

**ФУНДАМЕНТАЛЬНЫЕ  
ПРОБЛЕМЫ  
СОВРЕМЕННОГО  
МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЯ**

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

**Том 20**

**Декабрь 2023 г.**

**№ 4**

# Фундаментальные проблемы современного материаловедения

## том 20 №4 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: 1600 руб. (400 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)
- Семенов А.С.** (д.ф.-м.н., директор Политехнического института (филиал) Северо-Восточного федерального университета им. М.К. Аммосова в г. Мирном, 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.4 (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  
**Semenov A.S.**, PhD, Hab., Director of the Mirny Polytechnic Institute (branch) of North-Eastern Federal University named after M. K. Ammosov, 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

- А.Ю. Моркина, Ю.В. Бебихов, С.В. Дмитриев, Е.А. Корзникова*  
Влияние ансамблей дискретных бризеров на теплоемкость нелинейных цепочек.....429
- Ю.Я. Гафнер, Д.А. Рыжкова*  
Основные механизмы взаимодействия метало-оксидных нанопленок с газовыми молекулами.....438
- И.А. Федоров, Д.В. Корабельников*  
Первопринципное исследование сжимаемости металл-органического каркаса MIL-69.....448
- Ю.Р. Шарпова, А.М. Казаков, А.С. Семенов, М.Н. Семенова,  
Ж.Г. Рахматуллина, Е.А. Корзникова*  
Молекулярно-динамический анализ дисперсионного упрочнения когерентными интерметаллидными фазами в ОЦК вольфраме.....455
- Ю.Ф. Иванов, В.В. Шугуров, И.И. Ажажа, Е.А. Петрикова, О.С. Толкачев*  
Борсодержающие покрытия, сформированные на высокоэнтропийном сплаве: структура, свойства.....462
- Д.У. Абдуллина, Ю.В. Бебихов, П.С. Татаринов, С.В. Дмитриев*  
Обзор последних достижений в области электропластической обработки металлов давлением...469
- Ю.Ф. Иванов, Г.Ю. Юшков*  
Сравнительный анализ покрытий бора, нанесенных методом магнетронного напыления в аргоне и азоте.....484
- О.Ш. Ситдииков, Р.Р. Загитов, Е.В. Автократова, М.В. Маркушев*  
Микроструктурные изменения в сплаве Al-3 вес. % Cu в процессе равноканального углового прессования при повышенной температуре.....491
- Б.Ф. Демьянов, А.Г. Никифоров, М.Д. Старостенков,  
Д.А. Никифоров, М.Ф. Блинов*  
Синтез и структура припоя Cu-Sn-Ti для электрон-позитронных мишеней.....501
- К.А. Осинцев, В.С. Панова, В.А. Кузнецова, С.В. Коновалов, И.А. Панченко*  
Первопринципное исследование стабильности высокоэнтропийных сплавов  $CoCrFe_{40-x}Mn_xNi$  ( $x = 5, 10, 15, 20$ ).....508
- В.В. Решетняк, А.В. Аборкин*  
Взаимодействие между атомами Al-C на межфазной границе алюминий-углеродная наночастица.....515

*Е.П. Шевчук, В.А. Плотников, С.В. Макаров*

Аномальный массоперенос бора при индукционной борировании стали 20.....524

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

*Э.В. Галиева, Е.Ю. Классман, В.А. Валитов*

Влияние температуры сварки давлением и последующей термической обработки на структуру и свойства твердофазных соединений из никелевых сплавов ЭП975 и ЭК61.....533

*С.А. Лысых, У.Л. Мишигдоржийн, В.Н. Корнопольцев, С.Ц. Хе, Ю.П. Хараев*

Исследование структуры диффузионных слоёв на АРМКО-железе при порошковом боромеднении.....546

*Ц. Чжэн, Ш. Мэй, С. Чжи, Ц. Ян, Ц. Ху, А.М. Гурьев, С.Г. Иванов, М.А. Гурьев*

Влияние редкоземельного элемента  $CeCl_3$  на микроструктуру и адгезию боридного слоя для стали AISI H13.....551

*Т.А. Стопорева*

Журнал «Фундаментальные проблемы современного материаловедения»: 20 лет вместе с читателем.....558

## CONTENTS

### SECTION 1. CONDENSED MATTER PHYSICS

- A.Yu. Morkina, Yu.V. Bebikhov, S.V. Dmitriev, E.A. Korznikova*  
Effect of discrete breather ensembles on the heat capacity of nonlinear chains.....429
- Yu.Ya. Gafner, D.A. Ryzhkova*  
Main mechanisms of interaction of metal-oxide nanofilms with gas molecules.....438
- I.A. Fedorov, D.V. Korabel'nikov*  
First-principle study of the metal-organic framework MIL-69 compressibility.....448
- Yu.R. Sharapova, A.M. Kazakov, A.S. Semenov, M.N. Semenova,  
Zh.G. Rahmatullina, E.A. Korznikova*  
Molecular dynamic analysis of dispersion hardening by coherent intermetallic phases in bcc tungsten..455
- Yu.F. Ivanov, V.V. Shugurov, I.I. Azhazha, E.A. Petrikova, O.S. Tolkachev*  
Boron-containing coatings formed on a high-entropy alloy: structure, properties.....462
- D.U. Abdullina, Yu.V. Bebikhov, P.S. Tatarinov, S.V. Dmitriev*  
Review of recent achievements in the field of electroplastic metal forming.....469
- Yu.F. Ivanov, G.Yu. Yushkov*  
Comparative analysis of boron coatings deposited by magnetron sputtering in argon and nitrogen.....484
- O.Sh. Sitdikov, R.R. Zagitov, E.V. Avtokratova, M.V. Markushev*  
Microstructural changes in the Al-3 wt. % Cu alloy during equal-channel angular pressing  
at elevated temperature.....491
- B.F. Dem'yanov, A.G. Nikiforov, M.D. Starostenkov,  
D.A. Nikiforov, M.F. Blinov*  
Synthesis and structure of Cu–Sn–Ti solder for electron-positron targets.....501
- K.A. Osintsev, V.S. Panova, V.A. Kuznetsova, S.V. Konovalov, I.A. Panchenko*  
First-principles study of the stability of CoCrFe<sub>40-x</sub>Mn<sub>x</sub>Ni (x = 5, 10, 15, 20) high-entropy alloys.....508
- V.V. Reshetniak, A.V. Aborkin*  
Interaction between Al–C atoms at the aluminum-carbon nanoparticle interface.....515
- E.P. Shevchuk, V.A. Plotnikov, S.V. Makarov*  
Abnormal boron mass transfer during induction boration of steel 20.....524

**SECTION 2. METAL SCIENCE AND HEAT TREATMENT OF METALS AND ALLOYS*****E.V. Galieva, E.Yu. Klassman, V.A. Valitov***

Influence of pressure welding temperature and subsequent heat treatment on the microstructure and properties of solid-state joints of nickel-based EP975 and EK61 superalloys.....533

***S.A. Lysykh, U.L. Mishigdorzhyn, V.N. Kornopol'tsev, X.Z. He, Yu.P. Kharaev***

Investigation of the structure of diffusion layers on ARMCO-iron during powder borocoppering.....546

***Q. Zheng, S. Mei, X. Zhi, J. Yang, Z. Hu, A.M. Guryev, S.G. Ivanov, M.A. Guryev***Effect of rare earth CeCl<sub>3</sub> on the microstructure and adhesion of boride layer for AISI H13 steel.....551***T.A. Stoporeva***

Journal «Fundamental'nye problemy sovremennogo materialovedeniya (Basic Problems of Material Science (BPMS))»: 20 years with the reader.....558

## РАЗДЕЛ 1. ФИЗИКА КОНДЕНСИРОВАННОГО СОСТОЯНИЯ

Научная статья

1.3.8. Физика конденсированного состояния (физико-математические науки)

УДК 539.22

doi: 10.25712/ASTU.1811-1416.2023.04.001

### ВЛИЯНИЕ АНСАМБЛЕЙ ДИСКРЕТНЫХ БРИЗЕРОВ НА ТЕПЛОЕМКОСТЬ НЕЛИНЕЙНЫХ ЦЕПОЧЕК

Алина Юрьевна Моркина<sup>1†</sup>, Юрий Владимирович Бебихов<sup>2</sup>,  
Сергей Владимирович Дмитриев<sup>3</sup>, Елена Александровна Корзникова<sup>4</sup>

<sup>1,4</sup> Уфимский университет науки и технологий, ул. З. Валиди, 32, 450076, Уфа, Россия

<sup>2, 3</sup> Северо-Восточный федеральный университет, Политехнический институт (филиал) в Мирном, ул. Тихонова, 5/1, 678170, Мирный, Саха (Якутия), Россия

<sup>3</sup> Институт физики молекул и кристаллов, Уфимский федеральный исследовательский центр РАН, пр. Октября, 71, 450054, Уфа, Россия

<sup>1</sup> alinamorkina@yandex.ru<sup>†</sup>, <https://orcid.org/0000-0002-3989-0376>

<sup>2</sup> bebikhov.yura@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-8366-4819>

<sup>3</sup> dmitriev.sergey.v@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0002-6744-4445>

<sup>4</sup> elena.a.korznikova@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0002-5975-4849>

**Аннотация.** Дискретный бризер (ДБ) представляет собой пространственно-локализованную и периодическую во времени колебательную моду большой амплитуды в нелинейной решетке. Экспериментальные и молекулярно-динамические исследования подтвердили, что ДБ могут возбуждаться в различных кристаллических решетках, и при взаимодействии с точечными дефектами они могут снижать потенциальный барьер их миграции. Это в свою очередь может влиять на структуру кристалла и его свойства. В данной работе моделируется нелинейный одномерный кристалл с частицами, взаимодействие которых описывается линейным межчастичным и нелинейным локальным потенциалом. В кристалл с жестким или мягким типом нелинейности вводились ДБ в количестве от 1 до 7 и с амплитудой колебаний от 0,5 до 3. Было установлено, что количество ДБ в ансамбле не влияет на изменение теплоемкости, но при этом выявлена зависимость теплоемкости от задаваемой амплитуды колебаний ДБ. В случае мягкого типа нелинейности значение теплоемкости увеличивается с ростом амплитуды колебаний, а при жестком типе нелинейности наблюдается обратная зависимость. Также было изучено влияние ансамбля, состоящего из ДБ с разной амплитудой колебаний. Получено выражение для определения теплоемкости в таких случаях. Данная работа показывает, что о присутствии ДБ в кристаллах можно судить по их влиянию на теплоемкость. Для достижения этой цели предстоит рассчитать концентрацию ДБ в кристалле как функции температуры. Развитие методов косвенного подтверждения существования ДБ в кристаллах является важной задачей ввиду отсутствия на сегодняшний день методов их прямого наблюдения.

**Ключевые слова:** дискретные бризеры, локальный потенциал, молекулярная динамика, теплоемкость.

**Благодарности:** Исследование выполнено при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках государственного задания на оказание государственных услуг ФГБОУ ВО «УУ-НиТ» (соглашение № 075-03-2023-119/1) «Молодежная научно-исследовательская лаборатория НОЦ «Металлы и сплавы при экстремальных воздействиях». Для Бебихова Ю.В. работа была поддержана грантом Российского научного фонда № 22-22-00810.

**Для цитирования:** Моркина А.Ю., Бебихов Ю.В., Дмитриев С.В., Корзникова Е.А. Влияние ансамблей дискретных бризеров на теплоемкость нелинейных цепочек // Фундаментальные проблемы современного материаловедения. 2023. Т. 20, № 4. С. 429–437. doi: 10.25712/ASTU.1811-1416.2023.04.001.

Original article

**EFFECT OF DISCRETE BREATHER ENSEMBLES ON THE HEAT CAPACITY OF NONLINEAR CHAINS****Alina Yu. Morkina<sup>1†</sup>, Yurii V. Bebikhov<sup>2</sup>, Sergey V. Dmitriev<sup>3</sup>, Elena A. Korznikova<sup>4</sup>**<sup>1,4</sup> Ufa University of Science and Technology, Valdy Str., 32, Ufa, 450076, Russia<sup>2,3</sup> Polytechnic Institute (Branch) in Mirny, North-Eastern Federal University, Tikhonova Str., 5/1, Mirny, Sakha Republic (Yakutia), 678170, Russia<sup>3</sup> Institute of Molecule and Crystal Physics, Ufa Federal Research Centre of RAS, Oktyabrya Pr., 71, Ufa, 450054, Russia<sup>1</sup> alinamorkina@yandex.ru<sup>†</sup>, <https://orcid.org/0000-0002-3989-0376><sup>2</sup> bebikhov.yura@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-8366-4819><sup>3</sup> dmitriev.sergey.v@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0002-6744-4445><sup>4</sup> elena.a.korznikova@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0002-5975-4849>

**Abstract.** A discrete breather (DB) is a spatially localized and time-periodic high-amplitude oscillatory mode in a nonlinear lattice. Experimental and molecular dynamics studies have confirmed that DBs can be excited in various crystal lattices, and when interacting with point defects, they can reduce the potential barrier to their migration. This, in turn, can affect the structure of the crystal and its properties. In this paper, we model a nonlinear one-dimensional crystal with particles whose interaction is described by a linear interparticle and a nonlinear on-site potential. DBs were introduced into a crystal with a hard or soft type of nonlinearity in an amount from 1 to 7 and with an oscillation amplitude from 0.5 to 3. It was found that the number of DBs in the ensemble does not affect the change in heat capacity, but heat capacity depends on the DB oscillation amplitude. In the case of a soft type of nonlinearity, the heat capacity increases with an increase in the oscillation amplitude, and in the case of a hard type of nonlinearity, an inverse relationship is observed. The effect on the heat capacity of an ensemble consisting of DBs with different oscillation amplitudes was also studied. An expression is obtained for determining the heat capacity in such cases. This work shows that the presence of DBs in crystals can be judged from their effect on the heat capacity. To achieve this goal, it is necessary to calculate the DB concentration in the crystal as a function of temperature. The development of methods for indirect confirmation of the existence of DBs in crystals is an important task due to the lack of methods for their direct observation to date.

**Keywords:** discrete breathers, on-site potential, molecular dynamics, heat capacity.

**Acknowledgements:** The study was carried out with the financial support of the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation within the framework of the state order for the provision of public services of the Federal State Budgetary Educational Institution of Higher Education «UUNiT» (agreement No. 075-03-2023-119/1) «Youth Research Laboratory of the REC «Metals and Alloys under Extreme Impacts». For Bebikhov Yu.V. This work was supported by the Russian Science Foundation grant No. 22-22-00810.

**For citation:** Morkina, A. Yu., Bebikhov, Yu. V., Dmitriev, S. V. & Korznikova, E. A. (2023). Effect of discrete breather ensembles on the heat capacity of nonlinear chains. *Fundamental'nye problemy sovremennogo materialovedeniya (Basic Problems of Material Science (BPMS))*, 20(4), 429–437. (In Russ.). doi: 10.25712/ASTU.1811-1416.2023.04.001.

**Введение**

Дискретными бризерами (ДБ) называются локализованные в пространстве и периодически во времени колебательные моды в бездефектных нелинейных решетках [1]. В ряде работ была показана возможность существования ДБ в кристаллах [2–4], что привело к всплеску научного интереса к изучению ДБ и их свойств в кристаллах различного типа. В настоящее время концепция ДБ все чаще привлекается для объяснения различных физических эффектов в твердых телах.

ДБ не излучают свою энергию в виде малоамплитудных колебаний (фононов), поскольку

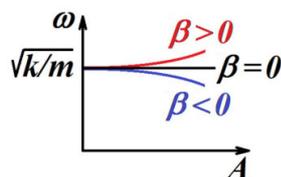
их частоты лежат вне спектра фононных колебаний кристалла [5]. Поэтому при исследовании ДБ следует обратить внимание на следующие нюансы – структуру фононного спектра изучаемого кристалла (наличие/отсутствие щели в фононном спектре) и каким образом частота ДБ может выйти из фононного спектра кристалла. В простых структурах, таких как чистые металлы, щель в фононном спектре отсутствует, что допускает наличие ДБ только с частотами выше фононного спектра кристалла [6]. С другой стороны, кристаллы со сложной структурой могут иметь щель в фононном спектре, в этом случае возможно появление щелевых ДБ, то есть, ДБ с частотами колебаний

в щели фононного спектра. Стоит отметить, что частоты ДБ выходят из фононного спектра из-за наличия ангармонизмов межатомных сил, приводящих к зависимости частоты колебаний атомов от амплитуды. ДБ может демонстрировать два типа нелинейности – жесткий и мягкий, при которых частота моды, соответственно, увеличивается или уменьшается с ростом амплитуды [7].

Очевидно, что ДБ с мягким типом нелинейности возможны только в кристаллах со щелью в фононном спектре. В этом случае частота ДБ отщепляется от верхнего края щели и, уменьшаясь с ростом амплитуды, входит в щель фононного спектра. Частоты щелевых ДБ с жестким типом нелинейности отходят от нижней границы щели фононного спектра и растут с увеличением амплитуды ДБ [10].

В кристаллах со сплошным спектром возможно наличие ДБ только с жестким типом нелинейности, когда частота ДБ растет с амплитудой, отделяясь от верхнего края фононного спектра [11].

В случае, когда частота типа мягкой нелинейности уменьшается с ростом амплитуды, тип жесткой нелинейности характеризуется ростом частоты с увеличением амплитуды ДБ [12, 13]. Обычно ДБ с мягким типом нелинейности существуют в двухатомных кристаллах с заметной разницей в атомных массах и имеют частоту внутри запрещенной зоны фононов. Этот тип бризера обычно локализуется на одном легком атоме и его очень легко возбудить, просто введя начальную скорость или начальное смещение для атома [14]. По этой причине такие типы ДБ широко исследовались во многих биатомных системах и хорошо изучены в литературе [15-17].



**Рис.1.** Диаграмма соответствия типа нелинейности (жесткий или мягкий) в зависимости от коэффициента  $\beta$

**Fig.1.** Correspondence diagram of the type of nonlinearity (hard or soft) depending on the coefficient  $\beta$

$$H = K + P = \sum_n \frac{m\dot{u}_n^2}{2} + \sum_n \left[ \frac{s}{2}(u_{n+1} - u_n)^2 + U(u_n) \right], \quad (1)$$

где  $K$  – кинетическая энергия,  $P$  – потенциальная энергия,  $u_n$  – это смещение  $n$ -й частицы из ее положения в равновесном состоянии и

Ожидается, что ДБ с жестким типом нелинейности и частотой выше спектра будут существовать в одноатомных кристаллах с бесщелевой полосой. До недавнего времени считалось, что в реальных кристаллах межатомные взаимодействия имеют тенденцию проявлять мягкий тип нелинейности, и ДБ может существовать только в пределах промежутка в фононном спектре кристалла. Однако возможность существования ДБ с жестким типом нелинейности и частотами выше фононного спектра была продемонстрирована с помощью моделирования молекулярной динамики для Ni и Nb [18-19]. Позднее возможность существования ДБ с частотами выше фононного спектра кристалла была подтверждена для случая двумерного (2D) одноатомного кристалла с межатомным потенциалом Морзе [24].

Очень важно понять, как ДБ влияют на макроскопические свойства кристаллов. В экспериментальных исследованиях установлена связь аномалий теплового расширения [20] и теплоемкости [21]  $\alpha$ -урана при высоких температурах с возбуждением ДБ. ДБ могут быть ответственны за турбулентную динамику [22].

Цель данной работы – изучение влияния ансамблей ДБ с одинаковой и разной амплитудой колебаний на теплоемкость одномерного нелинейного кристалла с мягким и жестким типом нелинейности.

## Детали моделирования

Данное исследование проводилось при помощи метода молекулярной динамики (МД). Данный метод позволяет определять эволюцию ансамбля атомов при помощи интегрирования уравнений их движения. Траектории атомов и молекул в этом методе определяются путем численного решения уравнений движения Ньютона для системы взаимодействующих частиц, где силы между частицами и их потенциальные энергии рассчитываются с использованием межатомных потенциалов или силовых полей молекулярной механики.

Рассмотрим одномерную цепочку из 1000 частиц с массой  $m$ , гамильтониан которой определяется как

$\dot{u}_n$  – скорость смещения  $n$ -й частицы (точка над буквой означает производную по времени). Частицы связаны со своими ближайшими сосе-

дями упругими линейными связями с жесткостью  $s$ . В качестве нелинейного локального потенциала мы принимаем

$$U(\xi) = k\xi^2 + \alpha\xi^4 + \beta\xi^6, \quad (2)$$

где  $k$  – коэффициент перед гармоническим членом, а коэффициенты  $\alpha$  и  $\beta$  определяют вклады от членов четвертого и шестого порядка соответственно. Без потери общности мы полагаем  $m = 1$ ,  $s = 1$ , а для локального потенциала возьмем  $k = 1/2$ ,  $\alpha = \pm 1/24$ , и  $\beta = 1/720$ .

$$m\ddot{u}_n = s(u_{n-1} - 2u_n + u_{n+1}) - 2ku_n - 4\alpha u_n^3 - 6\beta u_n^5. \quad (3)$$

Эти уравнения интегрируются численно с использованием метода Штормера шестого порядка с шагом по времени  $\tau = 10^{-3}$ . В случае колебаний малой амплитуды нелинейными членами можно пренебречь, а решениями линеаризованного уравнения являются нормальные моды

$$u_n \sim \exp[i(qn - \omega_q t)] \quad (4)$$

с волновым числом  $q$  и частотой  $\omega_q$ . Эти моды подчиняются следующему дисперсионному соотношению:

$$\omega_q^2 = \frac{2}{m} [k + s(1 - \cos q)]. \quad (5)$$

Рассматриваемая цепочка поддерживает бегущие волны (фононы) с малой амплитудой с частотами в пределах от  $\omega_{min} = 1$  для  $q = 0$  до  $\omega_{max} = \sqrt{5} \approx 2,236$  для  $q = \pi$ .

В случае ангармонизма жесткого типа ( $\alpha = 1/24$ ) в цепочке из  $N = 1000$  частиц в момент времени  $t = 0$  возбуждается мода с волновым числом на границе зоны Бриллюэна ( $q = \pi$ ) и амплитудой  $A$ ,

$$u_n = A \sin(\pi n - \omega_{max} t). \quad (6)$$

Для цепочки с ангармонизмом мягкого типа ( $\alpha = -1/24$ ) возбуждается мода с волновым числом в  $\Gamma$ -точке зоны Бриллюэна ( $q = 0$ ) и амплитудой  $A$ ,

$$u_n = A \sin(\omega_{min} t). \quad (7)$$

Если амплитуда возбуждаемых мод не слишком мала, они являются модуляционно неустойчивыми. Первоначально энергия равномерно распределяется между всеми частицами. Развитие неустойчивости приводит к локализации энергии, которую можно отслеживать, вычисляя параметр локализации

$$L = \frac{\sum e_n^2}{(\sum e_n)^2}, \quad (8)$$

Отметим, что при  $\alpha > 0$  у нас имеется локальный потенциал с ангармонизмом жесткого типа, а при  $\alpha < 0$  локальный потенциал обладает ангармонизмом мягкого типа при не очень больших амплитудах колебаний. С другой стороны, для очень больших амплитуд колебаний, когда член шестого порядка доминирует, даже при  $\alpha < 0$ , система демонстрирует ангармонизм жесткого типа, но этот случай здесь не рассматривается.

Уравнение движения, которое вытекает из гамильтониана:

$$\text{где } e_n = \frac{m\dot{u}_n^2}{2} + \frac{s}{4}(u_n - u_{n-1})^2 + U(u_n) \text{ – это}$$

энергия  $n$ -й частицы.

В качестве меры температуры будет использоваться усредненная кинетическая энергия на атом:

$$K = \frac{1}{N} \sum_n \frac{m\dot{u}_n^2}{2}. \quad (9)$$

Фактически, температура одномерной решетки равна  $T = 2K/k_B$ , где  $k_B = 8,617 \cdot 10^{-5}$  эВК<sup>-1</sup> – постоянная Больцмана. Теплоемкость всей цепи определяется следующим образом:

$$C = \lim_{\Delta T \rightarrow \infty} \frac{\Delta H}{\Delta T}, \quad (10)$$

где  $\Delta H$  – доля энергии, передаваемой системе, и  $\Delta T$  – соответствующее увеличение температуры. Удельная теплоемкость определяется как теплоемкость на единицу массы в расчете на частицу. Поскольку в этом исследовании используются периодические граничные условия и тепловое расширение цепи не допускается, мы оцениваем удельную теплоемкость при постоянном объеме. Проблема с использованием этого определения теплоемкости заключается в том, что наше моделирование выполняется при постоянной полной энергии  $H$ . Поэтому, в наших расчетах удельная теплоемкость цепи при постоянном объеме характеризуется отношением:

$$c_v = \frac{\bar{H}}{\bar{K}}, \quad (11)$$

где  $\bar{H}$  и  $\bar{K}$  – полная энергия и кинетическая энергия цепи на атом, соответственно. В линейных системах прирост полной энергии равномерно распределяется между кинетической и потенциальной энергиями, так что  $\bar{H} = 2\bar{K}$  и  $c_v = 2$ . В то время как в нелинейных системах кинетическая и потенциальная

энергии могут быть разными и  $c_v$  может отклоняться от этого значения.

ДБ возбуждался при помощи задания следующих начальных условий:

$$u_n(0) = \frac{A}{\cosh(\theta n)}, \quad \dot{u}_n(0) = 0. \quad (12)$$

**Таблица 1.** Параметры ДБ, задаваемые при моделировании.  $A$  – амплитуда ДБ,  $\theta$  – степень локализации ДБ,  $\omega$  – частота ДБ

**Table 1.** DB parameters specified in the simulation.  $A$  is the BR amplitude,  $\theta$  is the degree of BR localization,  $\omega$  is the BR frequency

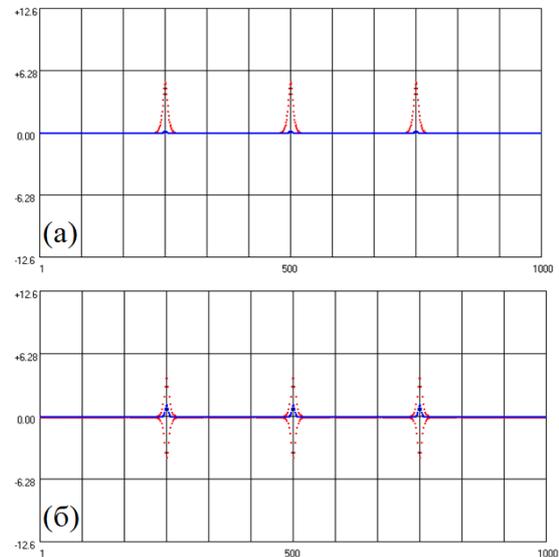
Мягкий тип нелинейности			Жесткий тип нелинейности		
$A$	$\theta$	$\omega$	$A$	$\theta$	$\omega$
0,5	0,125	0,992	0,5	0,126	2,240
0,75	0,186	0,983	0,75	0,190	2,244
1	0,246	0,969	1	0,257	2,250
1,25	0,305	0,952	1,25	0,326	2,259
1,5	0,361	0,932	1,5	0,398	2,270
1,75	0,414	0,908	1,75	0,475	2,283
2	0,464	0,882	2	0,560	2,299
2,25	0,511	0,854	2,25	0,658	2,318
2,5	0,551	0,824	2,5	0,783	2,339
2,75	0,585	0,793	2,75	0,933	2,369
3	0,613	0,764	3	1,097	2,403

### Результаты и обсуждение

На рис.2 представлен пример моделирования цепочки атомов с ансамблями ДБ одинаковой амплитуды, расположенными на одинаковом расстоянии друг от друга.

На рис.3 представлены графики зависимости теплоемкости от амплитуды для ансамбля ДБ с мягким и жестким типом нелинейности. Были посчитаны теплоемкости для систем, содержащих от 1 до 7 ДБ. Можно заметить, что в случае системы, содержащей ДБ с мягким ангармонизмом, теплоемкость увеличивается. Это происходит из-за того, что при увеличении амплитуды частота колебаний наоборот уменьшается, вследствие чего уменьшается и скорость частиц. Это приводит к уменьшению кинетической энергии, находящейся в знаменателе, вследствие чего теплоемкость увеличивается. Противоположная ситуация наблюдается в случае ДБ с жестким типом нелинейности – с увеличением амплитуды растет и частота колебаний, что приводит к увеличению кинетической энергии, и, как результат, уменьшается теплоемкость.

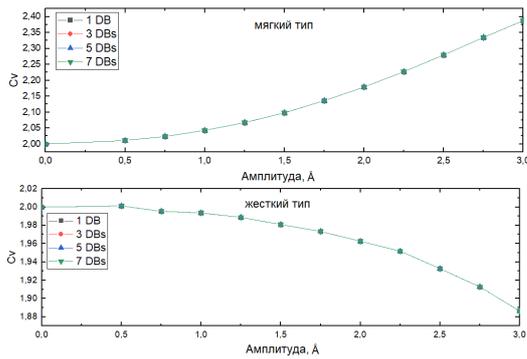
Для моделирования ДБ выбирались параметры начальных условий, представленные в таблице 1. По выбранной амплитуде  $A$  находился параметр локализации ДБ  $\theta$ , при котором наблюдалось минимальное излучение энергии дискретным бризером. Для такого ДБ затем определялась частота его колебания  $\omega$ .



**Рис.2.** Пример модели цепочки атомов, содержащей ансамбль из 3 ДБ с амплитудой равной 1, (а) мягкий ангармонизм, (б) жесткий ангармонизм.

Красные точки показывают перемещения частиц, а синие – их энергии

**Fig.2.** An example of an atomic chain model containing an ensemble of 3 DB with an amplitude of 1, (a) soft anharmonicity, (b) hard anharmonicity. The red dots show the movement of particles, and the blue dots show their energies



**Рис.3.** Зависимость теплоемкости от амплитуды для ансамбля дискретных брызгов с мягким (верхний график) и жестким (нижний график) ангармонизмом

**Fig.3.** Heat capacity versus amplitude for an ensemble of discrete breathers with soft (upper graph) and hard (lower graph) anharmonicity

Также из графиков видно, что изменение количества ДБ с одинаковой частотой никак не влияет на изменение теплоемкости. Поэтому в таблице 2 представлены общие значения теплоемкости для систем.

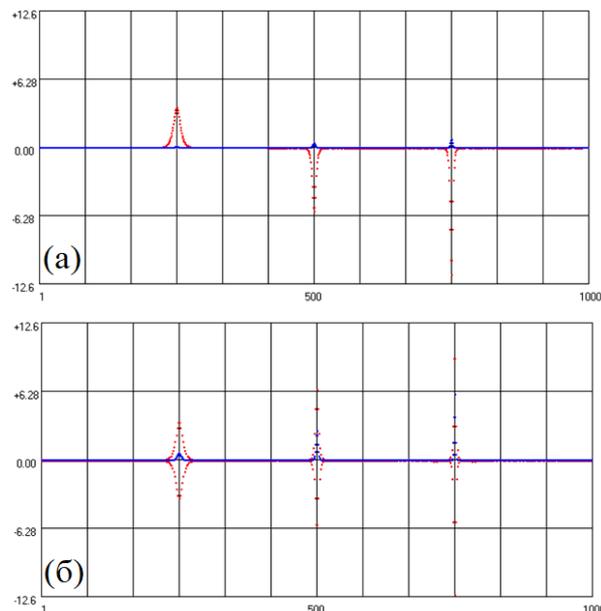
Далее мы решили выяснить, как влияет на теплоемкость системы ансамбль ДБ с разной амплитудой. Пример такой системы представлен на рис.4.

В этих случаях были получены значения теплоемкости, не совпадающие с полученными ранее, а именно – для системы с мягким ангармонизмом теплоемкость равна 2,13, а с жестким 1,97.

**Таблица 2.** Значения теплоемкости, полной энергии и кинетической энергии системы с возбужденными ДБ в цепочках с мягким и жестким типом нелинейности

**Table 2.** Values of heat capacity, total energy, and kinetic energy of a system with excited DBs in chains with soft and hard types of nonlinearity

$A$	0,5	0,75	1	1,25	1,5	1,75	2	2,25	2,5	2,75	3
$C_{VМ}$	2,01	2,0	2,0	2,1	2,1	2,1	2,1	2,2	2,3	2,3	2,4
$\bar{H}_М$	1,9	2,9	3,9	4,9	5,8	6,7	7,5	8,3	9,2	10,0	10,9
$\bar{K}_М$	0,9	1,5	1,9	2,3	2,8	3,1	3,5	3,7	4,1	4,3	4,6
$C_{VЖ}$	2,0	1,9	1,9	1,9	1,9	1,9	1,9	1,9	1,9	1,9	1,9
$\bar{H}_Ж$	9,9	14,9	19,6	24,2	28,7	32,9	36,7	39,8	41,6	42,5	43,5
$\bar{K}_Ж$	4,9	7,5	9,8	12,2	14,5	16,7	18,7	20,4	21,5	22,2	23,0



**Рис.4.** Цепочка атомов, содержащая ансамбль из трех ДБ с амплитудами 0,75, 1,5 и 2,25; (а) мягкий ангармонизм, (б) жесткий ангармонизм

**Fig.4.** A chain of atoms containing an ensemble of three discrete breathers with amplitudes of 0.75, 1.5, and 2.25; (a) soft anharmonicity, (b) hard anharmonicity

Путем расчетов была выведена формула, позволяющая рассчитать теплоемкость такой системы без моделирования, используя уже рассчитанные значения, представленные в таблице 2:

$$C_V = \frac{\sum_i \bar{H}_i}{\sum_i \bar{K}_i}, \quad (13)$$

где  $\bar{H}_i$  и  $\bar{K}_i$  – полная энергия и кинетическая энергия дискретных бризеров.

### Заключение

По результатам проделанной работы можно сделать следующие выводы:

– как и предполагалось, ДБ в цепочке влияют на ее макроскопические свойства, в частности, в данном исследовании анализировалась теплоемкость. В случае ДБ с жестким ангармонизмом ДБ уменьшают теплоемкость. В обратном же случае, существование ДБ с мягким типом нелинейности увеличивает теплоемкость. Это объясняется тем, что при локализации ДБ с жестким типом нелинейности увеличивается частота колебаний (уменьшается в случае ДБ с мягким ангармонизмом) при увеличении амплитуды колебаний, что приводит к увеличению кинетической энергии за счет уменьшения потенциальной энергии.

– было выяснено, что количество ДБ с одинаковой амплитудой никак не влияет на теплоемкость системы. Если ДБ в системе имеют разные значения амплитуд, теплоемкость равна отношению суммы полных энергий к сумме кинетических энергий.

### Список литературы

1. Dolgov A.S. On localization of oscillations in nonlinear crystal structure // *Sov. Phys. Solid State*. 1986. V. 28. P. 907.
2. Sievers A.J., Takeno S. Intrinsic localized modes in anharmonic crystals // *Phys. Rev. Lett.* 1988. V. 61, Iss. 8. P. 970.
3. Page J.B. Asymptotic solutions for localized vibrational modes in strongly anharmonic periodic systems // *Phys. Rev. B*. 1990. V. 41. P. 7835.
4. Flach S., Willis C.R. Discrete breathers // *Phys. Rep.* 1998. V. 295. P. 181.
5. Flach S., Gorbach A.V. Discrete breathers – Advances in theory and applications // *Phys. Rep.* 2008. V. 467. P. 1.
6. Dmitriev S.V., Korznikova E.A., Baimova J.A., Velarde M.G. Discrete breathers in crystals // *Phys. Usp.* 2016. V. 59. P. 446.
7. Cuevas J., English L.Q., Kevrekidis P.G., Anderson M. Discrete Breathers in a Forced-Damped Array of Coupled Pendula: Modeling, Computation, and Experiment // *Phys. Rev. Lett.* 2009. V. 102. P. 224101.
8. Watanabe Y., Nishida T., Doi Y., Sugimoto N. Experimental demonstration of excitation and propagation of intrinsic localized modes in a mass-spring chain // *Phys. Lett. A*. 2018. V. 382. P. 1957.
9. Vorotnikov K., Starosvetsky Y., Theocharis G., Kevrekidis P.G. Wave propagation in a strongly nonlinear locally resonant granular crystal // *Physica D*. 2018. V. 365. P. 27.
10. Chong C., Porter M.A., Kevrekidis P.G., Daraio C. Nonlinear coherent structures in granular crystals // *J. Phys.: Condens. Matter*. 2017. V. 29. P. 413003.
11. Zhang Y., McFarland D.M., Vakakis A.F. Propagating discrete breathers in forced one-dimensional granular networks: theory and experiment // *Granular Matter*. 2017. V. 19. P. 59.
12. Liu L., James G., Kevrekidis P., Vainchtein A. Breathers in a locally resonant granular chain with precompression // *Physica D*. 2016. V. 331. P. 27.
13. Liu L., James G., Kevrekidis P., Vainchtein A. Strongly nonlinear waves in locally resonant granular chains // *Nonlinearity*. 2016. V. 29. P. 3496.
14. Jayaprakash K.R., Starosvetsky Y., Vakakis A.F., Peeters M., Kerschen G. Nonlinear normal modes and band zones in granular chains with no pre-compression // *Nonlinear Dynam.* 2011. V. 63. P. 359.
15. Boechler N., Theocharis G., Job S., Kevrekidis P.G., Porter M.A., Daraio C. Discrete Breathers in One-Dimensional Diatomic Granular Crystals // *Phys. Rev. Lett.* 2010. V. 104. P. 244302.
16. Theocharis G., Boechler N., Kevrekidis P.G., Job S., Porter M.A., Daraio C. Discrete Breathers in One-Dimensional Diatomic Granular Crystals // *Phys. Rev. E*. 2010. V. 82. P. 056604.
17. Korznikova E.A., Morkina A.Yu., Singh M. et al. Effect of discrete breathers on macroscopic properties of the Fermi-Pasta-Ulam chain // *Eur. Phys. J. B*. 2020. V. 93. P. 123.
18. Singh M., Morkina A.Yu., Korznikova E.A. et al. Effect of Discrete Breathers on the Specific Heat of a Nonlinear Chain // *J. Nonlinear Sci.* 2021. V. 31. P. 12.

19. Sato M., Hubbard B.E., Sievers A.J., Ilic B., Craighead H.G. Management of localized energy in discrete nonlinear transmission lines // *Europhys. Lett.* 2004. V. 66. P. 318.

20. Stearrett R., English L.Q. Experimental generation of intrinsic localized modes in a discrete electrical transmission line // *J. Phys. D.: Appl. Phys.* 2007. V. 40. P. 5394.

21. Gomez-Rojas A., Halevi P. Discrete breathers in an electric lattice with an impurity: Birth, interaction, and death // *Phys. Rev. E.* 2018. V. 97. P. 022225.

22. Palmero F., English L.Q., Chen X.-L., Li W. Experimental and numerical observation of dark and bright breathers in the band gap of a diatomic electrical lattice // *Phys. Rev. E.* 2019. V. 99. P. 032206.

### Информация об авторах

А. Ю. Моркина – магистрант Уфимского университета науки и технологий, лаборант в молодежной научно-исследовательской лаборатории НОЦ «Металлы и сплавы при экстремальных воздействиях».

Ю. В. Бебихов – кандидат физико-математических наук, доцент Политехнического института (филиала) в г. Мирном, Северо-Восточный федеральный университет.

С. В. Дмитриев – доктор физико-математических наук, профессор, заведующий лабораторией «Нелинейная динамика молекул и кристаллов» Института физики молекул и кристаллов Уфимского федерального исследовательского центра.

Е. А. Корзникова – доктор физико-математических наук, профессор, заведующая молодежной научно-исследовательской лаборатории НОЦ «Металлы и сплавы при экстремальных воздействиях» Уфимского университета науки и технологий.

### References

1. Dolgov, A. S. (1986). On localization of oscillations in nonlinear crystal structure. *Sov. Phys. Solid State*, 28, 907.

2. Sievers, A. J. & Takeno, S. (1988). Intrinsic localized modes in anharmonic crystals. *Phys. Rev. Lett.*, 61(8), 970.

3. Page, J. B. (1990). Asymptotic solutions for localized vibrational modes in strongly anharmonic periodic systems. *Phys. Rev. B*, 41, 7835.

4. Flach, S. & Willis, C. R. (1998). Discrete breathers. *Phys. Rep.*, 295, 181.

5. Flach, S. & Gorbach, A. V. (2008). Discrete breathers – Advances in theory and applications. *Phys. Rep.*, 467, 1.

6. Dmitriev, S. V., Korznikova, E. A., Baimova, J. A. & Velarde, M. G. (2016). Discrete breathers in crystals. *Phys. Usp.*, 59, 446.

7. Cuevas, J., English, L. Q., Kevrekidis, P. G. & Anderson, M. (2009). Discrete Breathers in a Forced-Damped Array of Coupled Pendula: Modeling, Computation, and Experiment. *Phys. Rev. Lett.*, 102, 224101.

8. Watanabe, Y., Nishida, T., Doi, Y. & Sugimoto, N. (2018). Experimental demonstration of excitation and propagation of intrinsic localized modes in a mass-spring chain. *Phys. Lett. A*, 382, 1957.

9. Vorotnikov, K., Starosvetsky, Y., Theocharis, G. & Kevrekidis, P. G. (2018). Wave propagation in a strongly nonlinear locally resonant granular crystal. *Physica D*, 365, 27.

10. Chong, C., Porter, M. A., Kevrekidis, P. G. & Daraio, C. (2017). Nonlinear coherent structures in granular crystals. *J. Phys.: Condens. Matter.*, 29, 413003.

11. Zhang, Y., McFarland, D. M. & Vakakis, A. F. (2017). Propagating discrete breathers in forced one-dimensional granular networks: theory and experiment. *Granular Matter.*, 19, 59.

12. Liu, L., James, G., Kevrekidis, P. & Vainchtein, A. (2016). Breathers in a locally resonant granular chain with precompression. *Physica D*, 331, 27.

13. Liu, L., James, G., Kevrekidis, P. & Vainchtein, A. (2016). Strongly nonlinear waves in locally resonant granular chains. *Nonlinearity*, 29, 3496.

14. Jayaprakash, K. R., Starosvetsky, Y., Vakakis, A. F., Peeters, M. & Kerschen, G. (2011). Nonlinear normal modes and band zones in granular chains with no pre-compression. *Nonlinear Dynam.*, 63, 359.

15. Boechler, N., Theocharis, G., Job, S., Kevrekidis, P. G., Porter, M. A. & Daraio, C. (2010). Discrete Breathers in One-Dimensional Diatomic Granular Crystals. *Phys. Rev. Lett.*, 104, 244302.

16. Theocharis, G., Boechler, N., Kevrekidis, P. G., Job, S., Porter, M. A. & Daraio, C. (2010). Discrete Breathers in One-Dimensional Diatomic Granular Crystals. *Phys. Rev. E*, 82, 056604.

17. Korznikova, E. A., Morkina, A. Yu. & Singh, M. et al. (2020). Effect of discrete breathers on macroscopic properties of the Fermi-Pasta-Ulam chain. *Eur. Phys. J. B*, 93, 123.

18. Singh, M., Morkina, A. Yu. & Korznikova, E. A. et al. (2021). Effect of Discrete Breathers on the Specific Heat of a Nonlinear Chain. *J. Nonlinear Sci.*, 31, 12.

19. Sato, M., Hubbard, B. E., Sievers, A. J., Ilic, B. & Craighead, H. G. (2004). Management of localized energy in discrete nonlinear transmission lines. *Europhys. Lett.*, 66, 318.

20. Stearrett, R. & English, L. Q. (2007). Experimental generation of intrinsic localized modes in a discrete electrical transmission line. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 40, 5394.

21. Gomez-Rojas, A. & Halevi, P. (2018). Discrete breathers in an electric lattice with an impurity: Birth, interaction, and death. *Phys. Rev. E*, 97, 022225.

22. Palmero, F., English, L. Q., Chen, X.-L. & Li, W. (2019). Experimental and numerical observation of dark and bright breathers in the band gap

of a diatomic electrical lattice. *Phys. Rev. E*, 99, 032206.

### **Information about the authors**

*A. Y. Morkina – Undergraduate Student, Ufa University of Science and Technology, Laboratory Assistant of the laboratory «Metals and Alloys under Extreme Impacts».*

*Yu. V. Bebikhov – Candidate of Physical and Mathematical Sciences, Associate Professor, Polytechnic Institute (branch) in Mirny, North-Eastern Federal University.*

*S. V. Dmitriev – Doctor of Physical and Mathematical Sciences, Professor, Head of the Laboratory «Nonlinear Dynamics of Molecules and Crystals», Institute of Molecule and Crystal Physics, Ufa Federal Research Center.*

*E. A. Korznikova – Doctor of Physical and Mathematical Sciences, Professor, Head of the Laboratory «Metals and Alloys under Extreme Impacts» of the Ufa University of Science and Technology.*

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

Статья поступила в редакцию 25.09.2023; одобрена после рецензирования 09.10.2023; принята к публикации 23.10.2023.

The article was received by the editorial board on 25 Sept. 23; approved after reviewing 09 Oct. 23; accepted for publication 23 Oct. 23.

Научная статья

1.3.8. Физика конденсированного состояния (физико-математические науки)

УДК 537.5

doi: 10.25712/ASTU.1811-1416.2023.04.002

## **ОСНОВНЫЕ МЕХАНИЗМЫ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ МЕТАЛЛО-ОКСИДНЫХ НАНОПЛЕНОК С ГАЗОВЫМИ МОЛЕКУЛАМИ**

**Юрий Яковлевич Гафнер<sup>1†</sup>, Дарья Антоновна Рыжкова<sup>2</sup>**

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

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

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

**Аннотация.** Газовые сенсоры, сделанные на основе полупроводниковых метало-оксидов, являются очень привлекательными объектами прикладных исследований из-за возможного производства их даже технологиями микроэлектроники. Так как основой механизма чувствительности являются химические реакции между поверхностью твердого тела и газовыми молекулами, то наиболее востребованными являются материалы с большим соотношением поверхности к объему и с большой степенью пористости, т.е. порошки из наночастиц. Основной существующей здесь проблемой является зависимость сенсорных параметров от морфологии и состава используемого материала. В представленной статье, на примерах ZnO и SnO<sub>2</sub>, были исследованы основные особенности проводимости метало-оксидных пленок. Пленки состояли из соединенных между собой наночастиц, проводимость была обусловлена взаимодействием определяемого газа с поверхностью полупроводникового слоя. Показано, что при расчете проводимости сети из контактов между частицами необходимо проводить усреднение по проводимости соединений разного вида, что ведет к перколяционным эффектам. Исходя из имеющихся экспериментальных данных, создана модель, учитывающая широкий спектр распределения размера частиц и их проводимости. На основе моделирования в рамках данной модели можно выяснить, при каких условиях происходит наступление перколяционных эффектов и как они могут повлиять на чувствительность рассматриваемого газового датчика, что может позволить создать концепцию газовых сенсоров нового поколения.

