup>1†</sup>, Евгений Владимирович Арышенский<sup>2</sup>,  
Дмитрий Юрьевич Распосиенко<sup>3</sup>, Владимир Викторович Макаров<sup>4</sup>,  
Михаил Владимирович Солопаев<sup>5</sup>, Максим Александрович Лапшов<sup>6</sup>

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

<sup>1, 2, 5, 6</sup> Самарский национальный исследовательский университет имени академика С.П. Королева, Московское шоссе, 34, 443086, Самара, Россия

<sup>3, 4</sup> Институт физики металлов им. М.Н. Михеева УрО РАН, ул. С. Ковалевской, 18, 620108, Екатеринбург, Россия

<sup>1</sup> konovalov@sibsiu.ru<sup>†</sup>, <https://orcid.org/0000-0003-4809-8660>

<sup>2</sup> arishenskiy.ev@ssau.ru, <https://orcid.org/0000-0003-3875-7749>

<sup>3</sup> dmitrijrasp@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0002-7670-9054>

<sup>4</sup> makarov@imp.uran.ru, <https://orcid.org/0000-0002-7306-3657>

<sup>5</sup> msolopaev@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0003-3424-3572>

<sup>6</sup> lapshov.m.syz@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0002-3767-4004>

**Аннотация.** В работе исследовано влияние термической обработки на физико-механические свойства и наночастицы сплавов системы Al–Mg–Si с малыми скандий-циркониевыми добавками и избытком кремния. Для исследования сплавы были отлиты и подвергнуты термической обработке в температурном диапазоне 360–440 °С, выдержке в интервале от 10 сек до 50 часов. После термической обработки сплавы исследовались с помощью просвечивающей микроскопии, а также в них определялась микротвердость. Исследования позволили установить, что во всех сплавах при отжиге формируются наночастицы (AlSi)<sub>3</sub>Sc. Однако в сплавах с меньшим содержанием скандия (0,05 %) данные частицы появляются на более поздних стадиях термической обработки в результате непрерывного распада пересыщенного твердого раствора. Скандий в данных сплавах на начальных стадиях термической обработки расположен в пересыщенном твердом растворе, что и позволяет происходить непрерывному распаду. В то же время в сплавах с содержанием скандия 0,3 % частицы (AlSi)<sub>3</sub>Sc появляются уже непосредственно после литья и при последующем отжиге лишь увеличиваются в размерах. В начале отжига наблюдается падение микротвердости, происходящее, по всей видимости, в результате перехода упрочняющих частиц β''(Mg<sub>2</sub>Si<sub>6</sub>), образующихся при неизбежном естественном старении в фазу Mg<sub>2</sub>Si. В целом температура 440 °С более благоприятна для отжига, так как частицы (AlSi)<sub>3</sub>Sc формируются в этом случае быстрее.

**Ключевые слова:** алюминиевый сплав, термическая обработка, наночастицы, просвечивающая микроскопия.

**Благодарности:** Исследование выполнено за счет гранта РНФ № 21-19-00548, <https://rscf.ru/project/21-19-00548/>.

**Для цитирования:** Коновалов С.В., Арышенский Е.В., Распосиенко Д.Ю., Макаров В.В., Солопаев М.В., Лапшов М.А. Исследование влияния термической обработки на сплавы системы Al–Mg–Si с избытком кремния, легированные небольшими скандий-циркониевыми добавками // Фундаментальные проблемы современного материаловедения. 2023. Т. 20, № 2. С. 269–279. doi: 10.25712/ASTU.1811-1416.2023.02.014.

Original article

## INVESTIGATION OF THE HEAT TREATMENT EFFECT ON THE ALLOYS OF Al–Mg–Si SYSTEM WITH AN EXCESS OF SILICON ALLOYED WITH SMALL SCANDIUM-ZIRCONIUM ADDITIVES

Sergei V. Konovalov<sup>1†</sup>, Evgenii V. Aryshenskii<sup>2</sup>, Dmitriy Yu. Rasposienko<sup>3</sup>, Vladimir V. Makarov<sup>4</sup>, Mikhail V. Solopaev<sup>5</sup>, Maksim A. Lapshov<sup>6</sup>

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

<sup>1,2,5,6</sup> Samara National Research University, Moskovskoe shosse, 34, Samara, 443086, Russia

<sup>3,4</sup> M.N. Mikheev Institute of Metal Physics of the UB RAS, S. Kovalevskaya Str., 18, Yekaterinburg, 620108, Russia

<sup>1</sup> konovalov@sibsiu.ru<sup>†</sup>, <https://orcid.org/0000-0003-4809-8660>

<sup>2</sup> arishenskiy.ev@ssau.ru, <https://orcid.org/0000-0003-3875-7749>

<sup>3</sup> dmitrijrasp@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0002-7670-9054>

<sup>4</sup> makarov@imp.uran.ru, <https://orcid.org/0000-0002-7306-3657>

<sup>5</sup> msolopaev@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0003-3424-3572>

<sup>6</sup> lapshov.m.syz@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0002-3767-4004>

**Abstract.** This article is devoted to the investigation of the heat treatment effect on the physical and mechanical properties as well as intermetallic particles in Al–Mg–Si alloys with small scandium-zirconium additives and an excess of silicon. The samples were cast and subjected to heat treatment in the temperature range 360–440 °C, holding time in the range from 10 second to 50 hours. After heat treatment, the alloys were examined using scanning and transmission microscopy; their microhardness and electrical conductivity were also determined. The studies made it possible to establish that (AlSi)<sub>3</sub>Sc nanoparticles are formed in all alloys during annealing. However, in the alloys with a lower content of scandium (0.05 %), these particles appear at later stages of heat treatment as a result of continuous decomposition of a supersaturated solid solution. Scandium in these alloys at the initial stages of heat treatment is located in the supersaturated solid solution, which allows continuous decomposition to occur. At the same time, in alloys with a scandium content of 0.3 %, (AlSi)<sub>3</sub>Sc particles appear immediately after casting, and during subsequent annealing they only increase in size. Some of these particles have an elongated needle shape, some are converted into large equilibrium AlSi<sub>2</sub>Sc<sub>2</sub> losing their coherence, and only a part of them exists in the nanodispersed form. In addition, large scandium-containing particles were found in these alloys. These particles were formed during crystallization seizing scandium from the supersaturated solid solution and interfering with the continuous precipitation of (AlSi)<sub>3</sub>Sc. A drop in microhardness is observed at the beginning of annealing. It apparently occurs as a result of the transition of the strengthening part β'' (Mg<sub>5</sub>Si<sub>6</sub>), formed during inevitable natural aging, into the Mg<sub>2</sub>Si phase. In general, the temperature of 440 °C is more favorable for annealing, which can be explained by the effect of zirconium heat-stabilizing nanoparticles (AlSi)<sub>3</sub>Sc.