**Ключевые слова:** полупроводники, компьютерное моделирование, нанокompактированный материал, газовые сенсоры.

**Благодарности:** Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 22-29-20018, <https://rscf.ru/project/22-29-20018/> при паритетной финансовой поддержке Правительства Республики Хакасия.

---

**Для цитирования:** Гафнер Ю.Я., Рыжкова Д.А. Основные механизмы взаимодействия метало-оксидных нанопленок с газовыми молекулами // Фундаментальные проблемы современного материаловедения. 2023. Т. 20, № 4. С. 438–447. doi: 10.25712/ASTU.1811-1416.2023.04.002.

---

Original article

## **MAIN MECHANISMS OF INTERACTION OF METAL-OXIDE NANOFILMS WITH GAS MOLECULES**

**Yuri Ya. Gafner<sup>1†</sup>, Daria A. Ryzhkova<sup>2</sup>**

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

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

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

**Abstract.** Gas sensors based on semiconductor metal oxides are very attractive objects of applied research due to their possible production even by microelectronics technologies. Since the basis of the sensitivity mechanism is chemical reactions between the surface of a solid body and gas molecules, the most demanded are materials with a

large surface-to-volume ratio and a high degree of porosity, i.e. nanoparticle powders. The main problem existing here is the dependence of sensory parameters on the morphology and composition of the material used. In the presented article, on the examples of ZnO and SnO<sub>2</sub>, the main features of the conductivity of metal oxide films were investigated. The films consisted of interconnected nanoparticles, the conductivity was due to the interaction of the analyzed gas with the surface of the semiconductor layer. It is shown that when calculating the conductivity of a network of contacts between particles, it is necessary to average over the conductivity of compounds of various types, which leads to percolation effects. Based on the available experimental data, a model was created that takes into account a wide range of particle size distribution and their conductivity. On the basis of modeling within the framework of this model, it is possible to find out under what conditions the onset of percolation effects occurs and how they can affect the sensitivity of the considered gas sensor, which can make it possible to create the concept of new generation gas sensors.

**Keywords:** semiconductors, computer modeling, nanocompacted material, gas sensors.

**Acknowledgements:** The study was supported by a grant from Russian Science Foundation No. 22-29-20018, <https://rscf.ru/project/22-29-20018/> / with the parity financial support of the Government of the Republic of Khakassia.

**For citation:** Gafner, Yu. Ya. & Ryzhkova, D. A. (2023). Main mechanisms of interaction of metal-oxide nanofilms with gas molecules. *Fundamental'nye problemy sovremennogo materialovedeniya (Basic Problems of Material Science (BPMS))*, 20(4), 438–447. (In Russ.). doi: 10.25712/ASTU.1811-1416.2023.04.002.

## Введение

Современная индустрия с каждым годом наращивает количество технологических процессов с использованием химических веществ повышенной опасности. Поэтому для бесперебойной работы персонала необходимо минимизировать возможные последствия утечки данных веществ, но для этого, в первую очередь, требуется четкое определение в воздухе предельно допустимой концентрации того или иного опасного вещества. Газовые сенсоры способны обнаруживать наличие токсичных или взрывоопасных веществ, что и позволяет избежать потенциальных нежелательных последствий для работающих в зоне риска людей. Однако разнообразие токсичных веществ, различные условия их определения, технологические аспекты изготовления сенсорного материала и связанные с этим ограничения по эксплуатации делают проблему разработки газового датчика сложной задачей, требующей учета многих факторов.

В настоящее время для определения малых концентраций опасных газов используются достаточно дорогие устройства, которые очень неудобны для массового применения. Поэтому имеется большая потребность в создании простых в производстве газочувствительных сенсоров. Так как основой механизма чувствительности являются химические реакции между поверхностью твердого тела и газовыми молекулами, то наиболее востребованными являются материалы с большим соотношением по-

верхности к объему и с большой степенью пористости, т.е. порошки из наночастиц.

Однако ранее количественные расчеты газо-индуцированной проводимости при компьютерном моделировании были ограничены рассмотрением одного единственного контакта между частицами, который и должен был описывать поведение всего материала в целом. При таком рассмотрении изначально предполагается, что каждая частица и, следовательно, каждый контакт являются проводящими. Такой подход нельзя считать физически корректным, так как реальные системы обладают набором самых разных контактов с различной степенью соединения и различным сечением  $D$ . При расчете проводимости сети из контактов между частицами необходимо проводить усреднение по проводимости контактов разного вида, что ведет к перколяционным эффектам.

Такие эффекты тесно связаны с малыми размерами частиц и высокой степенью структурного беспорядка и до сих пор практически не были исследованы. В данной статье будет представлена перколяционная модель нанокристаллического полупроводникового слоя, созданная для изучения влияния структурного беспорядка на обусловленную абсорбцией газа проводимость. Проводимость системы возникает только тогда, когда имеется сплошная цепь из проводящих электрический ток наночастиц. Это приводит к определенной пороговой концентрации определяемого газа, выше которой проводимость системы очень сильно изменяется. Такой подход может быть использован

при разработке концепции сенсоров нового поколения с гораздо более высокой, чем в настоящее время, чувствительностью.

### Анализ экспериментальных данных

Все сенсорные материалы, изменяющие свои вольт-амперные характеристики при воздействии на них газов, можно разделить на три типа: одиночные наноструктуры, ориентированные массивы наноструктур и хаотично расположенные массивы наноструктур. Также существующие газовые датчики можно разделить на датчики, основанные на измерении проводимости (кондуктометрические), измерении импеданса и сенсоры, представляющие собой полевые транзисторы. Самыми популярными типами сенсоров являются кондуктометрические [1].

В 1962 году была показана принципиальная возможность использования изменения проводимости оксида цинка в качестве аналитического сигнала для определения содержания в воздухе некоторых газов [2]. Это открытие и стало стартовой точкой для применения оксидов металлов в качестве сенсорных материалов для газовых датчиков. Относительно простая технология формирования такого датчика позволяет исследовать свойства наноматериала на основе полупроводниковой пленки. Наибольшую популярность приобрели газовые сенсоры на основе оксида цинка (32 %) и олова (32 %), также большой процент научных работ приходится на оксиды титана (8 %) и индия (10 %), на все остальные оксиды металлов приходится около 18 % от общего количества исследований в этом направлении [1].

Одним из наиболее распространенных газовых сенсоров сопротивления является так называемый Тагучи сенсор. Такой сенсор представляет собой керамическую заготовку, полученную прессованием и спеканием из некоторого поликристаллического материала, чаще всего полупроводникового метало-оксида типа  $\text{SnO}_2$  или  $\text{ZnO}$ . Основным механизмом изменения проводимости являются реакции захвата электронов, адсорбирующихся на поверхности сенсора при взаимодействии с атмосферным кислородом. То есть на поверхности сенсорного слоя происходит абсорбция кислорода, которая вызывает вытягивание электронов из глубины сенсорного материала, в результате чего на поверхности сенсорного слоя возникают от-

рицательно заряженные ионы кислорода, стабильные при рабочей температуре сенсора.

Переход электронов из зоны проводимости на адсорбирующийся кислород приводит к уменьшению их концентрации в полупроводниковой пленке, что для полупроводников *n*-типа приводит к повышению сопротивления в канале проводимости, из-за чего между полупроводниковыми зернами возникает потенциальный барьер. Поэтому проводимость сенсорного материала оказывается ограниченной степенью абсорбции атомов кислорода. Молекулы определяемого сенсором газа вступают во взаимодействие с ионами кислорода, понижая, таким образом, имеющийся между зернами потенциальный барьер и увеличивая проводимость материала сенсора. Это изменение проводимости в случае рабочих температур сенсора является обратимым и может быть зафиксировано техническими методиками.

При взаимодействии с адсорбированным кислородом некоторые газы участвуют в реакциях окисления, а некоторые – в реакциях восстановления. Так газы  $\text{NO}_2$ ,  $\text{NO}$ ,  $\text{N}_2\text{O}$  и  $\text{CO}_2$  при абсорбции на поверхность оксида металла восстанавливаются, а обратные процессы происходят при окислении  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{CH}_4$  и  $\text{SO}_2$ . Электроны через адсорбированный кислород «перетекают» с молекул газа в материал.

Для повышения селективности в настоящее время можно выделить два параллельно развивающихся подхода. Первый заключается в создании гетеропереходов в композитных наноматериалах. Контакт двух и более полупроводников приводит к образованию энергетических ям для носителей проводимости, что ведет к целому ряду эффектов при контакте с атмосферой: изменение потенциалов на границе раздела фаз; разделение носителей заряда; уменьшение энергии активации реакций, протекающих на поверхности. Второй подход заключается в создании гибридных материалов путем смешивания полимерных материалов с оксидами металлов [1]. С одной стороны, неорганические материалы обладают термической и химической стабильностью, с другой стороны, современные технологии органического синтеза позволяют создавать разнообразные мономеры с различными функциональными группами, открывая возможность молекулярного моделирования для создания специфических центров связывания с определяемыми молекулами газа. Далее рассмотрим некоторые характерные осо-

бенности работы газовых сенсоров, построенных с использованием наиболее популярных метало-оксидов.

Характеристики сенсоров на основе наноструктур оксида цинка сильно зависят от технологии получения наноструктур, морфологии поверхности, взаиморасположения и ориентирования наноструктур и температурного режима, при котором производятся измерения. Чувствительность наноструктур оксида цинка была исследована к различным газам, в том числе к водороду, сероводороду, аммиаку, оксидам азота, угарному газу, легколетучим органическим веществам: ксилолу, метанолу, этанолу, различным углеводородам.

В общем случае для газовых датчиков, основанных на наноструктурах оксида цинка, аналитический сигнал возрастает с увеличением концентрации определяемого газа. В зависимости от технологии, полученные наноструктуры могут отличаться размерами и морфологическими параметрами, что в конечном итоге дает значительные изменения аналитических характеристик. Например, меньшие по размеру наноструктуры в итоге дают большую чувствительность системы из-за большого соотношения площади поверхности сенсора к объему исследуемого образца [3]. Влияние морфологии поверхности было продемонстрировано в экспериментах по сглаживанию поверхности путем добавления ПАВ в процессе синтеза наностержней: при уменьшении шероховатости чувствительность к определяемым газам снижалась [4].

На примере этанола и оксида цинка было показано, что чувствительность высокоориентированного массива нанопроволок по сравнению с хаотично расположенным массивом выше [5, 6]. Кроме того, из всех возможных ориентированных массивов наноструктур наилучшей чувствительностью по отношению к этанолу (100 ppm) обладал массив вертикально ориентированных стержней [7], причем эта чувствительность могла быть улучшена путем легирования оксида цинка титаном [8] и детальным подбором температурного режима при котором проводятся измерения [9]. Также стоит отметить, что время отклика наноструктур на воздействие этанола и время регенерации составляют приблизительно 3-4 минуты [10].

Кроме высокой чувствительности по отношению к органическим соединениям, наноструктуры оксида цинка, в частности дендриты, проявляют высокую чувствительность к сероводороду на фоне оксидов азота, аммиака и уг-

леводородов уже при комнатной температуре со скоростью отклика, составляющего несколько десятков секунд [11]. Кроме того, такие наноструктуры могут быть использованы для контроля наличия низких концентраций диоксида азота.

Несмотря на то, что ZnO наноструктуры имеют очень слабую чувствительность к водороду [12], одиночные наностержни и нанопроволоки способны детектировать водород в сухом воздухе. Чувствительность можно повысить, если наноструктуры покрыть или легировать палладием, который катализирует реакцию диссоциации молекулярного водорода [13]. Стоит отметить, что большинство исследований, в которых проводилось изучение чувствительности наноструктур на присутствие водорода, проводилось при комнатной температуре, однако повышение температуры до 385 °C позволяет увеличить чувствительность сенсора до 1% H<sub>2</sub> от состава исследуемого воздуха [14]. В заключение стоит отметить, что с практической точки зрения наноструктуры оксида цинка без дополнительного легирования могут быть эффективно использованы для определения этанола и сероводорода.

Оксид олова наравне с оксидом цинка является самым популярным наноматериалом, который исследуется при разработке газовых датчиков на основе полупроводниковых оксидов металлов. В настоящее время в литературе можно найти исследования отклика наноструктур оксида олова на такие газы, как сероводород, водород, аммиак, этанол, толуол, ацетон, триэтиламин и сжиженный нефтяной газ (СНГ).

Большое количество исследований было направлено на изучение сенсорных свойств разных наноструктур оксида олова для определения этанола. Увеличение селективности к этанолу на фоне остальных газов (метана, угарного газа и водорода) может быть также достигнуто при помощи легирования наноструктур SnO<sub>2</sub> палладием. В этом случае 0,4 %-е легирование палладием позволяет селективно детектировать газ в оптимизированном температурном режиме: при температуре 330 °C легированные наноструктуры детектируют 100 ppm этанола, оставаясь нечувствительными к интерферентным газам, в то время как повышение температуры до 440 °C делает систему чувствительной к метану и водороду не восприимчивой к этанолу [15].

Также как и наноструктуры оксида цинка, наноструктуры оксида олова могут быть использованы для определения сероводорода. Так

датчик на основе нановолокна SnO<sub>2</sub> может детектировать 20 ppm H<sub>2</sub>S с временем отклика 2-7 с в интервале температур от 300 °С до 500 °С. Предполагается, что платина повышает сродство поверхности к адсорбции кислорода и выступает в роли катализатора в протекающих реакциях. Нанокольца SnO<sub>2</sub> могут быть использованы для определения водорода при комнатной температуре [16].

Одним из очевидных направлений последующих исследований в области определения водорода является легирование наноструктур SnO<sub>2</sub> палладием или платиной для повышения селективности и чувствительности наноструктур [17]. Стоит отметить, что при исследовании нанопроволок SnO<sub>2</sub> было экспериментально показано, что более длинные нанопроволоки имеют большую чувствительность по сравнению с короткими, а при равных определяющих размерах иерархические структуры предпочтительнее. Нановолокно SnO<sub>2</sub> может быть использовано для детектирования 100 ppm толуола при рабочей температуре 350 °С со временем отклика 1 с и восстановлением системы в течение 5 с [18], а кристаллические наностержни могут быть успешно использованы для определения 10 ppm ацетона и 50 ppm триэтламина [19].

Помимо описанных примеров с легированием наноструктур благородными металлами в литературе имеются и другие успешные примеры улучшения сенсорных характеристик и расширения списка определяемых соединений путем создания композитных наноструктур на основе оксида олова. Подводя итог, можно сказать, что некоторые успехи в использовании наноструктур оксида олова связаны с легированием структур палладием и платиной. В отличие от наноструктур оксида цинка данные структуры обладают более выраженной зависимостью от выбора температурного режима, более того, подбирая правильные температурные режимы, можно достичь селективного определения нескольких газов на основе одних наноструктур.

### Абсорбционные процессы

При абсорбции молекулы удерживаются либо электростатическим, либо химическим путем. Отметим, что абсорбция может происходить не только на видимой поверхности газопоглощающего слоя, но и в пустотах пористых пленок, если они оказываются доступными для молекул абсорбентов. Рассмотрим более

подробно оба возможных механизма взаимодействия молекул с кристаллической решеткой.

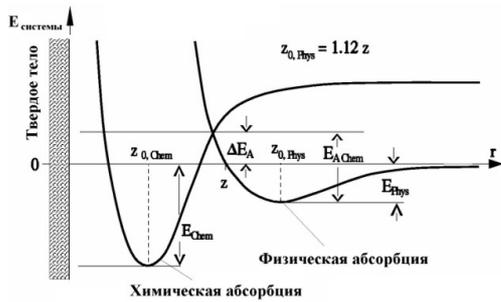
**Физическая абсорбция.** Этим термином обозначают слабое электростатическое взаимодействие (энергия связи от 0,1 до 0,5 эВ на частицу) между абсорбентом и атомами абсорбирующей поверхности. Захваченная поверхность молекула поляризуется [20,21] и связывается силами Ван-дер-Ваальса или дипольным взаимодействием [22]. При таком способе взаимодействия сохраняется структура и электронные свойства как атома абсорбента, так и самой поверхности [22].

Взаимодействие между абсорбентом и атомами поверхности твердого тела можно описать простым парным потенциалом, зависящим только от расстояния между молекулами. Отталкивающую часть потенциала можно объяснить принципом Паули, а часть, отвечающую за притяжение - электростатическими силами. То есть мы приходим к классическому потенциалу Леннарда-Джонса

$$E_p = E_{att} + E_{rep} = 4 \cdot E_x \left[ -\left(\frac{z}{r}\right)^6 + \left(\frac{z}{r}\right)^{12} \right],$$

где  $z$  соответствует расстоянию между частицами при нулевом значении потенциальной энергии, а  $E_x$  - один из параметров определяемый экспериментально. Расстояние между молекулами в состоянии устойчивого равновесия составляет  $z_0 = 1,12 \cdot z$ , при котором значение потенциальной энергии будет минимально и равно  $-E_x$ . При таком виде потенциала в случае физической абсорбции энергия системы «абсорбент-твердое тело» будет находиться вдали от своего нулевого значения (рис.1).

Отталкивающая часть потенциала предотвращает избыточное приближение абсорбента к поверхности. Состоянию равновесия соответствует минимум потенциальной энергии при расстоянии  $z_{phys}$  от поверхности твердого тела. Для отделения абсорбированной таким способом молекулы должна быть затрачена энергия  $E_{phys}$ . Физическая абсорбция из-за слабости взаимодействия возникает, главным образом, при низких температурах. Из этого следует, что обусловленная физической абсорбцией степень покрытия поверхности при низких температурах будет высокой, а при высоких температурах соответственно низкой. Физическую абсорбцию можно представить как некое начальное состояние для следующих далее реакций обмена носителями зарядов посредством уже химической абсорбции. Для этого после завершения физической абсорбции должна быть затрачена энергия активации  $E_{AChem}$  (рис.1).



**Рис.1.** Потенциал Леннарда-Джонса для случаев физической и химической абсорбции [23]

**Fig.1.** Lennard-Jones potential for cases of physical and chemical absorption [23]

**Химическая абсорбция.** Более сильная, химическая связь абсорбанта и твердого тела происходит из-за ионной абсорбции или из-за диссоциативной химической абсорбции. Под термином химическая абсорбция понимают взаимодействие между абсорбентом и поверхностью с энергией связи, превышающей 0,5 эВ на частицу. Такое сильное взаимодействие способно вызвать пространственное разупорядочение поверхностных атомов. С одной стороны химическая абсорбция может протекать молекулярно, с другой стороны химическая абсорбция молекул при высоких температурах приводит к их диссоциации на поверхности (диссоциативная химическая абсорбция).

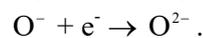
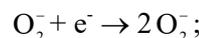
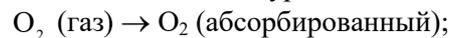
Ковалентная связь образуется, прежде всего, между металлом и абсорбентом, в то время как ионная связь чаще образуется между абсорбентом и изолятором или полупроводником [22]. Известным примером из области сенсорики является химическая абсорбция газа-реагента, к примеру CO, при которой CO разрушает кристаллическую поверхность тем что поглощает кислород из кристаллической решетки и продукт данной химической реакции CO<sub>2</sub> в конечном итоге отделяется от поверхности.

**Ионная абсорбция.** Данный вид абсорбции играет наиболее важную роль для производства сенсорных устройств. Прежде всего, в случае металлооксидов происходит обмен зарядами между абсорбентом и твердым телом. При этом состояние абсорбента по отношению к своему свободному состоянию изменяется. В случае такой ионной абсорбции абсорбируемая частица ионизируется в результате перемещения заряда из зоны проводимости или валентной зоны твердого тела к абсорбенту. Связь осуществляется через электростатические силы. В результате таких реакций кислород может быть абсорбирован в различных формах: O<sub>2</sub><sup>-</sup>, O<sup>-</sup> или

O<sup>2-</sup>, причем ион O<sup>2-</sup> является очень нестабильным, так как для своего образования требует относительно более высокого поверхностного потенциала Маделунга (*Madelung*) [20]. Ионная абсорбция осуществляется в том случае, если энергетические уровни поверхности SnO<sub>2</sub> лежат ниже первоначального уровня Ферми, что и позволяет протекать реакции обмена носителями заряда.

### Механизм работы газовых сенсоров на основе оксидов металлов

Основным механизмом изменения проводимости являются реакции захвата электронов, адсорбирующихся на поверхности сенсора при взаимодействии с атмосферным кислородом. То есть на поверхности сенсорного слоя происходит абсорбция кислорода, которая вызывает вытягивание электронов из глубины сенсорного материала, в результате чего на поверхности сенсорного слоя возникают отрицательно заряженные ионы кислорода, стабильные при рабочей температуре сенсора. Протекающий процесс можно описать уравнениями:

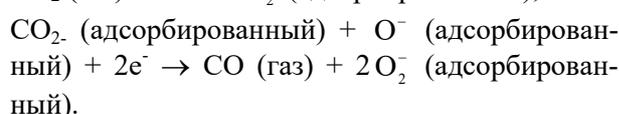
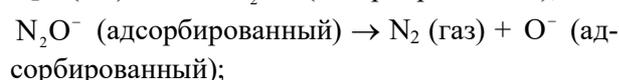
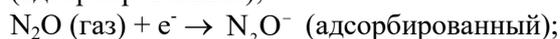
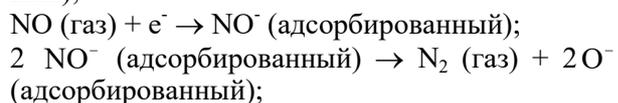
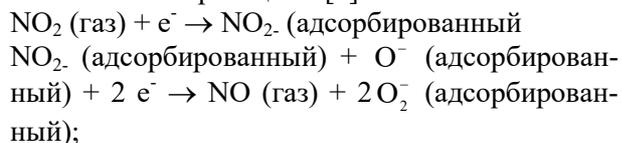


Переход электронов из зоны проводимости на адсорбирующийся кислород приводит к уменьшению их концентрации в полупроводниковой пленке, что для полупроводников *n*-типа приводит к повышению сопротивления в канале проводимости, из-за чего между полупроводниковыми зернами возникает потенциальный барьер. Поэтому проводимость сенсорного материала оказывается ограниченной степенью абсорбции атомов кислорода.

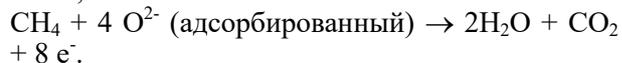
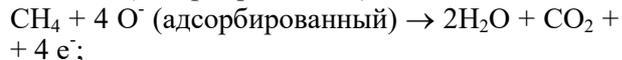
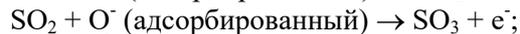
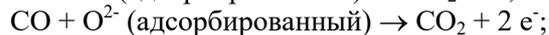
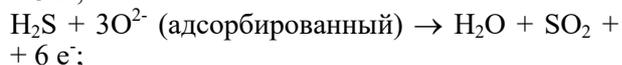
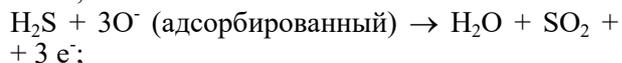
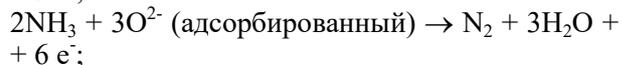
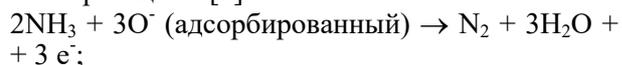
Молекулы определяемого сенсором газа вступают во взаимодействие с ионами кислорода, понижая, таким образом, имеющийся между зернами потенциальный барьер и увеличивая проводимость материала сенсора. Это изменение проводимости в случае рабочих температур сенсора является обратимым.

Такие газовые сенсоры являются прочными и относительно дешевыми, но их характеристики все же изменяются с течением времени. Еще раз отметим, что ионы кислорода стабильны только при повышенных температурах и, таким образом, интервал рабочих температур газового сенсора полностью определяется процессами адсорбции и десорбции ионов кислорода на поверхности.

Газы  $\text{NO}_2$ ,  $\text{NO}$ ,  $\text{N}_2\text{O}$  и  $\text{CO}_2$  при адсорбции на поверхность оксида металла восстанавливаются согласно реакциям [1]:



Обратные процессы происходят при окислении  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{CH}_4$  и  $\text{SO}_2$ . Электроны через адсорбированный кислород «перетекают» с молекул газа в материал согласно приведенным ниже реакциям [1]:

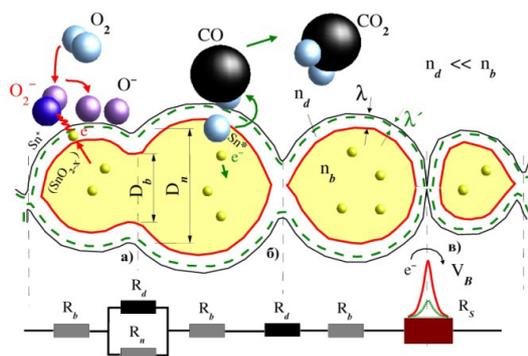


Помимо сенсоров на основе  $\text{SnO}_2$  в литературе были проанализированы и другие металлооксиды такие как  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$  и смешанные оксиды, к примеру, феррит висмута  $\text{BiFeO}_3$ . Посредством сенсоров на их основе оказалось возможным определение в атмосфере таких газов как водород, метан, монооксид углерода, этанол, сероводород и т.д.

### Описание модели

При исследовании задачи по созданию концепции газовых сенсоров с более высокой, чем в настоящее время, чувствительностью, использован подход, основанный на методе Монте-Карло. Такой подход позволяет в явном виде изучить сенсорные свойства полупровод-

никовых (метало-оксидных) пленок нанометрового размера. Пленки создаются в виде густой сети соединенных метало-оксидных нанокластеров на подложке, при этом электрическая проводимость отдельных наночастиц пленки (рис.2) зависит от концентрации поглощенных газовых молекул определенного сорта (взрывоопасных или токсичных газов) и может представлять как открытый, так и закрытый канал.



**Рис.2.** Возможный вид соединения наночастиц: а) открытый канал; б) закрытый канал; в) двойной контакт Шоттки [24]

**Fig.2.** Possible type of connection of nanoparticles: а) open channel; б) closed channel; в) Schottky double contact [24]

Для изучения электропроводности численно моделируются процессы абсорбции молекул токсичных или взрывоопасных газов и в рамках перколяционной теории изучается зависимость электрической проводимости пленок от величины поглощения, что дает возможность более точного контроля концентрации газов.

Приведем некоторые элементы создания планарной модели такого газо-чувствительного слоя. Исходя из типичного внешнего вида соединения между частицами (экспериментальные данные), на первом этапе рассчитывается распределение проводимости. Для этого  $N \times N$  шаров с сечением  $D$  размещаются на прямоугольной решетке с параметром  $a$ . При этом  $D$  и  $a$  выбираются таким образом, чтобы степень их перекрытия составляла заданную при моделировании величину (экспериментальные данные). Затем диаметры шаров изменяют, согласно логарифмическому распределению, и их центры смещают в произвольно выбранном направлении на случайную величину, выбранную из некоторого интервала. На основе созданного таким образом геометрического распределения наночастиц рассчитывается характерное распределение проводимости соединяющих частицы каналов.

Параллельно к оси соединения частиц разбивается на  $n$  стержней. Стержни образуются

посредством вложенных коаксиальных цилиндров с постоянной площадью сечения. Полученные полые цилиндры в зависимости от вида соединения (открытый или закрытый канал) проходят через области с различной плотностью свободных носителей заряда.

Сопротивление одного стержня далее рассчитывается на основе усреднения по различным его участкам, при этом длина выбранного участка определяется точкой пересечения обедненной носителями области с данным полым цилиндром. Рассчитанное таким образом сопротивление усредняется по всем стержням и определяет общую проводимость контакта, зависящую от локальной морфологии (сечения частицы, степени соединения) и толщины обедненной электронами зоны.

При стержневом методе учитывается то, что обедненный электронами поверхностный слой играет существенную роль только в месте непосредственного контакта частиц. С учетом этого при высоком значении концентрации определяемого газа чувствительность сенсора выходит на уровень насыщения. Ансамбль вычисленных на основе стержневого метода проводимости контактов дает распределение проводимости для системы соединенных между собой наночастиц с определенным средним диаметром и при определенной степени абсорбции реагирующего газа.

На следующем шаге моделирования формируется общая прямоугольная решетка, на которой с некоторой фиксированной вероятностью размещаются связи. Каждая связь имитирует переход между двумя соединенными частицами и, исходя из этого, концы соединения рассматриваются как центры этих частиц. Из полученного предварительно распределения частиц по размеру случайным образом выбирается одно из значений и закрепляется за данной точкой модельной решетки.

Далее вычисляется вероятность того, будет ли данное соединение проводящим. Соединение будет считаться проводящим, если обе соединенные наночастицы находятся в проводящем состоянии. На основе такой методики образуется сеть из сопротивлений, которую можно описать как решетку из связей с проводимостью. Такая проводимость учитывает:

- а) изменения локальной проводимости отдельно взятого перехода между частицами;
- б) возможность того, что связь может быть прервана из-за полного захвата свободных носителей заряда.

Далее полученная сеть проверяется на наличие бесконечного кластера, так как только в этом случае возможен перенос заряда от одного электрода к другому.

Для имитирования обусловленной газом проводимости используется тот факт, что проводимость и диффузия связаны соотношением Нернста-Эйнштейна. При проведении моделирования используется принцип случайного перемещения (*Random Walker*), при котором каждый электрон совершает полностью независимые перемещения между узлами решетки с вероятностью соответствующей нормированной проводимости связи. Для того чтобы вероятность перемещения лежала в диапазоне от 0 до 1, проводимость отдельной связи нормируется к максимальному возможному значению проводимости в системе. Для минимизации граничных эффектов при движении электронов используются периодические граничные условия.

### Заключение

В работе были исследованы различные механизмы абсорбции, влияющие на сенсорные свойства газо-чувствительного метало-оксидного нанокристаллического слоя. В таких материалах наблюдается изменение электрической проводимости в случае контакта с поверхностью слоя некоторого газа реагента, что делает их прямыми кандидатами для использования в сенсорных устройствах. Построенные на этом принципе элементы находят применение в самых разных отраслях промышленности, где оказывается необходимым детектирование токсичных или взрывоопасных газов. При большом спросе со стороны промышленности на материалы такого сорта необходимо, прежде всего, достаточно точно определять самые малые концентрации опасных газов.

В настоящее время для определения таких малых концентраций используются достаточно дорогие и громоздкие устройства, такие как газовые хроматографы, которые очень неудобны для массового применения. Поэтому имеется большая потребность в оптимизации простых в производстве нанокристаллических полупроводниковых пленок по отношению их чувствительности к газам определенного рода. Проводимость соединения между наночастицами напрямую зависит от толщины поверхностного слоя  $\lambda$ . С уменьшением размера используемых частиц можно ожидать повышение восприимчивости сенсора, и именно на этом эффекте основан принцип действия газо-чувствительного сенсора нового поколения.

### Список литературы

1. Нанотехнологии в электронике. Под редакцией Ю.А. Чаплыгина. Москва: Техносфера, 2015. 476 с.
2. Seiyama T. et. al. A new detector for gaseous components using semiconductive thin films

- // *Analytical Chemistry*. 1962. V. 34, N 11. P. 1502–1503.
3. Simon I., Savitsky A., Mülhaupt R., Pankov V.I. and Janiak Ch. Nickel nanoparticle-decorated reduced graphene oxide/WO<sub>3</sub> nanocomposite – a promising candidate for gas sensing // *Beilstein J. Nanotechnol.* 2021. V. 12. P. 343–353.
  4. Chen X., Leishman M., Bagnall D., Nasiri N. Nanostructured Gas Sensors: From Air Quality and Environmental Monitoring to Healthcare and Medical Applications // *Nanomaterials*. 2021. V. 11. P. 1927.
  5. Chowdhury N.K., Bhowmik B. Micro/nanostructured gas sensors: the physics behind the nanostructure growth, sensing and selectivity mechanisms // *Nanoscale Adv.* 2021. V. 3. P. 73–93.
  6. Bhati V.S., Hojamberdiev M., Kumar M. Enhanced sensing performance of ZnO nanostructures-based gas sensors: A review // *Energy Reports*. 2020. V. 6. P. 46–62.
  7. Arafat M.M. et al. Gas sensors based on one dimensional nanostructured metal-oxides: a review // *Sensors*. 2012. V. 12, N 6. P. 7207–7258.
  8. Hsu C.L. et al. Vertical Ti doped ZnO nanorods based on ethanol gas sensor prepared on glass by furnace system with hotwire assistance // *Sensors and Actuators B: Chemical*. 2014. V. 192. P. 550–557.
  9. Tian X., Cui X., Lai T., Ren J., Yang Zh., Xiao M., Wang B., Xiao X., Wang Y. Gas sensors based on TiO<sub>2</sub> nanostructured materials for the detection of hazardous gases: A review // *Nano Materials Science*. 2021. V. 5. P. 11.
  10. Wang Ch.-N., Li Y.-L., Gong F.-L., Zhang Y.-H., Fang Sh.-M., Zhang H.-L. Advances in Doped ZnO Nanostructures for Gas Sensor // *Chemical Records*. 2020. V. 20, N 12. P. 1553–1567.
  11. Nasiri N., Clarke Ch. Nanostructured Gas Sensors for Medical and Health Applications: Low to High Dimensional Materials // *Biosensors*. 2019. V. 9. P. 43.
  12. Agarwal S., Rai P., Gatell E.N., Llobet E., Güell F., Kumar M., Awasthi K. Gas sensing properties of ZnO nanostructures (flowers/rods) synthesized by hydrothermal method // *Sensors and Actuators B: Chemical*. 2019. V. 292. P. 24–31.
  13. Kashif M. et al. Sol-gel synthesis of Pd doped ZnO nanorods for room temperature hydrogen sensing applications // *Ceramics International*. 2013. V. 39, N 6. P. 6461–6466.
  14. 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 // *Front. Chem.* 2020. V. 8. P. 76.
  15. Choi J.K. et al. Design of selective gas sensors using electrospun Pd-doped SnO<sub>2</sub> hollow nanofibers // *Sensors and Actuators B: Chemical*. 2010. V. 150, N 1. P. 191–199.
  16. Fields L.L. et al. Room-temperature low-power hydrogen sensor based on a single tin dioxide nanobelt // *Applied Physics Letters*. 2006. V. 88, N 26. P. 263102–263102-3.
  17. Jeong S.H. et al. Hydrogen sensing under ambient conditions using SnO<sub>2</sub> nanowires: synergistic effect of Pd/Sn codeposition // *Nano letters*. 2013. V. 13, N 12. P. 5938–3043.
  18. Qi Q. et al. Synthesis and toluene sensing properties of SnO<sub>2</sub> nanofibers // *Sensors and Actuators B: Chemical*. 2009. V. 137, N 2. P. 471–475.
  19. Wang D., Chu X., Gong M. Gas-sensing properties of sensors based on single crystalline SnO<sub>2</sub> nanorods prepared by a simple molten-salt method // *Sensors and Actuators B: Chemical*. 2006. V. 117, N 1. P. 183–187.
  20. Madou M.J., Morrison S.R. Chemical sensing with solid state devices. London: Academic Press, 1989. 284 p.
  21. Grate J.W., Abraham M.H. Solubility interaction and the design of chemically selective sorbent coating for chemical sensors and arrays // *Sensors and Actuators B: Chemical*. 1991. V. 3. Iss. 2. P. 85–111.
  22. Henzler M., Göpel W. Oberflächenphysik des Festkörpers. Stuttgart: Teubner, 1991. 316 p.
  23. Storm U. Entwicklung eines multifunktionalen gassensorsubstrates zur optimierung der fassselektivität. Bremen: Logos Verlag, 2001. 138 p.
  24. Редель Л.В. Модель газового сенсора на основе нанопленки SnO<sub>2</sub> // *Фундаментальные проблемы современного материаловедения*. 2017. Т. 14, № 2. С. 226–235.

#### 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.

#### References

1. Chaplygin, Yu. A. (2015). *Nanotechnologies in electronics*. Moscow: Technosphere. P. 476. (In Russ.).
2. Seiyama, T. et al. (1962). A new detector for gaseous components using semiconductive thin films. *Analytical Chemistry*, 34(11), 1502–1503.
3. Simon, I., Savitsky, A., Mülhaupt, R., Pankov, V.I. & Janiak, Ch. (2021). Nickel nanopar-

- ticle-decorated reduced graphene oxide/WO<sub>3</sub> nanocomposite – a promising candidate for gas sensing. *Beilstein J. Nanotechnol.*, 12, 343–353.
4. Chen, X., Leishman, M., Bagnall, D. & Nasiri, N. (2021). Nanostructured Gas Sensors: From Air Quality and Environmental Monitoring to Healthcare and Medical Applications. *Nanomaterials*, 11, 1927.
  5. Chowdhury, N. K. & Bhowmik, B. (2021). Micro/nanostructured gas sensors: the physics behind the nanostructure growth, sensing and selectivity mechanisms. *Nanoscale Adv.*, 3, 73–93.
  6. Bhati, V. S., Hojamberdiev, M. & Kumar, M. (2020). Enhanced sensing performance of ZnO nanostructures-based gas sensors: A review. *Energy Reports.*, 6, 46–62.
  7. Arafat, M. M. et al. (2012). Gas sensors based on one dimensional nanostructured metal-oxides: a review. *Sensors*, 12(6), 7207–7258.
  8. Hsu, C. L. et al. (2014). Vertical Ti doped ZnO nanorods based on ethanol gas sensor prepared on glass by furnace system with hotwire assistance. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 192, 550–557.
  9. Tian X., Cui X., Lai T., Ren J., Yang Zh., Xiao M., Wang B., Xiao X. & Wang Y. (2021). Gas sensors based on TiO<sub>2</sub> nanostructured materials for the detection of hazardous gases: A review. *Nano Materials Science*, 5, 11.
  10. Wang, Ch.-N., Li, Y.-L., Gong, F.-L., Zhang, Y.-H., Fang, Sh.-M. & Zhang, H.-L. (2020). Advances in Doped ZnO Nanostructures for Gas Sensor. *Chemical Records*, 20(12), 1553–1567.
  11. Nasiri, N. & Clarke, Ch. (2019). Nanostructured Gas Sensors for Medical and Health Applications: Low to High Dimensional Materials. *Biosensors*, 9, 43.
  12. Agarwal, S., Rai, P., Gatell, E. N., Llobet, E., Güell, F., Kumar, M. & Awasthi, K. (2019). Gas sensing properties of ZnO nanostructures (flowers/rods) synthesized by hydrothermal method. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 292, 24–31.
  13. Kashif, M. et al. (2013). Sol-gel synthesis of Pd doped ZnO nanorods for room temperature hydrogen sensing applications. *Ceramics International*, 39(6), 6461–6466.
  14. 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. *Front. Chem.*, 8, 76.
  15. Choi, J. K. et al. (2010). Design of selective gas sensors using electrospun Pd-doped SnO<sub>2</sub> hollow nanofibers. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 150(1), 191–199.
  16. Fields, L. L. et al. (2006). Room-temperature low-power hydrogen sensor based on a single tin dioxide nanobelt. *Applied Physics Letters*, 88(26), 263102–263102-3.
  17. Jeong, S. H. et al. (2013). Hydrogen sensing under ambient conditions using SnO<sub>2</sub> nanowires: synergetic effect of Pd/Sn codeposition. *Nano letters*, 13(12), 5938–3043.
  18. Qi, Q. et al. (2009). Synthesis and toluene sensing properties of SnO<sub>2</sub> nanofibers. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 137(2), 471–475.
  19. Wang, D., Chu, X. & Gong, M. (2006). Gas-sensing properties of sensors based on single crystalline SnO<sub>2</sub> nanorods prepared by a simple molten-salt method. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 117(1), 183–187.
  20. Madou, M. J. & Morrison, S. R. (1989). Chemical sensing with solid state devices. London: Academic Press. P. 284.
  21. Grate, J. W. & Abraham, M. H. (1991). Solubility interaction and the design of chemically selective sorbent coating for chemical sensors and arrays. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 3(2), 85–111.
  22. Henzler, M. & Göpel, W. (1991). Oberflächenphysik des Festkörpers. Stuttgart: Teubner. P. 316.
  23. Storm, U. (2001). Entwicklung eines multifunktionalen gassensorsubstrates zur optimierung der fassselektivität. Bremen: Logos Verlag. P. 138.
  24. Redel, L. V. (2017). Gas sensor model based on SnO<sub>2</sub> nanofilm. *Fundamental'nye problemy sovremennogo materialovedeniya (Basic Problems of Material Science (BPMS))*, 14(2), 226–235. (In Russ.).

#### 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.*

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

Статья поступила в редакцию 25.09.2023; одобрена после рецензирования 12.10.2023; принята к публикации 25.10.2023.

The article was received by the editorial board on 25 Sept. 23; approved after reviewing 12 Oct. 23; accepted for publication 25 Oct. 23.

Научная статья

1.3.8. Физика конденсированного состояния (физико-математические науки)

УДК 538.911:538.951:539.32

doi: 10.25712/ASTU.1811-1416.2023.04.003

**ПЕРВОПРИНЦИПНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ СЖИМАЕМОСТИ  
МЕТАЛЛ-ОРГАНИЧЕСКОГО КАРКАСА MIL-69****Игорь Александрович Федоров<sup>1†</sup>, Дмитрий Васильевич Корабельников<sup>2</sup>**<sup>1,2</sup> Кемеровский государственный университет, ул. Красная, 6, 650000, Кемерово, Россия<sup>1</sup> ifedorov@kemsu.ru, <https://orcid.org/0000-0002-6209-9830><sup>2</sup> dkorabelnikov@yandex.ru, <https://orcid.org/0000-0003-4625-0913>

**Аннотация.** В настоящее время металл-органические каркасы активно исследуются как экспериментальными, так и теоретическими методами. Это связано с уникальными свойствами данных соединений, которые представляют интерес для практического применения в различных областях. На основе первопринципных расчетов изучена сжимаемость металл-органического кристаллогидрата  $Al(OH)(O_2C-C_{10}H_6-CO_2) \cdot H_2O$  (MIL-69). Расчет был выполнен в рамках теории функционала плотности с использованием метода псевдопотенциала и базиса плоских волн. Для учета ван-дер-ваальсовых сил в кристалле MIL-69 использовалась вычислительная схема DFT-D3(BJ). Вычисленные значения параметров решетки данного кристалла демонстрируют хорошее согласие с имеющимися экспериментальными данными. Для этого каркасного кристалла вычислены зависимости структурных параметров от давления, полный набор упругих постоянных, а также зависимости линейной сжимаемости от направления. Установлено, что под действием давления поведение параметров  $a$  и  $c$  кристалла MIL-69 является схожим. Параметр решетки  $b$  под действием давления уменьшается значительно сильнее. Полученный полный набор упругих постоянных позволил сделать вывод о механической устойчивости кристалла MIL-69. Обнаружена отрицательная линейная сжимаемость MIL-69 и показана её взаимосвязь с особенностями атомной структуры MIL-69 и их барических изменениями. На основании значений упругих постоянных были вычислены базовые механические характеристики данного кристалла. Модуль Юнга, модуль сдвига и коэффициент Пуассона в аппроксимации Фойгта-Реусса-Хилла составляют 40,99 ГПа, 15,88 ГПа и 0,29, соответственно. Установлено, что модули объемного сжатия монокристалла и поликристалла MIL-69 существенно различны. Модуль сдвига почти в два раза меньше модуля сжатия.

**Ключевые слова:** металл-органический каркас, теория функционала плотности, давление, линейная сжимаемость, упругие постоянные.

**Благодарности:** Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда и Кемеровской области–Кузбасса, проект № 22-22-20026, <https://rscf.ru/project/22-22-20026/> (<https://rscf.ru/en/project/22-22-20026/>). Расчеты были выполнены в центре коллективного пользования «Высокопроизводительные параллельные вычисления» КемГУ.

**Для цитирования:** Федоров И.А., Корабельников Д.В. Первопринципное исследование сжимаемости металл-органического каркаса MIL-69 // Фундаментальные проблемы современного материаловедения. 2023. Т. 20, № 4. С. 448–454. doi: 10.25712/ASTU.1811-1416.2023.04.003.

Original article

**FIRST-PRINCIPLE STUDY OF THE METAL-ORGANIC FRAMEWORK  
MIL-69 COMPRESSIBILITY****Igor A. Fedorov<sup>1†</sup>, Dmitry V. Korabel'nikov<sup>2</sup>**<sup>1,2</sup> Kemerovo State University, Krasnaya 6, 650000, Kemerovo, Russia<sup>1</sup> ifedorov@kemsu.ru, <https://orcid.org/0000-0002-6209-9830><sup>2</sup> dkorabelnikov@yandex.ru, <https://orcid.org/0000-0003-4625-0913>

**Abstract.** At present, metal-organic frameworks are being actively studied both experimentally and theoretically. This is due to the unique properties of these compounds, which are of interest for practical applications in various fields. The compressibility of  $\text{Al}(\text{OH})(\text{O}_2\text{C}-\text{C}_{10}\text{H}_6-\text{CO}_2)\cdot\text{H}_2\text{O}$  (MIL-69) metal-organic crystalline hydrate was studied on the basis of first-principle calculations. The calculation was performed within the framework of the density functional theory using the pseudopotential method and the plane wave basis. To account for van der Waals forces in the MIL-69 crystal, the DFT-D3(BJ) computational scheme was used. The calculated values of the lattice parameters of this crystal demonstrate good agreement with the available experimental data. For this framework crystal, the pressure dependences of the structural parameters, the full set of elastic constants and the linear compressibility dependences on the direction were calculated. It was found that under pressure, the behavior of parameters  $a$  and  $c$  of the MIL-69 crystal is similar. The lattice parameter  $b$  under pressure decreases much more strongly. The resulting complete sets of elastic constants made it possible to conclude that the MIL-69 crystal is mechanically stable. The negative linear compressibility of MIL-69 was found and its relationship with the features of the atomic structure of MIL-69 and their baric changes was shown. Based on the values of the elastic constants, the basic mechanical characteristics of this crystal were calculated. Young's modulus, shear modulus and Poisson's ratio in the Voigt-Reuss-Hill approximation are 40.99 GPa, 15.88 GPa and 0.29, respectively. It has been established that the bulk moduli of a single crystal and polycrystalline MIL-69 are significantly different. The shear modulus is almost two times less than the bulk modulus.