**Keywords:** aluminum alloy, heat treatment, nanoparticles, transmission microscopy.

**Acknowledgements:** This study is funded by a grant of the Russian Science Foundation, project 21-19-00548, <https://rscf.ru/project/21-19-00548/>.

**For citation:** Konovalov, S. V., Aryshenskii, E. V., Rasposienko, D. Yu. Makarov, V. V., Solopaev, M. V. & Lapshov, M. A. (2023). Investigation of the heat treatment effect on the alloys of Al–Mg–Si system with an excess of silicon alloyed with small scandium-zirconium additives. *Fundamental'nye problemy sovremennogo materialovedeniya (Basic Problems of Material Science (BPMS))*, 20(2), 269–279. (In Russ.). doi: 10.25712/ASTU.1811-1416.2023.02.014.

### Введение

Алюминиевые сплавы находят все более широкое применение в различных отраслях современной промышленности благодаря высокой пластичности, коррозионной стойкости и свариваемости в сочетании с приемлемым уровнем прочности [1–3] Одними из самых распространенных являются виды алюминиевых сплавов, принадлежащие к системе Al–Mg–Si

(бxxx-серии), получившие широкое применение в современной промышленности [4]. Основной упрочняющей фазой в данном типе сплавов является метастабильная частица β'' (Mg<sub>5</sub>Si<sub>6</sub>), которая при нагреве превращается в равновесную Mg<sub>2</sub>Si [4]. Стоит отметить, что при соотношении магния к кремнию 1,73 в равновесных условиях они полностью реагируют друг с другом, образуя Mg<sub>2</sub>Si [5]. Избыток кремния существенно улучшает физические

характеристики данных сплавов [6]. Дополнительное повышение прочностных свойств сплавов бxxx-серии можно достичь путем легирования скандием и цирконием [7].

Малые добавки скандия приводят к росту таких характеристик, как удельная прочность, свариваемость, коррозионная стойкость, деформируемость [8, 9]. Увеличение прочностных свойств сплавов Al с малым содержанием Sc обусловлено формированием при их термической обработке наноразмерных упрочняющих частиц  $Al_3Sc$  [10]. Кроме того, скандий способствует измельчению литой структуры [10].

Цирконий, как и другие переходные металлы, обладает резко выраженным модифицирующим действием, за счет чего получил широкое распространение при легировании алюминиевых сплавов [11]. Установлено, что введение циркония в алюминиевые сплавы с добавками скандия позволяет замедлить распад пересыщенного твердого раствора и повышает термостабильность частиц  $Al_3ScZr$  [11, 12].

В то же время легирование сплавов системы Al–Mg–Si осложняется тем, что скандий реагирует с кремнием, образуя тройное соединение  $AlSc_2Si_2$  [13], это значительно снижает количество упрочняющих частиц  $(AlSi)_3Sc$ . Однако последние исследования показали, что образования  $AlSc_2Si_2$  можно избежать при тщательном выборе термической обработки [14]. Это требует тщательного изучения влияния термической обработки на фазовый состав и физико-механические свойства в рассматриваемой группе сплавов. Данное исследование посвящено изучению влияния термической обработки на фазовый состав и физико-механические свойства сплавов с большим избытком кремния при соотношении  $Mg/Si=0,3$ , ранее данный вопрос нигде не рассматривался.

### Методика исследований

Для изучения распада были выбраны сплавы  $0,3Mg_1Si_{0,15}Zr(0,05; 0,1; 0,3 \%)Sc$ . Исследование химического состава проводилось методом атомно-эмиссионной спектрометрии. Погрешность измерений составляла от 0,0015 до 0,03 % в зависимости от содержания элемента.

Литье проводили в стальной кокиль, масса отлитых слитков составляла 4,5 кг. В качестве

шихты для сплава использовались следующие материалы: алюминий марки А85, магний марки МГ90, лигатуры Al–Si<sub>12</sub>, Al–Sc<sub>2</sub> и Al–Zr<sub>5</sub>. Температура литья составляла 720–740°C. Перед заливкой расплавленного металла в литейную форму его рафинировали карналлитовым флюсом, вводимым из расчета 5 г на 1 кг шихты. После этого с поверхности расплавленного металла удалялась окалина, и металл заливался в стальной кристаллизатор при равномерном времени заливки 40 с. После затвердевания слиток извлекался из кристаллизатора и охлаждался в воде.

Для изучения влияния термической обработки на физико-механические свойства был проведен отжиг полученных слитков в муфельной электрической печи при температурах 360 °C и 440 °C с выдержкой 10 сек, 100 сек, 1000 сек, 1 ч, 2 ч, 4 ч, 6 ч, 8 ч, 10 ч, 20 ч и 50 ч. Для всех сочетаний температуры и времени выдержки было произведено охлаждение в воде для фиксации пересыщенного твердого раствора, после чего для них замерялись микротвердость.

Испытания на микротвердость производили на цифровом стационарном твердомере по методу микро-Виккерса на модели HV-1000 (усилия испытания 0,2452 Н). Для того чтобы исключить влияние границ зерен и крупных интерметаллидов, измерения производили в теле зерна.

Методом просвечивающей микроскопии изучены наночастицы в сплавах Al–Si–Mg с разным содержанием Sc и Zr после различных режимов термообработки согласно данным, представленным в таблице 1. Изучение проводилось на просвечивающем электронном микроскопе высокого разрешения Tescan G2 30 Twin, оборудованного системой энергодисперсионного рентгеновского анализа EDAX, при ускоряющем напряжении 300 кВ с использованием стандартных методик: светлопольных, темнопольных изображений и микродифракции электронов. Линейные размеры элементов структуры определялись непосредственными измерениями на плоскости наблюдения. Подготовка образцов выполнена с использованием инструментальных методов на приборах Metaserv 250, TenuPol-5, Ultrasonic Disk Cutter, PIPS II.