**Keywords:** metal-organic framework, density functional theory, pressure, linear compressibility, elastic constants.

**Acknowledgements:** The study was supported by Russian Science Foundation and Kemerovo region-Kuzbass grant No. 22-22-20026, <https://rscf.ru/project/22-22-20026/> (<https://rscf.ru/en/project/22-22-20026/>). The authors gratefully acknowledge the center for the collective use of «High-Performance Parallel Computing» of the Kemerovo State University for providing the computational facilities.

**For citation:** Fedorov, I. A., Korabel'nikov, D. V. (2023). First-principle study of the metal-organic framework MIL-69 compressibility. *Fundamental'nye problemy sovremennoy materialovedeniya (Basic Problems of Material Science (BPMS))*, 20(4), 448–454. (In Russ.). doi: 10.25712/ASTU.1811-1416.2023.04.003.

## Введение

Металл-органические каркасы (англ. metal-organic frameworks, MOFs) относятся к классу пористых материалов, которые могут использоваться для хранения и разделения газов, а также в качестве катализаторов [1]. Кроме того, имеется возможность проводить химические реакции внутри пор, а также использовать MOFs для доставки лекарственных препаратов [2].

С момента открытия металл-органических каркасов в начале 1990-х количество новых синтезированных MOFs выросло в геометрической прогрессии. Особенностью металл-органических каркасных структур является наличие органических лигандов (линкеров), которые соединяют между собой неорганические узлы (атомы металлов). Таким образом, MOFs являются пористыми координационными полимерами, для которых жесткость каркаса обеспечивается сильными координационными связями. Данные структуры представляют собой новый этап создания пористых материалов, так как в них можно целенаправленно изменять размеры пор. Это позволяет конструировать материалы с заданными свойствами, что представляет собой важную задачу в материалове-

дении. Также пористые структуры на основе металл-органического каркаса рассматриваются как перспективные материалы для литиевых аккумуляторных батарей [3].

В настоящее время выполнено большое количество экспериментальных и теоретических исследований кристаллических структур MOFs. В работе [4] авторы выполнили обобщение актуальных направлений исследований металл-органических координационных полимеров проводимых в России. В работе [5] представлен обзор основных методов синтеза и диагностики металл-органических каркасных структур. В работе [6] выполнено исследование упругих свойств для ряда MOFs на основе алюминия со стержневыми упаковками атомов.

Исследование механических свойств MOFs представляет определенный интерес, поскольку для многих применений, таких как хранение газа, требуется высокая механическая стабильность сорбента [7]. Известно, что некоторые из металл-органических каркасных структур обладают отрицательной линейной сжимаемостью. Например, в работе [7] выполнено теоретическое систематическое исследование 22 кристаллических MOF и для некоторых из них обнаружена отрицательная линейная сжимае-

мость. Отрицательная линейная сжимаемость (ОЛС) представляет собой интересный эффект, который может иметь практическое применение в виде датчиков и сенсоров. Микроскопическая природа данного явления весьма разнообразна и для интерпретации ОЛС требуется индивидуальный подход. На сегодняшний день известно, что отрицательная линейная сжимаемость может объясняться внутренним строением кристалла и химической связью. Поиск кристаллов с отрицательной линейной сжимаемостью является важной задачей.

Различное сочетание органических лигандов и атомов металлов приводит к большому числу вариантов MOFs структур. В работе [8] впервые был синтезирован  $\text{Al}(\text{OH})(\text{O}_2\text{C}-\text{C}_{10}\text{H}_6-\text{CO}_2)\cdot\text{H}_2\text{O}$  (MIL-69) и определена его структура. Авторы установили, что MIL-69 имеет моноклинную кристаллическую структуру (группа симметрии  $C2/c$ ). Упругие свойства и влияние давления на структуру данного кристалла ранее не исследовались. В случае кристаллов имеющих низкую симметрию элементарной ячейки, например моноклинную, направления экстремальных значений (минимальных и максимальных) сжимаемости могут не совпадать ни с одной из кристаллографических осей. Таким образом, для MIL-69 необходимо определить сжимаемость вдоль произвольного направления в кристалле.

Целью настоящей работы является исследование механических свойств каркасного кристалла MIL-69, главным образом его линейной сжимаемости в зависимости от направления.

### Метод расчета

Для моделирования физических и химических свойств необходимо знать расположение атомов в кристаллической ячейке. Расчет равновесной структуры кристалла MIL-69 проводился с помощью пакета Quantum ESPRESSO [9]. В результате были оптимизированы как параметры решетки, так и координаты атомов. Полная энергия вычислена с использованием ультрамягких псевдопотенциалов в рамках теории функционала плотности (DFT) в параметризации PBE [10] для обменно-корреляционной энергии. Структура исследуемого кристалла содержит молекулярные лиганды и молекулы воды. Поэтому для учета дисперсионных сил в данном исследовании использовался метод DFT-D3(BJ) [11]. Данная схема использовалась

нами ранее при исследовании свойств различных молекулярных и ионно-молекулярных кристаллов [12-14].

В качестве базисных функций использовались плоские волны с энергией обрезки равной 65 Ry. Для представления зоны Бриллюэна использовался метод Монкхорста-Пака [15] с сеткой состоящей из  $2 \times 3 \times 3$  k-точек. Экспериментальные данные [8] использовались в качестве начальной структуры. Ошибка в вычислении полной энергии составила меньше 5 мэВ/атом. Упругие постоянные были вычислены с использованием пакета Thermo\_pw [16]. Построение зависимости линейной сжимаемости от направления проводилась с помощью ELATE [17].

### Результаты и их обсуждение

Экспериментальное определение положения атомов водорода часто представляет проблему. В работе [8] положения атомов водорода молекул воды и гидроксильных групп не были определены. Выполнив компьютерное моделирование, мы определили данные положения. Проекция фрагментов кристаллической структуры MIL-69 на плоскости  $ab$  и  $ac$  представлены на рис.1. Хорошо видны крупные поры, внутри которых расположены молекулы воды. Гидроксильные группы соединены с молекулами воды посредством водородных связей  $\text{H}\dots\text{Ow}$  с длинами  $\sim 1,7$  Å. Органические лиганды соединены с катионами алюминия с помощью координационных связей Al-O ( $\sim 1,9$  Å), что обеспечивает существование каркасной структуры типа «wine-rack» для MIL-69.

Вычисленные значения параметров решетки кристалла MIL-69 составляют  $a = 23,519$  Å,  $b = 7,292$  Å,  $c = 6,663$  Å,  $\beta = 97,87^\circ$ ,  $V = 1131,8$  Å<sup>3</sup>. Полученные теоретические значения имеют удовлетворительное согласие с имеющимися экспериментальными данными ( $a = 24,598$  Å,  $b = 7,531$  Å,  $c = 6,547$  Å,  $\beta = 106,86^\circ$ ,  $V = 1160,6$  Å<sup>3</sup>) [8].

На рис.2 представлены зависимости объема и параметров решетки каркасного кристалла MIL-69 от давления. Давление приводит к тому, что объем кристалла убывает практически по линейному закону. Также под действием давления уменьшаются почти по линейному закону параметры кристаллической ячейки. Относительная сжимаемость параметров решетки  $a$  и  $c$  близка.

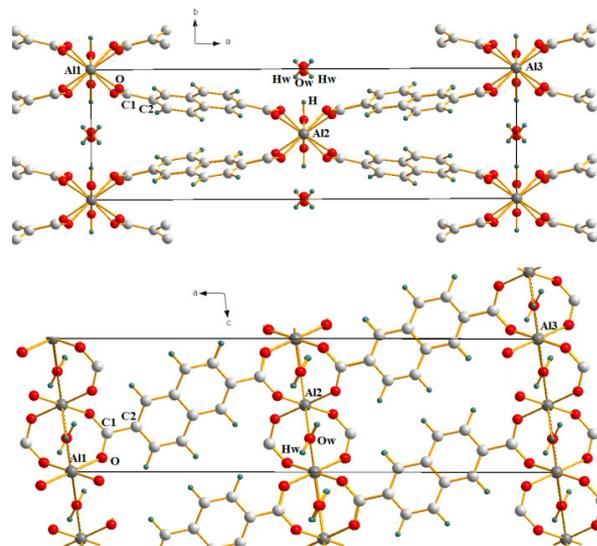


Рис.1. Проекция фрагментов кристаллической структуры MIL-69 на плоскости  $ab$  и  $ac$

Fig.1. Projections of the MIL-69 crystal structure fragments onto the  $ab$  and  $ac$  planes

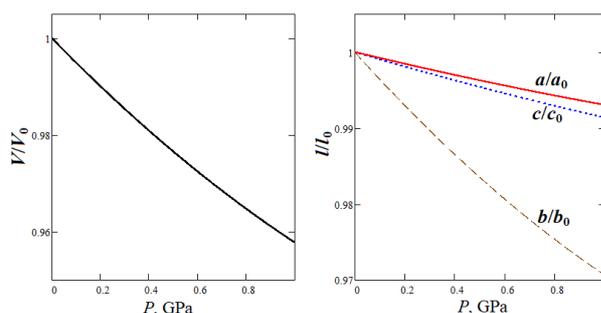


Рис.2. Барические зависимости относительных объема  $V/V_0$  и параметров решетки  $l/l_0$  для металл-органического каркаса MIL-69

Fig.2. Baric dependences of relative volume  $V/V_0$  and lattice parameters  $l/l_0$  for MIL-69 metal-organic framework

При этом необходимо отметить, что под влиянием давления 1 ГПа данные параметры сжались меньше чем на 1 %. Наибольшая сжимаемость имеет место вдоль оси  $b$ . Под действием давления 1 ГПа, данный параметр уменьшается на  $\sim 3$  %. Относительно малая сжимаемость вдоль осей  $a$  и  $c$  обусловлена тем, что жесткие органические лиганды лежат в плоскостях близких к плоскости  $ac$  (рис.1). Таким образом, установлено, что сжимаемость каркасного кристалла MIL-69 имеет анизотропию.

Для полного анализа сжимаемости кристалла MIL-69 был вычислен полный набор его упругих постоянных. Кристалл MIL-69 имеет моноклинную симметрию кристаллической ячейки, поэтому его механические свойства ха-

рактеризуют 13 независимых упругих постоянных:  $C_{11} = 167,7$ ,  $C_{22} = 24,2$ ,  $C_{33} = 79,9$ ,  $C_{44} = 7,1$ ,  $C_{55} = 34,4$ ,  $C_{66} = 5,3$ ,  $C_{12} = 21,8$ ,  $C_{13} = 42,1$ ,  $C_{23} = 8,9$ ,  $C_{15} = 60,5$ ,  $C_{25} = 6,7$ ,  $C_{35} = 10,1$ ,  $C_{46} = 0,8$  ГПа. Критерии механической устойчивости для кристалла MIL-69 выполняются.

С помощью вычисленных упругих постоянных были установлены зависимости от направления для линейной сжимаемости MIL-69 в различных плоскостях (рис.3). Значения сжимаемости кристалла MIL-69 вдоль кристаллографических осей составляют  $\beta_a = 7,12$ ,  $\beta_b = 38,3$ ,  $\beta_c = 10,3$  ТПа $^{-1}$ .

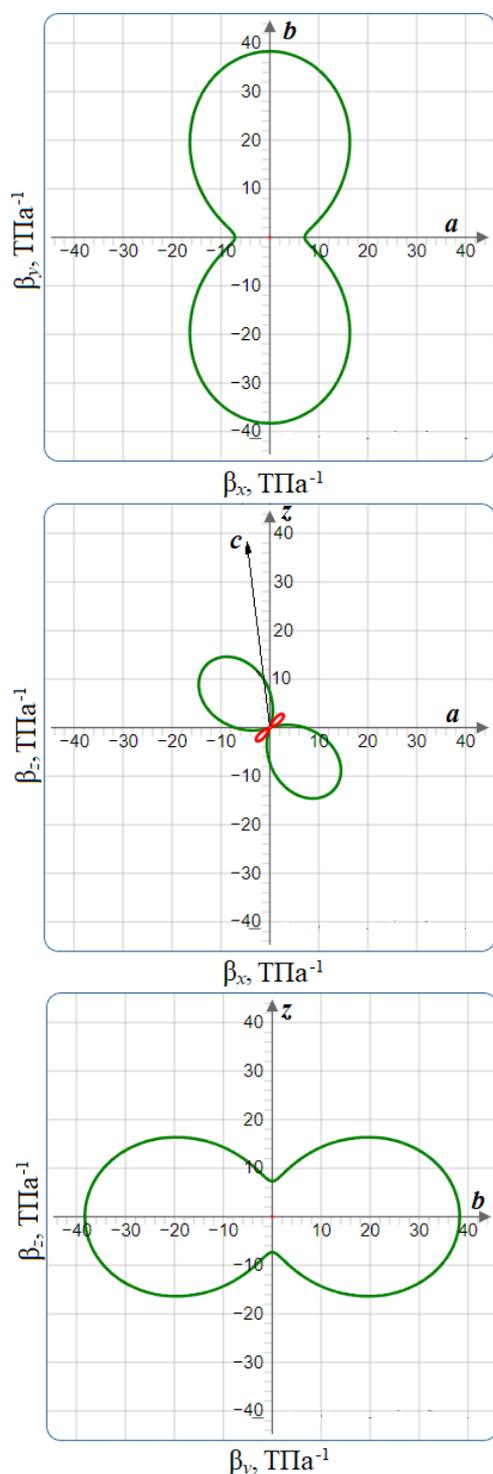
Полученные зависимости позволили выявить наличие отрицательной линейной сжимаемости кристалла MIL-69. Необходимо отметить, что направление наибольшей величины отрицательной сжимаемости ( $-3,85$  ТПа $^{-1}$ ) не совпадает ни с одной из кристаллографических осей. Таким образом, только анализ сжимаемостей вдоль кристаллографических осей, полученных при исследовании влияния давления на параметры кристаллической решетки, не всегда позволяет определить данное интересное явление.

Для понимания возникновения отрицательной линейной сжимаемости кристалла MIL-69 необходимо исследовать барическое поведение его микроскопических параметров. На рис.4 для MIL-69 показаны барические зависимости угла  $\alpha$  между атомами алюминия ( $\angle(\text{Al1}-\text{Al2}-\text{Al3})$ ), угла  $\beta$  между связью Al1-O и осью  $b$ , а также угла  $\varphi$  между C1-C2 и осью  $b$ .

Видно, что с ростом давления угол  $\alpha$  увеличивается на  $\sim 1^\circ$ , тогда как углы  $\beta$  и  $\varphi$  уменьшаются на  $\sim 0,5^\circ$ . Такие изменения углов указывают на вращение органических молекул (линкеров), в результате которого их размеры в направлениях отрицательной сжимаемости увеличиваются. Таким образом, структурный мотив «wine-rack» ведет себя как жесткий каркас, который сжимаясь в одном направлении, расширяется в другом. Важно отметить, что поскольку органические лиганды расположены между осями  $a$  и  $c$  (рис.1), то наибольшая отрицательная линейная сжимаемость соответствует направлению между этими осями (рис.3).

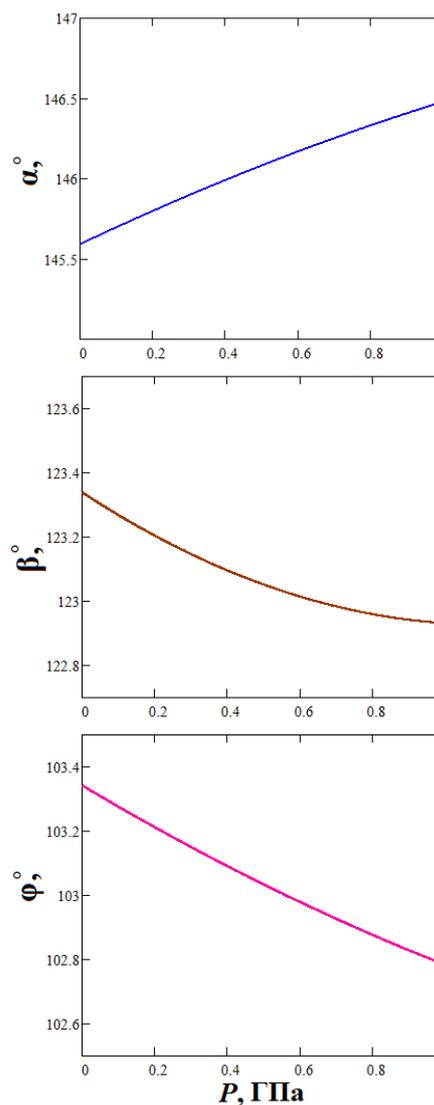
Объемный модуль сжатия для монокристалла MIL-69 составляет 18,9 ГПа. Модуль всестороннего сжатия поликристалла MIL-69, вычисленный в аппроксимации Фойгта-Реусса-Хилла имеет существенно большую величину (32,7 ГПа). Модуль Юнга, модуль сдвига и ко-

эффицент Пуассона в аппроксимации Фойгта-Реусса-Хилла составляют 40,99 ГПа, 15,88 ГПа и 0.29, соответственно. Таким образом,  $B/G \sim 2$ .



**Рис.3.** Зависимости от направления для линейной сжимаемости металл-органического каркаса MIL-69 в различных плоскостях

**Fig.3.** Directional dependencies for linear compressibility of metal-organic frame MIL-69 in different planes



**Рис.4.** Зависимости углов  $\alpha$ ,  $\beta$  и  $\phi$  от давления для металл-органического каркаса MIL-69

**Fig.4.** Pressure dependences of  $\alpha$ ,  $\beta$  and  $\phi$  angles for metal-organic framework MIL-69

### Заключение

С помощью компьютерного моделирования, основанного на первопринципных расчетах в рамках теории функционала плотности, проведено исследование механических свойств металл-органического каркасного кристалла MIL-69. Вычислены структурные параметры в зависимости от давления, упругие постоянные, модули упругости и линейные сжимаемости.

Рассчитанные зависимости линейной сжимаемости от направления позволили обнаружить отрицательную линейную сжимаемость кристалла MIL-69. Установлено, что отрицательная линейная сжимаемость возникает в ре-

зультате вращения органических молекул, образующих структурный мотив типа «wine-rack» и скрепленных в жесткий каркас координационными связями с катионами алюминия. Поскольку органические лиганды расположены между осями  $a$  и  $c$ , то наибольшая отрицательная линейная сжимаемость имеет место между этими осями. Показано, что величина объемного модуля сжатия для поликристалла MIL-69 значительно больше, чем для монокристалла. При этом отношение модуля сжатия к модулю сдвига составляет  $\sim 2$ .

### Список литературы

1. Leus K., Liu Y.-Y., Voort P. Van Der. Metal-Organic Frameworks as Selective or Chiral Oxidation Catalysts // *Catalysis Reviews*. 2014. V. 56, N 1. P. 1–56.
2. Красников А.А., Савельева О.В., Воронина Г.А., Курзина И.А. Системы доставки активного компонента (новокаин) на основе ZIF-8 // *Фундаментальные проблемы современного материаловедения*. 2023. Т. 20, № 1. С. 23–32.
3. Han S.A., Qutaish H., Lee J., Park M., Kim J.H. Metal-organic framework derived porous structures towards lithium rechargeable batteries // *EcoMat*. 2023. V. 5, N 2. e12283.
4. Агафонов М.А., Александров Е.В., Артюхова Н.А. и др. Металл-органические координационные полимеры в России: от синтеза и структуры к функциональным свойствам и материалам // *Журнал структурной химии*. 2022. Т. 63, № 5. С. 535–718.
5. Бутова В.В., Солдатов М.А., Гуда А.А., Ломаченко К.А., Lamberti C. Металл-органические каркасные структуры: строение, свойства, методы синтеза и анализа // *Успехи химии*. 2016. Т. 85, № 3. С. 280–307.
6. Салеев В.А., Шипилова А.В. Квантово-механическое моделирование упругих свойств металлоорганических соединений на основе алюминия // *Журнал физической химии*. 2018. Т. 92, № 10. С. 1567–1574.
7. Alexandrov E.V., Goltsev A.V., Eremin R.A., Blatov V.A. Anisotropy of Elastic Properties of Metal-Organic Frameworks and the Breathing Phenomenon // *The Journal of Physical Chemistry C*. 2019. V. 123, N 40. P. 24651–24658.
8. Loiseau T., Mellot-Draznieks C., Muguerra H., Férey G., Haouas M., Taulelle F. Hydrothermal synthesis and crystal structure of a new three-dimensional aluminum-organic framework MIL-69 with 2,6-naphthalenedicarboxylate (ndc), Al(OH)(ndc)·H<sub>2</sub>O // *Comptes Rendus Chimie*. 2005. V. 8, N 3–4. P. 765–772.
9. Giannozzi P., Andreussi O., Brumme T., Bunau O. et al. Advanced capabilities for materials modelling with Quantum ESPRESSO // *J. Phys.: Condens. Matter*. 2009. V. 21. P. 395502.
10. Perdew J.P., Burke K., Ernzerhof M. Generalized Gradient Approximation Made Simple // *Phys. Rev. Lett*. 1996. V. 77. P. 3865.
11. Grimme S., Antony J., Ehrlich S., Krieg H. A consistent and accurate *ab initio* parametrization of density functional dispersion correction (DFT-D) for the 94 elements H-Pu // *J. Chem. Phys*. 2010. V. 132. P. 154104.
12. Корабельников Д.В., Федоров И.А., Журавлев Ю.Н. Сжимаемость и электронные свойства цианидов металлов // *Физика твердого тела*. 2021. Т. 63, № 7. С. 874–880.
13. Fedorov I., Korabel'nikov D., Nguyen C., Prosekov A. Physicochemical properties of l- and dl-valine: first-principles calculations // *Amino Acids*. 2020. V. 52. P. 425–433.
14. Федоров И.А., Корабельников Д.В. Первопринципное исследование сжимаемости и электронных свойств кристаллического пурина // *Журнал структурной химии*. 2022. Т. 63, № 10. С. 100125.
15. Monkhorst H.J., Pack J. D. Special points for Brillouin-zone integrations // *Phys. Rev. B*. 1976. V. 13. P. 5188–5192.
16. Thermo\_pw: [Электронный ресурс] – Режим доступа [https://dalcorsio.github.io/thermo\\_pw](https://dalcorsio.github.io/thermo_pw). Дата обращения: 13.06.2023.
17. Gaillac R., Pullumbi P., Coudert F.-X. ELATE: an open-source online application for analysis and visualization of elastic tensors // *Journal of Physics: Condensed Matter*. 2016. V. 28, N 27. P. 275201.

### Информация об авторах

И. А. Федоров – кандидат физико-математических наук, доцент Кемеровского государственного университета.

Д. В. Корабельников – кандидат физико-математических наук, доцент, Кемеровского государственного университета.

### References

1. Leus K., Liu Y.-Y. & Voort, P. Van Der (2014). Metal-Organic Frameworks as Selective or Chiral Oxidation Catalysts. *Catalysis Reviews*, 56(1), 1–56.

2. Krasnikov, A. A., Savelyeva, O. V., Voronova, G. A. & Kurzina, I. A. (2023). Active ZIF-8-based component (novocaine) delivery systems. *Fundamental'nye problemy sovremennogo materialovedeniya (Basic Problems of Material Science (BPMS))*, 20(1), 23–32. (In Russ.).
3. Han, S. A., Qutaish, H., Lee, J., Park, M. & Kim, J. H. (2023). Metal-organic framework derived porous structures towards lithium rechargeable batteries. *EcoMat.*, 5(2), e12283.
4. Agafonov, M. A., Alexandrov, E. V., Artyukhova, N. A. & Bekmukhamedov, G. E. et al. (2022). Metal-organic frameworks in russia: from the synthesis and structure to functional properties and materials. *Journal of Structural Chemistry*, 63(5), 671–843. (In Russ.).
5. Butova, V. V., Soldatov, M. A., Guda, A. A., Lomachenko, K. A. & Lamberti, C. (2016). Metal-organic frameworks: structure, properties, methods of synthesis and characterization. *Russian Chemical Reviews*, 85(3), 280–307. (In Russ.).
6. Saleev, V. A. & Shipilova, A. V. (2018). Quantum-mechanical modeling of the elastic properties of aluminum-based metal-organic frameworks. *Russian Journal of Physical Chemistry A*, 92(10), 1940–1946. (In Russ.).
7. Alexandrov, E. V., Goltsev, A. V., Eremin, R. A. & Blatov, V. A. (2019). Anisotropy of Elastic Properties of Metal-Organic Frameworks and the Breathing Phenomenon. *The Journal of Physical Chemistry C*, 123(40), 24651–24658.
8. Loiseau, T., Mellot-Draznieks, C., Muguerra, H., Férey, G., Haouas, M. & Taulelle, F. (2005). Hydrothermal synthesis and crystal structure of a new three-dimensional aluminum-organic framework MIL-69 with 2,6-naphthalenedicarboxylate (ndc), Al(OH)(ndc)·H<sub>2</sub>O. *Comptes Rendus Chimie*, 8(3–4), 765–772.
9. Giannozzi, P., Andreussi, O., Brumme, T. & Bunau, O. et al. (2009). Advanced capabilities for materials modelling with Quantum ESPRESSO. *J. Phys.: Condens. Matter.*, 21, 395502.
10. Perdew, J. P., Burke, K. & Ernzerhof, M. (1996). Generalized Gradient Approximation Made Simple. *Phys. Rev. Lett.*, 77, 3865.
11. Grimme, S., Antony, J., Ehrlich, S. & Krieg, H. (2010). A consistent and accurate ab initio parametrization of density functional dispersion correction (DFT-D) for the 94 elements H-Pu. *J. Chem. Phys.*, 132, 154104.
12. Korabel'nikov, D. V., Fedorov, I. A. & Zhuravlev, Yu. N. (2021). Compressibility and Electronic Properties of Metal Cyanides. *Phys. Solid State*, 63, 874–880. (In Russ.).
13. Fedorov, I., Korabel'nikov, D., Nguyen, C. & Prosekov, A. (2020). Physicochemical properties of l- and dl-valine: first-principles calculations. *Amino Acids*, 52, 425–433.
14. Fedorov, I. A. & Korabelnikov, D. V. (2022). Ab initio study of the compressibility and electronic properties of crystalline purine. *Journal of Structural Chemistry*, 63(10), 1670–1677. (In Russ.).
15. Monkhorst, H. J. & Pack, J. D. (1976). Special points for Brillouin-zone integrations. *Phys. Rev. B*, 13, 5188–5192.
16. Thermo\_pw: [Electronic resource] – Access mode [https://dalcorso.github.io/thermo\\_pw](https://dalcorso.github.io/thermo_pw). Date of the application: June 13, 2023.
17. Gaillac, R., Pullumbi, P. & Coudert, F.-X. (2016). ELATE: an open-source online application for analysis and visualization of elastic tensors. *Journal of Physics: Condensed Matter.*, 28(27), 275201.

### Information about the authors

I. A. Fedorov – Candidate of Physical and Mathematical Sciences, Associate Professor, Kemerovo State University.

D. V. Korabel'nikov – Candidate of Physical and Mathematical Sciences, Associate Professor, Kemerovo State University.

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

Статья поступила в редакцию 13.06.2023; одобрена после рецензирования 10.07.2023; принята к публикации 31.07.2023.

The article was received by the editorial board on 13 June 23; approved after reviewing 10 July 23; accepted for publication 31 July 23.

Научная статья

1.3.8. Физика конденсированного состояния (физико-математические науки)

УДК 538.911

doi: 10.25712/ASTU.1811-1416.2023.04.004

## МОЛЕКУЛЯРНО-ДИНАМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ДИСПЕРСИОННОГО УПРОЧНЕНИЯ КОГЕРЕНТНЫМИ ИНТЕРМЕТАЛЛИДНЫМИ ФАЗАМИ В ОЦК ВОЛЬФРАМЕ

Юлия Равильевна Шарапова<sup>1†</sup>, Арсений Максимович Казаков<sup>2</sup>,  
Александр Сергеевич Семенов<sup>3</sup>, Мария Николаевна Семенова<sup>4</sup>,  
Жанна Геннадьевна Рахматуллина<sup>5</sup>, Елена Александровна Корзникова<sup>6</sup>

<sup>1, 2, 5, 6</sup> Уфимский университет науки и технологий, ул. Заки Валиди, 32, 450008, Уфа, Россия

<sup>3, 4</sup> Политехнический институт (филиал) Северо-Восточного федерального университета им. М.К. Аммосова в г. Мирном, ул. Тихонова, 5/1, 678170, Мирный, Россия

<sup>2, 5, 6</sup> Институт проблем сверхпластичности металлов Российской академии наук, ул. Степана Халтурина, 39, 450001, Уфа, Россия

<sup>1</sup>ulya\_usinsk@mail.ru<sup>†</sup>

<sup>2</sup>arseny.m.kazakov@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0002-8278-8705>

<sup>3</sup>sash-alex@yandex.ru, <https://orcid.org/0000-0001-9940-3915>

<sup>4</sup>Mariya\_Semyonova86@mail.ru

<sup>5</sup>ishmitovazhanna@mail.ru

<sup>6</sup>elena.a.korznikova@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0002-5975-4849>

**Аннотация.** Дисперсионное упрочнение играет важную роль в изменении механических свойств конструкционных материалов. Особенно важно понимать механизм такого упрочнения в материалах, используемых при экстремальных воздействиях. Вольфрам применяется в виде защитного материала в ядерных реакторах, и при облучении в нем накапливаются дефекты и выделяются различные когерентные и некогерентные дисперсные частицы. Изучение взаимодействия дислокаций с выделившимися фазами поможет обеспечить длительную и безопасную работу реактора. В данной работе представлены результаты молекулярно-динамического моделирования взаимодействия краевой дислокации с частицей, содержащей атомы рения с различной стехиометрией, возникающие в реальности в процессе трансмутации вольфрама с ОЦК кристаллической решеткой когерентной основному металлу. Полученные результаты демонстрируют повышение напряжения течения по мере увеличения среднего размера частицы, при этом зависимость от температуры является слабовыраженной. В силу того, что данный вид дефектов является одним из многих (поры, границы зерен, некогерентные частицы), целесообразным представляется продолжение работы в ключе моделирования движения дислокации в поле напряжений, индуцированным рядом вышеупомянутых дефектов. Исследование влияния макроскопических дефектов на динамику движения дислокации в кристалле вольфрама является важным для понимания стабильности кристаллической решетки материала в далеких от равновесия условиях.

**Ключевые слова:** вольфрам, метод молекулярной динамики, дисперсионное упрочнение, деформация, температура, дефект.

**Благодарности:** Исследование выполнено при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках государственного задания ФГБОУ ВО «УУНиТ» (соглашение № 075-03-2023-119/1) молодежная научно-исследовательская лаборатория НОЦ «Металлы и сплавы при экстремальных воздействиях» для Шараповой Ю.Р. (проведение расчетов), гранта НШ-4320.2022.1.2 для Казакова А.М. (анализ и обсуждение полученных результатов), гранта РНФ № 21-12-00275 для Корзниковой Е.А. (постановка задачи, концептуализация исследования).

**Для цитирования:** Шарапова Ю.Р., Казаков А.М., Семенов А.С., Семенова М.Н., Рахматуллина Ж.Г., Корзникова Е.А. Молекулярно-динамический анализ дисперсионного упрочнения когерентными интерметаллидными фазами в ОЦК вольфраме // Фундаментальные проблемы современного материаловедения. 2023. Т. 20, № 4. С. 455–461. doi: 10.25712/ASTU.1811-1416.2023.04.004.

Original article

## MOLECULAR DYNAMIC ANALYSIS OF DISPERSION HARDENING BY COHERENT INTERMETALLIC PHASES IN BCC TUNGSTEN

Yulia R. Sharapova<sup>1†</sup>, Arseny M. Kazakov<sup>2</sup>, Alexander S. Semenov<sup>3</sup>, Mariya N. Semenova<sup>4</sup>, Zhanna G. Rahmatullina<sup>5</sup>, Elena A. Korznikova<sup>6</sup><sup>1, 2, 5, 6</sup> Ufa University of Science and Technology, Zaki Validi Str., 32, Ufa, 450008, Russia<sup>3, 4</sup> Mirny Polytechnic Institute (branch) of North-Eastern Federal University named after M. K. Ammosov, Tihonov Str., 5/1, Mirny, 678170, Russia<sup>2, 5, 6</sup> Institute for Metals Superplasticity Problems of Russian Academy of Sciences, Khalturina Str., 39, Ufa, 450001, Russia<sup>1</sup>ulya\_usinsk@mail.ru<sup>†</sup><sup>2</sup>arseny.m.kazakov@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0002-8278-8705><sup>3</sup>sash-alex@yandex.ru, <https://orcid.org/0000-0001-9940-3915><sup>4</sup>Mariya\_Semyonova86@mail.ru<sup>5</sup>ishmitovazhanna@mail.ru<sup>6</sup>elena.a.korzniikova@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0002-5975-4849>

**Abstract.** Dispersion hardening plays an important role in changing the mechanical properties of structural materials. It is especially important to remember the mechanism of such hardening in materials used under extreme influences. Tungsten is used as a protective material in nuclear reactors, and when irradiated, defects accumulate in it and various coherent and incoherent dispersed particles are released. Studying the interaction of dislocations with the released phases will help ensure long-term and safe operation of the reactor. This paper presents the results of molecular dynamic modeling of the interaction of an edge dislocation with a particle containing rhenium atoms with different stoichiometry, which arise in reality during the transmutation of tungsten with a BCC crystal lattice coherent to the base metal. The obtained results demonstrate an increase in the flow voltage as the average particle size increases, while the dependence on temperature is weakly expressed. Due to the fact that this type of defects is one of many (pores, grain boundaries, incoherent particles), it seems appropriate to continue working in the key of modeling the movement of dislocation in the stress field induced by a number of the above-mentioned defects. The study of the effect of macroscopic defects on the dynamics of dislocation motion in a tungsten crystal is important for understanding the stability of the crystal lattice of the material in conditions far from equilibrium.

**Keywords:** tungsten, molecular dynamics method, dispersion hardening, deformation, temperature, defect.

**Acknowledgements:** The research was financially supported by the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation within the state assignment of UUST (agreement No. 075-03-2023-119/1) «Youth Scientific Laboratory of REC «Metals and Alloys Under Extreme Impacts» for Yu.R. Sharapova (calculations), grant No. Nsh-4320.2022.1.2 for A.M. Kazakov (analysis and discussion), grant of the Russian Science Foundation No. 21-12-00275 for E.A. Korznikova (problem statement, research conceptualization).

**For citation:** Sharapova, Yu. R., Kazakov, A. M., Semenov, M. N., Semenova, A. S., Rahmatullina, Zh. G. & Korznikova, E. A. (2023). Molecular dynamic analysis of dispersion hardening by coherent intermetallic phases in bcc tungsten. *Fundamental'nye problemy sovremennoy materialovedeniya (Basic Problems of Material Science (BPMS))*, 20(4), 455–461. (In Russ.). doi: 10.25712/ASTU.1811-1416.2023.04.004.

## Введение

В металлургии высокая прочность конструкционных материалов может быть достигнута за счет различных механизмов упрочнения: упрочнение твердым раствором, дислокационное упрочнение, фазовые превращения и т.д. Среди таких механизмов особенно выделяется дисперсионное упрочнение. Чаще всего осажденная фаза представляет собой интерметаллид, который является некогерентным по отношению к основной матрице. Именно такие частицы наиболее эффективно препятствуют движению дислокаций и вызывают наиболее сильный эффект упрочнения. Помимо упроч-

нения, выделения дисперсных частиц приводит к нежелательному охрупчиванию, что может привести к негативным последствиям при эксплуатации материалов при экстремальных воздействиях. Даже если не получается исключить чрезмерное выделение дисперсных частиц, важно понимать последствия эволюции структуры и изменения механических свойств.

Дисперсионное упрочнение в сплавах вольфрама и рения особенно важно для изучения. Эти материалы широко используются в качестве защитных материалов в ядерных реакторах, например, в международном экспериментальном термоядерном реакторе [1], где прочность и структурная целостность играют

ключевую роль в отношении длительной и безопасной эксплуатации реактора.

При таких экстремальных воздействиях вольфрам подвергается нейтронным бомбардировкам, плазменному нагреву и т.д. В результате в материале образуется большое число дефектов, таких как дислокационные петли и вакансионные поры, которые показаны на рис.1 [2].

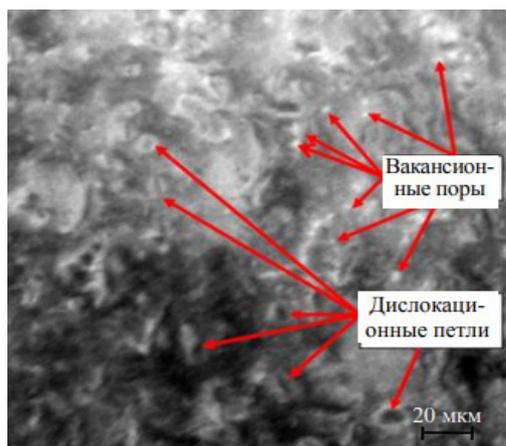


Рис.1. Радиационные дефекты в вольфраме

Fig.1. Radiation defects in tungsten

Кроме того, поскольку вольфрам подвергается радиационному облучению, атомы в узлах кристаллической решетки могут трансмутировать в атомы рения. В таком случае возможно образование различных фаз, которые изучались в работе [3]. Помимо некогерентных интерметаллидных фаз, в вольфраме возможно образование когерентной ОЦК фазы как раз за счет трансмутации части атомов вольфрама в рений. В таком случае локальное искажение кристаллической решетки не такое сильное, как в случае с интерметаллидами.

Проводить экспериментальные исследования по изучению взаимодействия дислокаций с дисперсными частицами в вольфраме не представляется возможным, поскольку на сегодняшний день технологические возможности не позволяют рассмотреть непосредственно процесс радиационного облучения на уровне микроструктуры. Исследование микроструктуры после экстремального воздействия тоже может дать неверный результат, поскольку между радиационным воздействием и последующим изучением структуры проходит определенное количество времени, за которое структура претерпевает изменения. Поэтому актуальным и подходящим методом исследования последствий экстремальных воздействий является компьютерное моделирование.

В частности, метод молекулярной динамики (МД) является хорошим инструментом для исследования проблем ядерной энергетики. Авторы работ [4] рассматривали образование различных дефектов в радиационно-облученном вольфраме. Кроме того, в работе [3] представлен детальный анализ взаимодействия краевой дислокации с дисперсными частицами в вольфраме при молекулярной статике.

Опираясь на результаты исследований [3], в данной работе представлены результаты изучения взаимодействия краевой дислокации с некогерентной обогатченной рением ОЦК фазой в вольфраме в рабочем интервале температур 600-1400 К [5].

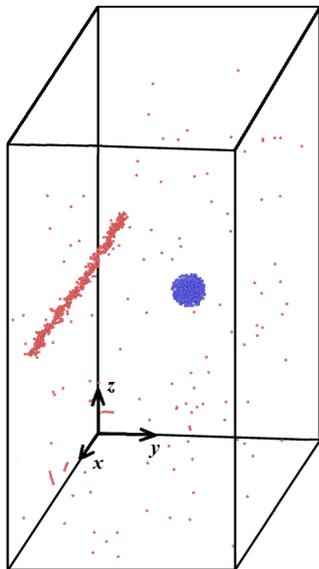
### Методика исследования

Для этого исследования был использован метод МД, который ранее доказал свою эффективность для анализа различных аспектов трансформации кристаллической решетки под воздействием внешних факторов, включая изучение краудинонов [6], термостабильность армированных углеродных нанотрубок [7], анализ фазовых переходов, вызванных деформацией [8], исследование локализации энергии в металлах в результате нестабильности делокализованных колебательных мод [9] и многих других.

Моделирование проводилось с использованием свободного пакета для классической молекулярной динамики Large scale Atomic/Molecular Massively Parallel Simulator (LAMMPS) [10] и EAM потенциала для вольфрама [11]. Программа Open Visualization Tools была использована для визуализации результатов моделирования [12].

Расчетная ячейка представляет собой монокристалл ОЦК вольфрама, в который внедрена краевая дислокация [111]. Координатные оси  $x$ ,  $y$ ,  $z$  ориентированы вдоль кристаллографических направлений  $[-112]$ ,  $[1-11]$  и  $[110]$ , соответственно. Линейные размеры расчетных ячеек равны  $55 \times (10-40) \times 38$  нм<sup>3</sup>, чтобы рассмотреть различную плотность дефектов [5, 13-17]. Таким образом, общее число атомов в ячейках равно 1,3, 2,6 и  $5,2 \times 10^6$ , соответственно. Для деформации прикладывалась постоянная во времени нагрузка со скоростью  $\epsilon_{xy} = 10^8$  с<sup>-1</sup>. Компоненты напряжения, отличные от  $\sigma_{yz}$ , контролируются равными нулю. Параметр решетки вольфрама составляет  $a = 3,16$  Å. Длина вектора Бюргера дислокации  $b$  равна  $a \times \sqrt{3}/2 = 2,736$  Å. Для интегрирования уравнений движения атомов использовался метод Верле четвертого порядка с шагом интегрирования 2 фс.

Чтобы в расчетной ячейке находилась только одна дислокация, по оси  $z$  наложены фиксированные граничные условия. По двум другим направлениям наложены периодические граничные условия. На рис.2 изображена расчетная ячейка.



**Рис.2.** Визуализация расчетной ячейки. Красным цветом показаны атомы вокруг ядра дислокации, синим цветом показана когерентная ОЦК фаза

**Fig.2.** Visualization of the simulation cell. The atoms around the dislocation core are shown in red, the coherent BCC phase is shown in blue

Для создания когерентной ОЦК фазы в сферической области заданного размера часть атомов вольфрама заменялась на рений в нужном соотношении (50 и 75 %).

### Результаты и обсуждение

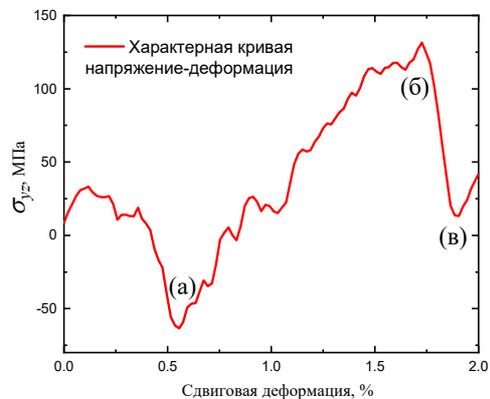
Было проведено исследование взаимодействия краевой дислокации с когерентной ОЦК фазой при 6 различных параметрах моделирования, которые указаны в таблице 1, где  $D$  – диаметр фазы.

**Таблица 1.** Параметры моделирования для всех рассмотренных случаев

**Table 1.** Simulation parameters for all considered cases

№	$C_{Re}$ (ат. %)	$L_y$ , нм	$D$ , нм
1	50	10	3
2	50	20	3
3	50	20	5
4	50	40	5
5	75	10	3
6	75	20	3

На рис.3 представлен типичный график кривой напряжение-деформация при взаимодействии дислокации с частицей.

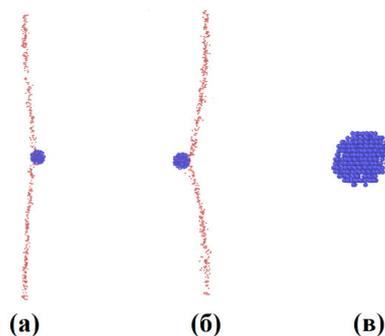


**Рис.3.** Образец кривой напряжение-деформация для данного взаимодействия

**Fig.3.** Sample of the stress-strain curve for this interaction

Сдвиговая деформация моделировалась до 2 %, что является достаточным для того, чтобы дислокация преодолела частицу. На (а) наблюдается небольшое притяжение между частицей и дислокацией, в результате чего дислокация прикрепляется к частице. Затем идет линейный рост, который сопровождается выгибанием дислокации при взаимодействии с исследуемой фазой. Точка (б) соответствует критическому напряжению сдвига, после которого дислокация отрывается от частицы. На (в) дислокация заново начинает движение по расчетной ячейке за счет периодических граничных условий.

На рис.4 подробно показана эволюция структуры в процессе сдвиговой деформации.

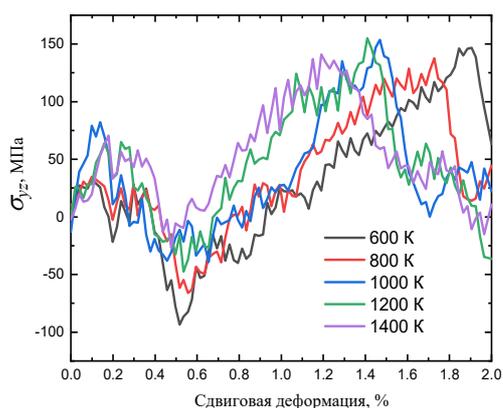


**Рис.4.** Положение дислокации и частицы в различные моменты времени. (а) – в момент прикрепления; (б) – в момент отрыва; (в) – перерезанная частица после отрыва дислокации

**Fig.4.** The position of the dislocation and the particle at different instants in time. (a) – at the moment of attachment; (b) – at the moment of separation; (c) – the cut particle after dislocation separation

Как видно из рис.4, дислокация перерезает когерентную ОЦК частицу на величину одного вектора Бюргерса. При моделировании большей степени деформации величина критического напряжения, необходимого для перерезания, будет меньше.

Для оценки влияния температуры на взаимодействие дислокации с когерентной ОЦК фазой на рис.5 представлен график зависимостей напряжение-деформация для первого случая (см. Табл.1).



**Рис.5.** Кривые напряжение-деформация для 1-го случая из Табл.1. Цветом показаны соответствующие температуры моделирования

**Fig.5.** The stress-strain curves for the 1st case from Table 1. The simulation temperatures are shown in color

Как следует из рис.5, повышение температуры приводит к тому, что перерезанию частицы дислокацией наступает при меньшей степени деформации. Однако температурное влияние на величину критического напряжения сдвига незначительно: с одной стороны, повышение температуры положительно влияет на способность дислокации перерезать частицу. С другой стороны, так как мы рассматриваем надбарьерное скольжение дислокаций в кристалле, то тепловые флуктуации замедляют перемещение дислокации в расчетной ячейке. Кроме того, данный тип дефекта является очень слабым по сравнению с другими возможными фазами [3]. Данная тенденция аналогична для всех случаев, представленных в таблице 1.

В таблице 2 представлены значения критического напряжения сдвига для всех рассмотренных случаев.

При изменении параметра  $L_y$ , который варьировался для изучения различных плотностей дефектов согласно экспериментальным данным [5, 13-17], никакой зависимости выявлено не было. Можно предположить, что при наличии более прочного дефекта, например,

интерметаллидной фазы, значение данного параметра будет влиять на величину критического напряжения сдвига. Увеличение диаметра поры с 3 нм до 5 нм приводит к росту величины критического напряжения сдвига в среднем на 30%. Повышение содержания атомов рения в когерентной ОЦК фазе также приводит к росту величины критического напряжения сдвига: увеличение концентрации атомов рения в частице с 50 % до 75 % влечет за собой прирост критического напряжения сдвига на 35-40 %.

**Таблица 2.** Критическое напряжение сдвига при взаимодействии краевой дислокации с когерентной ОЦК фазой

**Table 2.** The critical shear stress in the interaction of the edge dislocation with the coherent BCC phase

№	$\sigma_{yz}^{max}$ , МПа				
	600 К	800 К	1000 К	1200 К	1400 К
1	146	137	153	155	141
2	152	149	156	146	143
3	183	198	179	190	187
4	182	191	185	178	192
5	195	194	201	199	200
6	197	200	181	194	203

## Заключение

В данной работе представлены результаты молекулярно-динамического моделирования взаимодействия краевой дислокации с когерентной ОЦК фазой в вольфраме. Увеличение размера дефекта и концентрации атомов рения в нем приводит к увеличению критического напряжения сдвига, в то время как температура слабо влияет на динамику данного взаимодействия. Полученные результаты согласуются с исследованием, выполненным в молекулярной статике [3]. Будущие исследования будут направлены на изучение взаимодействия дислокации с некогерентными фазами в вольфраме.

## Список литературы

1. Knaster J., Moeslang A., Muroga T. Materials research for fusion // Nature Physics. 2016. V. 12. P. 424–434.
2. Singh B.N., Golubov S.I., Trinkaus H., Serra A., Osetsky Y.N., Barashev A.V. Aspects of microstructure evolution under cascade damage conditions // Journal of Nuclear Materials. 1997. V. 251. P. 107–122.
3. Bonny G., Bakaev A., Terentyev D. Assessment of hardening due to non-coherent precipi-

tates in tungsten-rhenium alloys at the atomic scale // *Scientific Reports*. 2019. V. 9. P. 16215.

4. Zhang Z., Yabuuchi K., Kimura A. Defect distribution in ion-irradiated pure tungsten at different temperatures // *Journal of Nuclear Materials*. 2016. V. 480. P. 207–215.

5. Tanno T., et al. Precipitation of solid transmutation elements in irradiated tungsten alloys // *Materials Transactions*. 2008. V. 49. P. 2259–2264.

6. Shelepev I.A., Kolesnikov I.D. 2022 Excitation and propagation of 1-crowdion in bcc niobium lattice // *Materials. Technologies. Design*. 2022. V. 4, N 1. P. 5–10.

7. Yankovskaya U.I., Zakharov P.V. Heat resistance of a Pt crystal reinforced with CNT's // *Materials. Technologies. Design*. 2021. V. 3, N 4. P. 64–67.

8. Chen H., Tsou N. The analysis of thermal-induced phase transformation and microstructural evolution in Ni-Ti based shape memory alloys by molecular dynamics // *Computer Modeling in Engineering & Sciences*. 2019. V. 120, N 2. P. 319–332.

9. Morkina A.Y., Bachurin D.V., Dmitriev S.V., Semenov A.S., Korznikova E.A. Modulational instability of delocalized modes in fcc copper // *Materials*. 2022. V. 15, N 16. P. 5597.

10. Plimpton S. Fast parallel algorithms for short-range molecular dynamics // *Journal of Computational Physics*. 1995. V. 117, N 1. P. 1–19.

11. Bonny G., Bakaev A., Terentyev D., Mastrikov Y. A. Interatomic potential to study plastic deformation in tungsten-rhenium alloys // *Journal of Applied Physics*. 2017. V. 121, N 16. P. 165107.

12. Stukowski A. Visualization and analysis of atomistic simulation data with OVITO – the Open Visualization Tool // *Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering*. 2009. V. 18, N 1. P. 015012.

13. Hwang T., et al. Effect of neutron irradiation on rhenium cluster formation in tungsten and tungsten-rhenium alloys // *Journal of Nuclear Materials*. 2018, V. 507. P. 78–86.

14. Fukuda M., Tanno T., Nogami S., Hasegawa A. Effects of Re content and fabrication process on microstructural changes and hardening in neutron irradiated tungsten // *Materials Transactions*. 2012. V. 53. P. 2145–2150.

15. Tanno T., Fukuda M., Nogami S., Hasegawa A. Microstructure Development in Neutron Irradiated Tungsten Alloys // *Materials Transactions*. 2011. V. 52. P. 1447–1451.

16. Nemoto Y., Hasegawa A., Satou M., Abe K. Microstructural development of neutron irradi-

ated W–Re alloys // *Journal of Nuclear Materials*. 2000. V. 283. P. 1144–1147.

17. Fukuda M., Yabuuchi K., Nogami S., Hasegawa A., Tanaka T. Microstructural development of tungsten and tungsten-rhenium alloys due to neutron irradiation in HFIR // *Journal of Nuclear Materials*. 2014. V. 455. P. 460–463.

### Информация об авторах

Ю. Р. Шарапова – научный сотрудник молодежной НИЛ «Металлы и сплавы при экстремальных воздействиях» Уфимского университета науки и технологий.

А. М. Казаков – студент, сотрудник молодежной НИЛ «Металлы и сплавы при экстремальных воздействиях» Уфимского университета науки и технологий, лаборант Института проблем сверхпластичности металлов РАН.

А. С. Семенов – доктор физико-математических наук, доцент, директор Политехнического института (филиал) Северо-Восточного федерального университета им. М.К. Аммосова в г. Мирном.

М. Н. Семенова – кандидат физико-математических наук, доцент, доцент кафедры Фундаментальной и прикладной математики Политехнического института (филиал) Северо-Восточного федерального университета им. М.К. Аммосова в г. Мирном.

Ж. Г. Рахматуллина – кандидат физико-математических наук, младший научный сотрудник молодежной НИЛ «Металлы и сплавы при экстремальных воздействиях» Уфимского университета науки и технологий; младший научный сотрудник Института проблем сверхпластичности металлов РАН.

Е. А. Корзникова – доктор физико-математических наук, профессор, заведующий молодежной НИЛ «Металлы и сплавы при экстремальных воздействиях» Уфимского университета науки и технологий; ведущий научный сотрудник Института проблем сверхпластичности металлов РАН.

### References

1. Knaster, J., Moeslang, A. & Muroga, T. (2016). Materials research for fusion. *Nature Physics*, 12, 424–434.

2. Singh, B. N., Golubov, S. I., Trinkaus, H., Serra, A., Osetsky, Y. N. & Barashev, A. V. (1997). Aspects of microstructure evolution under cascade damage conditions. *Journal of Nuclear Materials*, 251, 107–122.

3. Bonny, G., Bakaev, A. & Terentyev, D. (2019). Assessment of hardening due to non-coherent precipitates in tungsten-rhenium alloys at the atomic scale. *Scientific Reports*, 9, 16215.
4. Zhang, Z., Yabuuchi, K. & Kimura, A. (2016). Defect distribution in ion-irradiated pure tungsten at different temperatures. *Journal of Nuclear Materials*, 480, 207–215.
5. Tanno, T., Fukuda, M., Nogami, S. & Hasegawa, A. (2011). Microstructure Development in Neutron Irradiated Tungsten Alloys. *Materials Transactions*, 52, 1447–1451.
6. Shelepev, I. A. & Kolesnikov, I. D. (2022). Excitation and propagation of 1-crowdion in bcc niobium lattice. *Materials. Technologies. Design*, 4(1), 5–10.
7. Yankovskaya, U. I. & Zakharov, P. V. (2021). Heat resistance of a Pt crystal reinforced with CNT's. *Materials. Technologies. Design*, 3(4), 64–67.
8. Chen, H. & Tsou, N. (2019). The analysis of thermal-induced phase transformation and microstructural evolution in Ni–Ti based shape memory alloys by molecular dynamics. *Computer Modelling in Engineering & Sciences*, 120(2), 319–332.
9. Morkina, A. Y., Bachurin, D. V., Dmitriev, S. V., Semenov, A. S. & Korznikova, E. A. (2022). Modulational instability of delocalized modes in fcc copper. *Materials*, 15(16), 5597.
10. Plimpton, S. (1995). Fast parallel algorithms for short-range molecular dynamics. *Journal of Computational Physics*, 17(1), 1–19.
11. Bonny, G., Bakaev, A., Terentyev, D. & Matrikov, Y. A. (2017). Interatomic potential to study plastic deformation in tungsten-rhenium alloys. *Journal of Applied Physics*, 121(16), 165107.
12. Stukowski, A. (2009). Visualization and analysis of atomistic simulation data with OVITO – the Open Visualization Tool. *Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering*, 18(1), 015012.
13. Hwang, T., et al. (2018). Effect of neutron irradiation on rhenium cluster formation in tungsten and tungsten-rhenium alloys. *Journal of Nuclear Materials*, 507, 78–86.
14. Fukuda, M., Tanno, T., Nogami, S. & Hasegawa, A. (2012). Effects of Re content and fabrication process on microstructural changes and hardening in neutron irradiated tungsten. *Materials Transactions*, 53, 2145–2150.
15. Nemoto, Y., Hasegawa, A., Satou, M. & Abe, K. (2000). Microstructural development of neutron irradiated W–Re alloys. *Journal of Nuclear Materials*, 283, 1144–1147.
16. Tanno, T., et al. (2008). Precipitation of solid transmutation elements in irradiated tungsten alloys. *Materials Transactions*, 49, 2259–2264.
17. Fukuda, M., Yabuuchi, K., Nogami, S., Hasegawa, A. & Tanaka, T. (2014). Microstructural development of tungsten and tungsten-rhenium alloys due to neutron irradiation in HFIR. *Journal of Nuclear Materials*, 455, 460–463.

#### Information about the authors

*Yu. R. Sharapova – Researcher of the youth research laboratory «Metals and Alloys under Extreme Impacts», Ufa University of Science and Technology.*

*A. M. Kazakov – Student, Researcher of the youth research laboratory «Metals and Alloys under Extreme Impacts», Ufa University of Science and Technology, Laboratory assistant of the Institute for Metals Superplasticity Problems RAS.*

*A. S. Semenov – Doctor of Physical and Mathematical Sciences, Associate Professor, Head of the Mirny Polytechnic Institute (branch) of North-Eastern Federal University named after M. K. Ammosov.*

*M. N. Semenova – Candidate of Physical and Mathematical Sciences, Associate Professor, Associate Professor of the Department of Fundamental and Applied Mathematics, Mirny Polytechnic Institute (branch) of North-Eastern Federal University named after M. K. Ammosov.*

*Zh. G. Rahmatullina – Junior Researcher of the youth research laboratory «Metals and Alloys under Extreme Impacts», Ufa University of Science and Technology; Junior Researcher of the Institute for Metals Superplasticity Problems RAS.*

*E. A. Korznikova – Doctor of Physical and Mathematical Sciences, Professor, Head of the youth research laboratory «Metals and Alloys under Extreme Impacts», Ufa University of Science and Technology; Leading Researcher of the Institute for Metals Superplasticity Problems RAS.*

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

Статья поступила в редакцию 07.07.2023; одобрена после рецензирования 24.07.2023; принята к публикации 07.08.2023.

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

Научная статья

1.3.8. Физика конденсированного состояния (физико-математические науки)

УДК 621.793.182

doi: 10.25712/ASTU.1811-1416.2023.04.005

**БОРСОДЕРЖАЩИЕ ПОКРЫТИЯ, СФОРМИРОВАННЫЕ НА ВЫСОКОЭНТРОПИЙНОМ СПЛАВЕ: СТРУКТУРА, СВОЙСТВА****Юрий Федорович Иванов<sup>1†</sup>, Владимир Викторович Шугуров<sup>2</sup>, Иван Иванович Ажажа<sup>3</sup>,  
Елизавета Алексеевна Петрикова<sup>4</sup>, Олег Сергеевич Толкачев<sup>5</sup>**<sup>1, 2, 3, 4, 5</sup> Институт сильноточной электроники СО РАН, пр. Академический, 2/3, 634055, Томск, Россия<sup>1</sup> yufi55@mail.ru<sup>†</sup>, <https://orcid.org/0000-0001-8022-7958><sup>2</sup> shugurov@inbox.ru, <https://orcid.org/0000-0001-6148-9442><sup>3</sup> vanya.azhazha@gmail.com<sup>4</sup> petrikova@opec.hcei.tsc.ru, <https://orcid.org/0000-0002-1959-1459><sup>5</sup> ole.ts@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0001-7816-9920>

**Аннотация.** Целью работы является анализ результатов, полученных при исследовании структуры, элементного и фазового состава, прочностных и трибологических свойств борсодержащих покрытий, полученных на высокоэнтропийном сплаве комплексным ионно-плазменным методом. В качестве материала подложки использовали сплав CoFeCrMnNi неэквимолекульного состава (25,2Co, 15,1Cr, 37,8Fe, 3,4Mn, 16,3Ni; ат. %). Борсодержащие покрытия элементного состава Al–Mg–Ti–B толщиной 1, 3 и 5 мкм формировали методом ионно-плазменного высокочастотного напыления (магнетронное ВЧ-осаждение в условиях ионно-плазменного ассистирования при использовании генератора газовой (аргон) плазмы «ПИНК»). Для осуществления процесса напыления борсодержащего покрытия была использована мишень диаметром 200 мм, изготовленная из смеси двух порошков AlMgB<sub>14</sub> + 50 % TiB<sub>2</sub>. Для интенсификации процесса распыления мишени был применен генератор газовой плазмы «ПИНК», с помощью которого в рабочей вакуумной камере установки создавалась объемная аргоновая плазма. При подаче ВЧ потенциала на мишень ионы аргона извлекались из плазмы и бомбардировали мишень, производя ее интенсивное распыление. Формирование покрытия на поверхности подложки происходит в результате подачи на нее напряжения смещения 35 В. Температура подложки при напылении покрытия (350–360) °С. Скорость напыления покрытия 0,05 мкм/мин. Исследования структуры и элементного состава борсодержащего покрытия элементного состава Al–Mg–Ti–B, сформированного на образцах высокоэнтропийного сплава состава CoFeCrMnNi комплексным ионно-плазменным методом осуществляли методами электронной дифракционной микроскопии. Установлено, что покрытие имеет аморфно-кристаллическую структуру. Размер областей кристаллического состояния материала (3–5) нм. Твердость покрытия Н = 11,0 ГПа; модуль Юнга Е = 185 ГПа; отношение Н/Е = 0,059, параметр износа k = 4·10<sup>-7</sup> мм<sup>3</sup>/Н·м; коэффициент трения μ = 0,12. Для подложки без покрытия Н = 2,1 ГПа; k = 2,9·10<sup>-4</sup> мм<sup>3</sup>/Н·м; μ = 0,62.

**Ключевые слова:** ионно-плазменный метод, высокоэнтропийный сплав, аморфно-кристаллический материал, борсодержащее покрытие, структура, свойства.

**Благодарности:** Работа выполнена за счет средств гранта Российского научного фонда № 19-19-00183, <https://rscf.ru/project/19-19-00183/> с использованием оборудования ЦКП НМНТ ТПУ.

**Для цитирования:** Иванов Ю.Ф., Шугуров В.В., Ажажа И.И., Петрикова Е.А., Толкачев О.С. Борсодержащие покрытия, сформированные на высокоэнтропийном сплаве: структура, свойства // Фундаментальные проблемы современного материаловедения. 2023. Т. 20, № 4. С. 462–468. doi: 10.25712/ASTU.1811-1416.2023.04.005.

Original article

**BORON-CONTAINING COATINGS FORMED ON A HIGH-ENTROPY ALLOY: STRUCTURE, PROPERTIES****Yurii F. Ivanov<sup>1†</sup>, Vladimir V. Shugurov<sup>2</sup>, Ivan I. Azhazha<sup>3</sup>, Elizaveta A. Petrikova<sup>4</sup>, Oleg S. Tolkachev<sup>5</sup>**<sup>1,2,3,4,5</sup> Institute of High Current Electronics SB RAS, Academicheskii Pr., 2/3, Tomsk, 634055, Russia<sup>1</sup> yufi55@mail.ru<sup>†</sup>, <https://orcid.org/0000-0001-8022-7958><sup>2</sup> shugurov@inbox.ru, <https://orcid.org/0000-0001-6148-9442><sup>3</sup> vanya.azhazha@gmail.com<sup>4</sup> petrikova@opee.hcei.tsc.ru, <https://orcid.org/0000-0002-1959-1459><sup>5</sup> ole.ts@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0001-7816-9920>

**Abstract.** The aim of this work is to analyze the results obtained in the study of the structure, elemental and phase composition, strength and tribological properties of boron-containing coatings obtained on a high-entropy alloy by a complex ion-plasma method. The substrate material was a CoFeCrMnNi alloy of non-equiatom composition (25.2 Co, 15.1 Cr, 37.8 Fe, 3.4 Mn, 16.3 Ni; at. %). Boron-containing coatings of the Al–Mg–Ti–B elemental composition with a thickness of 1, 3, and 5  $\mu\text{m}$  were formed by the high-frequency ion-plasma sputtering method (magnetron high-frequency deposition under conditions of ion-plasma assistance using a «PINK» gas (argon) plasma generator). A target 200 mm in diameter, made from a mixture of two AlMgB<sub>14</sub> + 50 % TiB<sub>2</sub> powders, was used to carry out the deposition of a boron-containing coating. A volume argon plasma was created in the working vacuum chamber of the setup with the help of gas plasma generator «PINK» to intensify the target sputtering process. Argon ions were extracted from the plasma when an RF potential was applied to the target and bombarded the target, producing its intense sputtering. The formation of a coating on the substrate surface occurs as a result of applying a bias voltage of 35 V to it. The temperature of the substrate during coating deposition is (350–360) °C. Coating deposition rate 0.05  $\mu\text{m}/\text{min}$ . Studies of the structure and elemental composition of a boron-containing coating of the Al–Mg–Ti–B elemental composition formed on samples of a high-entropy CoFeCrMnNi alloy by a complex ion-plasma method were carried out by electron diffraction microscopy. It is established that the coating has an amorphous-crystalline structure. The size of the areas of the crystalline state of the material (3–5) nm. Coating hardness  $H = 11.0$  GPa; Young's modulus  $E = 185$  GPa; ratio  $H/E = 0.059$ , wear parameter  $k = 4 \cdot 10^{-7} \text{mm}^3/\text{N}\cdot\text{m}$ ; friction coefficient  $\mu = 0.12$ . For an uncoated substrate,  $H = 2.1$  GPa;  $k = 2.9 \cdot 10^{-4} \text{mm}^3/\text{N}\cdot\text{m}$ ;  $\mu = 0.62$ .

**Keywords:** ion-plasma method, high-entropy alloy, amorphous-crystalline material, boron-containing coating, structure, properties.

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

**For citation:** Ivanov, Yu. F., Shugurov, V. V., Azhazha, I. I., Petrikova, E. A. & Tolkachev, O. S. (2023). Boron-containing coatings formed on a high-entropy alloy: structure, properties. *Fundamental'nye problemy sovremennogo materialovedeniya (Basic Problems of Material Science (BPMS))*, 20(4), 462–468. (In Russ.). doi: 10.25712/ASTU.1811-1416.2023.04.005.

**Введение**

Одной из возможных областей применения высокоэнтропийных сплавов (ВЭС), первые сообщения о которых появились в начале 21 века [1, 2], является атомная промышленность. В настоящее время перспективным и часто экономически более выгодным методом повышения служебных характеристик деталей машин и механизмов является формирование пленок и покрытий, в том числе керамических покрытий на основе боридов металлов [3–9]. Для атомной промышленности такие покрытия важны вследствие большого сечения захвата тепловых нейтронов у атомов бора [10].

Целью настоящей работы является анализ результатов, полученных при исследовании структуры, элементного и фазового состава, прочностных и трибологических свойств боросодержащих покрытий, полученных на высокоэнтропийном сплаве комплексным ионно-плазменным методом.

**Материал и методики исследования**

В качестве материала подложки использовали ВЭС CoFeCrMnNi неэквивалентного состава (25,2Co, 15,1Cr, 37,8Fe, 3,4Mn, 16,3Ni; ат. %) [11]. Образцы имели форму пластинок размерами (10×10×5) мм. Перед напылением покры-

тия поверхность образцов механически шлифовали и полировали; после помещения в камеру установки и последующего вакуумирования – дополнительно кратковременно (15 мин.) очищали плазмой аргона. Процесс напыления покрытия проводили на установке «КОМПЛЕКС», позволяющей последовательно осуществлять операции ионно-плазменной подготовки поверхности образцов и нанесения покрытий [12]. Для осуществления процесса напыления борсодержащего покрытия была изготовлена мишень диаметром 200 мм из смеси двух порошков  $\text{AlMgB}_{14}$  + 50 %  $\text{TiB}_2$  [13]. Для интенсификации процесса распыления мишени был использован генератор газовой плазмы «ПИНК». С его помощью в рабочей вакуумной камере создавалась объёмная аргоновая плазма. При подаче ВЧ потенциала на мишень ионы аргона извлекались из плазмы и бомбардировали мишень, производя ее интенсивное распыление.

Технологический процесс нанесения покрытия состоял из следующих этапов. Образцы и мишень помещаются в вакуумную камеру, производится откачка до давления  $5 \cdot 10^{-3}$  Па. В камеру подается аргон до давления 0,3 Па, включается плазменный генератор «ПИНК», подается отрицательное напряжение смещения величиной 950 В на подложку и осуществляется очистка и активация поверхности подложки аргоновой плазмой в течение 20 минут. После обработки поверхности и нагрева подложки до температуры (350-360) °С, включается ВЧ-генератор, подключенный к мишени, для инициации процесса распыления материала. Формирование покрытия на поверхности подложки происходит в результате подачи на нее напряжения смещения 35 В. Скорость напыления покрытия 0,05 мкм/мин. Таким образом, были сформированы на поверхности образцов ВЭС покрытия толщиной 1, 3 и 5 мкм.

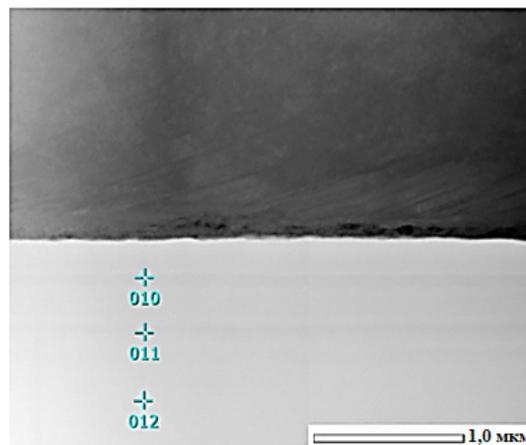
Исследования элементного и фазового состава, состояния дефектной субструктуры системы «покрытие/подложка» проводили методами сканирующей (прибор SEM 515 Philips) и просвечивающей дифракционной (прибор JEOL JEM-2100F) электронной микроскопии. Твердость материала определяли по методу Оливера-Фарра [14] при усреднении результатов по 10 измерениям на нанотвердомере DUN-211S при нагрузке 30 мН. Исследование трибологических (коэффициент трения и параметр износа) характеристик материала осуществляли на трибометре Pin on Disc and Oscillating

TRIBOtester (TRIBOtechnic) при следующих параметрах: шарик из твердого сплава ВК8 диаметром 6 мм, радиус дорожки трения 2 мм, путь, пройденный контртелом, 100 м, нагрузка на индентор 1 Н. Трибологические испытания осуществляли в условиях сухого трения при комнатной температуре.

### Результаты исследования и обсуждение

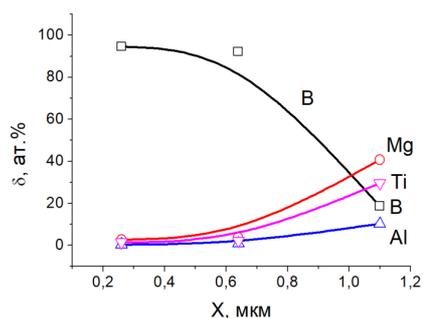
Установлено, методами микрорентгеноспектрального анализа, что сформированное на поверхности образцов ВЭС покрытие имеет следующий элементный состав (ат. %) 91,9В–3,7Мг–0,7Аl–1,6Тi (остальное (2,1 ат. %) – захватываемые микроанализатором элементы подложки).

Исследование элементного состава методом «по точкам» (рис.1) выявило неоднородное распределение элементов в покрытии (рис.2). Установлено, что максимальное относительное содержание атомов бора фиксируется у подложки. При удалении от подложки относительное содержание атомов бора существенным образом снижается, преобладающими химическими элементами покрытия становятся атомы металлов (Al, Mg, Ti). Объясняя данный факт, можно предположить, что это обусловлено неоднородностью процесса распыления мишени, а именно, в первую очередь распыляется бор, что приводит к обеднению мишени атомами бора и формированию слоя, прилегающего к подложке, содержащего практически 100 ат. % бора.



**Рис.1.** STEM изображение участка системы «покрытие/подложка». Обозначены места определения элементного состава покрытия

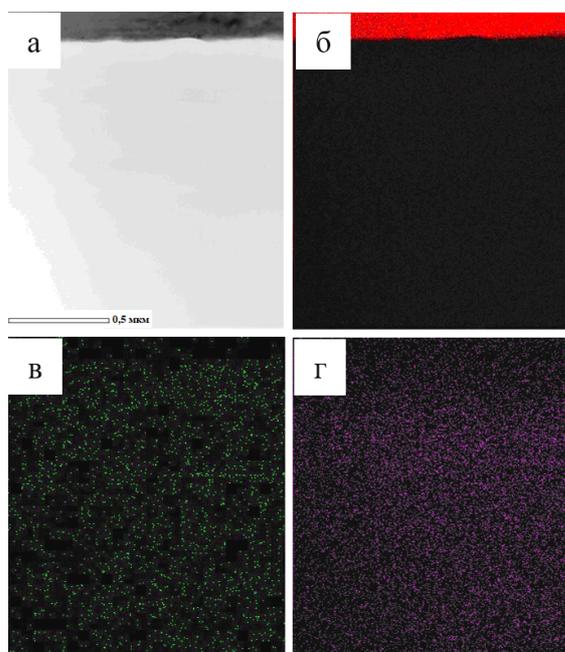
**Fig.1.** STEM image of a section of the «coating/substrate» system. The places for determining the elemental composition of the coating are indicated



**Рис.2.** Зависимость элементного состава покрытия от расстояния от подложки

**Fig.2.** Dependence of the elemental composition of the coating on the distance from the substrate

Исследования, выполненные методом картирования (рис.3), подтверждают неоднородное распределение химических элементов в сформированном покрытии.

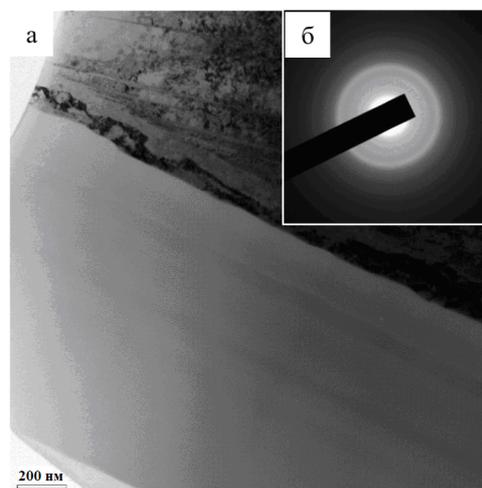


**Рис.3.** STEM изображение участка системы «покрытие/подложка» (а); б-г – изображение участка (а), полученное в характеристическом рентгеновском излучении атомов железа (б), бора (в) и магния (г)

**Fig.3.** STEM image of a section of the «coating/substrate» system (a); b-d – image of the area (a), obtained in the characteristic X-ray radiation of iron (b), boron (c) and magnesium (d) atoms

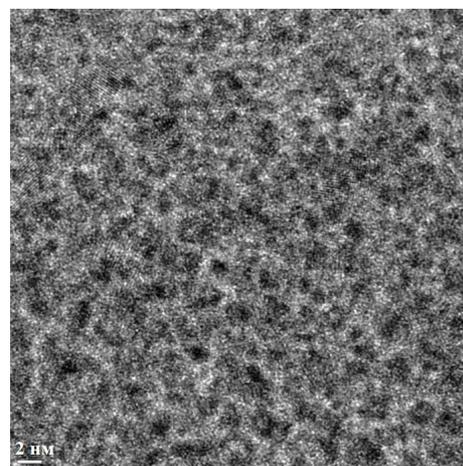
Методами просвечивающей электронной дифракционной микроскопии установлено, что микроэлектроннограмма (рис.4б), полученная с покрытия (рис.4а), содержит два диффузных гало, что характерно для аморфного материала.

Используя методы высокого разрешения, было установлено, что исследуемое покрытие следует отнести к аморфно-кристаллическим материалам, т.к. оно содержит области размерами (3-5) нм, в которых выявляются атомные ряды, т.е. области, имеющие кристаллическую структуру (рис.5).



**Рис.4.** Электронно-микроскопическое изображение структуры борсодержащего покрытия, сформированного на ВЭС; а – светлое поле; б – микроэлектроннограмма

**Fig.4.** Electron microscopic image of the structure of the boron-containing coating formed at the HEA; a – bright field; b – microelectron diffraction pattern



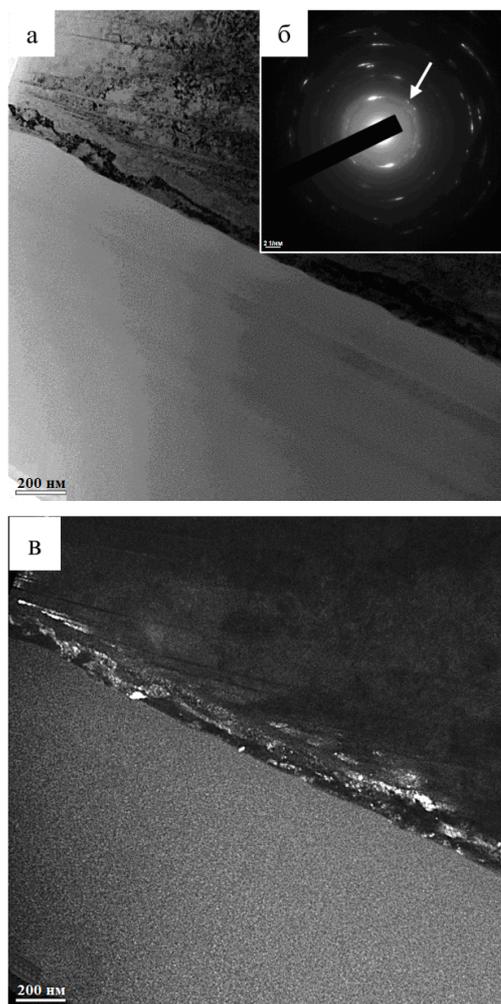
**Рис.5.** Электронно-микроскопическое изображение высокого разрешения участка борсодержащего покрытия, сформированного на ВЭС

**Fig.5.** High-resolution electron microscopic image of a section of a boron-containing coating formed at a HEA

Микроэлектроннограммы, полученные с областей фольги, обладающих кристаллической решеткой, позволили выявить рефлексы алю-

миния, бориды титана состава TiB и металллада состава  $Ti_2Mg_3Al_{18}$ .

Формирование покрытия сопровождается легированием поверхностного слоя подложки атомами бора. Методами темнопольного анализа с последующим индицированием микроэлектроннограмм выявлено образование наноразмерных (5-8 нм) частиц боридов железа состава  $Fe_3B$  (рис.6). Следует отметить, что методика нанесения покрытия позволяет формировать в поверхностном слое подложки субмикронанокристаллическую структуру с размером кристаллитов (25-40) нм (рис.6а, в).



**Рис.6.** Электронно-микроскопическое изображение системы «покрытие/подложка»: а – светлое поле; б – микроэлектроннограмма (стрелкой указаны рефлексы, в которых получено темное поле), в – темное поле, полученное в близко расположенных рефлексах  $[131]Fe_3B+[002]VЭС$

**Fig.6.** Electron microscopic image of the “coating/substrate” system: а – bright field; б – dark field obtained in closely spaced  $[131]Fe_3B+[002]VЭС$  reflections; (с) microelectron diffraction pattern, the arrow indicates the reflections in which the dark field was obtained

Выполнены механические испытания и выявлено, что твердость покрытия  $H = 11,0$  ГПа; модуль Юнга  $E = 185$  ГПа;  $H/E = 0,059$ , что характерно для нанокристаллических материалов [15]. Осуществлены трибологические испытания. Показано, что параметр износа (величина, обратная износостойкости материала)  $k = 4 \cdot 10^{-7}$   $mm^3/N \cdot m$ ; коэффициент трения  $\mu = 0,12$ . Для подложки без покрытия  $H = 2,1$  ГПа;  $k = 2,9 \cdot 10^{-4}$   $mm^3/N \cdot m$ ;  $\mu = 0,62$ . Сопоставляя результаты механических и трибологических испытаний ВЭС в исходном состоянии и после напыления борсодержащего покрытия, можно выявить многократное увеличение твердости, износостойкости и снижение коэффициента трения, имеющие место при формировании борсодержащего покрытия.

### Заключение

Комбинированным ионно-плазменным методом на поверхности образцов высокоэнтропийного сплава состава  $CoFeCrMnNi$  сформированы борсодержащие покрытия элементного состава  $Al-Mg-Ti-B$  толщиной 1, 3 и 5 мкм. Установлено, что покрытия имеют аморфно-кристаллическую структуру с размером кристаллитов (3-5) нм. Анализ микроэлектроннограмм, полученных с областей кристаллической структуры, выявил рефлексы алюминия, боридов титана состава TiB и металллада  $Ti_2Mg_3Al_{18}$ . Показано, что использованная в работе схема напыления покрытия приводит к формированию в подложке тонкого (100-150 нм) поверхностного слоя с размером кристаллитов (25-40 нм), упрочненного боридом железа состава  $Fe_3B$ . Выявлено, что твердость покрытия  $H = 11,0$  ГПа; модуль Юнга  $E = 185$  ГПа;  $H/E = 0,059$ , что характерно для нанокристаллических материалов. Показано, что параметр износа  $k = 4 \cdot 10^{-7}$   $mm^3/N \cdot m$ ; коэффициент трения  $\mu = 0,12$ . Сопоставляя результаты механических и трибологических испытаний ВЭС в исходном состоянии ( $H = 2,1$  ГПа;  $k = 2,9 \cdot 10^{-4}$   $mm^3/N \cdot m$ ;  $\mu = 0,62$ ) и после напыления борсодержащего покрытия, можно выявить многократное увеличение твердости, износостойкости и снижение коэффициента трения, имеющие место при формировании системы «покрытие/подложка».

### Список литературы

1. 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.
2. Yeh J.-W., Chen S.-K., Lin S.-J., Gan J.-Y., Chin T.-S., Shun T., Tsau C.-Y., Chang S. 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.
3. Ворошнин Л.Г., Лабунец В.Ф., Киндрачук М.В. Износостойкие боридные покрытия. Киев: Техника, 1989. 158 с.
4. Goncharov A., Yunda A., Kolinko I., Maksakova O.V. Structural regularities of the formation of nitride and boride coatings based on transition metals // *High Temperature Material Processes: An International Quarterly of High-Technology Plasma Processes*. 2023. V. 27, N 1. P. 31–52.
5. Корнопольцев В.Н., Лысых С.А., Миловнов А.С. Повышение пластичности боридного покрытия на низкоуглеродистой стали // *Фундаментальные проблемы современного материаловедения*. 2022. Т. 19, № 4. С. 546–553.
6. Лыгденев Б.Д., Гармаева И.А., Попова Н.А., Козлов Э.В., Гурьев А.М., Иванов С.Г. Исследование фазового состава и дефектного состояния градиентных структур борированных сталей 20Л, 45, 55 И 5ХНВ // *Фундаментальные проблемы современного материаловедения*. 2012. Т. 9, № 4–2. С. 681–689.
7. Гурьев А.М., Иванов С.Г., Гурьев М.А., Иванов А.Г., Лыгденев Б.Д., Земляков С.А., Долгоров А.А. Структура и свойства упрочненных бором и бором совместно с титаном поверхности штамповых сталей 5ХНВ и 5Х2НМВФ // *Фундаментальные проблемы современного материаловедения*. 2010. Т. 7, № 1. С. 27–31.
8. Иванов Ю.Ф., Юшков Г.Ю. Структура и свойства покрытия бора, нанесенного методом магнетронного распыления и модифицированного электронным пучком // *Фундаментальные проблемы современного материаловедения*. 2022. Т. 19, № 4. С. 539–545.
9. Pascual E., Martínez E., Esteve J., Lousa A. Boron carbide thin films deposited by tuned-substrate RF magnetron sputtering // *Diamond and Related Materials*. 1999. V. 8, N 2–5. P. 402–405.
10. Ворошнин Л.Г., Ляхович Л.С. Борирование стали. Москва: Металлургия, 1978. 239 с.
11. Громов В.Е., Коновалов С.В., Иванов Ю.Ф., Осинцев К.А., Шлярова Ю.А., Семин А.П. Структура и свойства высокоэнтропийных сплавов. Новокузнецк: Изд-во СибГИУ, 2022. 230 с.
12. Devyatkov V.N., Ivanov Yu.F., Krysina O.V., Koval N.N., Petrikova E.A., Shugurov V.V. Equipment and processes of vacuum electron-ion plasma surface engineering // *Vacuum*. 2017. V. 143. P. 464–472.
13. Nikitin P., Zhukov I., Tkachev D., Abzaev Yu., Marchenko E., Vorozhtsov A. Experimental and Theoretical Study of Ultra-Hard AlMgB<sub>14</sub>-TiB<sub>2</sub> Composites: Structure, Hardness and Self-Lubricity // *Materials*. 2022. V. 15, N. 23. P. 8450.
14. Oliver W.C., Pharr G.M. Measurement of hardness and elastic modulus by instrumented indentation: advances in understanding and refinements to methodology // *Journal of Materials Research*. 2004. V. 19, N 1. P. 3–20.
15. Горбань В.Ф., Андреев А.А., Шагинян Л.Р., Фирстов С.А., Карпец М.В., Даниленко Н.И. Высокоэнтропийные покрытия – структура и свойства // *Сверхтвердые материалы*. 2018. Т. 18, № 2. С. 19–36.

### Информация об авторах

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

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

И. И. Ажажа – младший научный сотрудник Института сильноточной электроники СО РАН.

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

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

### References

1. 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.

2. Yeh, J. W., Chen, S. K., Lin, S. J., Gan, J. Y., Chin, T. S., Shun, T., Tsau, C. Y. & Chang, S.

- (2004). Nanostructured High Entropy Alloys with Multiple Principal Elements: Novel Alloy Design Concepts and Outcomes. *Advanced Engineering Materials*, 6(5), 299–303.
3. Voroshnin, L. G., Labunets, V. F. & Kindrachuk, M. V. (1989). Wear-resistant boride coatings. Kyiv: Technique. P. 158. (In Russ.).
4. Goncharov, A., Yunda, A., Kolinko, I. & Maksakova, O. V. (2023). Structural regularities of the formation of nitride and boride coatings based on transition metals. *High Temperature Material Processes: An International Quarterly of High-Temperature Plasma Processes*, 27(1), 31–52.
5. Kornopol'tsev, V. N., Lysykh, S. A. & Milonov, A. S. (2022). Improving the ductility of a boride coating on mild steel. *Fundamental'nye problemy sovremennogo materialovedenia (Basic Problems of Material Science (BPMS))*, 19(4), 546–553. (In Russ.).
6. Lygdenov, B. D., Garmayeva, I. A., Popova, N. A., Kozlov, E. V., Gur'yev, A. M. & Ivanov, S. G. (2012). Investigation of the phase composition and defective state of gradient structures of borated steels 20L, 45, 55, and 5KhNV. *Fundamental'nye problemy sovremennogo materialovedenia (Basic Problems of Material Science (BPMS))*, 9(4–2), 681–689. (In Russ.).
7. Gur'yev, A. M., Ivanov, S. G., Gur'yev, M. A., Ivanov, A. G., Lygdenov, B. D., Zemlyakov, S. A. & Dolgorov, A. A. (2010). Structure and properties of surfaces of 5KhNV and 5Kh2NMVF stamp steels hardened with boron and boron together with titanium. *Fundamental'nye problemy sovremennogo materialovedenia (Basic Problems of Material Science (BPMS))*, 7(1), 27–31. (In Russ.).
8. Ivanov, Yu. F. & Yushkov, G. Yu. (2022). Structure and properties of a boron coating deposited by magnetron sputtering and modified by an electron beam. *Fundamental'nye problemy sovremennogo materialovedenia (Basic Problems of Material Science (BPMS))*, 19(4), 539–545. (In Russ.).
9. Pascual, E., Martínez, E., Esteve, J. & Lousa, A. (1999). Boron carbide thin films deposited by tuned-substrate RF magnetron sputtering. *Diamond and Related Materials*, 8(2-5), 402–405.
10. Voroshnin, L. G. & Lyakhovich, L. S. Steel boriding. Moscow: Metallurgy. P. 239. (In Russ.).
11. Gromov, V. E., Konovalov, S. V., Ivanov, Yu. F., Osintsev, K. A., Shlyarova, Yu. A. & Semin, A. P. (2022). Structure and properties of high-entropy alloys. Novokuznetsk: SibGIU Publishing House. P. 230. (In Russ.).
12. Devyatkov, V. N., Ivanov, Yu. F., Krysina, O. V., Koval, N. N., Petrikova, E. A. & Shugurov, V. V. (2017). Equipment and processes of vacuum electron-ion plasma surface engineering. *Vacuum*, 143, 464–472.
13. Nikitin, P., Zhukov, I., Tkachev, D., Abzaev, Yu., Marchenko, E. & Vorozhtsov, A. (2022). Experimental and Theoretical Study of Ultra-Hard AlMgB<sub>14</sub>-TiB<sub>2</sub> Composites: Structure, Hardness and Self-Lubricity. *Materials*, 15(23), 8450.
14. Oliver, W. C. & Pharr, G. M. (2004). Measurement of hardness and elastic modulus by instrumented indentation: advances in understanding and refinements to methodology. *Journal of Materials Research*, 19(1), 3–20.
15. Gorban', V. F., Andreyev, A. A., Shaginyan, L. R., Firstov, S. A., Karpets, M. V. & Danilenko, N. I. (2018). High-entropy coatings – structure and properties. *Superhard materials*, 18(2), 19–36. (In Russ.).

#### Information about the authors

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

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

I. I. Azhazha – Junior Researcher, Institute of High Current Electronics SB RAS.

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

O. S. Tolkahev – Junior Researcher, Institute of High Current Electronics SB RAS.

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

Статья поступила в редакцию 20.06.2023; одобрена после рецензирования 18.07.2023; принята к публикации 31.07.2023.

The article was received by the editorial board on 20 June 23; approved after reviewing 18 July 23; accepted for publication 31 July 23.

Научная статья

1.3.8. Физика конденсированного состояния (физико-математические науки)

УДК 539.4.019.3

doi: 10.25712/ASTU.1811-1416.2023.04.006

## ОБЗОР ПОСЛЕДНИХ ДОСТИЖЕНИЙ В ОБЛАСТИ ЭЛЕКТРОПЛАСТИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ МЕТАЛЛОВ ДАВЛЕНИЕМ

Дина Ураловна Абдуллина<sup>1</sup>, Юрий Владимирович Бебихов<sup>2</sup>, Павел Семенович Татаринов<sup>3</sup>,  
Сергей Владимирович Дмитриев<sup>4†</sup>

<sup>1, 4</sup> Институт физики молекул и кристаллов, Уфимский федеральный исследовательский центр РАН, пр. Октября, 71, 450054, Уфа, Россия

<sup>2, 3, 4</sup> Политехнический институт (филиал) Северо-Восточного федерального университета им. М.К. Аммосова в г. Мирном, ул. Тихонова, 5/1, 678170, Мирный, Россия

<sup>1</sup> dina.abdullina25@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0001-6196-6093>

<sup>2</sup> bebikhov.yura@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-8366-4819>

<sup>3</sup> ps.tatarinov@s-vfu.ru, <https://orcid.org/0000-0001-7430-8591>

<sup>4</sup> dmitriev.sergey.v@gmail.com<sup>†</sup>, <https://orcid.org/0000-0002-6744-4445>

**Аннотация.** Технология электропластической обработки металлов давлением (ЭОМД) – это относительно новый процесс формоизменения металлов, который является энергоэффективным, экологически чистым и универсальным. В частности, он может быть использован для обработки металлов или сплавов, которые трудно обрабатывать с помощью обычных производственных процессов. Эффект электропластичности был открыт советскими учеными, но в настоящее время Россия утратила первенство в его практическом применении. В настоящее время во всех технологически развитых странах ведутся активные научные исследования и технологические разработки в области ЭОМД. В России несколько активных групп работают с целью сокращения наметившегося отставания. Практическая целесообразность использования эффекта электропластичности в ОМД ни у кого не вызывает сомнения, в то же время, признаётся, что физические механизмы реализации данного эффекта остаются не до конца понятыми и продолжают активно обсуждаться. Дискутируются такие конкурирующие идеи как электронный ветер и негомогенное выделение джоулева тепла, рассматривается влияние скин- и пинч-эффектов. За последнее десятилетие в ЭОМД были достигнуты значительные успехи, и в этом обзоре обобщается текущее состояние проблемы, и описываются последние разработки в области ЭОМД. Особый акцент сделан на описании механизмов, ответственных за электропластический эффект и эволюции микроструктуры металлов и сплавов, подвергнутых такой обработке. Также обсуждаются проблемы, стоящие перед теоретиками и экспериментаторами, для повышения эффективности процессов ЭОМД. Делается прогноз эффективности использования ЭОМД на предприятиях мелкого и среднего металлургического передела.