Таблица 1. Образцы для исследования методом ПЭМ, режимы термической обработки

Table 1. Samples for TEM research, sample numbers, heat treatment modes

Термическая обработка	Химический состав, %				
	Mg	Si	Sc	Zr	Al
440 °С 8 ч	0,29	0,98	0,051	0,152	Остальное
440 °С 100 сек	0,29	0,98	0,051	0,152	
440 °С 8 ч	0,31	1	0,29	0,156	
440 °С 100 сек	0,31	1	0,29	0,156	

### Результаты и их обсуждение

Результаты изменения микротвердости после отжига с температурой 360 °С (рис.1а) показывают незначительное снижение прочностных свойств. Снижение происходит особенно интенсивно в течение первых нескольких минут. Оно объясняется растворением упрочняющих частиц  $\beta''$  ( $Mg_5Si_6$ ), которые были най-

дены в данных сплавах в литом состоянии [15]. Образование этих частиц объясняется тем, что пробоподготовка, необходимая для измерения микротвердости литого материала, занимает определенное время, чаще всего несколько недель. Этого достаточно для активизации процессов естественного старения, которое и вызывает рост прочности литого материала [16].

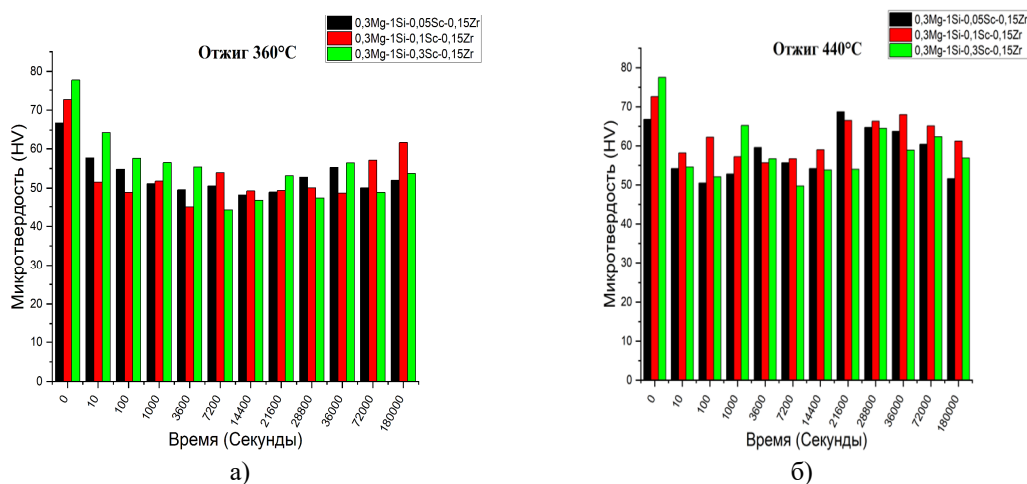


Рис.1. Значения микротвердости сплавов  $0,3Mg_1Si_{0,15}Zr(0,05; 0,1; 0,3 \%)Sc$ : (а) – после отжига при 360 °С; (б) – после отжига при 440 °С

Fig.1. Microhardness values of alloys  $0,3Mg_1Si_{0,15}Zr(0,05; 0,1; 0,3 \%)Sc$ : (a) – after annealing at 360 °С; (b) – after annealing at 440 °С

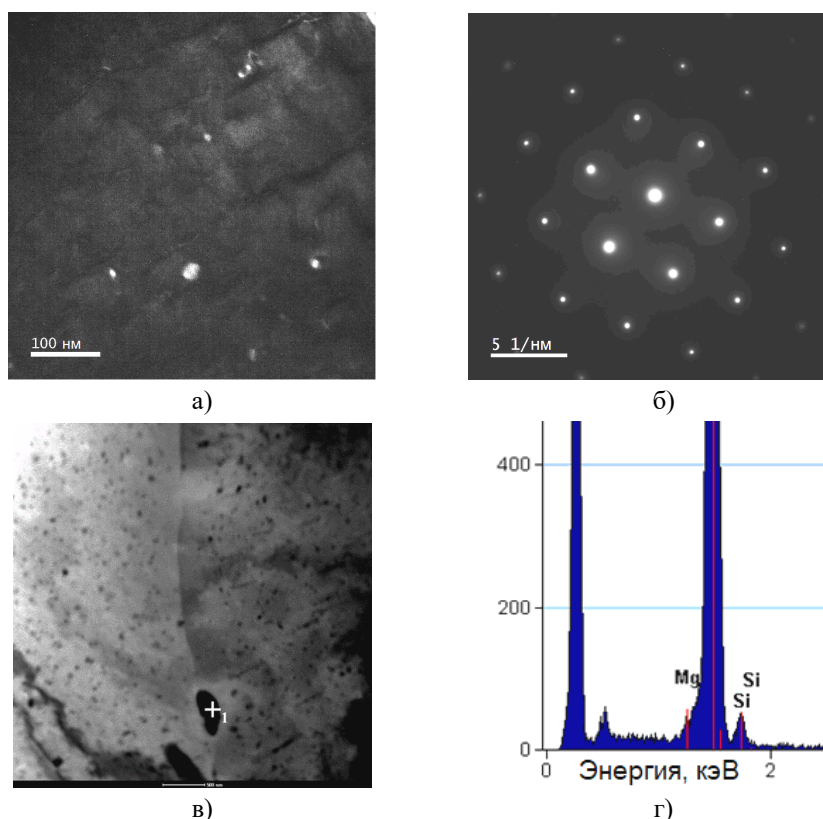
После отжига при температуре 440 °С (рис.1б), как и в случае отжига при 360 °С, происходит кратковременное падение прочностных свойств. Однако оно меньше, чем при выдержке 360 °С, а новый рост микротвердости начинается уже после выдержки в течение 6–8 часов. Рост вызван тем, что на формирование наночастиц при повышенной температуре требуется намного меньшее время, чем при 360 °С. Стоит отметить, что в сплавах с содержанием скандия 0,05 % микротвердость после термической обработки не уступает той, что наблюдается в сплаве с содержанием скандия 0,3 %. Это объясняется тем, что большая часть скандия в сплаве  $0,3Mg_1Si_{0,3}Sc_{0,15}Zr$  расходуется на образование частиц  $(AlSi)_3ScZr$  при прерывистом распаде пересыщенного твердого раствора, проис-

ходящего при остывании слитка. Образовавшиеся таким образом частицы вызывают не такое большое упрочнение по сравнению с теми, что сформировались при непрерывном распаде пересыщенного твердого раствора [17]. Последний, как будет показано далее, является основным механизмом образования частиц  $(AlSi)_3ScZr$  в сплаве  $0,3Mg_1Si_{0,05}Sc_{0,15}Zr$ . В то же время в сплаве  $0,3Mg_1Si_{0,05}Sc_{0,15}Zr$  частицы формируются именно по такому механизму, что также будет показано ниже. При дальнейшей выдержке прочностные свойства во всех исследуемых сплавах начинают снижаться. Данный процесс может быть вызван огрублением частиц  $(AlSi)_3ScZr$ , образовавшихся как при остывании после литья, так и в ходе отжига.