**Ключевые слова:** обработка металлов давлением, электропластический эффект, дефекты кристаллической структуры, электронный ветер, негомогенное выделение джоулева тепла, скин-эффект, пинч-эффект.

**Благодарности:** Работа была поддержана грантом Российского научного фонда, грант № 22-22-00810.

---

**Для цитирования:** Абдуллина Д.У., Бебихов Ю.В., Татаринов П.С., Дмитриев С.В. Обзор последних достижений в области электропластической обработки металлов давлением // Фундаментальные проблемы современного материаловедения. 2023. Т. 20, № 4. С. 469–483. doi: 10.25712/ASTU.1811-1416.2023.04.006.

---

Original article

## REVIEW OF RECENT ACHIEVEMENTS IN THE FIELD OF ELECTROPLASTIC METAL FORMING

Dina U. Abdullina<sup>1</sup>, Yurii V. Bebikhov<sup>2</sup>, Pavel S. Tatarinov<sup>3</sup>, Sergey V. Dmitriev<sup>4†</sup>

<sup>1,4</sup>Institute of Molecule and Crystal Physics, Ufa Federal Research Centre of RAS, Oktyabrskaya Pr., 71, Ufa, 450054, Russia

<sup>2, 3, 4</sup>Mirny Polytechnic Institute (branch) of North-Eastern Federal University named after M. K. Ammosov, Tihonov Str., 5/1, Mirny, 678170, Russia

<sup>1</sup>dina.abdullina25@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0001-6196-6093>

<sup>2</sup>bebikhov.yura@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-8366-4819>

<sup>3</sup>ps.tatarinov@s-vfu.ru, <https://orcid.org/0000-0001-7430-8591>

<sup>4</sup>dmitriev.sergey.v@gmail.com<sup>†</sup>, <https://orcid.org/0000-0002-6744-4445>

**Abstract.** Electroplastic metal forming (EMF) technology is a relatively new metal forming process that is energy efficient, environmentally friendly, and versatile. In particular, it can be used to process metals or alloys that are difficult to process using conventional manufacturing processes. The effect of electroplasticity was discovered by Soviet scientists, but at present Russia has lost its primacy in its practical application. Currently, in all technologically advanced countries, active research and technological developments in the field of EMF are being carried out. In Russia, several active groups are working to close the emerging gap. The practical expediency of using the effect of electroplasticity in metal forming is beyond doubt, at the same time, it is recognized that the physical mechanisms for implementing this effect remain not fully understood and continue to be actively discussed. Competing ideas such as the electron wind and inhomogeneous Joule heat release continue to be discussed, and the influence of skin and pinch effects is considered. Significant advances have been made in EMF over the past decade and this review summarizes the current state of the problem and describes recent developments in EMF. Particular emphasis is placed on the description of the mechanisms responsible for the electroplastic effect and the evolution of the microstructure of metals and alloys subjected to such treatment. Also discussed are the problems facing theorists and experimenters to improve the efficiency of EMF processes. A forecast is made of the efficiency of using EMF at enterprises of small and medium-sized metallurgical processing.

**Keywords:** metal forming, electroplastic effect, crystal structure defects, electron wind, inhomogeneous release of Joule heat, skin effect, pinch effect.

**Acknowledgements:** The work was supported by a grant from the Russian Science Foundation, grant No. 22-22-00810.

**For citation:** Abdullina, D. U., Bebikhov, Yu. V., Tatarinov, P. S. & Dmitriev, S. V. (2023). Review of recent achievements in the field of electroplastic metal forming. *Fundamental'nye problemy sovremennogo materialovedeniya (Basic Problems of Material Science (BPMS))*, 20(4), 469–483. (In Russ.). doi: 10.25712/ASTU.1811-1416.2023.04.006.

### Введение

Пропускание электрических импульсов через металлы в процессе их деформации резко снижает напряжение течения и значительно повышает пластичность. Влияние импульсов электрического тока на пластическое течение металлов называется электропластическим эффектом (ЭПЭ). Впервые ЭПЭ был обнаружен Троицким и Лихтманом в 1963 году [1]. Впоследствии Троицкий [2–14] и другие советские исследователи [15–32], а также Конрад [33–42] и другие американские ученые [43–46] провели серию обширных исследований влияния дрейфа электронов на напряжение течения различных металлов. Обеспечение дрейфа электронов

в эти исследования проводилось двумя способами, а именно, приложением постоянного электрического тока и электрических импульсов высокой плотности ( $10^3$ – $10^5$  А/см<sup>2</sup>), длительностью 100 мкс. Кроме того, эти работы были сосредоточены на изучении механизма ЭПЭ с использованием трех типов механических испытаний, а именно одноосного растяжения, ползучести и релаксации напряжений.

Традиционные производственные процессы, такие как волочение, прокатка и штамповка, основаны на использовании тепла для уменьшения усилий, необходимых для изготовления деталей. Самые большие затраты времени, энергии и рабочей силы происходят на многочисленных стадиях предварительного

нагрева, промежуточного нагрева и отжига. Более того, температуры, требуемые для этого процесса, обычно довольно высокие, что потенциально приводит к термическому напряжению, деформации и снижению контроля допусков. Таким образом, ЭПЭ является одним из наиболее эффективных способов упрощения производственных процессов при одновременном улучшении свойств конечной продукции. Лучшее понимание влияния электрического тока на эволюцию микроструктуры металлов в процессе производства важны как для науки, так и для техники. Цель данной статьи - обобщить основные достижения последних лет в области ЭПЭ и электропластической обработки металлов давлением (ЭОМД) металлов и охватывает как экспериментальные, так и теоретические работы.

### 1. Новаторские исследования в области электропластичности

В 1963 году Троицкий и Лихтман [1] сообщили, что импульсы электрического тока уменьшают напряжение, необходимое для иницирования деформации в металлах. При электронном облучении монокристаллов Zn, подвергающихся пластической деформации, наблюдалось значительное снижение напряжения текучести и повышение пластичности, если электронный пучок был направлен вдоль плоскости скольжения (0001) по сравнению с тем, когда он был перпендикулярен этой плоскости. Впоследствии это явление было подтверждено Троицким [47] и привело его к выводу, что дрейфующие электроны могут оказывать силовое воздействие ("электронный ветер") на дислокации, и такая сила должна возникать при прохождении электрического тока через пластически деформируемый металл.

С тех пор по этой теме было проведено большое количество работ. Троицкий и другие советские ученые провели серию исследований влияния импульсов постоянного тока на механические свойства металлов, включая напряжение течения [2-7], релаксацию напряжений [8-11], ползучесть [12-14], образование и подвижность дислокаций [15,16], хрупкое разрушение [17-19], усталость [20], и на металлообработку [21-32]. Пионерские работы, относящиеся к ЭПЭ, начатые в России, были продолжены в Соединенных Штатах Конрадом и коллегами [33-39], Вармой и Корнуэллом [43], а также Голдманом и др. [44]. Конрад и коллеги провели эксперименты по определению величины

дрейфового электронно-дислокационного взаимодействия при воздействии импульса тока во время пластического течения и по анализу физической природы данного взаимодействия. Был сделан вывод, что наблюдаемый эффект частично обусловлен увеличением плотности подвижных дислокаций и площади, выметаемой дислокациями при их успешной тепловой флуктуации. Работа в основном была сосредоточена на влиянии импульсов электрического тока на одноосное растяжение металлов.

Андравес и соавторы сообщили, что электрообработка повлияла на прочность и пластичность алюминия 6061 T6511 [48]. Они дополнили исследование изучением изменения в микроструктуре растягиваемых образцов 6061 T6511 после электростимулированной деформации. Росс и Рот также всесторонне исследовали воздействие электричества на различные материалы [49]. Эта работа показала, что электропластический эффект наблюдался в большинстве материалов независимо от микроструктуры, удельного сопротивления или прочности. Недавно Чжу и соавторы [50] изучили влияние электроимпульсной обработки на микроструктуру и удлинение сплава Zn-Al. По сравнению со сплавом, не обработанным электрическими импульсами, удлинение до разрыва сплава ЭП ZA22 увеличилось на 437 % при температуре 28 °C, и при электроимпульсном воздействии наблюдалась высокая скорость деформации. Соответственно, представляется, что импульсы электрического тока обладают потенциалом снижения усилий, требуемых во время процессов объемной деформации. Кроме того, применение импульсов электрического тока во время деформации может увеличить обрабатываемость материалов и срок службы инструмента/штампа при одновременном уменьшении пружинения заготовки.

В [51] авторами был проведен эксперимент по электроимпульсной обработке нержавеющей стали 308L в процессе волочения. Изучено электроимпульсное воздействие по некоторым механическим параметрам, таким как сила волочения, кривые напряжение-деформация и эффективная энергия, необходимая для электрических импульсов различной конфигурации. В процессе волочения при пропускании импульсов тока через образец повышается формование материала до 11,9 %, а также улучшилась относительная энергоэффективность процесса до 7,6 %. При анализе микроструктуры было показано, что электроимпульсы вызывают процесс динамической рекристаллизации и процесс раздвойнивания.

Авторами [52] проводилось исследование влияния обжатия за один проход на механические свойства, микроструктуру и эволюцию текстуры полос магниевого сплава Mg-3Al-1Zn, обработанного электропластической дифференциальной скоростной прокаткой. Механические свойства прокатанных полос повышаются с обжатием за один проход. Импульсы электрического тока оказывают сильное воздействие на эволюцию микроструктуры и текстуры, и способствуют динамической рекристаллизации.

### 1. Модели и механизмы электропластической деформации

Известно, что интенсивная пластическая деформация приводит к развитию полос локализованного сдвига, в которых присутствуют области с сильной кривизной решетки, нередко называемые ротациями. Высокочастотные электрические импульсы разделяют локализованные заряды в ротациях, релаксируя концентраторы напряжений и затрудняя развитие трещин. В работе авторов представлены процессы релаксации механических напряжений при пластической деформации стимулируемой импульсами тока высокой частоты [53].

Пластическая деформация малоуглеродистой стали была изучена методами инфракрасной термографии и двухэкспозиционной спеклинтерферометрии под действием импульсного электрического тока. В результате чего было установлено, что увеличение скорости пластических волн на 65 % происходит под действием внешнего электрического воздействия. Расщепление скоростей перемещений происходит благодаря воздействию электрического тока на подвижном и неподвижном концах образцов. Предполагается, что данное расщепление связано со штарковским расщеплением энергетических уровней деформируемой системы, и в результате происходит уменьшение потенциального барьера для движения дефектов кристаллической решетки. Наличие градиента температуры, выявленное посредством термографии, обнаружило несоответствия с характером распределения перемещений. В центральной области образца температура достигала 351 К, в то время как в области захватов – 330 К при первичной обработке импульсами тока большой мощности. Такое распределение температуры объясняется тем, что при частоте следования импульсов 10 Гц тепло не успевает рассеиваться. Наиболее быстрым каналом преобразования энергии электрического импульса

оказываются структурные изменения в деформируемой системе [54].

## 2. Производство на основе электропластического эффекта

Для уменьшения усилий, связанных с изготовлением деталей в традиционных производственных процессах, таких как волочение, прокатка и штамповка, используется нагрев. Технологии, основанные на горячей обработке, имеют негативные стороны, которых лишено производство на основе ЭПЭ, с точки зрения эффективности и энергосбережения [55, 56]. Российские исследователи уже внедрили этот процесс при вытяжке [57-64] и прокатке [65-69]. Недавно Танг с соавторами провели серию исследований по электропластической вытяжке [70-73] и прокатке [74-76]. Результаты подтверждают наличие ЭПЭ в металлах и указывают на то, что ЭОМД хорошо подходит для производства деталей из металлов и их сплавов, которые трудно обрабатываются с помощью традиционных технологий. Например, Ван, с использованием ЭПЭ успешно реализовал штамповку магниевых сплавов [77].

### 2.1. Электропластическое волочение

При электропластическом волочении (ЭПВ) ток подается либо на оборудование (волока), либо непосредственно на материал через обычные контакты. В ЭПВ проволоки из нержавеющей стали [58, 60-64, 78], Cu [59], и W [62, 79], обнаружено, что импульсы тока, проходящие через зону деформации металла, уменьшают усилие, необходимое для волочения. Уменьшение силы зависит от плотности тока, частоты импульсов, а также направления импульса, что наглядно иллюстрирует существование эффекта полярности. Громов и др. [78] сообщали, что электростимуляция оказывала множественное влияние на формирование субструктуры на различных структурных уровнях при вытягивании стальных проволок 08G2S и 17GKhAF. Недавно Тан и его коллеги изучили использование ЭПВ при холодном волочении различных металлов [70-73]. Импульсный ток во время волочения может снизить сопротивление деформации нержавеющей стали 304L [71]. По сравнению с традиционной технологией волочения ЭПВ может снизить удельное сопротивление холоднотянутой стальной проволоки более чем на 10 %, как показано на рис.1. При этом увеличивается удлинение проволоки до разрыва (см. рис.2). Во время ЭПВ уменьша-

ется образование ферромагнитной фазы при низкой скорости деформации, однако без электрических импульсов образуется большое количество вызванного деформацией мартенсита.

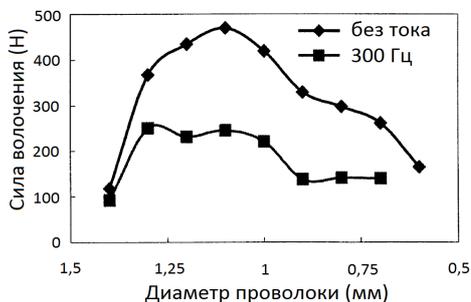


Рис.1. Сила волочения проволоки при импульсах тока частотой 300 Гц и без тока [71]

Fig.1. Wire drawing force with current pulses with a frequency of 300 Hz and without current [71]

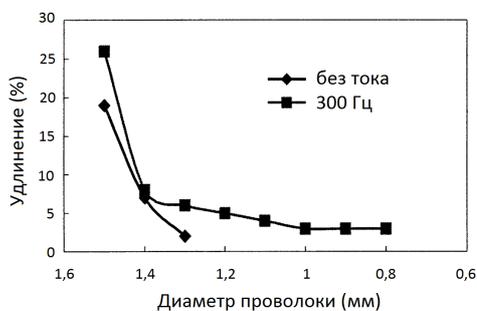


Рис.2. Удлинение проволоки в двух процессах с импульсами тока частотой 300 Гц и без тока [71]

Fig.2. Wire elongation in two processes with and without current pulses of 300 Hz [71]

Что касается ЭПВ магниевого сплава [73], было обнаружено, что усилие волочения снижается примерно на 25 % по сравнению с обычным процессом волочения проволоки. При относительно низкой температуре за короткое время обработки происходит динамическая рекристаллизация (ДР), что повышает пластичность проволоки. На рис.3 схематически изображена система ЭПВ [73].

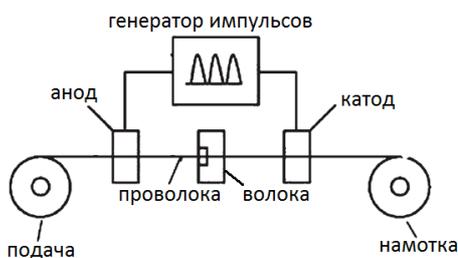


Рис.3. Процесс электропластического волочения [73]

Fig.3. The process of electroplastic drawing [73]

## 2.2. Электропластическая прокатка

При электропластической прокатке (ЭПП) ток подается либо на противоположные валки, либо непосредственно на материалы с помощью скользящих контактов. Российские исследователи произвели вольфрамовые листы, соответствующие самым высоким мировым стандартам, методом ЭПП [65-69, 80]. Пропуская импульсы электрического тока, Климов и др. [65] смогли раскатать вольфрамовые листы в полосы шириной 20-30 мм при комнатной температуре без вакуума. Недавно Сюй и соавторы [74, 76] получили полосы из магниевого сплава с использованием ЭПП при комнатной температуре. Во время ЭПП происходит резкое падение (примерно на 8 %) отрывного усилия прокатки, как показано на рис.4. Более того, динамическая рекристаллизация (ДРК) происходит при относительно низкой температуре за короткое время, как показано на рис.5.

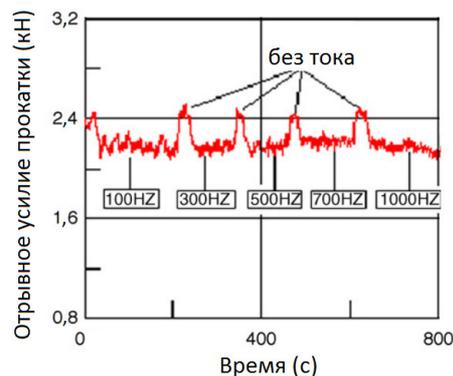


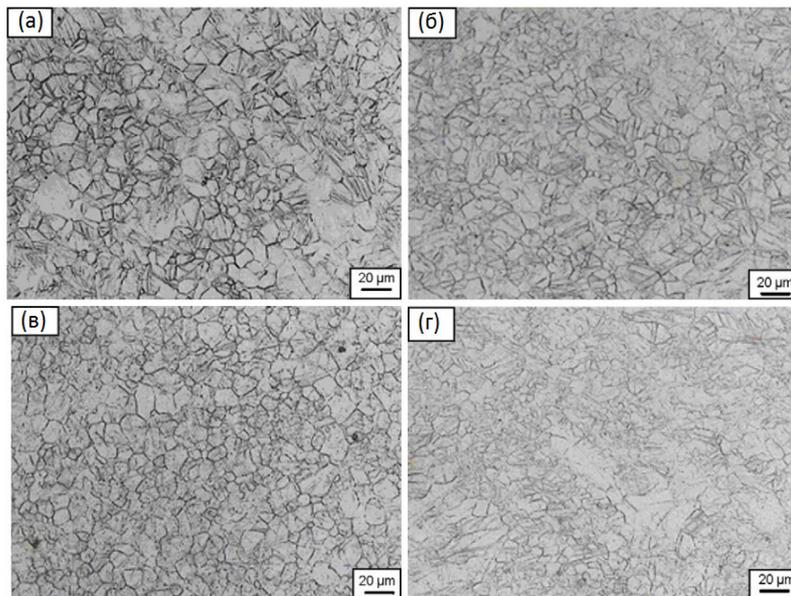
Рис.4. Диаграмма, иллюстрирующая отрывное усилие прокатки при изменении параметров электроимпульсного воздействия [74]

Fig.4. Diagram illustrating the tear-off force of rolling with a change in the parameters of the electric pulse action [74]

Совсем недавно Мальцев исследовал свойства металлов технической чистоты после ЭПП. Результаты показали, что прочностные и пластические свойства металлов после ЭПП увеличивались по мере увеличения степени деформации, как показано на рис.6. В сплавах TiNi с памятью формы в процессе ЭПП были сформированы наноструктуры. Столяров и др. сообщили, что ЭПП сплавов TiNi может быть использован для формирования различных типов микроструктур, например, смешанных аморфно-нанокристаллических, нанокристаллических и ультрамелкозернистых. Тип структуры определяется в основном плотностью импульсного тока, а также степенью пластической

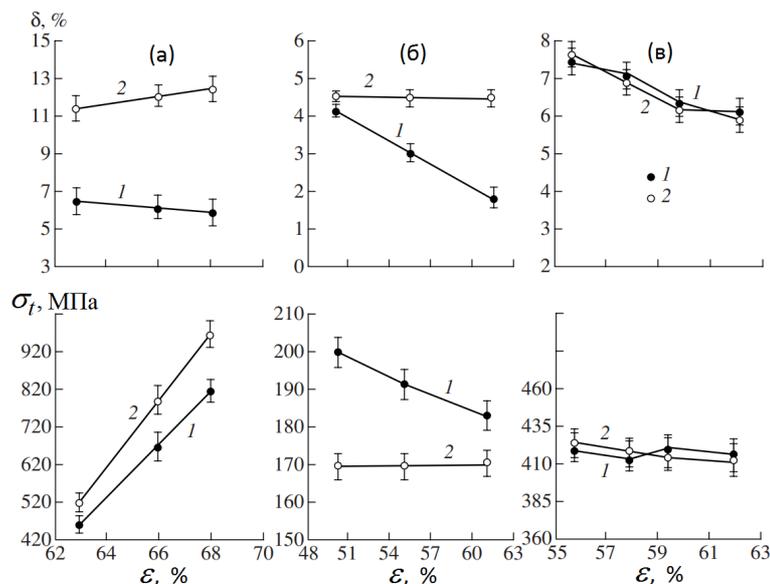
деформации. На рис.7 приведен пример микро-структуры, содержащей нанокристаллическую и аморфную фазы, сформировавшиеся в результате ЭПП. Установлено, что ЭПП обеспечивает повышенную деформируемость сплавов TiNi при повышении прочности и сохранении пластичности, как показано в таблице 1. Гуан и др. [75] провели исследование магниевого

сплава AZ31, проведя деформацию при больших деформациях с помощью ЭПП при комнатной температуре. Результаты показывают, что при комбинированном термическом и атермическом воздействии в результате ДРК образуются новые мелкие зерна. На рис.8 представлена схематическая иллюстрация системы ЭПП [75].



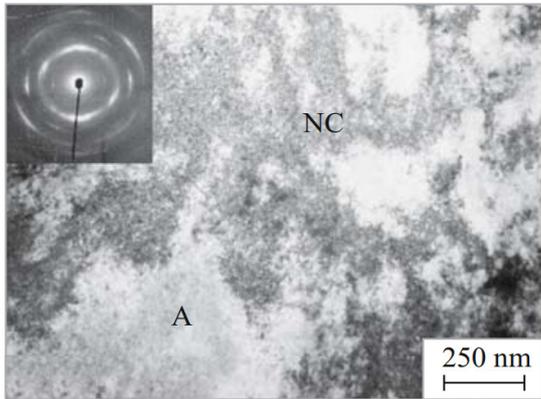
**Рис.5.** Микроструктура сплава AZ31 Mg после ЭПП с использованием различных частот электроимпульсного воздействия: (а) 100 Гц, (б) 300 Гц, (в) 500 Гц, (г) 700 Гц [74]

**Fig.5.** Microstructure of the AZ31 Mg alloy after EPT using different frequencies of electrical impulse action: (a) 100 Hz, (b) 300 Hz, (c) 500 Hz, (d) 700 Hz [74]



**Рис.6.** Влияние степени деформации на относительное удлинение  $\delta$  и временное усилие  $\sigma_t$  (1) в холоднотемпературнодеформированных металлах и (2) после ЭПП: (а) Ti, (б) Al, (в) Cu [69]

**Fig.6.** The influence of the degree of deformation on relative elongation  $\delta$  and temporary force  $\sigma_t$  (1) in cold-worked metals and (2) after EPT: (a) Ti, (b) Al, (c) Cu [69]



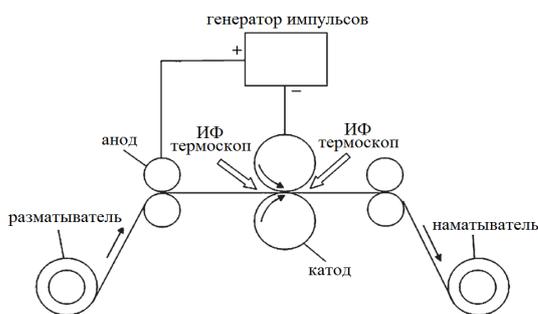
**Рис.7.** Микроструктура и микродифракция сплава TiNi после ЭПШ (плотность тока  $j=80 \text{ A/mm}^2$ ,  $e=0,8$ ; А и NC обозначают аморфную и нанокристаллическую фазы соответственно [81])

**Fig.7.** Microstructure and microdiffraction of the TiNi alloy after EPT (current density  $j=80 \text{ A/mm}^2$ ,  $e=0.8$ ; A and NC denote the amorphous and nanocrystalline phases, respectively [81])

**Таблица 1.** Данные о растяжении сплава NiTi при комнатной температуре в КЗ и УМЗ состояниях после ЭПП и отжига при 450 °С. Указаны значения уровня напряжения на плато  $\sigma_M$ , временное напряжение  $\sigma_B$ , напряжение течения  $\sigma_T$  и относительное удлинение  $\delta$

**Table 1.** Tensile data for the NiTi alloy at room temperature in the CG and UFG states after EPT and annealing at 450 °C. The values of the stress level on the plateau  $\sigma_M$ , temporary stress  $\sigma_B$ , flow stress  $\sigma_T$  and relative elongation  $\delta$  are indicated

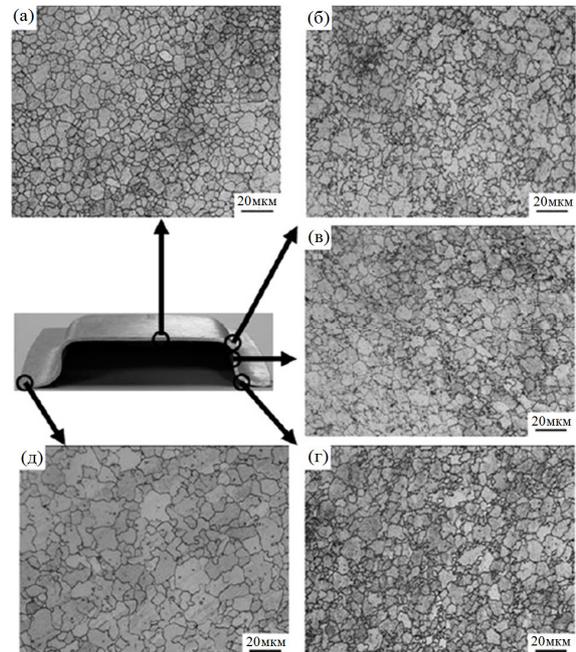
Состояние	$\sigma_M$ (МПа)	$\sigma_B$ (МПа)	$\sigma_T$ (МПа)	$\delta$ (%)
КЗ	210	940	600	40
КЗ+ЭПП ( $e=1,81$ )	250	1300	1200	9,6
УМЗ	290	1240	1140	25
УМЗ+ЭПП ( $e=1,91$ )	294	1481	1395	8,0



**Рис.8.** Процесс электропластической прокатки  
**Fig.8.** Electroplastic rolling process

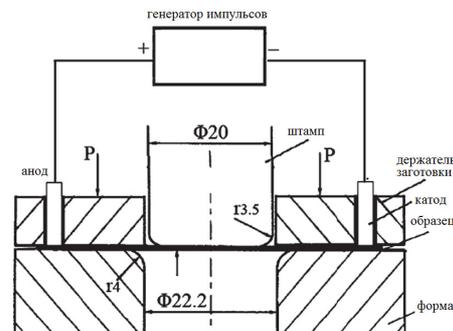
### 2.3. Электропластическая штамповка

При электропластической штамповке (ЭПШ) ток подается либо с противоположных сторон, либо непосредственно на материалы посредством упругого контакта. Влияние электрических импульсов на глубокую вытяжку магниевого сплава AZ31 было изучено Вангом [77]. При воздействии электрических импульсов достигается меньшее сопротивление деформации и лучшая пластичность. Вытяжка квадратных чашек глубиной 15 мм достигается методом ЭПШ за 2,5 мин, а ДРК происходит в зоне деформации при относительно низкой температуре 200 °С, как показано на рис.9. На рис.10 представлена схематическая иллюстрация установки ЭПШ [77].



**Рис.9.** Микроструктура деформированных зон после ЭПШ [77]

**Fig.9.** Microstructure of deformed zones after EPT [77]



**Рис.10.** Процесс электропластической штамповки  
**Fig.10.** Electroplastic stamping process

### 3. Анализ достижений в области аппаратурного обеспечения электростимулированной обработки металлов давлением

В [82] рассматривалась система регулирования параметров стимуляции электрическими импульсами в процессе волочения (температуры в зоне деформации и усилия волочения), которая формирует управляющий сигнал на генератор мощных импульсов тока. Для оптимизации процесса выполнена двухконтурная система заряда конденсаторов подчиненного регулирования параметров с внешним контуром регулирования напряжения и внутренним контуром регулирования тока заряда конденсаторов. Была разработана система автоматического управления стимуляцией электрическими импульсами процесса волочения для повышения надежности и качества процесса волочения с использованием генератора мощных импульсов тока.

Для оптимизации режима работы используют одноконтурную систему автоматического управления усилием волочения с гибкой обратной связью по температуре в зоне деформации. Система предложена при исследовании для применения процессов стимуляции электрическими импульсами деформации и для внедрения в производство при волочении проволоки.

Разработка оборудования, необходимого для генерации мощных импульсов тока посвящены работы Жмакина с соавторами [83, 84]. Ими предложена конструкция частотно-регулируемого генератора мощных токовых импульсов с обратной связью по амплитуде [83] и генератор мощных токовых импульсов на запираемых тиристорах [84].

### 4. Достижение последних лет в области электропластической обработке металлов давлением

Работы по изучению электропластического эффекта и технологиям его применения в обработке металлов давлением непрерывно продолжаются [85-90]. В обзорной работе [85], при обсуждении методов производства с помощью электричества, упор делается на моделировании и понимании электропластического эффекта. Обработке по методу глубокой вытяжки деталей из высокопрочной листовой стали посвящено исследование [86]. Авторами работы [87] обсуждалось аномальное двойникование в магниевом сплаве AZ31 при электроформовании. Влияние эффекта Штарка всесторонне изучено в диссертационной работе Каминского

[88]. В монографии Громова, Зуева, Козлова и Целлермаера [89] рассмотрены проблемы электростимулированной пластичности металлов и сплавов. Моделированию воздействия электрического тока на пластическую деформацию материалов посвящена работа [90].

### Заключение

Метод ЭОМД имеет большой потенциал применения в промышленности. Он обладает существенными достоинствами, позволяя снижать сопротивление деформации, повышать пластичность, упрощать производственные процессы, повышать энергоэффективность, снижать стоимость и повышать качество продукции. Технология изготовления с использованием электрических импульсов может существенно повлиять на структуру, морфологию и свойства металла. Несмотря на то, что за последние несколько лет был достигнут существенный прогресс в развитии методов ЭОМД, для реализации всего потенциала этой технологии необходимы дальнейшие исследования.

### Список литературы

1. Troitskii O.A., Likhtman V.I. The effect of the anisotropy of electron and g radiation on the deformation of zinc single crystals in the brittle state // *Kokl. Akad. Nauk. SSSR*. 1963. V. 148. P. 332.
2. Troitskii O.A. Electro-mechanical effect in the brittle state // *Zh. Ekip. Teor. Fiz*. 1969. V. 10. P. 18.
3. Troitskii O.A., Rozno A.G. Electroplastic effects in metals // *Fiz. Tverd. Tela*. 1970. V. 12. P. 161.
4. Troitskii O.A. Rate and temperature dependence of the electroplastic effect // *Fiz. Met. Metalloved*. 1971. V. 32. P. 408.
5. Troitskii O.A. Simulation of the thermal and pinch effects of pulsed current on the plastic deformation of a metal // *Prob. Proch*. 1975. July 14.
6. Spitsyn V.I., Troitskii O.A. Simulation of the thermal and pinch effects of pulsed current on the plastic deformation of a metal // *Dokl. Akad. Nauk*. 1975. V. 220. P. 1070.
7. Troitskii O.A. The effect of an electric current on the relaxation of stresses in crystals of zinc // *Fiziko-Khim. Mevh. Mater*. 1977. V. 13. P. 46.
8. Troitskii O.A., Spitsyn V.I., Stashenko V.I. The effect of an electric current on the relaxation of stresses in crystals of zinc // *Dokl. Akad. Nauk*. 1978. V. 241. P. 349.

9. Troitskii O.A., Stashenko V.I. Stress relaxation investigation of the electroplastic deformation of a metal // *Fiz. Met. Metalloved.* 1979. V. 47. P. 180.
10. Troitskii O.A., Stashenko V.I., Kalymbetov P.U. The electroplastic effect in oppositely moving pulses // *Dokl. Akad. Nauk.* 1980. V. 253. P. 96.
11. Troitskii O.A., Kalymbetov P.U. Determination of the mechanical stresses induced by current // *Fiziko Metall.* 1981. V. 51. P. 219.
12. Troitskii O.A., Stashenko V.I. Dependence of the electroplastic effect in zinc on individual pulse lengths // *Fiziko Metall.* 1981. V. 51. P. 1056.
13. Stashenko V.I., Troitskii O.A. Influence of pulsating current frequencies and external mechanical stress on the creep rate of crystals // *Fiz. Met. Metalloved.* 1982. V. 53. P. 180.
14. Stashenko V.I., Troitskii O.A., Spitsyn V.I. Action of current pulses on zinc single crystals during creep // *Phys. Status Solidi A.* 1983. V. 79. P. 549.
15. Zuyev L.V., Gromov V.E., Kurilov V.F. Motion of dislocations under the influence of current pulses in monocrystalline zinc // *Dokl. Akad. Nauk.* 1978. V. 239. P. 84.
16. Boyko Yu.I., Geguzin Ya.E., Klinchuk Yu.I. Experimental discovery of entrainment of dislocation by an electron wind in metals // *Zh. Exsp. Teor. Fiz.* 1979. V. 30. P. 154.
17. Spitsyn V.I., Troitskii O.A., Glazunov P.Ya. Electroplastic deformation of metal before brittle fracture // *Dokl. Akad. Nauk.* 1971. V. 199. P. 810.
18. Troitskii O.A., Skobtsov I.L., Menshikh A.V. Electroplastic deformation of metal brittle rupture // *Fiziko Metall.* 1972. V. 33. P. 392.
19. Finkel V.M., Golovin Yu.I., Sletkov A.A. Destruction of top of a crack by a strong electromagnetic-field // *Dokl. Akad. Nauk.* 1977. V. 2. P. 325.
20. Karpenko G.V., Kuzin O.A., Tkachev V.I., Rudenko V.P. Effect of electric-current on low-cycle fatigue of steel // *Dokl. Akad. Nauk.* 1976. V. 227. P. 85.
21. Spitsyn V.I., Troitskii O.A. Effect of electric-current and pulsed magnetic-field on metal creep rate // *Dokl. Akad. Nauk. S.S.S.R. Ser. Metallii.* 1974. V. 216. P. 1266.
22. Spitsyn V.I., Troitskii O.A. Electroplastic effect in metals // *Vest. Akad. Nauk. Stal. SSSR.* 1974. V. 11. P. 10.
23. Klimov K.M., Shnyrev G.D., Novikov I.I. Electroplasticity of metals // *Dokl. Akad. Nauk.* 1974. V. 219. P. 323.
24. Spitsyn V.I., Troitskii O.A., Ryzhkov V.G., Kozyrev A.S. Single-die electroplastic drawing of very fine copper wires // *Dokl. Akad. Nauk.* 1976. V. 231. P. 402.
25. Spitsyn V.I., Kopiev A.V., Ryzhkov V.G., Sokilov N.V., Troitskii O.A. Flattening mill for finest tungsten spring band using ultrasound and electroplastic effect // *Dokl. Akad. Nauk.* 1977. V. 236. P. 861.
26. Troitskii O.A., Spitsyn V.I., Sokolov N.V., Ryzhkov V.G. Electroplastic drawing of stainless-steels // *Dokl. Akad. Nauk.* 1977. V. 237. P. 1082.
27. Troitskii O.A., Spitsyn V.I., Ryzhkov V.G. Electroplastic drawing of steel, copper, and tungsten // *Dokl. Akad. Nauk.* 1978. V. 243. P. 330.
28. Klimov K.M., Novikov I.I. Effect of a temperature-gradient and a high-density electric-current on the plastic-deformation of wire // *Russ. Metall.* 1978. V. 6. P. 127.
29. Zaretskii A.V., Osipyanyan Y.A., Petrenko V.F. Mechanism of electroplastic effect in zinc // *Fiz. Tverd. Tela.* 1978. V. 20. P. 1442.
30. Klimov K.M., Novikov I.I. Effect of current pulses on the deformation of metallic wires // *IZV Akad. Nauk. S.S.S.R. Met.* 1983. V. 3. P. 160.
31. Boyko Yu.I., Geguzin Ya.E., Klinchuk Yu.I. Experimental discovery of entrainment of dislocations by an electron wind in metals // *Zh. Exsp. Teor. Fiz.* 1979. V. 30. P. 154.
32. Klimov K.M., Burkhanov Yu.S., Novikov I.I. Effect of a high-density electric-current on the plastic-deformation of aluminum // *Strength Mater.* 1985. V. 17. P. 782.
33. Okazaki K., Kagawa M., Conrad H. A study of the electroplastic effect in metals // *Scr. Metall.* 1978. V. 12. P. 1036.
34. Okazaki K., Kagawa M., Conrad H. Additional results on the electroplastic effect in metals // *Scr. Metall.* 1979. V. 13. P. 277.
35. Okazaki K., Kagawa M., Conrad H. Effects of strain rate, temperature and interstitial content on the electroplastic effect in titanium // *Scr. Metall.* 1979. V. 13. P. 473.
36. Okazaki K., Kagawa M., Conrad H. An evaluation of the contribution of skin, pinch and heating effects to the electroplastic effect in titanium // *Mater. Sci. Eng.* 1980. V. 45. P. 109.
37. Okazaki K., Kagawa M., Conrad H. The electro-plastic effect in titanium, in *Titanium'80 Science and Technology. TMS-AIME, Warrendale, PA, 1980.* 763 p.
38. Sprecher A.F., Mannan S.L., Conrad H. On the temperature rise associated with the electroplastic effect in titanium // *Scr. Metall.* 1983. V. 17. P. 769.

39. Conrad H., Sprecher A.F., Mannan S.L. Proceedings International Symposium on Mechanics of Dislocation, edited by E.C. Aifantis and J.P. Hirth. American Society for Metals, Metals Park, OH, 1985. 225 p.
40. Cao W.D., Sprecher A.F., Conrad H. Measurement of the electroplastic effect in Nb // *Scr. Metall.* 1989. V. 22. P. 1026.
41. Cao W.D., Sprecher A.F., Conrad H. Effect of strain rate on the electroplastic effect in Nb // *Scr. Metall.* 1989. V. 23. P. 151.
42. Cao W.D., Conrad H. Effect of stacking fault energy and temperature on the electroplastic effect in FCC metals, in *Micromechanics of Advanced Materials – A Symposium in Honor of Professor James C.M. Li's 70th birthday*. Minerals, Metals & Materials Society, Warrendale, PA, 1995. 225 p.
43. Varma S.K., Cornwell L.R. Comments on the electroplastic effect in aluminum-reply // *Scr. Metall.* 1980. V. 14. P. 1035.
44. Goldman P.D., Motowidlo L.R., Galligan G.M. The absence of an electroplastic effect in lead at 4.2 K // *Sci. Metall.* 1981. V. 15. P. 353.
45. Varma S.K., Cornwell L.R. Electroplastic effect in aluminum // *Scr. Metall.* 1979. V. 13. P. 733.
46. Varma S.K., Cornwell L.R. Comments on the electroplastic effect in aluminum-reply // *Scr. Metall.* 1980. V. 14. P. 1035.
47. Troitskii O.A. Radiation-Induced Changes in the Strength and Plasticity of Zinc Single Crystals. Moscow, 1968.
48. Heigel J.C., Andrawes J.S., Roth J.T., Hoque M.E., Frd R.M. Viability of electrically treating 6061 T6511 aluminum for use in manufacturing processes // *Trans. NAMRI/SME*. 2005. V. 33. P. 145.
49. Ross C., Roth J.T. The effects of DC current on the tensile properties of metals, in *Proceedings of the ASME Materials Division Roth 100*. ASME, New York, 2005. P. 363.
50. Zhu Y.H., To S., Lee W.B., Liu X.M., Jiang Y.B., Tang G.Y. Effects of dynamic electro-pulsing on microstructure and elongation of a Zn-Al alloy // *Mater. Sci. Eng. A*. 2009. V. 501. P. 125.
51. Egea A.J.S., Rojas H.A.G., Celentano D.J., Peiró J.J. Mechanical and metallurgical changes on 308L wires drawn by electropulses // *Materials & Design*. 2016. V. 90. P. 1159–1169.
52. Li X., Wang F., Li X., Zhu J., Tang G. Mg–3Al–1Zn alloy strips processed by electroplastic differential speed rolling // *Materials Science and Technology*. 2017. V. 33(2). P. 215–219.
53. 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.
54. Гагарин А.Ю., Сарычев В.Д., Невский С.А., Потекаев А.И. Влияние импульсного электрического тока на характер движения автоволн пластической деформации при растяжении стальной пластины // *Известия вузов. Черная металлургия*. 2019. Т. 62, № 2. С. 148–153.
55. Troitskii O.A., Nikitenko Yu.V., Moiseev M.M. Electroplastic deformation process for metals – Stopping blank deformation at stress level between 1.5 times yield point of metal and 0.9 times its ultimate strength. Patent SU1687349-A1. 1991.
56. Troitskii O.A., Troitskii V.O. Method for plastic working of metals involves applying current pulses, rolling, drawing, flattening frequency to multiple frequency of ultrasonic oscillations by ultrasound generator in predetermined range thus improve efficiency. Patent RU2321468-C2. 2008.
57. Klimov K.M., Novikov I.I. Effects of temperature gradient and a high-density electric current on the plastic deformation of wire // *Russ. Metall.* 1978. V. 6. P. 175.
58. Spitsyn V.I., Troitskii O.A., Gusev E.V., Kurdiukov V.D.K. Electroplastic deformation of stainless (18/9) steel // *Izv. Akad. Nauk SSSR [Khim]*. 1974. V. 2. P. 123.
59. Spitsyn V.I., Troitskii O.A., Gaviish A.A., Karynkin V.I., Shaka G.E., Stashenko V.I., Kozыrev A.S. X-ray diffraction and mechanical investigation of copper after electroplastic drawing // *Izv. Akad. Nauk SSSR [Khim]*. 1978. V. 4. P. 120.
60. Troitskii O.A., Spitsyn V.O., Sokolov N.V., Ryzhkov V.G., Dubov Yu.S. Electroplastic drawing of magnetically hard steel wire // *Izv. Akad. Nauk SSSR [Khim]*. 1979. V. 2. P. 113.
61. Troitskii O.A., Stashenko V.I., Sokolov N.V., Ryzhkov V.G. Electroplastic drawing of stainless steel // *DAN S.S.S.R.* 1977. V. 237. P. 1082.
62. Troitskii O.A., Stashenko V.I., Ryzhkov V.G. Electroplastic drawing of steel, copper and tungsten // *DAN S.S.S.R.* 1978. V. 243. P. 330.
63. Bazaykin V.I., Gromov V.E., Kuznetsov V.A., Peretyatho V.N. Mechanics of electrostimulated wire drawing // *Int. J. Solids Struct.* 1991. V. 27. P. 1693.
64. Klimov K.M. Alternative methods of producing bars and wire // *Metallurgist*. 2007. V. 51. P. 511.
65. Klimov K.M., Shnyrev G.D., Novikov I.I., Isaev A.V. Electroplastic rolling of tungsten and

- tungsten-rhenium wire into strip of micro thickness // *Russ. Metall.* 1975. V. 4. P. 107.
66. Spitsyn V.I., Kopiev A.V., Ryzhkov V.G., Sokolov N.V., Troitskii O.A. Flattening mill for finest tungsten spring band using ultrasound and electroplastic effect // *Dokl. Akad. Nauk.* 1977. V. 236. P. 861.
67. Klimov K.M., Morukhovich A.M., Glezer A.M., Molotilov B.V. Rolling of iron-cobalt alloys which are different to pressure-form, using a high density electric current // *Izv. Akad. Nauk SSSR.* 1981. V. 6. P. 69.
68. Klimov K.M., Novikov I.I. Absence of strain hardening upon electrostimulated rolling of metals under cold conditions // *Dokl. Phys.* 2007. V. 52. P. 359.
69. Mal'tsev I.M. Electroplastic rolling of metals with a high-density current // *Russ. J. Non-Ferrous Met.* 2008. V. 49. P. 175.
70. Tang G.Y., Zheng M.X., Zhu Y.H., Zhang J., Fang W., Li Q. The application of the electroplastic technique in the cold-drawing of steel wires // *J. Mater. Process. Technol.* 1998. V. 84. P. 268.
71. Tang G.Y., Zhang J., Zheng M.X., Zhang J., Fang W., Li Q. Experimental study of electroplastic effect on stainless steel wire 304L // *Mater. Sci. Eng. A.* 2000. V. 281. P. 263.
72. Tang G.Y., Zhang J., Yan Y.J., Zhou H.H., Fang W. The engineering application of the electroplastic effect in the cold-drawing of stainless steel wire // *J. Mater. Process. Technol.* 2003. V. 137. P. 96.
73. Tian H.Y., Tang G.Y., Ding F., Xu Z.H., Jiang Y.B. Research on electroplastic drawing of Mg alloy wire // *Nonferrous Met.* 2007. V. 59. P. 10.
74. Xu Z.H., Tang G.Y., Tian S.Q., Ding F., Tian H.Y. Research of electroplastic rolling of AZ31 Mg alloy strip // *J. Mater. Process. Technol.* 2007. V. 182. P. 128.
75. Guan L., Tang G., Chu P.K. Recent advances and challenges in electroplastic manufacturing processing of metals // *Journal of Materials Research.* 2010. V. 25. P. 1215–1224.
76. Tang G.Y., Xu Z.H., Tian S.Q., Xiao C. Electroplastic rolling method and apparatus for deformable magnesium alloy sheet, band and wire rod. Patent CN1891363-A. 2007.
77. Wang S.N. Effect of electric pulses on drawability and corrosion property of AZ31 magnesium alloy // Master Thesis. Beijing, Tsinghua University. 2009.
78. Gromov V.E., Kozlov E.V., Zuev L.B., Tsellermaer V.Ya., Aponasenkov O.V. Defect structure of ferrite and austenite steels developed under electrostimulated plastic deformation // *Int. Congr. Bioceram. Hum. Body.* 1994. V. 2. P. 46.
79. Spitsyn V.I., Troitskii O.A., Levin L.V. Drawing of electrically conductive wire – by connection of draw current source pole to deformation zone to facilitate drawing at high rates based on electro-plastic effect. Patent SU584934-A. 1977.
80. Spitsyn V.I., Stashenko V.I., Troitskii O.A. Metal foil pressure treatment – with specified pulse rate of current passing through blank to speed up process. Patent SU829241-B. 1981.
81. Stolyarov V.V., Ugurchiev U.Kh., Gurtovaya I.B., Prokoshkin S.D. Increase in the deformability of coarse-grained TiNi alloy rolled with superimposition of pulse current // *Metal Sci. Heat Treat.* 2008. V. 50. P. 132.
82. Кузнецов В.А., Кузнецова Е.С., Громов В.Е., Косинов Д.А. Система автоматического управления процессом электростимулированного волочения // *Известия высших учебных заведений. Черная металлургия.* 2018. Т. 61, № 8. С. 613–619.
83. Жмакин Ю.Д., Загуляев Д.В., Коновалов С.В., Громов В.Е., Кузнецов В.А. Частотно-регулируемый генератор мощных токовых импульсов с обратной связью по амплитуде // *Промышленная энергетика.* 2011. № 1. С. 28–31.
84. Жмакин Ю.Д., Загуляев Д.В., Коновалов С.В., Громов В.Е., Кузнецов В.А. Генератор мощных токовых импульсов на запираемых тиристорах // *Промышленная энергетика.* 2010. № 6. С. 39–41.
85. Ruzskiewicz B.J., Grimm T., Ragai I., Mears L., Roth J.T. A review of electrically-assisted manufacturing with emphasis on modeling and understanding of the electroplastic effect // *Journal of Manufacturing Science and Engineering.* 2017. V. 139, N 11. P. 110801(1-15).
86. Lv Z., Zhou Y., Zhan L., Zang Z., Zhou B., Qin S. Electrically assisted deep drawing on high-strength steel sheet // *International Journal of Advanced Manufacturing Technology.* 2021. V. 112, Iss. (3–4). P. 763–773.
87. Gerstein G., Körkemeyer F., Dalinger A., Zaefferer S., Maier H.J. Anomalous twinning in AZ31 magnesium alloy during electrically assisted forming // *Materials Letters.* 2019. V. 255. P. 126516.
88. Каминский П.П. Необратимая деформация кристаллов как структурное превращение, инициируемое изменением межатомного взаимодействия: дис. ... докт. физ.-мат. наук. Томск: ИФПМ СО РАН, 2015. 243 с.
89. Громов В.Е., Зув Л.Б., Козлов Э.В., Целлермаер В.Я. Электростимулированная

пластичность металлов и сплавов. М.: Недра, 1996. 293 с.

90. Сарычев В.Д., Гагарин А.Ю., Невский С.А., Грановский А.Ю. Моделирование воздействия электрического тока на пластическую деформацию материалов // *Фундаментальные проблемы современного материаловедения*. 2019. Т. 16, № 3. С. 315–322.

### Информация об авторах

Д. У. Абдуллина – младший научный сотрудник Института физики молекул и кристаллов Уфимского федерального исследовательского центра.

Ю. В. Бебихов – кандидат физико-математических наук, доцент, заведующий кафедрой «Электроэнергетика и автоматизация промышленного производства» Политехнического института (филиала) в г. Мирном, Северо-Восточный федеральный университет.

П. С. Татаринов – старший преподаватель кафедры «Электроэнергетика и автоматизация промышленного производства» Политехнического института (филиала) в г. Мирном, Северо-Восточный федеральный университет.

С. В. Дмитриев – доктор физико-математических наук, профессор, заведующий лабораторией «Нелинейная динамика молекул и кристаллов» Института физики молекул и кристаллов Уфимского федерального исследовательского центра.

### References

1. Troitskii, O. A. & Likhtman, V. I. (1963). The effect of the anisotropy of electron and  $\gamma$  radiation on the deformation of zinc single crystals in the brittle state. *Kokl. Akad. Nauk. SSSR*, 148, 332.
2. Troitskii, O. A. (1969). Electro-mechanical effect in the brittle state. *Zh. Eshp. Teor. Fiz.*, 10, 18.
3. Troitskii, O. A. & Rozno, A. G. (1970). Electroplastic effects in metals. *Fiz. Tverd. Tela.*, 12, 161.
4. Troitskii, O. A. (1971). Rate and temperature dependence of the electroplastic effect. *Fiz. Met. Metalloved.*, 32, 408.
5. Troitskii, O. A. (1975). Simulation of the thermal and pinch effects of pulsed current on the plastic deformation of a metal. *Prob. Proch. July 14*.
6. Spitsyn, V. I. & Troitskii, O. A. (1975). Simulation of the thermal and pinch effects of pulsed current on the plastic deformation of a metal. *Dokl. Akad. Nauk*, 220, 1070.
7. Troitskii, O. A. (1977). The effect of an electric current on the relaxation of stresses in crystals of zinc. *Fiziko-Khim. Mevh. Mater.*, 13, P. 46.
8. Troitskii, O. A., Spitsyn, V. I. & Stashenko, V. I. (1978). The effect of an electric current on the relaxation of stresses in crystals of zinc. *Dokl. Akad. Nauk*, 241, 349.
9. Troitskii, O. A. & Stashenko, V. I. (1979). Stress relaxation investigation of the electroplastic deformation of a metal. *Fiz. Met. Metalloved.*, 47, 180.
10. Troitskii, O. A., Stashenko, V. I. & Kalymbetov, P. U. (1980). The electroplastic effect in oppositely moving pulses. *Dokl. Akad. Nauk.*, 253, 96.
11. Troitskii, O. A. & Kalymbetov, P. U. (1981). Determination of the mechanical stresses induced by current. *Fiziko Metall.*, 51, 219.
12. Troitskii, O. A. & Stashenko, V. I. (1981). Dependence of the electroplastic effect in zinc on individual pulse lengths. *Fiziko Metall.*, 51, 1056.
13. Stashenko, V. I. & Troitskii, O. A. (1982). Influence of pulsating current frequencies and external mechanical stress on the creep rate of crystals. *Fiz. Met. Metalloved.*, 53, 180.
14. Stashenko, V. I., Troitskii, O. A. & Spitsyn, V. I. (1983). Action of current pulses on zinc single crystals during creep. *Phys. Status Solidi A.*, 79, 549.
15. Zuyev, L. V., Gromov, V. E. & Kurilov, V. F. (1978). Motion of dislocations under the influence of current pulses in monocrystalline zinc. *Dokl. Akad. Nauk*, 239, 84.
16. Boyko, Yu. I., Geguzin, Ya. E. & Klinchuk, Yu. I. (1979). Experimental discovery of entrainment of dislocation by an electron wind in metals. *Zh. Eshp. Teor. Fiz.*, 30, 154.
17. Spitsyn, V. I., Troitskii, O. A. & Glazunov, P. Ya. (1971). Electroplastic deformation of metal before brittle fracture. *Dokl. Akad. Nauk*, 199, 810.
18. Troitskii, O. A., Skobtsov, I. L. & Men-shikh, A. V. (1972). Electroplastic deformation of metal brittle rupture. *Fiziko Metall.*, 33, 392.
19. Finkel, V. M., Golovin, Yu. I. & Sletkov, A. A. (1977). Destruction of top of a crack by a strong electromagnetic-field. *Dokl. Akad. Nauk*, 2, 325.
20. Karpenko, G. V., Kuzin, O. A., Tkachev, V. I. & Rudenko, V. P. (1976). Effect of electric-current on low-cycle fatigue of steel. *Dokl. Akad. Nauk*, 227, 85.
21. Spitsyn, V. I. & Troitskii, O. A. (1974). Effect of electric-current and pulsed magnetic-field

- on metal creep rate. *Dokl. Akad. Nauk. S.S.S.R. Ser. Metallii.*, 216, 1266.
22. Spitsyn, V. I. & Troitskii, O. A. (1974). Electroplastic effect in metals. *Vest. Akad. Nauk. Stal. SSSR*, 11, 10.
23. Klimov, K. M., Shnyrev, G. D. & Novikov, I. I. (1974). Electroplasticity of metals. *Dokl. Akad. Nauk*, 219, 323.
24. Spitsyn, V. I., Troitskii, O. A., Ryzhkov, V. G. & Kozyrev, A. S. (1976). Single-die electroplastic drawing of very fine copper wires. *Dokl. Akad. Nauk*, 231, 402.
25. Spitsyn, V. I., Kopiev, A. V., Ryzhkov, V. G., Sokilov, N. V. & Troitskii, O. A. (1977). Flating mill for finest tungsten spring band using ultrasound and electroplastic effect. *Dokl. Akad. Nauk*, 236, 861.
26. Troitskii, O. A., Spitsyn, V. I., Sokolov, N. V. & Ryzhkov, V. G. (1977). Electroplastic drawing of stainless-steels. *Dokl. Akad. Nauk*, 237, 1082.
27. Troitskii, O. A., Spitsyn, V. I. & Ryzhkov, V. G. (1978). Electroplastic drawing of steel, copper, and tungsten. *Dokl. Akad. Nauk*, 243, 330.
28. Klimov, K. M. & Novikov, I. I. (1978). Effect of a temperature-gradient and a high-density electric-current on the plastic-deformation of wire. *Russ. Metall.*, 6, 127.
29. Zaretskii, A. V., Osipyany, Y. A. & Petrenko, V. F. (1978). Mechanism of electroplastic effect in zinc. *Fiz. Tverd. Tela.*, 20, 1442.
30. Klimov, K. M. & Novikov, I. I. (1983). Effect of current pulses on the deformation of metallic wires. *IZV Akad. Nauk. S.S.S.R. Met.*, 3, 160.
31. Boyko, Yu. I., Geguzin, Ya. E. & Klinchuk, Yu. I. (1979). Experimental discovery of entrainment of dislocations by an electron wind in metals. *Zh. Eksp. Teor. Fiz.*, 30, 154.
32. Klimov, K. M., Burkhanov, Yu. S. & Novikov, I. I. (1985). Effect of a high-density electric-current on the plastic-deformation of aluminum. *Strength Mater.*, 17, 782.
33. Okazaki, K., Kagawa, M. & Conrad, H. (1978). A study of the electroplastic effect in metals. *Scr. Metall.*, 12, 1036.
34. Okazaki K., Kagawa M., Conrad H. (1979). Additional results on the electroplastic effect in metals. *Scr. Metall.*, 13, 277.
35. Okazaki K., Kagawa M. & Conrad H. (1979). Effects of strain rate, temperature and interstitial content on the electroplastic effect in titanium. *Scr. Metall.*, 13, 473.
36. Okazaki, K., Kagawa, M. & Conrad, H. (1980). An evaluation of the contribution of skin, pinch and heating effects to the electroplastic effect in titanium. *Mater. Sci. Eng.*, 45, 109.
37. Okazaki, K., Kagawa, M. & Conrad, H. (1980). The electro-plastic effect in titanium, in Titanium'80 Science and Technology. TMS-AIME, Warrendale, PA. P. 763.
38. Sprecher, A. F., Mannan, S. L. & Conrad, H. (1983). On the temperature rise associated with the electroplastic effect in titanium. *Scr. Metall.*, 17, 769.
39. Conrad, H., Sprecher, A. F. & Mannan, S. L. (1985). Proceedings International Symposium on Mechanics of Dislocation, edited by E. C. Aifantis and J. P. Hirth. American Society for Metals, Metals Park, OH. P. 225.
40. Cao, W. D., Sprecher, A. F. & Conrad, H. (1989). Measurement of the electroplastic effect in Nb. *Scr. Metall.*, 22, 1026.
41. Cao, W. D., Sprecher, A. F. & Conrad, H. (1989). Effect of strain rate on the electroplastic effect in Nb. *Scr. Metall.*, 23, 151.
42. Cao, W. D. & Conrad, H. (1995). Effect of stacking fault energy and temperature on the electroplastic effect in FCC metals, in Micromechanics of Advanced Materials – A Symposium in Honor of Professor James C.M. Li's 70th birthday. Minerals, Metals & Materials Society, Warrendale, PA. P. 225.
43. Varma, S. K. & Cornwell, L. R. (1980). Comments on the electroplastic effect in aluminum-reply. *Scr. Metall.*, 14, 1035.
44. Goldman, P. D., Motowidlo, L. R. & Galligan, G. M. (1981). The absence of an electroplastic effect in lead at 4.2 K. *Sci. Metall.*, 15, 353.
45. Varma, S. K. & Cornwell, L. R. (1979). Electroplastic effect in aluminum. *Scr. Metall.*, 13, 733.
46. Varma, S. K. & Cornwell, L. R. (1980). Comments on the electroplastic effect in aluminum-reply. *Scr. Metall.*, 14, 1035.
47. Troitskii, O. A. (1968). Radiation-Induced Changes in the Strength and Plasticity of Zinc Single Crystals. Moscow.
48. Heigel, J. C., Andrawes, J. S., Roth, J. T., Hoque, M. E. & Frd, R. M. (2005). Viability of electrically treating 6061 T6511 aluminum for use in manufacturing processes. *Trans. NAMRI/SME*, 33, 145.
49. Ross, C. & Roth, J. T. (2005). The effects of DC current on the tensile properties of metals, in Proceedings of the ASME Materials Division Roth 100. ASME, New York. P. 363.
50. Zhu, Y. H., To, S., Lee, W. B., Liu, X. M., Jiang, Y. B. & Tang, G. Y. (2009). Effects of dynamic electropulsing on microstructure and elongation of a Zn-Al alloy. *Mater. Sci. Eng. A*, 501, 125.
51. Egea, A. J. S., Rojas, H. A. G., Celentano, D. J. & Peiró, J. J. (2016). Mechanical and metal-

- lurgical changes on 308L wires drawn by electropulses. *Materials & Design*, 90, 1159–1169.
52. Li, X., Wang, F., Li, X., Zhu, J. & Tang G. (2017). Mg–3Al–1Zn alloy strips processed by electroplastic differential speed rolling. *Materials Science and Technology*, 33(2), 215–219.
53. Egorushkin, V. E., Panin, V. E. & Panin, A. V. (2018). Krivizna reshetki, polosy lokalizovannogo sdviga i mekhanizm elektroplasticheskogo effekta. *Fizicheskaya mezomekhanika*, 21(3), 5–11. (In Russ.).
54. Gagarin, A. Yu., Sarychev, V. D., Nevskiy, S. A. & Potekayev, A. I. (2019). Vliyaniye impul'snogo elektricheskogo toka na kharakter dvizheniya avtovoln plasticheskoy deformatsii pri rastyazhenii stal'noy plastiny. *Izvestiya vuzov. Chernaya metallurgiya*, 62(2), 148–153. (In Russ.).
55. Troitskii, O. A., Nikitenko, Yu. V. & Moiseev, M. M. (1991). Electroplastic deformation process for metals – Stopping blank deformation at stress level between 1.5 times yield point of metal and 0.9 times its ultimate strength. Patent SU1687349-A1.
56. Troitskii, O. A. & Troitskii, V. O. (2008). Method for plastic working of metals involves applying current pulses, rolling, drawing, flattening frequency to multiple frequency of ultrasonic oscillations by ultrasound generator in predetermined range thus improve efficiency. Patent RU2321468-C2.
57. Klimov, K. M. & Novikov, I. I. (1978). Effects of temperature gradient and a high-density electric current on the plastic deformation of wire. *Russ. Metall.*, 6, 175.
58. Spitsyn, V. I., Troitskii, O. A., Gusev, E. V. & Kurdiukov, V. D. K. (1974). Electroplastic deformation of stainless (18/9) steel. *Izv. Akad. Nauk SSSR [Khim]*, 2, 123.
59. Spitsyn, V. I., Troitskii, O. A., Gaviish, A. A., Karynkin, V. I., Shaka, G. E., Stashenko, V. I. & Kozyrev, A. S. (1978). X-ray diffraction and mechanical investigation of copper after electroplastic drawing. *Izv. Akad. Nauk SSSR [Khim]*, 4, 120.
60. Troitskii, O. A., Spitsyn, V. O., Sokolov, N. V., Ryzhkov, V. G. & Dubov, Yu. S. (1979). Electroplastic drawing of magnetically hard steel wire. *Izv. Akad. Nauk SSSR [Khim]*, 2, 113.
61. Troitskii, O. A., Stashenko, V. I., Sokolov, N. V. & Ryzhkov, V. G. (1977). Electroplastic drawing of stainless steel. *DAN S.S.S.R.*, 237, 1082.
62. Troitskii, O. A., Stashenko, V. I. & Ryzhkov, V. G. (1978). Electroplastic drawing of steel, copper and tungsten. *DAN S.S.S.R.*, 243, 330.
63. Bazaykin, V. I., Gromov, V. E., Kuznetsov, V. A. & Peretyatho, V. N. (1991). Mechanics of electrostimulated wire drawing. *Int. J. Solids Struct.*, 27, 1693.
64. Klimov, K. M. (2007). Alternative methods of producing bars and wire. *Metallurgist*, 51, 511.
65. Klimov, K. M., Shnyrev, G. D., Novikov, I. I. & Isaev, A. V. (1975). Electroplastic rolling of tungsten and tungsten-rhenium wire into strip of micro thickness. *Russ. Metall.*, 4, 107.
66. Spitsyn, V. I., Kopiev, A. V., Ryzhkov, V. G., Sokolov, N. V. & Troitskii, O. A. (1977). Flattening mill for finest tungsten spring band using ultrasound and electroplastic effect. *Dokl. Akad. Nauk*, 236, 861.
67. Klimov, K. M., Morukhovich, A. M., Glezer, A. M. & Molotilov, B. V. (1981). Rolling of iron-cobalt alloys which are different to pressure-form, using a high density electric current. *Izv. Akad. Nauk SSSR*, 6, 69.
68. Klimov, K. M. & Novikov, I. I. (2007). Absence of strain hardening upon electrostimulated rolling of metals under cold conditions. *Dokl. Phys.*, 52, 359.
69. Mal'tsev, I. M. (2008). Electroplastic rolling of metals with a high-density current. *Russ. J. Non-Ferrous Met.*, 49, 175.
70. Tang, G. Y., Zheng, M. X., Zhu, Y. H., Zhang, J., Fang, W. & Li, Q. (1998). The application of the electro-plastic technique in the cold-drawing of steel wires. *J. Mater. Process. Technol.*, 84, 268.
71. Tang, G. Y., Zhang, J., Zheng, M. X., Zhang, J., Fang, W. & Li, Q. (2000). Experimental study of electroplastic effect on stainless steel wire 304L. *Mater. Sci. Eng. A*, 281, 263.
72. Tang, G. Y., Zhang, J., Yan, Y. J., Zhou, H. H. & Fang, W. (2003). The engineering application of the electroplastic effect in the cold-drawing of stainless steel wire. *J. Mater. Process. Technol.*, 137, 96.
73. Tian, H. Y., Tang, G. Y., Ding, F., Xu, Z. H. & Jiang, Y. B. (2007). Research on electroplastic drawing of Mg alloy wire. *Nonferrous Met.*, 59, 10.
74. Xu, Z. H., Tang, G. Y., Tian, S. Q., Ding, F. & Tian, H. Y. (2007). Research of electroplastic rolling of AZ31 Mg alloy strip. *J. Mater. Process. Technol.*, 182, 128.
75. Guan, L., Tang, G. & Chu, P. K. (2010). Recent advances and challenges in electroplastic manufacturing processing of metals. *Journal of Materials Research*, 25, 1215–1224.
76. Tang, G. Y., Xu, Z. H., Tian, S. Q. & Xiao, C. (2007). Electroplastic rolling method and

apparatus for deformable magnesium alloy sheet, band and wire rod. Patent CN1891363-A.

77. Wang, S. N. (2009). Effect of electric pulses on drawability and corrosion property of AZ31 magnesium alloy. Master Thesis. Beijing, Tsinghua University.

78. Gromov, V. E., Kozlov, E. V., Zuev, L. B., Tsellermaer, V. Ya. & Aponasenkov, O. V. (1994). Defect structure of ferrite and austenite steels developed under electrostimulated plastic deformation. *Int. Congr. Bioceram. Hum. Body*, 2, 46.

79. Spitsyn, V. I., Troitskii, O. A. & Levin, L. V. (1977). Drawing of electrically conductive wire – by connection of draw current source pole to deformation zone to facilitate drawing at high rates based on electro-plastic effect. Patent SU584934-A.

80. Spitsyn, V. I., Stashenko, V. I. & Troitskii, O. A. (1981). Metal foil pressure treatment – with specified pulse rate of current passing through blank to speed up process. Patent SU829241-B.

81. Stolyarov, V. V., Ugurchiev, U. Kh., Gurtovaya, I. B. & Prokoshkin, S. D. (2008). Increase in the deformability of coarse-grained TiNi alloy rolled with superimposition of pulse current. *Metal Sci. Heat Treat.*, 50, 132.

82. Kuznetsov, V. A., Kuznetsova, E. S., Gromov, V. E. & Kosinov, D. A. (2018). Sistema avtomaticheskogo upravleniya protsessom elektrostimulirovannogo volocheniya. *Izvestiya vysshikh uchebnykh zavedeniy. Chernaya metallurgiya*, 61(8), 613–619. (In Russ.).

83. Zhmakin, Yu. D., Zagulyayev, D. V., Kononov, S. V., Gromov, V. E. & Kuznetsov, V. A. (2011). Chastotno-reguliruyemyy generator moshchnykh tokovykh impul'sov s obratnoy svyaz'yu po amplitude. *Promyshlennaya energetika*, (1), 28–31. (In Russ.).

84. Zhmakin, Yu. D., Zagulyayev, D. V., Kononov, S. V., Gromov, V. E. & Kuznetsov, V. A. (2010). Generator moshchnykh tokovykh impul'sov na zapirayemykh tiristorakh. *Promyshlennaya energetika*, (6), 39–41. (In Russ.).

85. Ruskiewicz, B. J., Grimm, T., Ragai, I., Mears, L. & Roth, J. T. (2017). A review of electrically-assisted manufacturing with emphasis on modeling and understanding of the electroplastic effect. *Journal of Manufacturing Science and Engineering*, 139(11), 110801(1-15).

86. Lv, Z., Zhou, Y., Zhan, L., Zang, Z., Zhou, B. & Qin, S. (2021). Electrically assisted deep drawing on high-strength steel sheet. *International Journal of Advanced Manufacturing Technology*, 112(3–4), 763–773.

87. Gerstein, G., Körkemeyer, F., Dalinger, A., Zaefferer, S. & Maier, H. J. (2019). Anomalous twinning in AZ31 magnesium alloy during electrically assisted forming. *Materials Letters*, 255, 126516.

88. Kaminskiy, P. P. (2015). Neobratimaya deformatsiya kristallov kak strukturnoye prevrashcheniye, initsiiruyemoye izmeneniyem mezhatomnogo vzaimodeystviya: dis. ... dokt. fiz.-mat. nauk. Tomsk: IFPM SO RAN. P. 243. (In Russ.).

89. Gromov, V. E., Zuyev, L. B., Kozlov, E. V. & Tsellermayer, V. Ya. (1996). Elektrostimulirovannaya plastichnost' metallov i splavov. M.: Nedra. P. 293. (In Russ.).

90. Sarychev, V. D., Gagarin, A. Yu., Nevskiy, S. A. & Granovskiy, A. Yu. (2019). Modelirovaniye vozdeystviya elektricheskogo toka na plasticheskuyu deformatsiyu materialov. *Fundamental'nye problemy sovremennogo materialovedeniya (Basic Problems of Material Science (BPMS))*, 16(3), 315–322. (In Russ.).

### Information about the authors

D. U. Abdullina – Junior Researcher, Institute of Molecule and Crystal Physics, Ufa Federal Research Center.

Yu. V. Bebikhov – Candidate of Physical and Mathematical Sciences, Associate Professor, Head of the Department «Electric power engineering and automation of industrial production», Polytechnic Institute (branch) in Mirny, North-Eastern Federal University.

P. S. Tatarinov – Senior Lecturer of the Department «Electric Power Engineering and Automation of Industrial Production», Polytechnic Institute (branch) in Mirny, North-Eastern Federal University.

S. V. Dmitriev – Doctor of Physical and Mathematical Sciences, Professor, Head of the Laboratory «Nonlinear Dynamics of Molecules and Crystals», Institute of Molecule and Crystal Physics, Ufa Federal Research Center.

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

Статья поступила в редакцию 13.06.2023; одобрена после рецензирования 24.07.2023; принята к публикации 07.08.2023.

The article was received by the editorial board on 13 June 23; approved after reviewing 24 July 23; accepted for publication 07 Aug. 23.

Научная статья

1.3.8. Физика конденсированного состояния (физико-математические науки)

УДК 621.793.182

doi: 10.25712/ASTU.1811-1416.2023.04.007

**СРАВНИТЕЛЬНЫЙ АНАЛИЗ ПОКРЫТИЙ БОРА, НАНЕСЕННЫХ МЕТОДОМ  
МАГНЕТРОННОГО НАПЫЛЕНИЯ В АРГОНЕ И АЗОТЕ****Юрий Федорович Иванов<sup>1†</sup>, Георгий Юрьевич Юшков<sup>2</sup>**<sup>1,2</sup> Институт сильноточной электроники СО РАН, пр. Академический, 2/3, 634055, Томск, Россия<sup>1</sup> yufi55@mail.ru<sup>†</sup>, <https://orcid.org/0000-0001-8022-7958><sup>2</sup> gyushkov@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-7615-6058>

**Аннотация.** Представлен сравнительный анализ свойств покрытий бора на поверхности нержавеющей стали, нанесенных в среде аргона и азота с использованием планарного магнетрона с термоизолированной нагреваемой в разряде мишенью из чистого кристаллического бора. Измерены скорости нанесения покрытий, которые при постоянной мощности разряда уровня 40 Вт при использовании в качестве рабочих газов аргона и азота составляли около 4 и 4,7 нм/мин, соответственно. Методом сканирующей электронной микроскопии исследован рельеф поверхности покрытия. Показано, что, несмотря на различие характера рельефа покрытий, формирующихся в аргоне и азоте, морфологические свойства поверхностей близки. Результаты, полученные методами рентгенофазового анализа и просвечивающей электронной дифракционной микроскопии, свидетельствуют о преобладании аморфной фазы бора в покрытиях, нанесенных в этих газах. На границе раздела покрытия и подложки выявлено формирование частиц боридов железа и кристаллического бора с размерами от 3 нм до 4,5 нм, образующихся как в среде аргона, так и азота.

**Ключевые слова:** магнетронное нанесение покрытий, пленки бора, фазовый состав, свойства покрытий.

**Благодарности:** Работа выполнена за счет средств гранта Российского научного фонда № 22-29-00381, <https://rscf.ru/project/22-29-00381/>.

**Для цитирования:** Иванов Ю.Ф., Юшков Г.Ю. Сравнительный анализ покрытий бора, нанесенных методом магнетронного напыления в аргоне и азоте // Фундаментальные проблемы современного материаловедения. 2023. Т. 20, № 4. С. 484–490. doi: 10.25712/ASTU.1811-1416.2023.04.007.

Original article

**COMPARATIVE ANALYSIS OF BORON COATINGS DEPOSITED BY MAGNETRON  
SPUTTERING IN ARGON AND NITROGEN****Yurii F. Ivanov<sup>1†</sup>, Georgy Yu. Yushkov<sup>2</sup>**<sup>1,2</sup> Institute of High Current Electronics SB RAS, Academicheskii Pr., 2/3, Tomsk, 634055, Russia<sup>1</sup> yufi55@mail.ru<sup>†</sup>, <https://orcid.org/0000-0001-8022-7958><sup>2</sup> gyushkov@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-7615-6058>

**Abstract.** A comparative analysis of the properties of boron coatings on the surface of stainless steel deposited in an argon and nitrogen using a planar magnetron with a thermally insulated discharge-heated target made of pure crystalline boron is presented. Coating deposition rates were measured, which, at discharge power of 40 W using argon and nitrogen as working gases, were about 4 and 4.7 nm/min, respectively. The surface relief of the coating was studied by scanning electron microscopy. It is shown that, despite the difference in the nature of the relief of coatings formed in argon and nitrogen, the morphological properties of the surfaces are close. The results obtained by X-ray phase analysis and transmission electron diffraction microscopy indicate the predominance of the amorphous boron phase in coatings deposited in these gases. At the interface between the coating and the substrate, the formation of particles of iron borides and crystalline boron with sizes from 3 nm to 4.5 nm, formed both in argon and nitrogen, was revealed.

**Keywords:** magnetron coating, boron films, phase composition, coating properties.

**Acknowledgements:** The work was supported by the Russian Science Foundation by grant No. 22-29-00381, <https://rscf.ru/project/22-29-00381/>.

**For citation:** Ivanov, Yu. F. & Yushkov, G. Yu. (2023). Comparative analysis of boron coatings deposited by magnetron sputtering in argon and nitrogen. *Fundamental'nye problemy sovremennogo materialovedeniya (Basic Problems of Material Science (BPMS))*, 20(4), 484–490. (In Russ.). doi: 10.25712/ASTU.1811-1416.2023.04.007.

## Введение

Создание слоев и покрытий бора на различных поверхностях представляет значительный практический интерес. Метод борирования, в котором бориды металлов образуются за счет диффузного насыщения бором приповерхностных слоев деталей из сталей и сплавов, широко применяется в промышленности для улучшения их функциональных свойств [1]. Нанесение покрытий бора на поверхности деталей также имеет перспективу для решения ряда практических задач. Так, покрытия из кристаллического бора увеличивают твердость, износостойкость и коррозионную стойкость поверхности [2, 3], а покрытия из аморфного бора могут использоваться как твердая жаростойкая смазка [4]. Использование магнетронных систем напыления [5] представляется привлекательным методом для нанесения покрытий бора на широкую номенклатуру поверхностей.

Принципиальным моментом при использовании магнетронной системы напыления является наличие достаточной электропроводности материала распыляемой мишени (катода разряда). В противном случае, падение напряжения на сопротивлении мишени не позволяет реализовать функционирование разряда или ограничивает существование этого разряда слаботочной формой, при которой производительность нанесения покрытия невелика. Поскольку при нормальных условиях электрическое сопротивление бора около 10 МОм·см [6], использование мишени из бора для нанесения его покрытий в стандартных магнетронных напылительных системах затруднено.

Вместе с тем, бор, как все полупроводники, имеет отрицательный температурный коэффициент электрического сопротивления и его нагрев приводит к увеличению его электрической проводимости. Данный эффект был использован для реализации функционирования магнетрона с мишенью из чистого кристаллического бора в атмосфере инертных газов [7].

Целью настоящей работы было нанесение покрытий бора методом магнетронного распыления в среде аргона и азота, и проведение исследований, направленных на сравнение структуры и свойств этих покрытий.

## Методика нанесения покрытия бора

Для нанесения покрытий использовался планарный магнетрон с мишенью диаметром 51 мм, выполненной из чистого (99,95 ат. %) кристаллического бора. Основные отличия этого магнетрона от аналогичных стандартных устройств состояли в следующем. Мишень из бора была закреплена на водоохлаждаемой магнитной системе с использованием кольцевых прокладок из граффлекса толщиной 1 мм. Прокладки из граффлекса, электропроводящего материала с анизотропными теплопроводными свойствами, обеспечивали термоизоляцию нагреваемой в разряде мишени и приложение к ней катодного потенциала. При нагреве мишени до температуры около 400 °С удельное электрическое сопротивление бора снижалось до уровня 5 Ом·см, что делало возможным стабильное зажигание магнетронного разряда и нанесение покрытий на поверхность образцов.

Поскольку покрытие бора обладает достаточной электропроводностью только при повышенной температуре, его нанесение на относительно холодный анод магнетрона приводило к изоляции его поверхности и нестабильному функционированию разряда за счет известного эффекта "исчезающего анода" [8]. Поэтому, стандартный анод магнетрона был заменен на анод, выполненный из трех плоских колец из нержавеющей стали толщиной 2 мм с щелями между ними шириной 3 мм. Осаждение бора на поверхность колец в щелях происходило с меньшей интенсивностью и это позволяло обеспечить стабильное функционирование магнетронного разряда в течение около 70 часов. После указанного промежутка времени, в случае появления нестабильности разряда, производилась очистка поверхности колец от по-

крытия бора и система была готова функционировать снова.

Другой особенностью конструкции анода магнетрона было наличие газораспределяющей анодной полости с расположенными по её внутреннему диаметру отверстиями. Это обеспечивало равномерное распределение потока рабочего газа в область рабочей поверхности мишени и обеспечивало снижение напряжения горения и предельного давления разряда магнетрона. Более детально конструкция и принцип функционирования магнетрона представлены в работах [7, 9].

Откачка вакуумной камеры перед нанесением покрытий бора осуществлялась криогенным "безмасляным" насосом НВК-250-3.2 до остаточного давления  $3 \cdot 10^{-5}$  Па. При нанесении покрытия подавался поток рабочего газа - аргона или азота особой чистоты (объемная доля - 99,999 %) и давление в области разрядной системы магнетрона повышалось до 0,2 Па. Ток магнетронного разряда обеспечивался стабилизированным источником Spellman SL6PN300 с регулируемым постоянным напряжением до 6 кВ.

Покрытия бора наносились на поверхность образцов из нержавеющей стали марки 12Х18Н10Т. Образцы были прямоугольной формы с размером  $15 \times 15$  мм и толщиной 5 мм, и отполированы до 11 класса чистоты. Процедура зажигания разряда была аналогична представленной в работе [9]. При нанесении покрытий образец располагался на расстоянии 6 см от поверхности мишени магнетрона. Толщина покрытия бора была пропорциональна времени процесса его нанесения и току разряда. Для удобства сравнения различных характеристик покрытий, все данные приведены для образцов со временем нанесения покрытия в атмосферах аргона и азота в течение 5 часов при постоянном токе магнетронного разряда 50 мА.

### Морфология и микротвердость покрытия

Толщина покрытия бора, измеренная микроинтерферометром МИИ-4М, в случае использования в качестве рабочего газа аргона, составляла  $1,2 \pm 0,1$  мкм, а в случае азота -  $1,4 \pm 0,1$  мкм. Таким образом, скорости нанесения покрытий бора при использовании аргона и азота были близки и составляли около 4 и 4,7 нм/мин, соответственно. Отметим, что полученные скорости нанесения покрытий бора были выше, чем скорости нанесения покрытий

ВЧ магнетронным распылителем непроводящих материалов [10], которые, при используемой в эксперименте средней мощности разряда уровня 40 Вт, составляли не более 1 нм/мин.

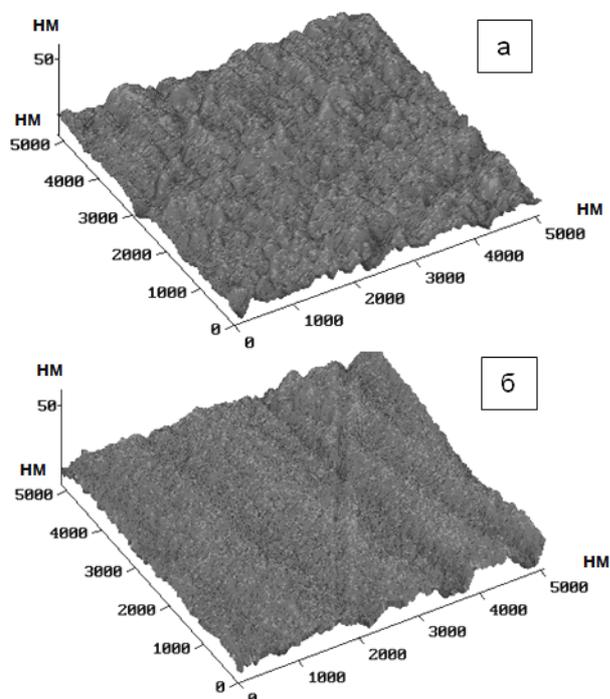
Средняя плотность покрытия бора была определена по измеренной толщине и приращению массы образца, определенной с помощью аналитических весов ВЛ-220М с точностью  $\pm 10$  мкг. В случае образцов, нанесенных в атмосфере аргона, она составила  $1,6$  г/см<sup>3</sup>, азота -  $1,3$  г/см<sup>3</sup>. Полученные значения плотности покрытий были ниже, чем, например, плотности  $\beta$ -ромбоэдрической аллотропии кристаллического бора ( $2,34$  г/см<sup>3</sup>) или гексагонального нитрида бора ( $2,1$  г/см<sup>3</sup>), но выше, чем средняя плотность мишени магнетрона ( $1,2$  г/см<sup>3</sup>), изготовленной методом горячего прессования в вакууме кристаллов бора с размерами от 1 до 10 мкм.

Рельеф поверхности покрытий был определен с использованием сканирующего атомно-силового микроскопа Solver P47 с кантилевером NSG-01. Примеры рельефа поверхностей покрытий бора, полученных в атмосферах аргона и азота, представлены на рис.1. Из анализа полученных данных следует, что на поверхности покрытия, нанесенного в аргоне, присутствуют пики с характерным размером основания (20-100) нм, а в случае азота преобладает волнообразный рельеф с вершинами шириной около (50-300) нм и впадинами между ними около (30-100) нм.

Несмотря на различие рельефа, перепад неоднородностей покрытий по их высоте практически одинаков: около 22 нм в случае аргона и около 24 нм в случае азота, что приблизительно в 50 раз меньше толщины покрытия бора для этих случаев. Шероховатость поверхности покрытий  $R_a$ , нанесенных как в аргоне, так и азоте, также одинакова и составляет около 2 нм, что, в общем-то, типично для покрытий толщиной уровня 1 мкм, полученных магнетронным методом. Асимметрия для покрытия бора в аргоне положительная ( $R_{sk} = 0,1$ ), что означает преобладание пиков над впадинами, а в случае азота наоборот, отрицательная ( $R_{sk} = -0,1$ ).

Измерение микротвердости покрытия было проведено с использованием установки NanoTest 600 по методу Оливера-Фарра [11] при усреднении результатов по 10 измерениям. Результаты измерения параметров покрытия были следующими: в случае аргона микротвердость поверхности покрытия составляла  $H = 6,5 \pm 0,1$  ГПа, модуль Юнга  $E = 72 \pm 2$  ГПа; в

случае азота  $H = 2,5 \pm 0,1$  ГПа,  $E = 64 \pm 2$  ГПа. Микротвердость покрытий была существенно ниже, чем, например, у кристаллических аллотропий бора, что может свидетельствовать о преобладании аморфной фазы бора в формируемом покрытии.

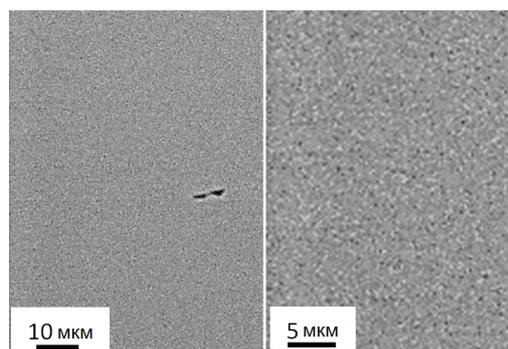


**Рис.1.** Атомно-силовая микроскопия рельефа поверхности покрытия бора, нанесенного на образцы из нержавеющей стали в атмосфере аргона (а) и азота (б)

**Fig.1.** Atomic force microscopy of the surface morphology of a boron coating deposited on stainless steel samples in argon (a) and nitrogen (b)

### Состав и структура покрытия

Исследования структуры покрытий бора, сформированных в среде аргона или азота, выполненные методами сканирующей электронной микроскопии (прибор Philips SEM 515), не выявили значительных различий. В обоих случаях на электронно-микроскопических изображениях выявляется крапчатый контраст размерами (200-250) нм. Электронно-микроскопическое изображение покрытия бора, сформированного в среде аргона, представлено, в качестве примера, на рис.2. Методами микро-рентгеноспектрального анализа показано, что наряду с атомами бора (бора и азота, в случае атмосферы азота) в покрытии присутствуют атомы кислорода (табл.).



**Рис.2.** Электронно-микроскопическое изображение покрытия бора, сформированного в среде аргона

**Fig.2.** Electron microscopic image of the boron coating formed in an argon

**Таблица.** Результаты микро-рентгеноспектрального анализа системы «покрытие (бор)/(сталь 12X18H10T) подложка»

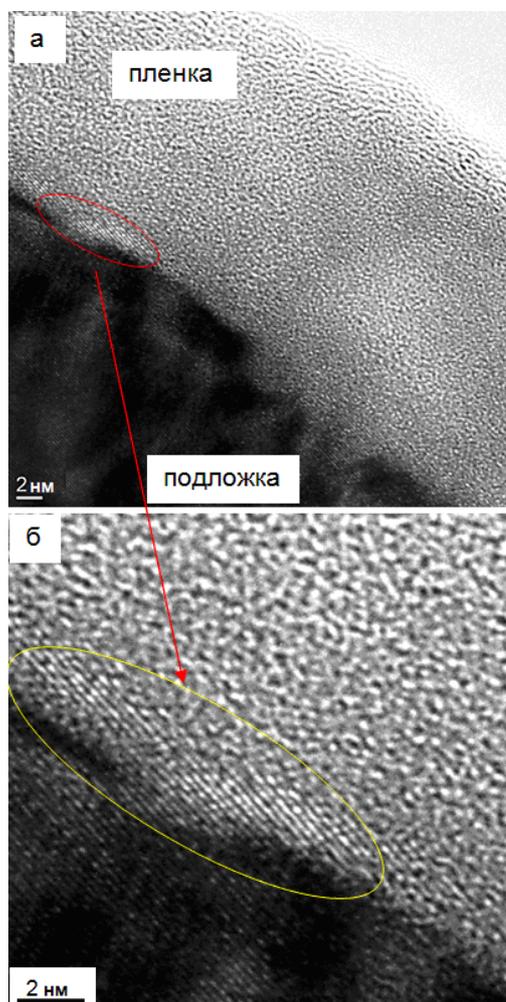
**Table.** Results of X-ray microspectral analysis of the «coating (boron)/(steel 12Kh18N10T) substrate» system

Химический элемент	Концентрация, ат. %	
	B+Ar	B+N <sub>2</sub>
B	89,29	66,70
N	0,00	15,72
O	7,26	11,15
Cr	0,72	1,33
Fe	2,45	4,58
Ni	0,28	0,52

Методами рентгенофазового анализа (дифрактометр Shimadzu XRD-6000; съемка осуществлялась с монохроматором CM-3121 в медном отфильтрованном излучении Cu-K $\alpha$ 1) кристаллический бор и фазы на его основе не обнаружены, что может свидетельствовать как об аморфном состоянии бора, так и о малом количестве фаз на основе бора. На аморфное состояние системы «покрытие/подложка» указывает низкий уровень кристалличности исследуемого материала: степень кристалличности покрытия бора, сформированного в среде аргона 67 %, в среде азота – 56 %. Следует отметить, что формирование покрытия в среде азота сопровождается азотированием поверхностного слоя стали с образованием нитридов железа состава Fe<sub>3</sub>N.

Детальное исследование структуры и фазового состава покрытия проводили методами просвечивающей электронной дифракционной микроскопии (прибор JEM-2100F JEOL). Установлено, что независимо от среды формирова-

ния (аргон или азот), покрытие бора является аморфно-кристаллическим, о чем свидетельствуют результаты, полученные методом прямого разрешения кристаллической решетки (рис.3).

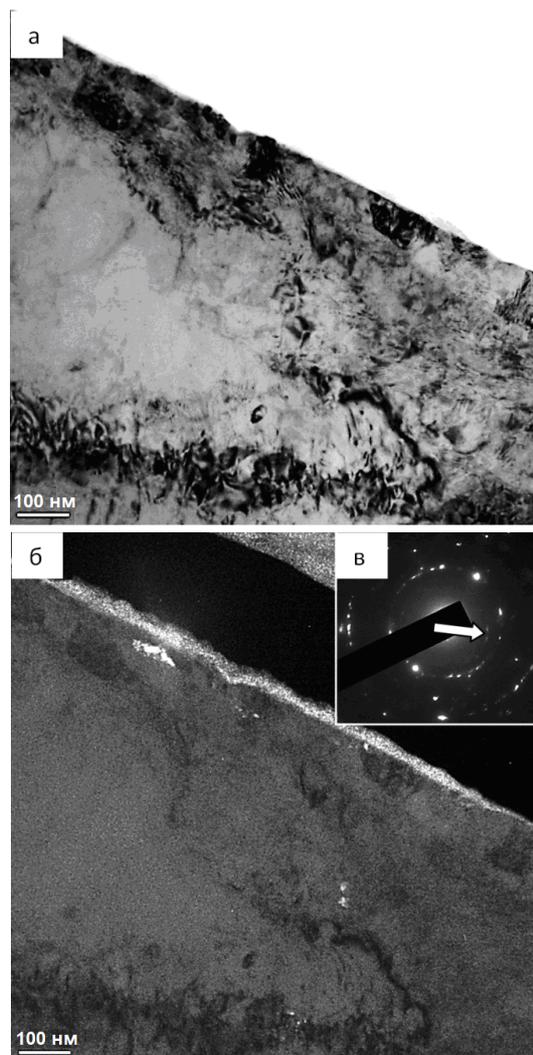


**Рис.3.** Структура системы «пленка/подложка», формирующаяся при осаждении на сталь бора в среде аргона. Овалом обозначена область покрытия, имеющая кристаллическую решетку

**Fig.3.** The structure of the «film/substrate» system formed during the deposition of boron on steel in an argon. The oval indicates the area of the coating, which has a crystal lattice

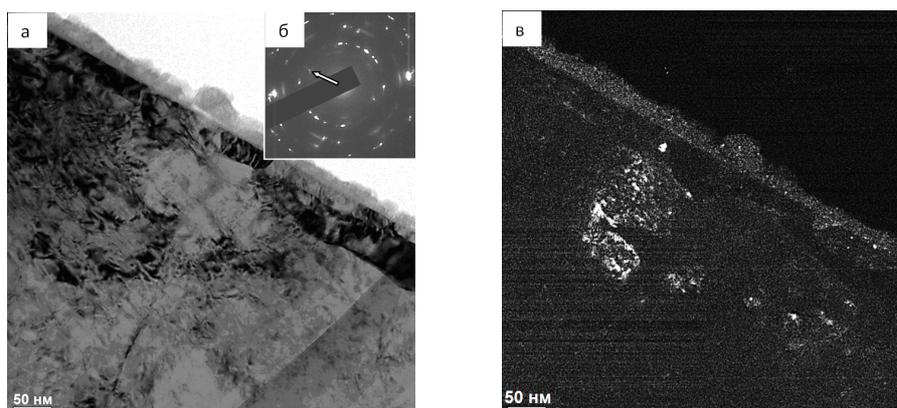
Фазовый состав системы «покрытие/подложка» изучали методами темнопольного анализа и индиферирования соответствующих микроэлектроннограмм. В покрытии бора, сформированном как в среде аргона (рис.4), так и в среде азота (рис.5), выявлены частицы боридов железа состава FeB и Fe<sub>2</sub>B, а также кристаллического бора. Размеры частиц изменяются в пределах (3-4,5) нм.