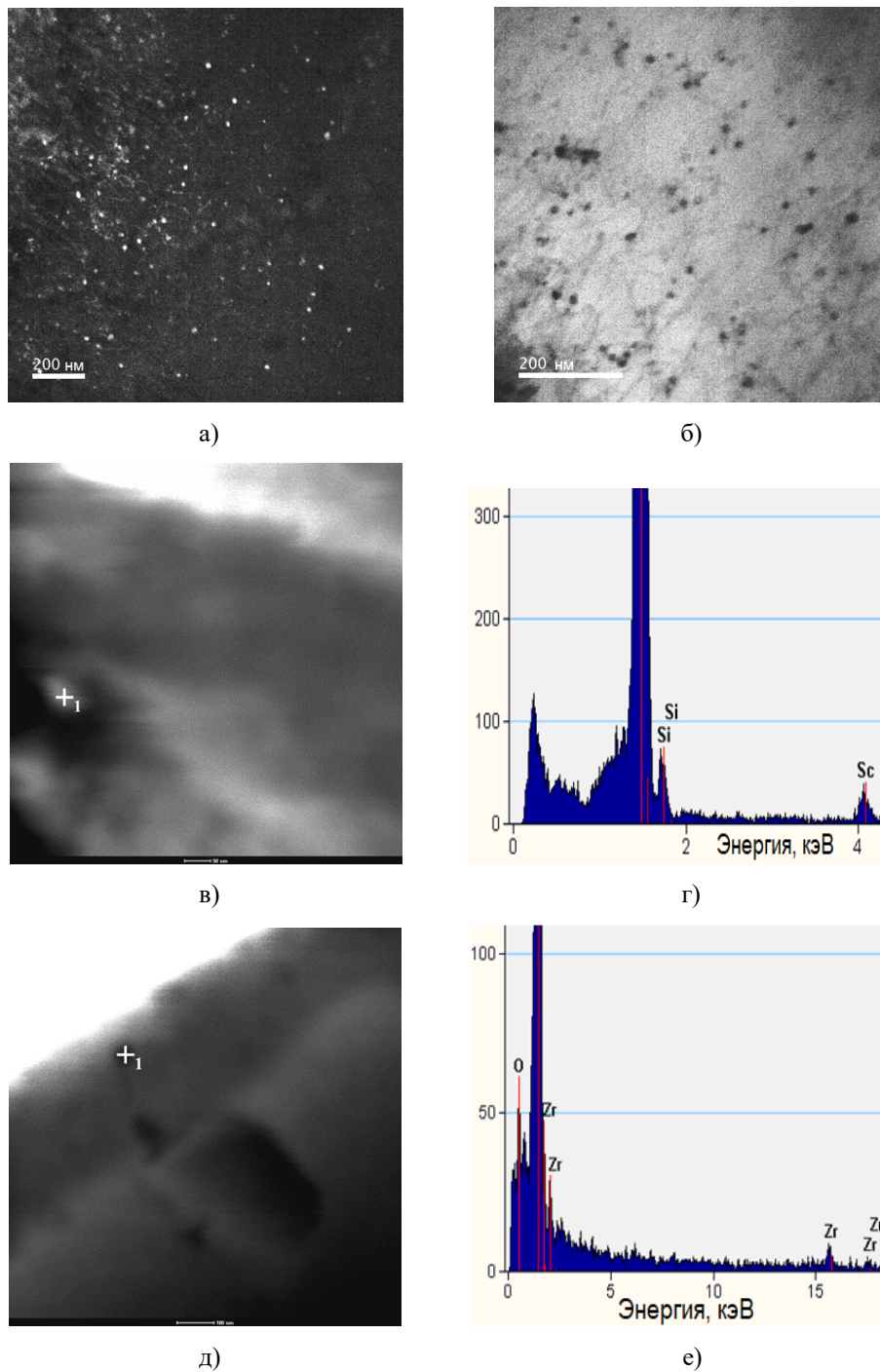
После термической обработки при температуре 440 °С и 100-секундной выдержке в сплаве  $0,3\text{Mg}_1\text{Si}_{0,05}\text{Sc}_{0,15}\text{Zr}$  были обнаружены единичные слабоконтрастные выделения равноосной формы диаметром до 10 нм (рис.2а). Анализ показал, что данные дисперсные частицы могут быть отнесены к фазе  $\text{Al}_3\text{Sc}$ , так как их темнопольные изображения удавалось получить только в рефлексах  $(200)_{\text{Al}}$ , которые в силу почти одинаковых межплоскостных расстояний фаз всегда совпадают с рефлексами  $(200)_{\text{Al}_3\text{Sc}}$ . Отсутствие сверхструктурных рефлексов типа  $(100)_{\text{Al}_3\text{Sc}}$  и  $(110)_{\text{Al}_3\text{Sc}}$  на соответствующих электронограммах объясняется высокой дисперсностью частиц и их малой объемной долей. Кроме того, были обнаружены равноосные частицы, диаметр которых составляет от 30 до 50 нм, а также пластины, длина и ширина которых составляют 80-300 нм и до 90 нм соответственно. Данные частицы в основном содержат кремний, однако в них обнаружен и магний. Как уже ранее отмечалось, в данных сплавах в литом со-

стоянии были обнаружены частицы  $\beta''(\text{Mg}_5\text{Si}_6)$ , по всей видимости, возникающие в результате естественного старения. Данные частицы при высокой температуре отжига быстро растут, теряя свою когерентность, и превращаются в крупные частицы типа  $\text{Mg}_2\text{Si}$  (рис.2в) При температуре 440 °С согласно диаграмме, предложенной в [15], данные частицы в сплаве  $0,3\text{Mg}_1\text{Si}_{0,05}\text{Sc}_{0,15}\text{Zr}$  начинают растворяться. В то же время кремниевые частицы могут существовать при температурах свыше 520 °С. Таким образом, падение микротвердости можно объяснить превращением частиц  $\beta''(\text{Mg}_5\text{Si}_6)$  в  $\text{Mg}_2\text{Si}$  и последующим их растворением. Стоит отметить, что из-за низкого содержания скандия скорость распада пересыщенного твердого раствора будет не такой быстрой [10], следовательно, частицы типа  $\text{Al}_3\text{Sc}$  не будут успевать выделяться при остывании слитка. Поэтому упрочняющие частицы типа  $\text{Al}_3\text{Sc}$  только начинают формироваться и не оказывают значительного влияния на микротвердость.



**Рис.2.** Сплав  $0,3\text{Mg}_1\text{Si}_{0,05}\text{Sc}_{0,15}\text{Zr}$  после 100-секундного отжига при нагреве 440 °С – светлопольное изображение: (а) – в рефлексе  $(200)_{\text{Al}_3\text{Sc}}$ ; (б) – ось зоны  $[110]_{\text{Al}}$ ; (в) – в режиме сканирования на просвет (STEM); (г) – EDS анализ в точке 1 на рисунке (в)

**Fig.2.** Alloy  $0,3\text{Mg}_1\text{Si}_{0,05}\text{Sc}_{0,15}\text{Zr}$  after 100-second annealing at 440 °С heating – light-field image: (а) – in the reflex  $(200)_{\text{Al}_3\text{Sc}}$ ; (б) – the axis of the zone  $[110]_{\text{Al}}$ ; (с) – in the lumen scanning mode (STEM); (d) – EDS analysis at point 1 in Figure (с)

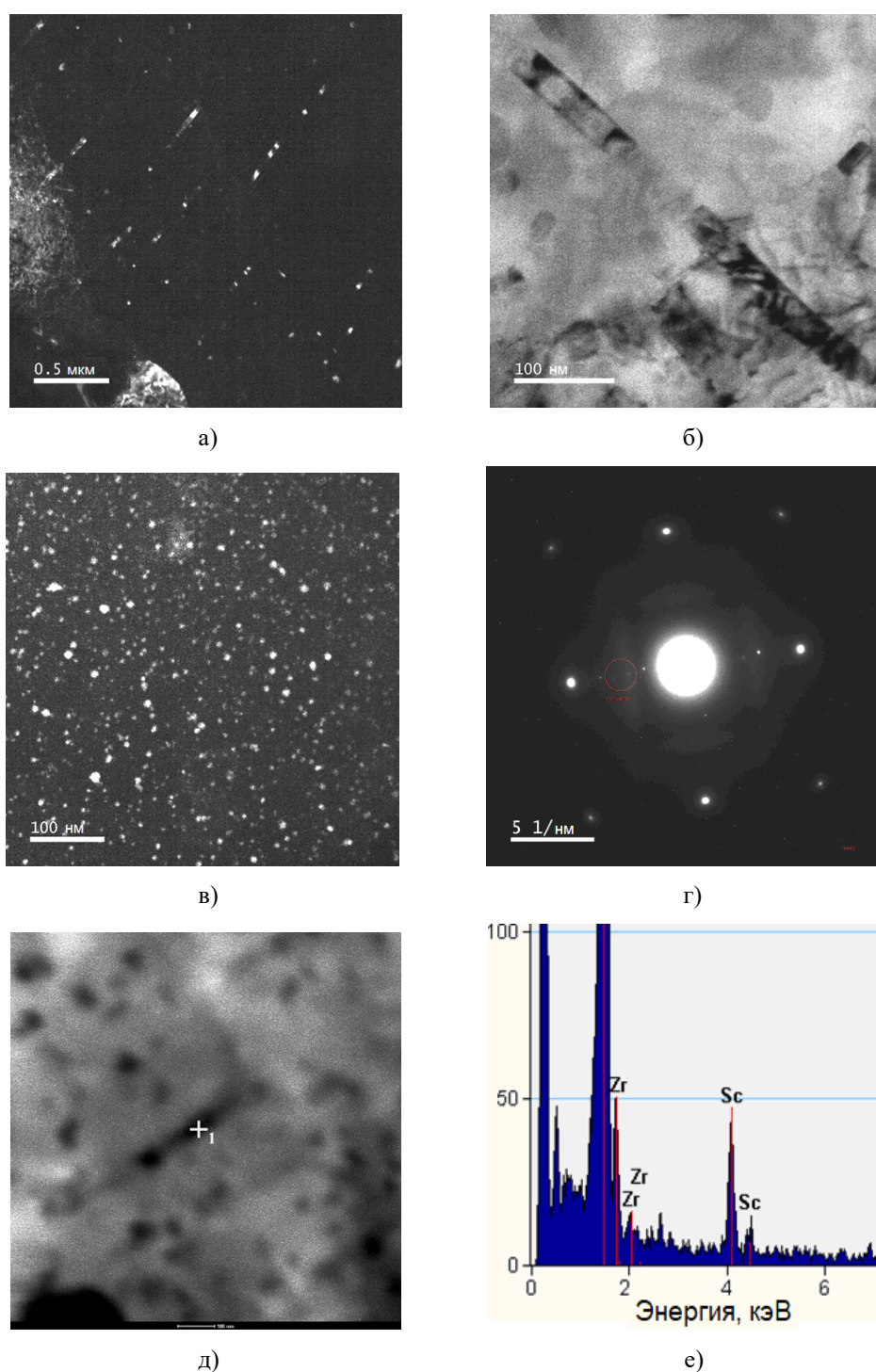


**Рис.3.** Сплав  $0.3\text{Mg}_1\text{Si}_{0.05}\text{Sc}_{0.15}\text{Zr}$  после 8 часового отжига при нагреве  $440\text{ }^\circ\text{C}$ : (а), (в) – светлопольные изображения; (б), (д) – темнопольные изображения в рефлексе  $(110)_{\text{Al}_3\text{Sc}}$ ; спектр характеристического излучения: (г) – в точке 1 на рисунке (в); (е) – в точке 1 на рисунке (в)

**Fig.3.** Alloy  $0.3\text{Mg}_1\text{Si}_{0.05}\text{Sc}_{0.15}\text{Zr}$  after 8 hour annealing at  $440\text{ }^\circ\text{C}$  heating: (a), (c) – light-field images; (b), (e) – dark-field images in reflex  $(110)_{\text{Al}_3\text{Sc}}$ ; spectrum of characteristic radiation: (d) – at point 1 in Figure (c); (e) – at point 1 in figure (c)

Увеличение продолжительности отжига приводит к интенсификации распада пересыщенного твердого раствора. Средний диаметр частиц  $(\text{AlSi})_3\text{Sc}$  увеличивается до 15-20 нм

(рис.3а), значительно возрастает их объемная доля и плотность распределения в пространстве (рис.4).