Следует обратить внимание на то, что формирование на поверхности стали покрытия бора, независимо от газовой среды (аргон или азот), сопровождается деформированием подложки с формированием в тонком ( $\approx 100$  нм) поверхностном слое нанокристаллической (35-60 нм) зеренной структуры (рис.3а, рис.4а).



**Рис.4.** Электронно-микроскопическое изображение структуры поверхностного слоя системы «покрытие/подложка», сформированного в среде аргона; а – светлое поле; б – темное поле, полученное в близко расположенных рефлексах  $\langle 020 \rangle$  FeB +  $\langle 321 \rangle$  B; в – микроэлектроннограмма (рефлексы, в которых получено темное поле, указаны на (в) стрелкой)

**Fig.4.** Electron microscopic image of the structure of the surface layer of the «coating/substrate» system formed in an argon; a – bright field; b – dark field obtained in closely spaced reflections  $\langle 020 \rangle$  FeB +  $\langle 321 \rangle$  B; (c) microelectron diffraction pattern (reflections in which a dark field was obtained are indicated by an arrow in (c))



**Рис.5.** Электронно-микроскопическое изображение структуры поверхностного слоя системы «покрытие/подложка», сформированного в среде азота; а – светлое поле; б – микроэлектроннограмма; в – темное поле, полученное в рефлексах  $\langle 100 \rangle \text{Fe}_3\text{N} + \langle 101 \rangle \text{FeB}$

**Fig.5.** Electron microscopic image of the structure of the surface layer of the «coating/substrate» system formed in a nitrogen environment; a – bright field; b – microelectron diffraction pattern; c – dark field obtained in  $\langle 100 \rangle \text{Fe}_3\text{N} + \langle 101 \rangle \text{FeB}$  reflections

### Заключение

Сравнительный анализ структуры и свойств покрытий бора на поверхности нержавеющей стали марки 12X18H10T, нанесенных в среде аргона и азота с использованием планарного магнетрона с термоизолированной, нагреваемой в разряде, мишенью из чистого кристаллического бора, показал следующее. Скорости нанесения покрытий при одинаковой мощности магнетронного разряда уровня 40 Вт, при использовании в качестве рабочих газов аргона и азота, достаточно близки и составили около 4 и 4,7 нм/мин, соответственно. Плотность покрытий толщиной около 1 мкм в атмосфере аргона была 1,6 г/см<sup>3</sup>, а азота - 1,3 г/см<sup>3</sup>. С использованием метода сканирующей электронной микроскопии поверхности, показано, что, несмотря на различие характера рельефа покрытий, формирующихся в аргоне и в азоте, шероховатость поверхности приблизительно одинаковая. Относительно невысокие значения микротвердости покрытий свидетельствуют о преобладании аморфной фазы в нем, как в случае аргона, так и азота. Это было прямо подтверждено методами рентгенофазового анализа и просвечивающей электронной дифракционной микроскопии. Исследование фазового состава системы «покрытие/подложка» показало, что как в случае аргона, так в случае азота на границе раздела формируются частицы боридов железа состава Fe<sub>2</sub>B и Fe<sub>3</sub>B, а также кристаллического бора, размеры которых изменяются в пределах (3-4,5) нм. Таким образом, близкие характеристики покрытий, полученных в атмосфере этих газов, связаны с преимущественным формированием аморфной структуры бора в покрытиях, а кристаллическая фаза

формируется в том и другом случае только на границе контакта покрытия и подложки. Несмотря на использование при нанесении покрытий "безмаслянной" вакуумной откачки на основе криогенного насоса и рабочих газов особой чистоты, в покрытиях бора присутствовал кислород. По-видимому, это связано с адсорбцией кислорода со стенок вакуумной камеры за счет плазмы разряда, а появление слоев кислорода на стенках – с его десорбцией на них при экспонировании камеры в атмосфере.

### Список литературы

1. Лыгденов Б.Д., Гармаева И.А., Попова Н.А., Козлов Э.В., Гурьев А.М., Иванов С.Г. Исследование фазового состава и дефектного состояния градиентных структур борированных сталей 20Л, 45, 55 И 5ХНВ // *Фундаментальные проблемы современного материаловедения*. 2012. Т. 9, № 4–2. С. 681–689.
2. Гурьев А.М., Иванов С.Г., Гурьев М.А., Иванов А.Г., Лыгденов Б.Д., Земляков С.А., Долгоров А.А. Структура и свойства упрочненных бором и бором совместно с титаном поверхности штамповых сталей 5ХНВ И 5Х2НМВФ // *Фундаментальные проблемы современного материаловедения*. 2010. Т. 7, № 1. С. 27–31.
3. Ипатов А.Г., Харанжевский Е.В. Триботехнические свойства сверхтвердых функциональных покрытий на основе карбида и нитрида бора // *Трение и износ*. 2019. Т. 40, № 6. С. 776–782.
4. Greco A., Mistry K., Sista V., Eryilmaz O., Erdemir A. Friction and wear behavior of boron based surface treatment and nano-particle lubricant additives for wind turbine gearbox applications // *Wear*. 2011. V. 271, N 9–10. P. 1754–1760.
5. Baptista A., Silva F.J.G., Porteiro J., Míguez J.L., Pinto G., Fernandes L. On the physical vapour

deposition (PVD): evolution of magnetron sputtering processes for industrial applications // *Procedia Manufacturing*. 2018. V.17, P. 746–757.

6. Greiner E.S., Gutowski J.A. Electrical resistivity of boron // *Journal of Applied Physics*. 1957. V. 28, N 11. P. 1364–1365.

7. Gushenets V.I., Oks E.M., Savkin K.P., Vizir A.V., Yushkov G.Yu., Hershcovitch A., Kulevoy T.V. Boron ion beam generation using a self-sputtering planar magnetron // *Review of Scientific Instruments*. 2010. V. 81, N 2, P. 02B303.

8. Belkind A., Jansen F. Anode effects in magnetron sputtering // *Surface and Coatings Technology*. 1998. V. 99, N 1–2. P. 52–59.

9. Иванов Ю.Ф., Юшков Г.Ю. Структура и свойства покрытия бора, нанесенного методом магнетронного распыления и модифицированного электронным пучком // *Фундаментальные проблемы современного материаловедения*. 2022. Т. 19, № 4. С. 539–545.

10. Pascual E., Martínez E., Esteve J., Lousa A. Boron carbide thin films deposited by tuned-substrate RF magnetron sputtering // *Diamond and Related Materials*. 1999. V. 8, N 2–5. P. 402–405.

11. Oliver W. C., Pharr G. M. Measurement of hardness and elastic modulus by instrumented indentation: advances in understanding and refinements to methodology // *Journal of Materials Research*. 2004. V. 19, N 1. P. 3–20.

#### Информация об авторах

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

Г. Ю. Юшков – доктор технических наук, главный научный сотрудник Института сильноточной электроники СО РАН.

#### References

1. Ligdenov, B. D., Garmaeva, I. A., Popova, N. A., Kozlov, E. V., Guriev, A. M. & Ivanov, S. G. (2012). Research of phase structure and defective condition gradient of structures boronizing steels 20L, 45, 55 and 5HNV. *Fundamental'nye problemy sovremennogo materialovedenia (Basic Problems of Material Science (BPMS))*, 9(4–2), 681–689. (In Russ.).

2. Guriev, A. M., Ivanov, S. G., Guriev, M. A., Ivanov, A. G., Ligdenov, B. D., Zemlyakov, S. A. & Dolgorov A. A. (2010). Structure and properties of surfaces of 5HNV and 5H2NMVF stamp steels hardened with boron and boron together with titanium.

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

Статья поступила в редакцию 20.06.2023; одобрена после рецензирования 18.07.2023; принята к публикации 31.07.2023.

The article was received by the editorial board on 20 June 23; approved after reviewing 18 July 23; accepted for publication 31 July 23.

*Fundamental'nye problemy sovremennogo materialovedenia (Basic Problems of Material Science (BPMS))*, 7(1), 27–31. (In Russ.).

3. Ipatov, A. G. & Kharanzhevsky, E. V. (2019). The tribological properties of super-hard and functional coatings based on carbide and boron nitride. *Journal of Friction and Wear*, 40(6), 588–592.

4. Greco, A., Mistry, K., Sista, V., Eryilmaz, O. & Erdemir, A. (2011). Friction and wear behavior of boron based surface treatment and nano-particle lubricant additives for wind turbine gearbox applications. *Wear*, 271(9–10), 1754–1760.

5. Baptista, A., Silva, F. J. G., Porteiro, J., Míguez, J. L., Pinto, G. & Fernandes, L. (2018). On the physical vapour deposition (PVD): evolution of magnetron sputtering processes for industrial applications. *Procedia Manufacturing*, 17, 746–757.

6. Greiner, E. S. & Gutowski, J. A. (1957). Electrical resistivity of boron. *Journal of Applied Physics*, 28(11), 1364–1365.

7. Gushenets, V. I., Oks, E. M., Savkin, K. P., Vizir, A. V., Yushkov, G. Yu., Hershcovitch, A. & Kulevoy, T. V. (2010). Boron ion beam generation using a self-sputtering planar magnetron. *Review of Scientific Instruments*, 81(2), 02B303.

8. Belkind, A. & Jansen, F. (1998). Anode effects in magnetron sputtering. *Surface and Coatings Technology*, 99(1–2), 52–59.

9. Иванов, Ю. Ф. & Юшков, Г. Ю. (2022). Structure and properties of boron coating deposited by magnetron sputtering and modified by electron beam. *Fundamental'nye problemy sovremennogo materialovedenia (Basic Problems of Material Science (BPMS))*, 19(4), 539–545. (In Russ.).

10. Pascual, E., Martinez, E., Esteve, J. & Lousa, A. (1999). Boron carbide thin films deposited by tuned-substrate RF magnetron sputtering. *Diamond and Related Materials*, 8(2–5), 402–405.

11. Oliver, W. C. & Pharr, G. M. (2004). Measurement of hardness and elastic modulus by instrumented indentation: advances in understanding and refinements to methodology. *Journal of Materials Research*, 19(1), 3–20.

#### Information about the authors

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

G. Yu. Yushkov – Doctor of Technical Sciences, Chief Scientist, Institute of High Current Electronics SB RAS.

Научная статья

1.3.8. Физика конденсированного состояния (физико-математические науки)

УДК 669.715:621.77.016.2:620.18

doi: 10.25712/ASTU.1811-1416.2023.04.008

## МИКРОСТРУКТУРНЫЕ ИЗМЕНЕНИЯ В СПЛАВЕ Al-3 вес. % Cu В ПРОЦЕССЕ РАВНОКАНАЛЬНОГО УГЛОВОГО ПРЕССОВАНИЯ ПРИ ПОВЫШЕННОЙ ТЕМПЕРАТУРЕ

Олег Шамилевич Ситдигов<sup>1†</sup>, Ринат Рустемович Загитов<sup>2</sup>, Елена Викторовна Автократова<sup>3</sup>, Михаил Вячеславович Маркушев<sup>4</sup>

<sup>1, 2, 3, 4</sup> Институт проблем сверхпластичности металлов РАН, ул. Степана Халтурина 39, 450001, Уфа, Россия

<sup>1</sup> sitdikov.oleg@imsp.ru<sup>†</sup>, <https://orcid.org/0000-0001-7617-3926>

<sup>2</sup> zagitov-rinat@mail.ru

<sup>3</sup> avtokratova@imsp.ru

<sup>4</sup> mvmark@imsp.ru, <https://orcid.org/0000-0002-6738-1018>

**Аннотация.** Исследовали изменение микроструктуры крупнозернистого бинарного сплава Al-3 вес. % Cu в процессе равноканального углового (РКУ) прессования при  $T=150\text{ }^{\circ}\text{C} \approx 0,5T_{\text{пл}}$  (где  $T_{\text{пл}}$  – температура плавления чистого алюминия). Перед началом деформации в сплаве были получены гомогенные выделения упрочняющей фазы  $\Theta(\text{Al}_2\text{Cu})$  со средним размером около 16 нм. Как и в условиях низкотемпературной деформации, основной особенностью РКУ прессования данного сплава при  $0,5T_{\text{пл}}$  было развитие на начальной стадии деформации ( $\epsilon=1$ ) полосовых деформационных структур, приводящих к фрагментации исходных зерен. Однако, при дальнейшем РКУ прессовании такие дислокационные структуры трансформировались в характерную для горячей деформации смешанную (суб)зеренную структуру, что сопровождалось измельчением зерен. В результате при  $\epsilon=8$  в сплаве формировалась бимодальная микроструктура с долей высокоугловых границ около 50 %, состоящая на 60 % из областей новых зерен размером около 1 мкм и нерекристаллизованных фрагментов исходных зерен, содержащих субзерна. Показано, что в отсутствие дисперсных алюминидов переходных металлов выделения основной упрочняющей фазы  $\Theta$  оказывали существенное влияние на процессы накопления и релаксации энергии деформации. В результате эти выделения контролировали формирование дислокационной структуры, протекание динамического возврата и миграцию границ (суб)зерен, определяя характер и кинетику процессов формирования новой мелкозернистой структуры.

**Ключевые слова:** алюминиевый сплав, равноканальное угловое (РКУ) прессование, вторые фазы, деформационные полосы, (суб)зеренная структура, измельчение зерен.

**Благодарности:** Работа выполнена по государственному заданию ИПСМ РАН (AAAA-A19-119021390107-8).

**Для цитирования:** Ситдигов О.Ш., Загитов Р.Р., Автократова Е.В., Маркушев М.В. Микроструктурные изменения в сплаве Al-3 вес. % Cu в процессе равноканального углового прессования при повышенной температуре // Фундаментальные проблемы современного материаловедения. 2023. Т. 20, № 4. С. 491–500. doi: 10.25712/ASTU.1811-1416.2023.04.008.

Original article

## MICROSTRUCTURAL CHANGES IN THE Al-3 wt. % Cu ALLOY DURING EQUAL-CHANNEL ANGULAR PRESSING AT ELEVATED TEMPERATURE

Oleg Sh. Sitdikov<sup>1†</sup>, Rinat R. Zagitov<sup>2</sup>, Elena V. Avtokratova<sup>3</sup>, Michael V. Markushev<sup>4</sup>

<sup>1, 2, 3, 4</sup> Institute for Metals Superplasticity Problems of Russian Academy of Sciences, Khalturina Str., 39, Ufa, 450001, Russia

<sup>1</sup> sitdikov.oleg@imsp.ru<sup>†</sup>, <https://orcid.org/0000-0001-7617-3926>

<sup>2</sup> zagitov-rinat@mail.ru

<sup>3</sup> avtokratova@imsp.ru

<sup>4</sup> mvmark@imsp.ru, <https://orcid.org/0000-0002-6738-1018>

**Abstract.** The microstructure changes in a coarse-grained binary alloy Al-3 wt. % Cu during equal channel angular (ECA) pressing at  $T=150\text{ }^{\circ}\text{C} \approx 0.5T_m$  (where  $T_m$  is the melting point of pure Al) were investigated. Prior to pressing, the alloy was heat treated to obtain precipitates of the main strengthening phase  $\Theta(\text{Al}_2\text{Cu})$  with an average size of approximately 16 nm. As with low-temperature straining, the main feature of ECA pressing of this alloy at  $0.5T_m$  was the development of banded deformation structures in the initial stage of deformation ( $\epsilon=1$ ), leading to fragmentation of the original grains. However, during further ECA pressing, such dislocation structures were transformed into a mixed (sub)grain structure characteristic of hot deformation, accompanied by grain refinement. At  $\epsilon=8$ , a bimodal microstructure with about 50 % high-angle boundaries was formed in the alloy, consisting of 60 % new grain regions with a size of about  $1\text{ }\mu\text{m}$  and unrecrystallized portions of the original grains with subgrains. It has been shown that, in the absence of transition metal dispersoids, the precipitates of the primary strengthening phase  $\Theta$  significantly influenced the processes of deformation energy accumulation and relaxation. As a result, these precipitates controlled the formation of dislocation structures, the occurrence of dynamic recovery, and the migration of (sub)grain boundaries, determining the nature and kinetics of the process of forming a new fine-grained structure.

**Keywords:** aluminum alloy, high-temperature equal-channel angular (ECA) pressing, second phases, deformation bands, (sub)grain structure, grain refinement.

**Acknowledgements:** The work was accomplished according to the state assignment of IMSP RAS (AAAA-A19-119021390107-8).

**For citation:** Sitdikov, O. Sh., Zagitov, R. R., Avtokratova, E. V. & Markushev, M. V. (2023). Microstructural changes in the Al-3 wt. % Cu alloy during equal-channel angular pressing at elevated temperature. *Fundamental'nye problemy sovremennogo materialovedeniya (Basic Problems of Material Science (BPMS))*, 20(4), 491–500. (In Russ.). doi: 10.25712/ASTU.1811-1416.2023.04.008.

## Введение

Металлы и сплавы с ультрамелкозернистой (УМЗ) структурой (размер зерна порядка и менее 1 мкм) имеют ряд преимуществ по сравнению со своими крупнозернистыми аналогами, демонстрируя, например, повышенные характеристики прочности при комнатной температуре и сверхпластичности при высокотемпературной обработке [1]. Ряд методов, позволяющих получить УМЗ структуру в массивных заготовках, основывается на так называемой интенсивной пластической деформации (ИПД) [1-3]. Среди них наибольшее распространение получило равноканальное угловое (РКУ) прессование [3-5]. Его принцип заключается в том, что пластическая деформация осуществляется простым сдвигом в момент прохождения заготовки через деформационную зону (зону пересечения каналов равного поперечного сечения). В отличие от большинства деформационных способов при таком прессовании поперечное сечение заготовок практически не изменяется [4]. Это дает возможность проводить РКУ прессование многократно и, что немаловажно, использовать его в качестве одного из действенных методов исследования процессов структурообразования, протекающих в металлах и сплавах при больших деформациях [4, 5].

В настоящее время опубликовано значительное количество работ [6-17], показывающих, что РКУ прессование эффективно для из-

мельчения зерен в алюминиевых сплавах даже при высоких температурах ( $T \geq 0,5T_{пл}$ ). Известно, что прерывистая динамическая рекристаллизация [18], которая обычно имеет место при высокотемпературной деформации материалов с низкой энергией дефектов упаковки, редко развивается в типичных представителях материалов с высокой энергией дефекта упаковки, таких как алюминий и его сплавы, и была отмечена при РКУ-прессовании только в отдельных работах [14, 17]. Напротив, в Al сплавах в указанных условиях преимущественно протекает непрерывная динамическая рекристаллизация. Она осуществляется в результате аккумуляции дислокаций в малоугловых границах, что приводит к увеличению их разориентировки и трансформации в высокоугловые границы (когда углы разориентировки достигают критического значения  $15^{\circ}$ ) [18]. Как правило, образование новых мелких зерен по такому механизму наблюдалось при РКУ прессовании сплавов, комплексно легированных наряду с основными элементами (Cu, Mg, Zn) переходными металлами (Zr, Cr, Sc) с формированием как основных упрочняющих фаз, так и дисперсоидов [6-15]. Последние играли важную роль в измельчении зерен и формировании мелкозернистой структуры, поскольку были способны обеспечивать ее стабильность, сдерживая миграцию межкристаллитных границ, а также ог-

раничивая перераспределение решеточных дислокаций и их аннигиляцию. В результате при РКУ прессовании даже при предплавленных температурах становилось возможным накопление дислокаций, формирование субгранц высокой плотности и их трансформация в высокоугловые границы [6, 7, 9-11, 13, 15].

Однако результаты этих исследований, полученные для многофазных сплавов промышленных композиций, не позволяют в полной мере охарактеризовать особенности изменения структуры при высокотемпературном РКУ прессовании чистого алюминия [16, 19] и/или модельных (бинарных) алюминиевых сплавов [20], таких как Al-Cu, Al-Mg, не содержащих переходные металлы. В этих сплавах выделяются «эвтектические» вторичные фазы типа  $\Theta$ (Al-Cu) или  $\beta$ (Al-Mg) фаз, которые также способны воздействовать на процессы трансформации микроструктуры [11, 14, 17, 20]. Однако, надо учесть, что в отличие от дисперсоидов, температура сольвуса этих выделений значительно ниже, вследствие чего они могут легко укрупняться и/или растворяться при высоких температурах. Это, несомненно, должно сказаться на структурном поведении сплавов, на термической стабильности формирующейся структуры. Таким образом, как изменения фазового состава таких материалов сами по себе, так и связанные с этим микроструктурные изменения в процессе РКУ прессования при повышенных температурах, представляют значительный интерес для построения целостной картины структурно-механического поведения алюминиевых сплавов в широком диапазоне температур и степеней деформации.

Цель данной работы – провести оценку изменений фазового состава сплава Al-3 вес. % Cu, вызванных предварительной термической обработкой и последующим РКУ прессованием при 150 °C (0,5T<sub>пл</sub>), и проанализировать их влияние на формирующуюся микроструктуру.

### Материал и методы исследования

Слитки сплава Al-3 вес. % Cu были отлиты в стальную изложницу и гомогенизированы на воздухе при температуре 520 °C в течение 4 часов, с последующим охлаждением в печи со скоростью около 1 °C/мин. Целью такой термообработки было устранить дендритную ликвацию и обеспечить предельное выделение фазы  $\Theta$ (Al<sub>2</sub>Cu) в алюминиевой матрице. Это было необходимо, чтобы максимально избежать

влияния выделений неравновесных вторичных фаз на изменение структуры в процессе последующей обработки.

РКУ прессование прутков диаметром 20 мм и длиной около 100 мм проводили на гидравлическом прессе со скоростью движения траверсы 6 мм/с в изотермических условиях при температуре 150 °C. Образцы деформировали по маршруту "А" (без поворота между проходами) до общей эквивалентной деформации  $\epsilon=8$  с использованием матрицы с L-образным каналом с внутренним и внешним углами  $\phi=90$  и  $\psi=0^\circ$  соответственно. Эта конфигурация обеспечивала истинную эквивалентную деформацию около 1 за один проход. Для фиксации структурных изменений, образцы охлаждали в воде. Перед повторным прессованием образцы прогревали в нагретой оснастке не менее 45 мин (1 час перед первым проходом).

Микроструктуру сплава после РКУ прессования изучали в центре продольных сечений образцов с помощью оптического микроскопа Nikon L-150. Зеренную структуру выявляли травлением механически полированной поверхности в растворе Келлера. Параметры микроструктуры анализировали методом дифракции обратного рассеяния электронов (EBSD анализ) с помощью сканирующего электронного микроскопа TESCAN MIRA 3 LMN и программного обеспечения HKL Channel-5 [21]. Минимальный шаг сканирования при напряжении 20 кВ составлял 0,1 мкм. Цветовой контраст на картах EBSD соответствовал различным кристаллографическим ориентировкам в стандартном треугольнике с вершинами 100 (красный), 110 (зеленый), 111 (синий). Мало- (2-5°), среднее- (5-15°) и высоко- (>15°) угловые границы маркировали белыми, темно-серыми и черными линиями соответственно. Межкристаллитные границы с разориентировкой <2° не учитывали. Тонкую структуру исследовали с помощью просвечивающего электронного микроскопа (ПЭМ) JEOL 2000EX. Образцы для EBSD и ПЭМ анализа получали электролитической полировкой на устройстве TenuPol-5 в 30% растворе азотной кислоты в метаноле при температуре -28 °C. Размер зерен и субзерен определяли по данным EBSD анализа как эквивалентный диаметр кристаллитов [21, 22]. Размер выделений также оценивали по их эквивалентному диаметру на ПЭМ изображениях [23]. Для этого поперечные и продольные размеры не менее 600 частиц измеряли как диагонали эллипсов, вписанных в частицы.

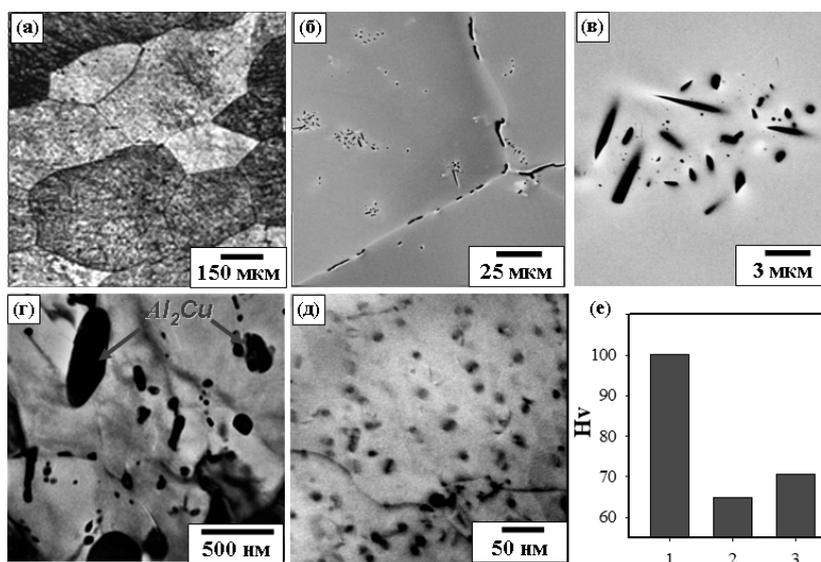
Микротвердость по методу Виккерса (HV) измеряли с помощью полуавтоматического

прибора Metrotest ITV-1-M не менее, чем по 10 отпечаткам, полученным при нагрузке 0,5Н при комнатной температуре.

### Результаты и их обсуждение

Структура сплава после гомогенизации состояла из близких к равноосным зерен размером от 200 до 400 мкм (рис.1а). Наряду с крупными избыточными фазами размерами до 3 мкм, которые представляли собой интерметаллиды на основе примесей Fe и Si, в структуре наблюдали вторичные фазы  $\Theta$ (Al<sub>2</sub>Cu), сформировавшиеся при медленном охлаждении слитка до комнатной температуры. При этом выделения фазы  $\Theta$  зарождались как гетерогенно на избыточных фазах и границах зерен (рис.1б,в), так и гомогенно – внутри зерен (рис.1г). В результате после такой обработки

фиксируют неравномерное распределение фаз двух видов с размерами в диапазоне 0,01-3 мкм. Последующий нагрев и часовая выдержка сплава при температуре 150 °С, имитировавшая нагрев заготовок под РКУ прессование, приводили к более однородному по размерам и объему распределению гомогенно выделившихся фаз (рис.1д). При этом происходило дополнительное упрочнение сплава (рис.1е). Так как температура 150 °С была близка к режиму T1 для Al-Cu сплавов [24], можно заключить, что даже после охлаждения с печью нагрев перед РКУ прессованием приводил к искусственному старению сплава Al-3 вес. % Cu с дополнительным выделением дисперсных фаз  $\Theta$  и снижением концентрации меди в твердом растворе (вплоть до наименьших значений  $C_{Cu} \sim 0,1$  вес. %).



**Рис.1.** (а-е) Структура и твердость сплава Al-3 вес. % Cu после предварительной термообработки: (а-г) после гомогенизации и охлаждения с печью; (д) после дополнительного отжига при 150 °С, 1 ч: (а) ОМ; (б, в) СЭМ; (г, д) ПЭМ; (е) значения твердости сплава в различных состояниях: 1 – закалка с 520 °С в воду + естественное старение; 2 – охлаждение с печью с 520 °С (а-г); 3 – последующий отжиг при 150 °С, 1 ч (д)

**Fig.1.** (а-f) Structure and hardness of Al-3 wt. % Cu alloy after preliminary heat treatment: (а-d) after homogenization followed by furnace cooling; (е) after additional annealing at 150 °С during 1 h: (а) OM; (б, в) SEM; (д, е) TEM; (f) hardness values of the alloy in various states: 1 – quenching from 520 °С in water + natural aging; 2 – furnace cooling from 520 °С (а-d); 3 – subsequent annealing at 150 °С, 1 h (е)

Типичные карты EBSD и изображения тонкой структуры, сформированной при РКУ прессовании до различных степеней, представлены на рис.2 и рис.3-4 соответственно. Видно (рис.2), что при РКУ прессовании исходные зерна в сплаве вытягивались в соответствии со схемой простого сдвига. При этом, динамический возврат, вероятно, был подавлен на ранних стадиях деформации даже в условиях, ко-

гда он мог эффективно понизить накопленную энергию деформации [18]. В пользу этого свидетельствует тот факт, что при  $\epsilon=1$  в исходных зернах преимущественно формировались дислокационные скопления, ведущие к развитию полосовых дислокационных структур, которые были характерны скорее для холодной, чем для горячей деформации [25-28] (рис.2а,б и 3).

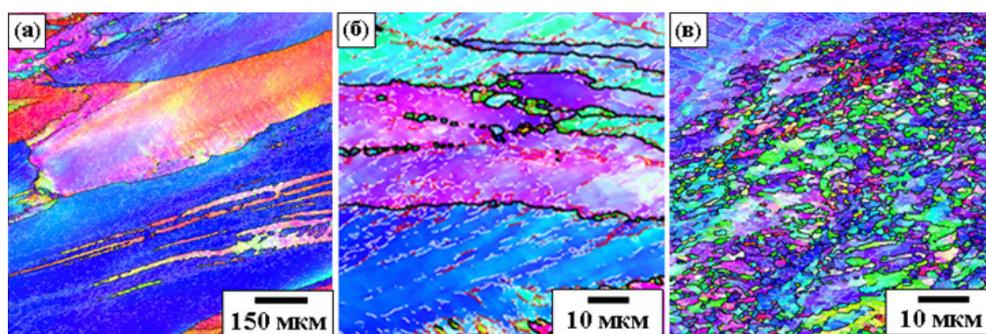


Рис.2. Структура сплава Al-3 вес. % Cu после РКУ прессования: (а, б)  $e=1$ ; (в)  $e=8$ : EBSD анализ

Fig.2. Structure of the Al-3 wt. % Cu alloy after ECA pressing: (a, b)  $e=1$ ; (c)  $e=8$ : EBSD analysis

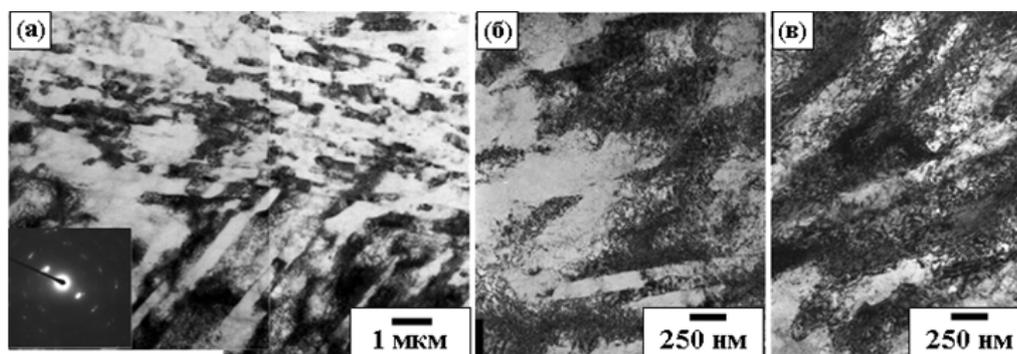


Рис.3. ПЭМ изображения структуры сплава Al-3 вес. % Cu после РКУ прессования до  $e=1$  (а-в).  
Здесь и далее электронограмма соответствует области диаметром 3 мкм

Fig.3. TEM images of the structure of the Al-3 wt. % Cu alloy after ECA pressing up to  $e=1$  (a-c).  
Hereafter, selected area diffraction patterns correspond to the areas with a diameter of 3  $\mu\text{m}$

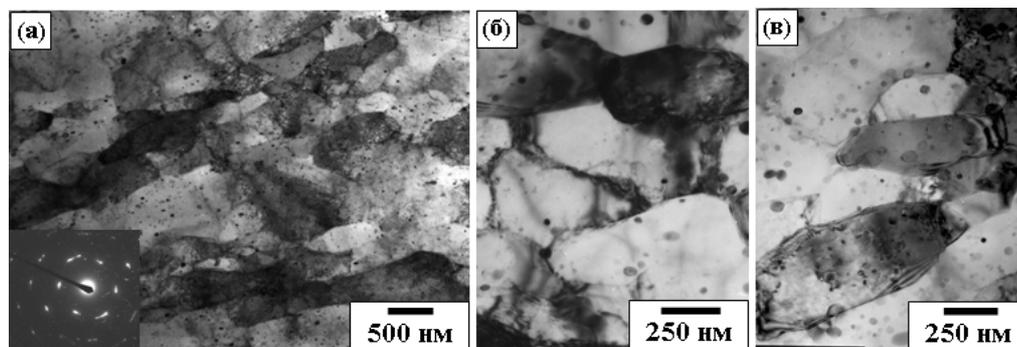


Рис.4. ПЭМ изображения структуры сплава Al-3 вес. % Cu после РКУ прессования до  $e=8$  (а-в)

Fig.4. TEM images of the structure of the Al-3 wt. % Cu alloy after ECA pressing up to  $e=8$  (a-c)

Как следует из цветового контраста на картах EBSD (рис.2а,б), фрагментация исходных зерен полосами деформации сопровождалась локальными разворотами кристаллической решетки и приводила к формированию границ со средне- и высокоугловой разориентировкой. При этом границы полос, выявляемые с помощью ПЭМ, были преимущественно неравновесными и диффузными дислокационными стенками (рис.3б-в). Согласно [11, 16, 17, 29],

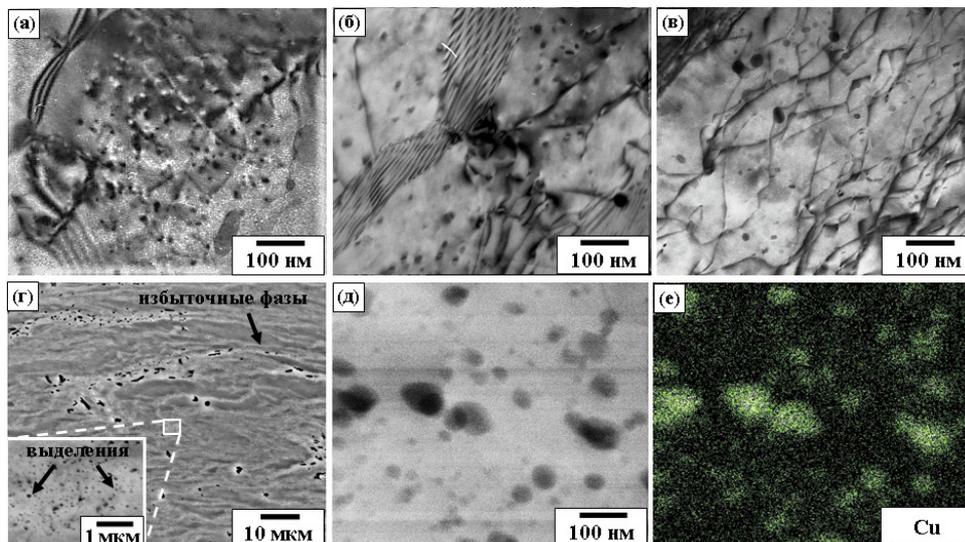
формирование таких деформационных полос слабо зависит от температуры и контролируется совокупностью протекающих атермических механически-индуцированных процессов.

В ходе последующего РКУ прессования до  $e=8$ , указанные выше неравновесные деформационно-индуцированные границы, образованные объемными дислокационными скоплениями, трансформировались в сетки более равновесных и плоских межкристаллитных границ

(рис.2в и 4). Этот процесс был обусловлен динамическим возвратом, который в конечном итоге приводил к образованию новых кристаллитов – ультрамелких (суб)зерен (дисперсных структур, состоящих из субзерен и зерен) на месте деформационных полос [10, 11, 29]. А именно, при РКУ прессовании, проводимом до больших степеней деформации при повышенной температуре, возврат обеспечивал перестройку дислокаций в деформационно-индуцированных границах, что приводило к увеличению их разориентировки (рис.2в), а также к уменьшению плотности дислокаций внутри развивающихся (суб)зерен (рис.3б,в и 4б,в). В результате, микроструктура, сформировавшаяся после 8 проходов, характеризовалась долей высокоугловых границ около 50 %. Она состояла на ~60 % из областей новых зерен размером около 1,0 мкм. Другим компонентом такой структуры были деформированные фрагменты исходных зерен, содержащие субзерна. На основании приведенных данных можно сделать вывод, что формирование УМЗ структуры при РКУ прессовании сплава Al-3 вес. % Cu могло происходить на ранних стадиях за счет

механически индуцированного образования полос деформации с неравновесными границами, имеющими средний или высокий угол разориентировки. С ростом же степени деформации активизировался возврат структуры этих границ [11, 29]. Таким образом, формирование УМЗ структуры при теплом РКУ прессовании контролировалось как атермическими, так и термически активированными процессами [18].

Было сделано предположение, что одна из основных причин такого структурного поведения сплава могла быть связана со стабилизирующим эффектом от присутствующих в нем частиц вторых фаз (рис.1 и 5), объемная доля которых в соответствии с правилом рычага [24] превышала 5 % при 150 °С. ПЭМ анализ (рис.4 и 5а-в), показал, в свою очередь, что при всех степенях деформации имело место сильное взаимодействие выделений с дислокациями и (суб)границами. При этом вторые фазы препятствовали перераспределению дислокаций на дальние дистанции и их аннигиляции. Также они ограничивали миграцию субзеренных и зеренных границ, замедляя рост кристаллитов.



**Рис.5.** ПЭМ (а, б, в, д) и СЭМ (г) изображения и результаты энергодисперсионного анализа (е) структуры сплава Al-3 вес. % Cu после РКУ прессования до (а)  $e=1$ ; (б)  $e=2$ ; (в)  $e=4$  и (г-е)  $e=8$

**Fig.5.** TEM (a, b, c, e) and SEM (d) images and results of energy-dispersive X-ray analysis (f) of the structure of the Al-3 wt. % Cu alloy after ECA pressing up to (a)  $e=1$ ; (b)  $e=2$ ; (c)  $e=4$  and (d-f)  $e=8$

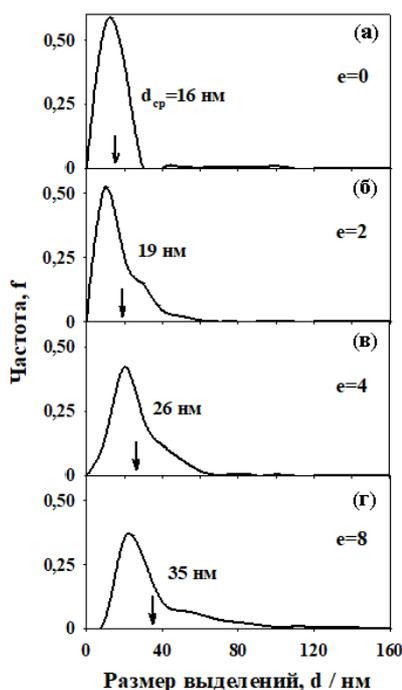
Следовательно, выделения  $\Theta$  фазы в значительной степени были ответственны за накопление энергии деформации в процессе РКУ прессования, а также формирование и последующее преобразование дислокационной структуры, приводящие к измельчению зерен.

С другой стороны, сравнение данных, представленных на рис.1 и 5, показало, что

вторые фазы также изменялись при РКУ прессовании: крупные избыточные фазы измельчались и выстраивались в строчки вдоль направления прессования (рис.5г), как это было описано для функционально-градиентных материалов, подвергнутых РКУ прессованию по маршруту А [30]. А более мелкие однородно распределенные выделения  $Al_2Cu$  укрупнились

во время деформации (рис.5д,е) вследствие их коагуляции по механизму Оствальда [31].

Как показали результаты количественного анализа (рис.6), с увеличением степени деформации распределение таких частиц по размерам оставалось одномодальным. Однако по мере развития деформации пик на графике смещался и расширялся в сторону больших размеров за счет постепенного снижения его максимума (с 0,55 до 0,35), а также за счет уменьшения доли более мелких выделений вплоть до их практически полного исчезновения. Соответственно, средневзвешенный размер выделений (как и размер наиболее мелких фаз) увеличивался более чем в два раза (с 16 до 35 нм). Такое поведение сильно контрастировало с поведением упоминавшихся выше дисперсоидов – термически стабильных алюминидов переходных металлов таких как Zr, Sc, Mn и т.д., которые присутствуют в большинстве промышленных сплавов [6, 9, 10, 13, 14, 17, 18, 26].



**Рис.6.** Распределение по размерам выделений до и после РКУ прессования: (а) нагрев перед РКУ прессованием – 150 °С, 1 ч,  $e=0$ ; (б-г)  $e=2, 4$  и 8 соответственно

**Fig.6.** Size distribution of precipitates before and after ECA pressing: (a) heating before ECA pressing – 150 °C, 1 h,  $e=0$ ; (b-d)  $e=2, 4$  and 8, respectively

Таким образом, наблюдаемое интенсивное укрупнение выделений  $Al_2Cu$  могло дополнительно способствовать облегчению перераспределения решеточных дислокаций на корот-

кие дистанции в границах деформационных полос. Это, в свою очередь, было одной из основных причин облегчения трансформации низкоэнергетических дислокационных структур, характерных для холодной деформации, в более равновесные (суб)зеренные структуры в ходе РКУ прессования. На основании полученных данных можно утверждать, что в алюминиевых сплавах не только дисперсоиды, но и основные упрочняющие фазы вносят существенный вклад в процессы накопления и релаксации энергии при деформации при повышенных температурах, такие как формирование дислокационных структур, динамический возврат и миграция границ (суб)зерен. Соответственно, эти фазы также контролируют формирование УМЗ структуры, определяя его кинетику.

## Выводы

Исследованы изменения микроструктуры и фазового состава сплава Al-3 вес. % Cu, вызванные гомогенизирующим отжигом при температуре 520 °C в течение 4 часов, последующим охлаждением с печью, часовым отжигом при температуре 150 °C, имитирующим нагрев под РКУ прессование, и непосредственно РКУ прессованием при 150 °C. Температура РКУ прессования приблизительно соответствовала температуре перехода от холодной к горячей деформации алюминия ( $\sim 0,5T_{пл}$ ).

1. Как и при холодной деформации, основной особенностью РКУ прессования данного сплава при повышенной температуре было развитие на начальной стадии деформации ( $e=1$ ) полосовых деформационных структур, приводящих к фрагментации исходных зерен. При дальнейшей деформации такие дислокационные структуры постепенно трансформировались в смешанную (суб)зеренную структуру, характерную для горячей деформации и приводили к измельчению зерен. При  $e=8$  формировалась неоднородная микроструктура с долей высокоугловых границ около 50 %, состоящая на 60 % из областей новых зерен размером около 1,0 мкм и оставшихся фрагментов исходных зерен, содержащих субзерна.

2. Средний размер выделений  $Al_2Cu$ , равномерно распределенных в сплаве после предварительной термической обработки, увеличивался примерно с 16 до 35 нм при РКУ прессовании. Это очевидно способствовало облегчению трансформации неравновесных полосовых деформационных структур в более равновес-

ную (суб)зеренную структуру и измельчению зерен за счет постепенного ускорения динамического возврата в границах кристаллитов с ростом степени деформации.

3. При РКУ прессовании наноразмерные выделения фазы  $Al_2Cu$  интенсивно взаимодействовали с решеточными дислокациями и (суб)границами, тем самым стабилизируя развивающуюся микроструктуру. В частности, эти фазы ограничивали перестройку дислокаций на большие расстояния, предотвращая их аннигиляцию, и препятствовали росту зерен. Следовательно, они были в значительной степени ответственны за эволюцию дислокационной структуры, приводящую к измельчению зерен даже при повышенной температуре РКУ прессования.

### Список литературы

1. Мулюков Р.Р., Имаев Р.М., Назаров А.А., Имаев М.Ф., Имаев В.М. Сверхпластичность ультрамелкозернистых сплавов: эксперимент, теория, технологии. М.: Наука, 2014. 284 с.
2. Valiev R.Z., Straumal B., Langdon T.G. Using Severe Plastic Deformation to Produce Nanostructured Materials with Superior Properties // Annual Review of Materials Research. 2022. V. 52. P. 357–382.
3. Segal V. Review: Modes and processes of severe plastic deformation (SPD) // Materials. 2018. V. 11. P. 1175.
4. Segal V.M. Equal channel angular extrusion: from macromechanics to structure formation // Materials Science and Engineering A. 1999. V. 271. P. 322–333.
5. Beyerlein I.J., Tóth L.S. Texture evolution in equal-channel angular extrusion // Progress in Materials Science. 2009. V. 54. P. 427–510.
6. Yamashita A., Yamaguchi D., Horita Z., Langdon T.G. Influence of pressing temperature on microstructural development in equal-channel angular pressing // Materials Science and Engineering A. 2000. V. 287. P. 100–106.
7. Sitdikov O., Kaibyshev R., Safarov I., Mazurina I. Evolution of the microstructure and mechanisms of formation of new grains upon severe plastic deformation of the 2219 aluminum alloy // The Physics of Metals and Metallography. 2001. V. 92, N 3. P. 270–280.
8. Zeng X., Fan X.G., Li H.W., Zhan M., Li S.H., Ren T.W., Wu K.Q. Grain refinement in hot working of 2219 aluminium alloy: On the effect of deformation mode and loading path // Materials Science and Engineering A. 2020. V. 794. P. 139905.
9. Goloborodko A., Sitdikov O., Kaibyshev R., Miura H., Sakai T. Effect of pressing temperature on fine-grained structure formation in 7475 aluminum alloy during ECAP // Materials Science and Engineering A. 2004. V. 381. P. 121–128.
10. Sitdikov O., Sakai T., Avtokratova E., Kaibyshev R., Kimura Y., Tsuzaki K. Grain refinement in a commercial Al–Mg–Sc alloy under hot ECAP conditions // Materials Science and Engineering A. 2007. V. 444. P. 18–30.
11. Mazurina I., Sakai T., Miura H., Sitdikov O., Kaibyshev R. Effect of deformation temperature on microstructure evolution in 2219 aluminum alloy during ECAP // Materials Science and Engineering A. 2008. V. 486. P. 662–671.
12. Baig M., Seikh A.H., Rehman A.U., Mohammed J.A., Hashmi F.H., Ragab S.M. Microstructure evaluation study of Al5083 alloy using EBSD technique after processing with different ECAP processes and temperatures // Crystals. 2021. V. 11, P. 862.
13. Sitdikov O., Avtokratova E., Babicheva R. Effect of temperature on the formation of a microstructure upon equal-channel angular pressing of the Al–Mg–Sc 1570 alloy // The Physics of Metals and Metallography. 2010. V. 110, N 2. P. 153–161.
14. Gazizov M., Kaibyshev R. Effect of overaging on the microstructural evolution in an Al–Cu–Mg–Ag alloy during ECAP at 300 °C // Journal of Alloys and Compounds. 2012. V. 527. P. 163–175.
15. Sitdikov O., Avtokratova E., Sakai T. Microstructural and texture changes during equal channel angular pressing of Al–Mg–Sc alloy // Journal of Alloys and Compounds. 2015. V. 648. P. 195–204.
16. Subbarayan S., Roven H., Chen Y.J., Skaret P.C. Microstructure evolution in pure aluminium processed by equal channel angular pressing at elevated temperature // International Journal of Materials Research. 2013. V. 104, N 7. P. 630–636.
17. Popovic M., Verlinden B. Microstructure and mechanical properties of Al-4.4 wt. % Mg alloy (AA 5182) after equal channel angular pressing // Materials Science and Technology. 2005. V. 21, N 5. P. 606–612.
18. Humphreys F.J., Hatherly M. Recrystallization and related annealing phenomena. 2nd ed. Amsterdam: Elsevier. Pergamon, 2004. 658 p.
19. Chakkingal U., Thomson R.F. Development of microstructure and texture during high temperature equal channel angular extrusion of aluminium // Journal Materials Processing Technology. 2001. V. 117, N 1–2. P. 169–177.
20. Ситдигов О.Ш., Автократова Е.В., Загитов Р.Р., Маркушев М.В. Влияние температуры равноканального углового прессования на формирование мелкозернистой структуры в сплаве Al-3 % Cu // Письма о материалах. 2021. Т. 11, N 3. С. 332–337.
21. Channel 5: User Manual. Hobro (Denmark): Oxford Instruments HKL, 2007. С.1.1–22.10. [Электронный ресурс]: URL: [https://aarc.ua.edu/wp-content/uploads/docs/JEOL-7000F-Oxford\\_Channel\\_5\\_User\\_Manual.pdf](https://aarc.ua.edu/wp-content/uploads/docs/JEOL-7000F-Oxford_Channel_5_User_Manual.pdf) (дата обращения: 23.05.2023).