**Рис.4.** Сплав  $0.3\text{Mg}_1\text{Si}_{0.3}\text{Sc}_{0.15}\text{Zr}$  после 100 секундного отжига при нагреве  $440\text{ }^\circ\text{C}$ : (а)– темнопольные изображения; (б) – светлопольные изображения в рефлексе  $(110)_{\text{Al}_3\text{Si}}$ ; (в) – темнопольные изображения в рефлексе  $(110)_{\text{Al}_3\text{Si}}$ ; (г) – микроэлектронграмма:  $[2\bar{3}3]_{\text{Al}}$ ; (д) – светлопольное изображение в режиме сканирования на просвет (STEM); (е) – спектр характеристического излучения в точке 1 на рисунке д;

**Fig.4.** Alloy  $0.3\text{Mg}_1\text{Si}_{0.3}\text{Sc}_{0.15}\text{Zr}$  after 100 seconds annealing at  $440\text{ }^\circ\text{C}$  heating: (a) – dark-field images; (b) – light-field images in reflex  $(110)_{\text{Al}_3\text{Si}}$ ; (c) – dark-field images in reflex  $(110)_{\text{Al}_3\text{Si}}$ ; (d) – microelectronogram:  $[2\bar{3}3]_{\text{Al}}$ ; (e) – light-field image in the lumen scanning mode (STEM); (e) is the spectrum of characteristic radiation at point 1 in figure d



Хотя общее количество частиц значительно меньше, чем, например, в сплаве с содержанием Sc 0,09 и 0,047 % Zr [18] и в сплаве с содержанием 0,2% Sc – 0,15 % Zr [10], что объясняется меньшей долей скандия. Учитывая, что 20 нм – это пороговое значение, после которого они теряют когерентность [17], а также то, что после 10 часов выдержки происходит снижение микротвердости, можно предположить достижение максимального потенциала, с помощью которого можно добиться упрочнения данными частицами. Необходимо отметить, что в частицах практически отсутствует цирконий (рис.3в,г), однако обнаружены более крупные частицы типа  $Al_3Zr$  (рис.3д,е). Примечательно, что они не имеют в своем составе кремний, это может говорить о том, что он уже израсходован на формирование как упрочняющих частиц  $(AlSi)_3Sc$ , так и крупных первичных интерметаллидных частиц типа  $(AlSi)_3Sc$ , обнаруженных в данных сплавах в литом состоянии [15]. Еще одно из возможных объяснений заключается в том, что фаза  $Al_3Zr$  является метастабильной [19], а кроме того, она формируется более длительно, чем  $Al_3Sc$ . Поэтому при дальнейшей выдержке возможна ее трансформация по механизму  $Al_3Zr \rightarrow (AlSi)_3Zr \rightarrow Zr_2Si$  (равновесную фазу согласно расчетам, произведенным в [15]). В то же время для изучения причин отсутствия циркония в частицах типа  $(AlSi)_3Sc$  и кремния в частицах типа  $Al_3Zr$  необходимы дальнейшие исследования особенностей образования их зародышей с помощью атомной томографии. Стоит также отметить, что из-за своих достаточно больших размеров вклад  $Al_3Zr$  в увеличение прочности будет минималь-

ным, что хорошо видно на рис.1б, согласно которому при дальнейшей выдержке, несмотря на наличие этих частиц, происходит лишь падение микротвердости.

Увеличение содержания Sc в исследуемом сплаве привело к значительным изменениям в кинетике и механизме образования выделений  $Al_3Sc$ . В данном состоянии присутствуют два типа содержащих скандий частиц. Первый тип частиц – это протяженные иглы длиной до 1 мкм и диаметром 20-30 нм (рис.4а,в), содержащие кроме кремния еще скандий и цирконий (рис.4е). Вторым типом скандий-содержащих частиц являются высокодисперсные равноосные частицы  $Al_3Sc$  диаметром до 10 нм (рис.4в,д). Следует отметить, что оба типа выделений в большом количестве были найдены в данном сплаве в литом состоянии [15]. Это говорит о том, что наблюдаемые частицы образовались не в ходе отжига, а при остывании заготовки после литья.

Отжиг сплава  $0,3Mg_1Si_{0,3}Sc_{0,15}Zr$  при температуре 440 °С происходит в течение 8 ч и приводит к коагуляции частиц фаз, содержащих Sc: диаметр игольчатых выделений возрастает до 40 нм (рис.5а), их протяженность составляет несколько микрон, диаметр равноосных частиц возрастает до 20 нм (рис.5б). Увеличение размеров выделений приводит к уменьшению их плотности распределения в пространстве при сохранении высокой объемной доли. На изображениях микроструктуры образца наблюдаются равноосные частицы, выстроенные в цепочки, что, по-видимому, может быть связано с гетерогенным зарождением фазы  $Al_3Sc$  на дислокациях.

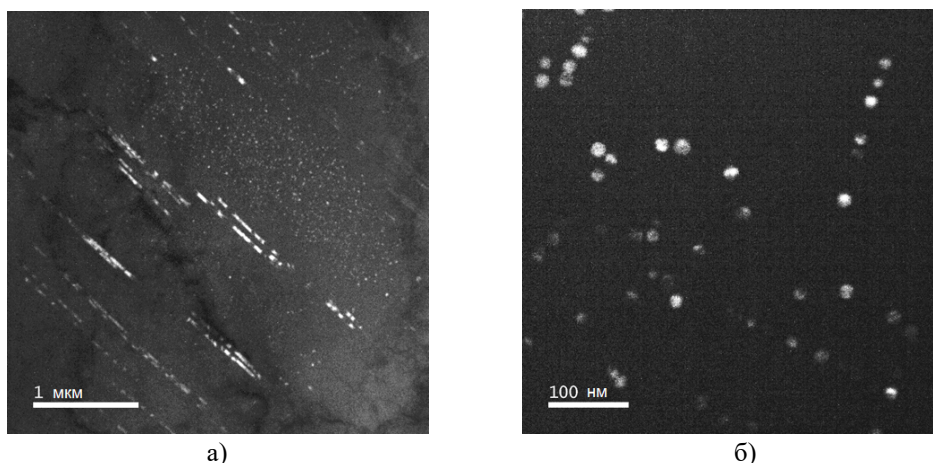


Рис.5. Сплав  $0,3Mg_1Si_{0,3}Sc_{0,15}Zr$  после 8-часовой выдержки при нагреве 440 °С: (а), (б) – темнопольные изображения в рефлекс  $(110)_{Al_3Sc}$

Fig.5. Alloy  $0,3Mg_1Si_{0,3}Sc_{0,15}Zr$  after 8-hour exposure at 440 °C heating: (a), (b) – dark-field images in reflex  $(110)_{Al_3Sc}$

## Выводы

Исследования микротвердости показали, что в начале термической обработки происходит падение микротвердости, что может быть связано с превращением в равновесную форму частиц  $\beta''$  ( $\text{Mg}_5\text{Si}_6$ ). Установлено, что содержание скандия сильно влияет на изменение фазового состава и физико-механических свойств при термической обработке сплавов системы Al–Mg–Si–Sc–Zr с избыточным содержанием кремния. В  $_{0,3}\text{Mg}_1\text{Si}_{0,05}\text{Sc}_{0,15}\text{Zr}$  в начале термической обработки практически не происходит формирования наночастиц  $(\text{AlSi})_3\text{Sc}$ . В ходе последующей выдержки в данных сплавах появляются равноосные когерентные частицы типа  $(\text{AlSi})_3\text{Sc}$ . В сплаве  $_{0,3}\text{Mg}_1\text{Si}_{0,3}\text{Sc}_{0,15}\text{Zr}$  частицы  $(\text{AlSi})_3\text{Sc}$  присутствуют уже в литом состоянии, сформировавшись в результате прерывистого распада при остывании слитка. При термической обработке данные частицы увеличивается в размерах. Таким образом, если исключить эффект растворения частиц  $\beta''$  ( $\text{Mg}_5\text{Si}_6$ ), образовавшихся в ходе естественного старения между литьем и измерением микротвердости, скандиевые добавки способны улучшать механические свойства в данных сплавах.

## Список литературы

1. Savchenkov S., Kosov Y., Bazhin V., Krylov K., Kawalla R. Microstructural Master Alloys Features of Aluminum-Erbium System // *Crystals*. 2021. V. 11, N 11. P. 1353.
2. Alattar A.L., Bazhin V.Y. Development properties of aluminum matrix composites reinforced by particles of boron carbide // *In Journal of Physics: Conference Series*. 2021. V. 1990, N 1. P. 012018.
3. Gutema E.M., Bazhin V.Y. Hardness of aluminum metal matrix composite reinforced with magnesium coated particles of silicon carbide-squeeze casting // *In Innovation-Based Development of the Mineral Resources Sector: Challenges and Prospects*. 2018. P. 383–390.
4. Edwards G.A., Stiller K., Dunlop G.L., Couper M.J. The precipitation sequence in Al–Mg–Si alloys // *Acta materialia*. 1998. V. 46, N 11. P. 3893–3904.
5. Колачев Б.А., Елагин В.И., Ливанов В.А. Металловедение и термическая обработка цветных металлов и сплавов. МИСиС, 2005. 432 с.
6. Meyruey G., Massardier V., Lefebvre W., Perez M. Over-ageing of an Al–Mg–Si alloy with silicon excess // *Materials Science and Engineering: A*. 2018. V. 730. P. 92–105.
7. Lityńska-Dobrzyńska L. Effect of heat treatment on the sequence of phases formation in Al–Mg–Si alloy with Sc and Zr additions // *Archives of Metallurgy and Materials* 2006. V. 51, N 4. P. 555–560.
8. Madhusudhan Reddy G., Mukhopadhyay A.K., Sambasiva Rao A. Influence of scandium on weldability of 7010 aluminium alloy // *Science and Technology of Welding and Joining*. 2005. V. 10, N 4. P. 432–441.
9. Елагин В.И., Захаров В.В., Ростова Т.Д. Перспективы легирования алюминиевых сплавов скандием // *Цветные металлы*. 1982. Т. 7. С. 96–99.
10. Zakharov V.V. Combined alloying of aluminum alloys with scandium and zirconium // *Metal Science and Heat Treatment*. 2014. V. 56, N 5. P. 281–286.
11. Wang F., Qiu, D., Liu, Z.L., Taylor, J.A., Easton, M.A., Zhang, M.X. The grain refinement mechanism of cast aluminium by zirconium // *Acta Materiala*. 2013. V. 61, N 15. P. 5636–5645.
12. Sukhanov A.V., Rokhlin L.L., Bochvar N.R. Construction of Al-based solid-solution range boundaries in the Al–Sc–Si system at 550 and 500 °C. // *Russian Metallurgy (Metally)*. 2011. V. 11. P. 1064–1068.
13. Rokhlin L.L., Bochvar N.R., Leonova N.P., Sukhanov A.V. Effect of additional doping with scandium and scandium with zirconium on strength properties of the alloys of Al–Mg<sub>2</sub>Si system // *Inorg. Mater*. 2016. V. 15. P. 1467–1471.
14. Gao Y.H., Kuang J., Zhang J.Y., Liu G., Sun J. Tailoring precipitation strategy to optimize microstructural evolution, aging hardening and creep resistance in an Al–Cu–Sc alloy by isochronal aging // *Materials Science and Engineering: A*. 2020. V. 795. P. 139943.
15. Aryshenskii E., Lapshov M., Hirsch J., Konovalov S., Bazhenov V., Drits A., Zaitsev D. Influence of the small Sc and Zr additions on the as-cast microstructure of Al–Mg–Si alloys with excess silicon // *Metals*. 2021. V. 11, N 11. P. 1797.
16. Falahati A., Lang P., Kozeschnik E. Precipitation in Al-alloy 6016 – the role of excess vacancies // *Materials Science Forum*. 2012. V. 706. P. 317–322.

17. Røyset J., Ryum N. Scandium in aluminium alloys // *International Materials Reviews*. 2005. V. 50. N 1. P. 19–44.
18. Fuller C.B., Seidman D.N., Dunand D.C. Mechanical properties of Al (Sc, Zr) alloys at ambient and elevated temperatures // *Acta materialia*. 2003. V. 51, N 16. P. 4803–4814.
19. Nes E. Precipitation of the metastable cubic Al<sub>3</sub>Zr-phase in subperitectic Al–Zr alloys // *Acta Metallurgica*. 1972. V. 20, N 4. P. 499–506.

### Информация об авторах

С. В. Коновалов – доктор технических наук, профессор, проректор по научной и инновационной деятельности Сибирского государственного индустриального университета, главный научный сотрудник ОНИЛ-4 Самарского университета.

Е. В. Арышенский – кандидат технических наук, доцент, научный руководитель ОНИЛ №4 Самарского университета.

Д. Ю. Распосиенко – кандидат технических наук, старший научный сотрудник лаборатории цветных сплавов Института физики металлов им. М.Н. Михеева УрО РАН.

В. В. Макаров – научный сотрудник лаборатории цветных сплавов Института физики металлов имени М.Н. Михеева УрО РАН.

М. В. Солопаев – лаборант ОНИЛ №4 Самарского университета, студент группы 1419-150301D Самарского университета.

М. А. Лапишов – инженер ОНИЛ №4 Самарского университета, аспирант группы А1\_02.06.01 Самарского университета.

### References

- Savchenkov, S., Kosov, Y., Bazhin, V., Krylov, K. & Kawalla, R. (2021). Microstructural Master Alloys Features of Aluminum-Erbium System. *Crystals*, 11(11), 1353.
- Alattar, A. L. & Bazhin, V. Y. (2021). Development properties of aluminum matrix composites reinforced by particles of boron carbide. *In Journal of Physics: Conference Series*, 1990(1), 012018.
- Gutema, E. M. & Bazhin, V. Y. (2018). Hardness of aluminum metal matrix composite reinforced with magnesium coated particles of silicon carbide-squeeze casting. In *Innovation-Based Development of the Mineral Resources Sector: Challenges and Prospects*, 383–390.
- Edwards, G. A., Stiller, K., Dunlop, G. L. & Couper, M. J. (1998). The precipitation sequence in Al–Mg–Si alloys. *Acta materialia*, 46(11), 3893–3904.
- Kolachev, B. A., Elagin, V. I. & Livanov, V. A. Metallurgy and heat treatment of non-ferrous metals and alloys. MISIS. 2005. P. 432. (In Russ.).
- Meyruey, G., Massardier, V., Lefebvre, W. & Perez, M. (2018). Over-ageing of an Al–Mg–Si alloy with silicon excess. *Materials Science and Engineering: A*, 730, 92–105.
- Lityńska-Dobrzyńska, L. (2006). Effect of heat treatment on the sequence of phases formation in Al–Mg–Si alloy with Sc and Zr additions. *Archives of Metallurgy and Materials*, 51(4), 555–560.
- Madhusudhan Reddy, G., Mukhopadhyay, A. K. & Sambasiva Rao, A. (2005). Influence of scandium on weldability of 7010 aluminium alloy. *Science and Technology of Welding and Joining*, 10(4), 432–441.
- Elagin, V. I., Zakharov, V. V. & Rostova, T. D. (1982). Prospects in alloying of aluminium alloys with scandium. *Tsvetnye metally*, 96–99. (In Russ.).
- Zakharov, V. V. (2014). Combined alloying of aluminum alloys with scandium and zirconium. *Metal Science and Heat Treatment*, 56(5), 281–286.
- Wang, F., Qiu, D., Liu, Z. L., Taylor, J. A., Easton, M. A. & Zhang, M. X. (2013). The grain refinement mechanism of cast aluminium by zirconium. *Acta materialia*, 61(15), 5636–5645.
- Sukhanov, A. V., Rokhlin, L. L. & Bochvar, N. R. (2011). Construction of Al-based solid-solution range boundaries in the Al–Sc–Si system at 550 and 500 °C. *Russian Metallurgy (Metally)*, 2011(11), 1064–1068.
- Rokhlin, L. L., Bochvar, N. R., Leonova, N. P. & Sukhanov, A. V. (2016). Effect of additional doping with scandium and scandium with zirconium on strength properties of the alloys of Al–Mg<sub>2</sub>Si system. *Inorganic Materials*, 52(15), 1467–1471.
- Gao, Y. H., Kuang, J., Zhang, J. Y., Liu, G. & Sun, J. (2020). Tailoring precipitation strategy to optimize microstructural evolution, aging hardening and creep resistance in an Al–Cu–Sc alloy by isochronal aging. *Materials Science and Engineering: A*, 795, 139943.
- Aryshenskii, E., Lapshov, M., Hirsch, J., Konovalov, S., Bazhenov, V., Drits, A. & Zaitsev, D. (2021). Influence of the small Sc and Zr addi-



tions on the as-cast microstructure of Al–Mg–Si alloys with excess silicon. *Metals*, 11(11), 1797.

16. Falahati, A., Lang, P. & Kozeschnik, E. (2012). Precipitation in Al-alloy 6016 – the role of excess vacancies. In *Materials Science Forum*, 706, pp. 317–322.

17. Røyset, J. & Ryum, N. (2005). Scandium in aluminium alloys. *International Materials Reviews*, 50(1), 19–44.

18. Fuller, C. B., Seidman, D. N. & Dunand, D. C. (2003). Mechanical properties of Al (Sc, Zr) alloys at ambient and elevated temperatures. *Acta materialia*, 51(16), 4803–4814.

19. Nes, E. (1972). Precipitation of the metastable cubic Al<sub>3</sub>Zr-phase in subperitectic Al–Zr alloys. *Acta Metallurgica*, 20(4), 499–506.

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

*S. V. Konovalov – Doctor of Technical Sciences, Professor, Vice-Rector for Scientific and In-*

*novative Activities of the Siberian State Industrial University; Chief Researcher of ONIL–4 of Samara University.*

*E. V. Aryshensky – Candidate of Technical Sciences, Associate Professor, Scientific Supervisor ONIL No. 4 of Samara University.*

*D. Yu. Rasposienko – Candidate of Technical Sciences, Senior Researcher at the Laboratory of Non-ferrous Alloys of the Institute of Metal Physics named after M.N. Mikheev of UB RAS.*

*V. V. Makarov – Researcher at the Laboratory of Non-ferrous Alloys of the Institute of Metal Physics named after M.N. Mikheev of UB RAS.*

*M. V. Solopaev – Laboratory Assistant of ONIL No. 4, Student of group 1419-150301D of Samara University.*

*M. A. Lapshov – Engineer of ONIL No.4, Post-Graduate Student of group AI\_02.06.01 of Samara University.*

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

Статья поступила в редакцию 10.04.2023; одобрена после рецензирования 24.04.2023; принята к публикации 10.05.2023.

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

---

Отпечатано в типографии АлтГТУ. Адрес: 656038, Алтайский край, г. Барнаул, пр. Ленина, д. 46

Сдано в набор 20.06.2023 г. Подписано в печать 26.06.2023 г. Дата выхода в свет 30.06.2023 г.  
Формат 60x84 1/8 Бумага офсет Гарнитура Таймс Печать цифровая  
Усл. печ. л. 14,88 / Тираж 250 экз. Заказ № 97