22. ISO Standard 13067:2020. Microbeam Analysis – Electron Backscatter Diffraction – Measurement of Average Grain Size. Geneva: ISO, 2020. [Электронный ресурс]: URL: <https://www.iso.org/obp/ui/en/#iso:std:iso:13067:ed-2:v1:en> (дата обращения: 23.05.2023).
23. Hirsch P.B., Howie A., Nicholson R., Pashley D., Whelan M.J. Electron microscopy of thin crystals. London: Butterworths, 1965. 549 p.
24. Алиева С.Г., Альтман М.Б., Амбарцумян С.М. и др. Промышленные алюминиевые сплавы: Справочник. М.: Металлургия, 1984. 528 с.
25. Hurley P.J., Humphreys F.J. The application of EBSD to the study of substructural development in a cold rolled single-phase aluminium alloy // *Acta Materialia*. 2003. V. 51, N 4. P. 1087–1102.
26. Apps P.J., Berta M., Prangnell P.B. The effect of dispersoids on the grain refinement mechanisms during deformation of aluminium alloys to ultrahigh strains // *Acta Materialia*. 2005. V. 53, N 2. P. 499–511.
27. Huang Y. Substructural alignment during ECAE processing of an Al-0.1Mg aluminium alloy // *Metals*. 2016. V. 6. P. 158.
28. Gholinia A., Prangnell P.B., Markushev M.V. The effect of strain path on the development of deformation structures in severely deformed aluminium alloys processed by ECAE // *Acta Materialia*. 2000. V. 48, N 5. P. 1115–1130.
29. Sakai T., Belyakov A., Miura H. Ultrafine grain formation in ferritic stainless steel during severe plastic deformation // *Metallurgical and Materials Transactions A*. 2008. V. 39. P. 2206–2214.
30. Watanabe Y., Sequeira P.D., Sitdikov O., Sato H., Zhang Z.G., Kim I.S. Effect of processing route on microstructure and texture development in ECAP of Al–Ti alloy // *Materials Science Forum*. 2007. V. 561–565. P. 251–254.
31. Kahlweit M. Ostwald ripening of precipitates // *Advances in Colloid and Interface Science*. 1975. V. 5, N 1. P. 1–35.

### Информация об авторах

О. Ш. Ситди́ков – кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник Института проблем сверхпластичности металлов РАН.

Р. Р. Загитов – аспирант, стажер-исследователь Института проблем сверхпластичности металлов РАН.

Е. В. Автократова – кандидат технических наук, старший научный сотрудник Института проблем сверхпластичности металлов РАН.

М. В. Маркушев – доктор технических наук, старший научный сотрудник, заведующий лабораторией «Материаловедение и технологии легких сплавов» Института проблем сверхпластичности металлов РАН.

### References

1. Mulyukov, R. R., Imayev, R. M., Nazarov, A. A., Imayev, M. F. & Imayev, V. M. (2014). Superplasticity of ultrafine grained alloys: experiment, theory, technologies. Nauka, Moscow. P. 284. (In Russ.).
2. Valiev, R. Z., Straumal, B. & Langdon, T. G. (2022). Using Severe Plastic Deformation to Produce Nanostructured Materials with Superior Properties. *Annual Review of Materials Research*, 52, 357–382.
3. Segal, V. (2018). Review: modes and processes of severe plastic deformation (SPD). *Materials*, 11(7), 1175.
4. Segal, V. M. (1999). Equal channel angular extrusion: from macromechanics to structure formation. *Materials Science and Engineering: A*, 271, 322–333.
5. Beyerlein, I. J. & Tóth, L. S. (2009). Texture evolution in equal-channel angular extrusion. *Progress in Materials Science*, 54, 427–510.
6. Yamashita, A., Yamaguchi, D., Horita, Z. & Langdon, T. G. (2000). Influence of pressing temperature on microstructural development in equal-channel angular pressing. *Materials Science and Engineering: A*, 287, 100–106.
7. Sitdikov, O., Kaibyshev, R., Safarov, I. & Mazurina, I. (2001). Evolution of the microstructure and mechanisms of formation of new grains upon severe plastic deformation of the 2219 aluminum alloy. *The Physics of Metals and Metallography*, 92, 270–280.
8. Zeng, X., Fan, X. G., Li, H. W., Zhan, M., Li, S. H., Ren, T. W. & Wu, K. Q. (2020). Grain refinement in hot working of 2219 aluminium alloy: On the effect of deformation mode and loading path. *Materials Science and Engineering: A*, 794, 139905.
9. Goloborodko, A., Sitdikov, O., Kaibyshev, R., Miura, H. & Sakai, T. (2004). Effect of pressing temperature on fine-grained structure formation in 7475 aluminum alloy during ECAP. *Materials Science and Engineering: A*, 381, 121–128.
10. Sitdikov, O., Sakai, T., Avtokratova, E., Kaibyshev, R., Kimura, Y. & Tsuzaki, K. (2007). Grain refinement in a commercial Al–Mg–Sc alloy under hot ECAP conditions. *Materials Science and Engineering: A*, 444, 18–30.
11. Mazurina, I., Sakai, T., Miura, H., Sitdikov, O. & Kaibyshev, R. (2008). Effect of deformation temperature on microstructure evolution in 2219 aluminum alloy during ECAP. *Materials Science and Engineering: A*, 486, 662–671.
12. Baig, M., Seikh, A. H., Rehman, A. U., Mohammed, J. A., Hashmi, F. H. & Ragab, S. M. (2021). Microstructure evaluation study of Al5083 alloy using EBSD technique after processing with different ECAP processes and temperatures. *Crystals*, 11, 862.
13. Sitdikov, O., Avtokratova, E. & Babicheva, R. (2010). Effect of temperature on the formation of a

microstructure upon equal-channel angular pressing of the Al–Mg–Sc 1570 alloy. *The Physics of Metals and Metallography*, 110(2), 153–161.

14. Gazizov, M. & Kaibyshev, R. (2012). Effect of over-aging on the microstructural evolution in an Al–Cu–Mg–Ag alloy during ECAP at 300 °C. *Journal of Alloys and Compounds*, 527, 163–175.

15. Sitdikov, O., Avtokratova, E. & Sakai, T. (2015). Microstructural and texture changes during equal channel angular pressing of Al–Mg–Sc alloy. *Journal of Alloys and Compounds*, 648, 195–204.

16. Subbarayan, S., Roven, H. J., Chen, Y. J. & Skaret, P. C. (2013). Microstructure evolution in pure aluminium processed by equal channel angular pressing at elevated temperature. *International Journal of Materials Research*, 104(7), 630–636.

17. Popovic, M. & Verlinden, B. (2005). Microstructure and mechanical properties of Al-4.4 wt. % Mg alloy (AA 5182) after equal channel angular pressing. *Materials Science and Technology*, 21(5), 606–612.

18. Humphreys, F. J. & Hatherly, M. (2004). Recrystallization and related annealing phenomena. 2nd ed. Elsevier. Pergamon, Amsterdam. P. 658.

19. Chakkingal, U. & Thomson, R. F. (2001). Development of microstructure and texture during high temperature equal channel angular extrusion of aluminium. *Journal Materials Processing Technology*, 117(1–2), 169–177.

20. Sitdikov, O., Avtokratova, E., Zagitov, R. & Markushev, M. (2021). Influence of the temperature of equal-channel angular pressing on fine-grain structure formation in the alloy Al-3 % Cu. *Letters on Materials*, 11(3), 332–337. (In Russ.).

21. Channel 5: User Manual. (2007). Oxford Instruments HKL, Hobro (Denmark). P. 1.1–22.10. Retrieved from [https://aarc.ua.edu/wp-content/uploads/docs/JEOL-7000F-Oxford\\_Channel\\_5\\_User\\_Manual.pdf](https://aarc.ua.edu/wp-content/uploads/docs/JEOL-7000F-Oxford_Channel_5_User_Manual.pdf) (date of the application: 23.05.2023).

22. Microbeam Analysis – Electron Backscatter Diffraction – Measurement of Average Grain Size. ISO Standard 13067:2020. (2020). ISO, Geneva. Retrieved from <https://www.iso.org/obp/ui/en/#iso:std:iso:13067:ed-2:v1:en> (date of the application: 23.05.2023).

23. Hirsch, P. B., Howie, A., Nicholson, R., Pashley, D. & Whelan, M. J. (1965). Electron Microscopy of Thin Crystals. Butterworths, London. P. 549.

24. Alieva, S. G., Altman, M. B. & Ambartsumyan, S. M. et al. (1984). Commercial

aluminum alloys: Handbook. Metallurgy, Moscow. P. 528. (In Russ.).

25. Hurley, P. J. & Humphreys, F. J. (2003). The application of EBSD to the study of substructural development in a cold rolled single-phase aluminium alloy. *Acta Materialia*, 51(4), 1087–1102.

26. Apps, P. J., Berta, M. & Prangnell, P. B. (2005). The effect of dispersoids on the grain refinement mechanisms during deformation of aluminium alloys to ultrahigh strains. *Acta Materialia*, 53(2), 499–511.

27. Huang, Y. (2016). Substructural alignment during ECAE processing of an Al-0.1Mg aluminium alloy. *Metals*, 6(7), 158.

28. Gholinia, A., Prangnell, P. B. & Markushev, M. V. (2000). The effect of strain path on the development of deformation structures in severely deformed aluminium alloys processed by ECAE. *Acta Materialia*, 48(5), 1115–1130.

29. Sakai, T., Belyakov, A. & Miura, H. (2008). Ultrafine grain formation in ferritic stainless steel during severe plastic deformation. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 39, 2206–2214.

30. Watanabe, Y., Sequeira, P. D., Sitdikov, O., Sato, H., Zhang, Z. G. & Kim, I. S. (2007). Effect of processing route on microstructure and texture development in ECAP of Al–Ti alloy. *Materials Science Forum*, 561–565, 251–254.

31. Kahlweit, M. (1975). Ostwald ripening of precipitates. *Advances in Colloid and Interface Science*, 5(1), 1–35.

### Information about the authors

O. Sh. Sitdikov – Candidate of Physical and Mathematical Sciences, Senior Researcher at the Institute for Metals Superplasticity Problems of the Russian Academy of Sciences.

R. R. Zagitov – Post-Graduate Student, Trainee Researcher at the Institute for Metals Superplasticity Problems of the Russian Academy of Sciences.

E. V. Avtokratova – Candidate of Technical Sciences, Senior Researcher at the Institute for Metals Superplasticity Problems of the Russian Academy of Sciences.

M. V. Markushev – Doctor of Technical Sciences, Senior Researcher, Head of the Laboratory «Material Science and Technology of Light Alloys» at the Institute for Metals Superplasticity Problems of the Russian Academy of Sciences.

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

Статья поступила в редакцию 07.07.2023; одобрена после рецензирования 24.07.2023; принята к публикации 07.08.2023.

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

Научная статья

1.3.8. Физика конденсированного состояния (физико-математические науки)

УДК 538.9

doi: 10.25712/ASTU.1811-1416.2023.04.009

## СИНТЕЗ И СТРУКТУРА ПРИПОЯ Cu–Sn–Ti ДЛЯ ЭЛЕКТРОН-ПОЗИТРОННЫХ МИШЕНЕЙ

Борис Федорович Демьянов<sup>1†</sup>, Алексей Гранитович Никифоров<sup>2</sup>,  
Михаил Дмитриевич Старостенков<sup>3</sup>, Данила Алексеевич Никифоров<sup>4</sup>,  
Михаил Федорович Блинов<sup>5</sup>

<sup>1, 2, 3</sup> Алтайский государственный технический университет им. И.И. Ползунова, пр. Ленина, 46, 656038, Барнаул, Россия

<sup>4, 5</sup> Институт ядерной физики им. Г.И. Будкера СО РАН, пр. Академика Лаврентьева, 11, 630090, Новосибирск, Россия

<sup>1</sup> bfdemyanov@mail.ru<sup>†</sup>

<sup>2</sup> akexnik0113@mail.ru

<sup>3</sup> genphys@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-6326-7613>

<sup>4</sup> nkdanila@bk.ru, <https://orcid.org/0000-0002-6034-5778>

<sup>5</sup> mfblinov@gmail.ru

**Аннотация.** Проведено исследование структуры и физико-механических свойств паяного соединения сплава 29НК (ковар) с керамикой В<sub>4</sub>С. Разработана методика синтеза припоя Cu–Sn–Ti для изготовления электрон-позитронных мишеней ускорителей нового поколения. В среде GEANT4 проведено моделирование распределения тепловыделения в потоке жидкого свинца толщиной 28 мм для энергии первичного электронного пучка 6 ГэВ. Показано, что температура достигает максимальных значений вблизи выходного окна мишени. Приготовление припоя и пайка проводились в вакууме при давлении 10<sup>−4</sup> Па. Массовое соотношение компонентов припоя составляло: 73 % Cu, 18 % Sn, 9 % Ti. Максимальная температура при синтезе припоя 1100 °С. В процессе пайки образец нагревался до температуры 800 °С и выдерживался в течение 40 минут. Затем производился нагрев до температуры 950 °С, время выдержки 10 минут. Использовался ступенчатый режим охлаждения для снятия остаточных напряжений с выдержкой при температурах 800 °С, 700 °С, 550 °С. Исследование показало возможность использования припоя Cu–Sn–Ti для пайки электрон-позитронных мишеней. Паяное соединение ковар-керамика имеет слоистую структуру, позволяющую выделить три основных слоя: интерметаллический слой, состоящий из фазы Cu<sub>3</sub>Sn, эвтектический слой и диффузионную зону. Образование интерметаллического слоя может происходить как на поверхности ковара, так и на поверхности керамики. Интерметаллический слой на границе с керамикой препятствует диффузии бора в припой и образованию диффузионной зоны, которая обеспечивает высокую адгезию припоя с керамикой. Возможны режимы пайки, при которых интерметаллиды на поверхности керамики не образуются, что позволяет сформировать обширную диффузионную зону. При использованных режимах пайки на границе с коваром образуется интерметаллическая фаза, что может привести к хрупкому разрушению паяного соединения. Измерение микротвердости паяного соединения показали следующие значения: зона интерметаллидов – 2,5 ГПа, зона эвтектики – 1 ГПа, диффузионная зона с переменной микротвердостью, возрастающей от 1 до 5,5 ГПа.

**Ключевые слова:** электрон-позитронная мишень, ковар, карбид бора, фазовый состав, интерметаллид, эвтектика, микроструктура, микротвердость.

**Для цитирования:** Демьянов Б.Ф., Никифоров А.Г., Старостенков М.Д., Никифоров Д.А., Блинов М.Ф. Синтез и структура припоя Cu–Sn–Ti для электрон-позитронных мишеней // Фундаментальные проблемы современного материаловедения. 2023. Т. 20, № 4. С. 501–507. doi: 10.25712/ASTU.1811-1416.2023.04.009.

Original article

## SYNTHESIS AND STRUCTURE OF Cu–Sn–Ti SOLDER FOR ELECTRON-POSITRON TARGETS

Boris F. Dem'yanov<sup>1†</sup>, Alexey G. Nikiforov<sup>2</sup>, Mikhail D. Starostenkov<sup>3</sup>,  
Danila A. Nikiforov<sup>4</sup>, Mikhail F. Blinov<sup>5</sup><sup>1,2,3</sup> I.I. Polzunov Altai State Technical University, Lenin Pr., 46, Barnaul, 656038, Russia<sup>4,5</sup> Budker Institute of Nuclear Physics SB RAS, Acad. Lavrentieva Pr., 11, Novosibirsk, 630090, Russia<sup>1</sup> bfdemyanov@mail.ru<sup>†</sup><sup>2</sup> akexnik0113@mail.ru<sup>3</sup> genphys@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-6326-7613><sup>4</sup> nikedanila@bk.ru, <https://orcid.org/0000-0002-6034-5778><sup>5</sup> mfblinov@gmail.ru

**Abstract.** The structure and physico-mechanical properties of the brazed joint of 29NK alloy with B<sub>4</sub>C ceramics were studied. A method for the synthesis of Cu–Sn–Ti solder for the manufacture of electron-positron targets of new generation accelerators has been developed. Solder preparation and soldering were carried out in vacuum at a pressure of 10–4 Pa. The mass ratio of solder components was: 73 % Cu, 18 % Sn, 9 % Ti. The maximum temperature during the synthesis of solder was 1100 °C. During soldering, the sample was heated to a temperature of 800 °C and held for 40 minutes. Then it was heated to a temperature of 950 °C, the exposure time was 10 minutes. A stepwise cooling mode was used to avoid residual stresses with holding at temperatures of 800 °C, 700 °C, 550 °C. The study showed the possibility of using Cu–Ti–Ni solder for brazing electron-positron targets. The soldered joint Kovar–Ceramics has a layered structure, which makes it possible to distinguish three main layers: an intermetallic layer consisting of the Cu<sub>3</sub>Sn phase, a eutectic layer, and a diffusion zone. The formation of the intermetallic layer can occur both on the surface of the carpet, and on the surface of the ceramic. The intermetallic layer at the border with the ceramic prevents the diffusion of boron into the solder and the formation of a diffusion zone, which provides high adhesion of the solder to the ceramic. Soldering modes are possible in which intermetallic compounds are not formed on the ceramic surface, which allows the formation of an extensive diffusion zone. Under the used soldering modes, an intermetallic phase forms at the boundary with the insidious layer, which can lead to brittle fracture of the soldered joint. The microhardness of the solder joint was shown by the following values: the zone of intermetallic compounds – 2.5 GPa, the eutectic zone – 1 GPa, the diffusion zone with a variable microhardness increasing from 1 to 5.5 GPa.

**Keywords:** electron-positron target, kovar, boron carbide, phase composition, intermetallic, eutectic, microstructure, microhardness.

**For citation:** Dem'yanov, B. F., Nikiforov, A. G., Starostenkov, M. D., Nikiforov, D. A. & Blinov, M. F. (2023). Synthesis and structure of Cu–Sn–Ti solder for electron-positron targets. *Fundamental'nye problemy sovremennogo materialovedeniya (Basic Problems of Material Science (BPMS))*, 20(4), 501–507. (In Russ.). doi: 10.25712/ASTU.1811-1416.2023.04.009.

## Введение

Создание позитронных источников высокой интенсивности для перспективных электрон-позитронных коллайдеров требует разработки мишеней, устойчивых к большим термомеханическим нагрузкам [1–3]. Многократное воздействие электронных импульсов высокой интенсивности на позитронные мишени приводят к потере механической прочности и разрушению мишеней. Предельная пиковая мощность, которую может выдержать стационарная мишень, составляет величину  $2 \cdot 10^{12}$  ГэВ/мм<sup>2</sup> за импульс. В проектах будущих источников позитронов пиковая мощность первичного электронного пучка превышает эту величину. В

разрабатываемых ускорителях нового поколения могут быть использованы мишени из жидкого сплава Pb–Sn как альтернатива стационарным мишеням из тугоплавких металлов с большим атомным номером. Расплавленный сплав при температуре 330 °C циркулирует через контур. Мишень представляет собой канал прямоугольного сечения, с двумя отверстиями диаметром 10 мм, первое – в месте попадания первичного электронного пучка, второе – на выходе вторичного пучка из мишени.

В отверстия впаяны окна из карбида бора (B<sub>4</sub>C). Данная керамика способна выдерживать импульсные механические нагрузки, которые возникают при импульсном нагреве материала мишени. Соединение окон с корпусом, изго-

товленным из сплава 29НК, осуществляется пайкой с использованием припоя Cu–Sn–Ti. Качество соединения должно обеспечить сохранение герметичности соединения при давлении в вакуумной камере ускорителя  $10^{-7}$  Па. Распределение тепловыделения (нормированное на единичный электрон) в потоке жидкого свинца толщиной 28 мм для энергии первичного электронного пучка 6 ГэВ выполненное в программе GEANT4 показано на рис.1 [4].

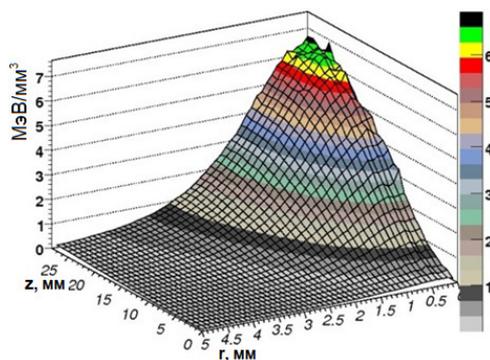


Рис.1. Распределение тепловыделения в мишени

Fig.1. Distribution of heat release in the target

Из рис.1 видно, что температура достигает максимальных значений вблизи выходного керамического окна мишени. Это окно подвержено максимальным термомеханическим нагрузкам. Таким образом, качество соединения керамических окон и ковара определяет возможность сохранять механические свойства конверсионной мишени при воздействии электронных импульсов высокой интенсивности.

При изготовлении паяного соединения необходимо учитывать наличие остаточных напряжений, смачиваемость поверхности керамики припоем, адгезионную активность при взаимодействии припоя с металлами и керамикой. Необходимая прочность соединения обеспечивается низкой дефектностью и высокой адгезией припоя с металлом и керамикой. Существенное влияние на прочность оказывает фазовый состав припоя.

Для изготовления паяных соединений из сплава 29НК (ковар) с керамикой используются высокотемпературные медные припои Cu–Ti, Cu–Ti–Ni [5-7]. Титан играет роль активного металла, который взаимодействует с керамикой и обеспечивает необходимую прочность паяного металлокерамического соединения, образуя с медью эвтектику с более низкой температурой плавления. Надежность металлокерамических спаев определяется технологическим режимом: временем пайки, температурой, составом припоя.

Анализ диаграммы состояния системы Cu–Ti показывает, что оптимальным является соотношение 28 % Ti 72 % Cu по массе [8-10]. Содержание титана более 36 % приводит к повышению температуры плавления и снижению пластичности. В этом случае возможно образование хрупких интерметаллидов, что приводит к растрескиванию паяного шва. При содержании титана менее 24 % понижается адгезионная способность припоя к керамике и прочность паяного соединения. Для трехкомпонентных припоев также возможно образование избыточных интерметаллических соединений, что может привести к снижению прочности соединения и растрескиванию паяного шва [11-18].

Целью работы является разработка методики синтеза припоя Cu–Sn–Ti и исследование физико-механических свойств паяного соединения сплава 29НК с керамикой В<sub>4</sub>C. Массовое соотношение компонентов припоя составляло: 73 % Cu, 18% Sn, 9 % Ti. Состав сплава Cu–Sn–Ti при данном соотношении компонентов соответствует области существования двухфазного равновесия Cu<sub>3</sub>Sn и  $\alpha$ -Cu [19].

Приготовление припоя и пайка проводились в вакууме при давлении  $10^{-4}$  Па. В процессе пайки образец нагревался до температуры 800 °С и выдерживался в течение 40 минут. Затем производился нагрев до температуры 950 °С, время выдержки 10 минут. Использовался ступенчатый режим охлаждения для снятия остаточных напряжений с выдержкой при температурах 800 °С (5 минут), 700 °С (5 минут), 550 °С (10 минут). Время охлаждения составляло 40 минут (рис.2а, б).

На рис.3 показана структура сплава 29 НК и керамики В<sub>4</sub>C. В коваре проявляется структура с размером зерна от 40 до 120 мкм. На поверхности сплава могут присутствовать окисульфиды и карбонитриды титана. Внутри отдельных зерен видны двойники (рис.3(1)). Карбид бора имеет пористую структуру. Средний размер пор составляет 2,5 мкм (рис.3(2)).

Анализ микроструктуры шва паяного соединения позволяет выделить несколько областей. В процессе кристаллизации образуется фаза Cu<sub>3</sub>Sn, которая имеет светлый контраст, твердый раствор  $\alpha$ -Cu (серый контраст), а также диффузионные зоны взаимодействия припоя с керамикой и коваром (темный контраст). В условиях близких к равновесным, рост кристаллов интерметаллической фазы происходит преимущественно на границах контакта припой-керамика и припой-ковар. Интерметаллическая фаза формирует непрерывный слой на границе раздела. Образование интерметаллидов

происходит в жидкой фазе на поверхности спаиваемых материалов по гетерогенному механизму. Слой интерметаллидов затрудняет процесс диффузии и поэтому образование

диффузионной зоны происходит только в тех местах паяного соединения, где отсутствует прослойка интерметаллидов (рис.3(3)).

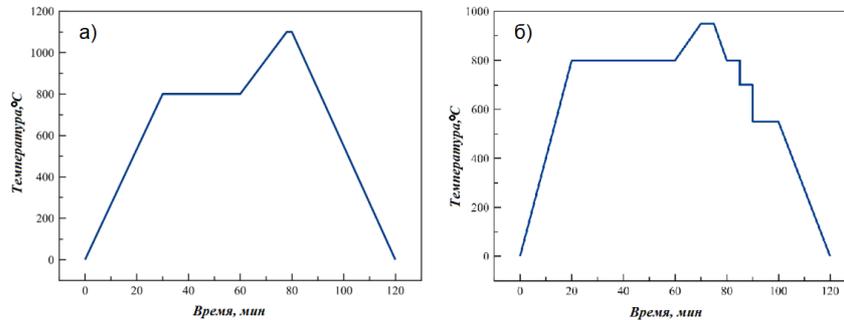


Рис.2. Термограммы синтеза припоя и пайки

Fig.2. Thermograms of solder and soldering synthesis

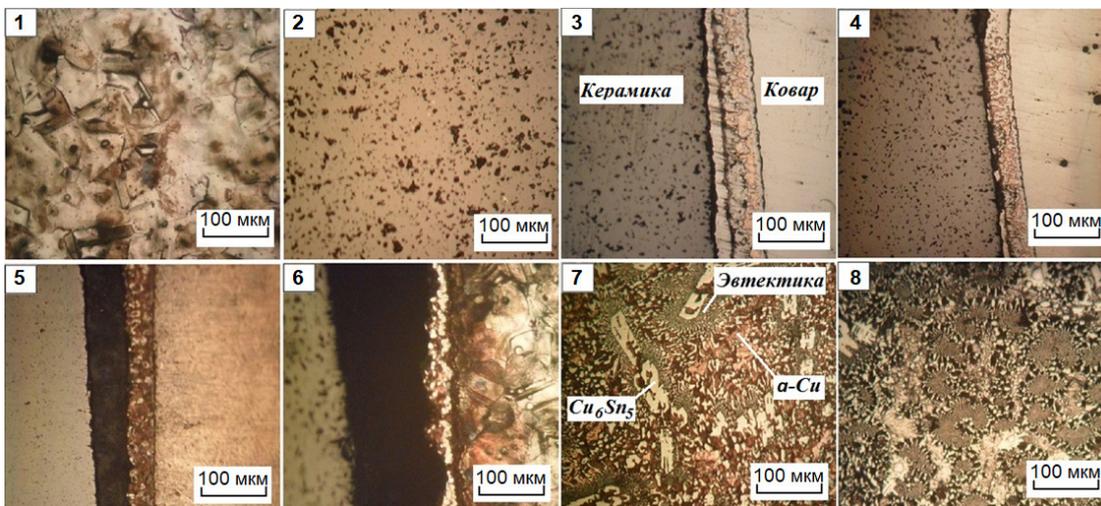


Рис.3. Микроструктура 29НК (1),  $B_4C$  (2), паяного соединения  $B_4C$  – 29НК (3-5), соединения  $B_4C$  – 29НК после испытания на сдвиг (6), припоя (7-8)

Fig.3. Microstructure of 29NK (1),  $B_4C$  (2), brazed joint  $B_4C$  – 29NK (3-5), joint  $B_4C$  – 29NK after shear test (6), solder (7-8)

На некоторых участках соединения была обнаружена неоднородность распределения компонентов припоя. На рисунке показан участок, на котором непрерывность интерметаллического слоя нарушена. В результате этого образуется диффузионный слой со стороны керамики (рис.3(4)).

В паяном шве присутствуют обширные участки, в которых интерметаллический слой со стороны керамики отсутствует (рис.3(5)). Зона припоя имеет четко выраженную структуру, состоящую из двух слоев: первый соответствует структуре припоя для данного режима кристаллизации; второй представляет собой диффузионную зону, образованную взаимодействием элементов, входящих в состав керамики и припоя. Можно предположить, что образова-

ние диффузионной зоны связано с интенсивной диффузией атомов бора и углерода из керамики в объем припоя. Ширина диффузионного слоя составляет 100 мкм. Изменение структуры диффузионной зоны обусловлено образованием карбидов и боридов титана.

Для участков шва с неоднородным распределением компонентов припоя проведено измерение микротвердости в направлении, перпендикулярном шву. Обнаружено наличие трех зон с различной микротвердостью (рис.4): 1 – зона интерметаллидов (ширина 40 мкм) с микротвердостью 2,5 ГПа, 2 – зона эвтектики (ширина 30 мкм) с микротвердостью 1 ГПа, 3 – диффузионная зона с микротвердостью, возрастающей от 1 до 5,5 ГПа [20].

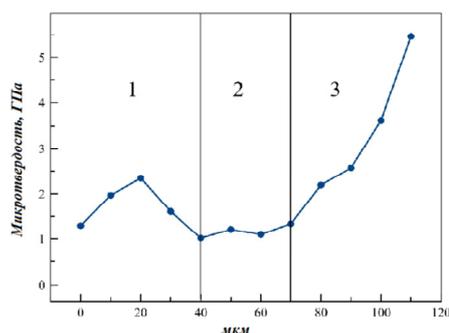


Рис.4. Микротвердость в области неоднородности паяного соединения

Fig.4. Microhardness in the region of inhomogeneity of the brazed joint

Таким образом, структура паяного соединения представляет собой слой переменной жесткости. Плавное увеличение жесткости от ковара к керамике может способствовать релаксации и уменьшению остаточных напряжений в паяном шве, что повышает его механическую прочность. Неоднородность отдельных участков соединения приводит к снижению качества соединения. Для получения соединения, удовлетворяющего эксплуатационным требованиям, необходимо определить оптимальные режимы пайки и состав припоя.

Испытание прочности паяного соединения на сдвиг показало, что разрушение происходит по границе припой-керамика (рис.3(6)), что свидетельствует о необходимости улучшения адгезионного взаимодействия припоя с керамикой изменением состава припоя и температурного режима пайки.

Использованная методика синтеза не позволила получить однородное распределение титана по всей длине паяного соединения, что привело к различному фазовому составу по объему припоя. На рис.3(7) показана типичная микроструктура участка припоя с пониженным содержанием титана. Видно, что присутствуют несколько структурных составляющих: крупные светлые кристаллы – фаза  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$ , эвтектика и твердый раствор олова в меди  $\alpha\text{-Cu}$ . Распределение фаз имеет однородный характер. Несмотря на относительно быструю кристаллизацию, образуется эвтектическая структура с регулярным чередованием фаз  $\text{Cu}_3\text{Sn}$  и  $\alpha\text{-Cu}$ . Кристаллы  $\text{Cu}_3\text{Sn}$  имеют пластинчатую форму. Однородность структуры является положительным фактором, сочетающим высокую прочность припоя с достаточной пластичностью.

На рис.3(8) показана структура припоя с повышенным содержанием титана. Интерме-

таллид  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$  отсутствует, основной структурной составляющей является эвтектика. Можно предположить, что частицы титана выступают центрами, стимулирующими образование эвтектических колоний. Кроме того, титан является легирующим элементом, входящим в состав фаз, а также может образовывать небольшое количество интерметаллида Cu–Sn–Ti.

В работе проведено исследование структуры и физико-механических свойств паяного соединения сплава 29НК с керамикой  $\text{V}_4\text{C}$ . Исследование показало возможность использования припоя Cu–Ti–Ni для пайки электрон-позитронных мишеней. Паяное соединение ковар-керамика имеет слоистую структуру, позволяющую выделить три основных слоя: интерметаллический слой, состоящий из фазы  $\text{Cu}_3\text{Sn}$ , эвтектический слой и диффузионную зону. Образование интерметаллического слоя может происходить как на поверхности ковара, так и на поверхности керамики. Интерметаллический слой на границе с керамикой препятствует диффузии бора в припой и образованию диффузионной зоны, которая обеспечивает высокую адгезию припоя с керамикой. Возможны режимы пайки, при которых интерметаллиды на керамике не образуются, что позволяет сформировать обширную диффузионную зону. При использованных режимах пайки на границе с коваром образуется интерметаллическая фаза, что может привести к хрупкому разрушению паяного соединения. Измерение микротвердости паяного соединения показали следующие значения: зона интерметаллидов – 2,5 ГПа, зона эвтектики – 1 ГПа, диффузионная зона с переменной микротвердостью, возрастающей от 1 до 5,5 ГПа.

#### Список литературы

1. Starostenko A.A., Logatchev P.V., Meshkov O.I., Nikiforov D.A., Andrianov A.V. et al. Status and prospects of the injection complex of the Budker Institute of Nuclear Physics // Physics of Particles and Nuclei Letters. 2016. V. 13. N 7. P. 957–961.
2. Silvestrov G.I. Liquid Metal Targets for Intensive High-Energy Physics Beams. Workshop on New Kinds of Positron Sources for Linear Colliders, SLAC, Stanford, 4-7 March 1997, Proceedings, SLAC-R-502, 1997. P. 367.
3. Logachev P. Liquid Metal Targets. A Talk at Workshop on Positron Sources for the ILC, CCLRC Daresbury Lab, 11-16 April 2005.
4. Geant4 Collaboration. Toolkit Developers Guide: [Электронный ресурс] – Режим доступа

- http://cern.ch/geant4. Дата обращения: 16.08.2023.
- Костин А.М., Лабарткава А.В., Мартыненко В.А. Исследование процессов взаимодействия титаносодержащих припоев с оксидной керамикой и коваром // *Металлофизика новейшие технологии*. 2014. Т. 36. № 6. С. 815–827.
  - Найдич Ю.В., Сидоренко Т.В., Дуров А.В. Процессы металлизации и пайки перовскитной керамики на основе титаната бария // *Адгезия расплавов и пайка материалов*. 2007. № 40. С. 63–69.
  - Yu Z.S., Yang P., Li R.F., Qi K. Crack formation mechanisms in  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Kovar}$  brazed joint // *Materials Science and Technology*. 2006. V. 22, N 7. P. 864–866.
  - Zhou G.-J., Zhou Y., Luo Y. Phase equilibria of the Cu–Sn–Ti ternary system at 823 K // *AIP Advances*. 2017. V. 7, Is. 2. P. 1–8.
  - Wang J., Liu C., Leinenbach C., Klotz U.E., Uggowitzer P.J., Löffler J.F. Experimental investigation and thermodynamic assessment of the Cu–Sn–Ti ternary system // *CALPHAD: Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry*. 2011. N 35. P. 82–94.
  - Wang J., Liu C., Leinenbach C., Klotz U.E., Uggowitzer P.J., Löffler J.F. Experimental investigation and thermodynamic assessment of the Cu–Sn–Ti ternary system // *Calphad*. 2001. V. 35. P. 82–94.
  - Naka M., Schulster J.C., Nakade I., Urai S. Determination of the Ternary System Cu–Sn–Ti // *Journal of Phase Equilibria*. 2001. V. 22, N 3. P. 352–358.
  - Li W., Liang C., Lin S. Interfacial segregation of Ti in the brazing of diamond grits onto a steel substrate using a Cu–Sn–Ti brazing alloy // *Metal. Mater. Trans.* 2002. V. 33. P. 2163–2172.
  - Namar-Thibault S., Allibert C.H. New phases in the ternary Cu–Sn–Ti system // *J. Alloys Compds.* 2001. V. 317–318. P. 363–366.
  - Ефимова Е.Д., Тациенко Т.А. Структура прецизионного никелькобальтового сплава на основе железа после высокотемпературного отжига. Ин-т физики металлов УрО РАН – Екатеринбург, 2012. 3 с.
  - Савиных А.С., Гаркушин Г.В., Разоренов С.В., Румянцев В.И. Динамическая прочность реакционно-спеченной керамики карбида бора // *Журнал технической физики*. 2015. Т. 85, Вып. 6. С. 77–82.
  - Lei J., Xinsheng W., Biao C., Hisashi I., Shufeng L., Zhenlin L., Katsuyoshi K. Microstructural evolution and competitive reaction behavior of Ti– $\text{B}_4\text{C}$  system under solid-state sintering // *Journal of Alloys and Compounds*. 2016. V. 687. P. 1004–1011.
  - Hsieh Y.Z., Chen J.F., Lin S.T. Pressureless sintering of metal-bonded diamond particle composite blocks // *J. Mater. Sci.* 2000. V. 35. P. 5383–5387.
  - Григоренко М.Ф., Полуянская В.В., Черниговцев Е.П. Исследование кинетики смачивания и растекания адгезионно активных сплавов Cu–Sn–Ti по поверхностям сверхтвердых материалов из нитрида бора // *Адгезия расплавов и пайка материалов*. 2007. Вып. 40. С. 20–25.
  - Бондарь А.А., Агейкова Л.Н., Демьянов Б.Ф. Рост интерметаллидов и образование переходного слоя в зоне контакта меди с жидким оловом // *Ползуновский вестник*. 2019. № 2. С. 133–137.
  - Никифоров А.Г., Евдокимова Ю.С. Изготовление металлокерамических соединений для позитронных мишеней // *Ползуновский вестник*. 2017. № 1. С. 89–94.

#### Информация об авторах

Б. Ф. Демьянов – доктор физико-математических наук, профессор Алтайского государственного технического университета им. И.И. Ползунова.

А. Г. Никифоров – кандидат физико-математических наук, доцент Алтайского государственного технического университета им. И.И. Ползунова.

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

Д. А. Никифоров – младший научный сотрудник Института ядерной физики им. Г.И. Будкера СО РАН.

М. Ф. Блинов – научный сотрудник Института ядерной физики им. Г.И. Будкера СО РАН.

#### References

- Starostenko, A. A., Logatchev, P. V., Meshkov, O. I., Nikiforov, D. A. & Andrianov, A. V. et al. (2016). Status and prospects of the injection complex of the Budker Institute of Nuclear Physics. *Physics of Particles and Nuclei Letters*, 13(7), 957–961.
- Silvestrov, G. I. (1997). Liquid Metal Targets for Intensive High-Energy Physics Beams. Workshop on New Kinds of Positron Sources for Linear Colliders, SLAC, Stanford, 4-7 March 1997, Proceedings, SLAC-R-502. P. 367.

3. Logachev, P. (2005). Liquid Metal Targets. A Talk at Workshop on Positron Sources for the ILC, CCLRC Daresbury Lab, 11-16 April 2005.
4. Geant4 Collaboration. Toolkit Developers Guide: [Electronic resource] – Access mode <http://cern.ch/geant4>. Date of the application: 16.08.2023.
5. Kostin, A. M., Labartkava, A. V. & Martynenko, V.A. (2014). Issledovaniye protsessov vzaimodeystviya titanosoderzhashchikh pripoyev s oksidnoy keramikoy i kovarom. *Metallofizika noveyshey tekhnologii*, 36(6), 815–827. (In Russ.).
6. Naydich, Yu. V., Sidorenko, T. V. & Durov, A. V. (2007). Protsessy metallizatsii i payki perovskitnoy keramiki na osnove titanata bariya. *Adgeziya rasplavov i payka materialov*, (40), 63–69. (In Russ.).
7. Yu, Z. S., Yang, P., Li, R. F. & Qi, K. (2006). Crack formation mechanisms in Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Kovar brazed joint. *Materials Science and Technology*, 22(7), 864–866.
8. Zhou, G.-J., Zhou, Y. & Luo, Y. (2017). Phase equilibria of the Cu–Sn–Ti ternary system at 823 K. *AIP Advances*, 7(2), 1–8.
9. Wang, J., Liu, C., Leinenbach, C., Klotz, U. E., Uggowitz, P. J. & Löffler, J. F. (2011). Experimental investigation and thermodynamic assessment of the Cu–Sn–Ti ternary system. *CALPHAD: Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry*, (35), 82–94.
10. Wang, J., Liu, C., Leinenbach, C., Klotz, U. E., Uggowitz, P. J. & Löffler, J. F. (2001). Experimental investigation and thermodynamic assessment of the Cu–Sn–Ti ternary system. *Calphad*, 35, 82–94.
11. Naka, M., Schulster, J. C., Nakade, I. & Urai, S. (2001). Determination of the Ternary System Cu–Sn–Ti. *Journal of Phase Equilibria*, 22(3), 352–358.
12. Li, W., Liang, C. & Lin, S. (2002). Interfacial segregation of Ti in the brazing of diamond grits onto a steel substrate using a Cu–Sn–Ti brazing alloy. *Metal. Mater. Trans.*, 33, 2163–2172.
13. Hamar-Thibault, S. & Allibert, C. H. (2001). New phases in the ternary Cu–Sn–Ti system. *J. Alloys Compds*, 317–318, 363–366.
14. Efimova, E. D. & Tatsiyenko, T. A. (2012). Struktura pretsizionnogo nikel'kobal'tovogo splava na osnove zheleza posle vysokotemperaturnogo otzhiga. In-t fiziki metallov UrO RAN – Ekaterinburg. P. 3. (In Russ.).
15. Savinykh, A. S., Garkushin, G. V., Razorenov, S. V. & Romyantsev, V. I. (2015). Dinamicheskaya prochnost' reaktsionno-spechennoy keramiki karbida bora. *Zhurnal tekhnicheskoy fiziki*, 85(6), 77–82. (In Russ.).
16. Lei, J., Xinsheng, W., Biao, C., Hisashi, I., Shufeng, L., Zhenlin, L. & Katsuyoshi, K. (2016). Microstructural evolution and competitive reaction behavior of Ti–B<sub>4</sub>C system under solid-state sintering. *Journal of Alloys and Compounds*, 687, 1004–1011.
17. Hsieh, Y. Z., Chen, J. F. & Lin, S. T. (2000). Pressureless sintering of metal-bonded diamond particle composite blocks. *J. Mater. Sci.*, 35, 5383–5387.
18. Grigorenko, M. F., Poluyanskaya, V. V. & Chernigovtsev, E. P. (2007). Issledovaniye kinetiki smachivaniya i rastekaniya adgezionno aktivnykh splavov Cu–Sn–Ti po poverkhnostyam sverkhтвердых материалов из нитрида бора. *Adgeziya rasplavov i payka materialov*, (40), 20–25. (In Russ.).
19. Bondar', A. A., Ageykova, L. N. & Dem'yanov, B. F. (2019). Rost intermetallidov i obrazovaniye perekhodnogo sloya v zone kontakta medi s zhidkim olovom. *Polzunovskiy vestnik*, (2), 133–137. (In Russ.).
20. Nikiforov, A. G. & Yevdokimova, Yu. S. (2017). Izgotovleniye metallokeramicheskikh soyedineniy dlya pozitronnykh misheney. *Polzunovskiy vestnik*, (1), 89–94. (In Russ.).

#### Information about the authors

*B. F. Demyanov – Doctor of Physical and Mathematical Sciences, Professor, I.I. Polzunov Altai State Technical University.*

*A. G. Nikiforov – Candidate of Physical and Mathematical Sciences, Assistant Professor, I.I. Polzunov Altai State Technical University.*

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

*D. A. Nikiforov – Junior Researcher, Budker Institute of Nuclear Physics SB RAS.*

*M. F. Blinov – Researcher, Budker Institute of Nuclear Physics SB RAS.*

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

Статья поступила в редакцию 16.08.2023; одобрена после рецензирования 28.07.2023; принята к публикации 07.09.2023.

The article was received by the editorial board on 16 Aug. 23; approved after reviewing 28 Aug. 23; accepted for publication 07 Sept. 23.

Научная статья

1.3.8. Физика конденсированного состояния (физико-математические науки)

УДК 544.22

doi: 10.25712/ASTU.1811-1416.2023.04.010

**ПЕРВОПРИНЦИПНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ СТАБИЛЬНОСТИ ВЫСОКОЭНТРОПИЙНЫХ СПЛАВОВ  $\text{CoCrFe}_{40-x}\text{Mn}_x\text{Ni}$  ( $x = 5, 10, 15, 20$ )****Кирилл Александрович Осинцев<sup>1</sup>, Виктория Сергеевна Панова<sup>2</sup>,  
Валентина Анатольевна Кузнецова<sup>3</sup>, Сергей Валерьевич Коновалов<sup>4†</sup>,  
Ирина Алексеевна Панченко<sup>5</sup>**<sup>1, 2, 3, 4, 5</sup> Сибирский государственный индустриальный университет, ул. Кирова, 42, 654007, Новокузнецк, Россия<sup>1, 4</sup> Самарский национальный исследовательский университет имени академика С.П. Королева, Московское шоссе, 34, 443086, Самара, Россия<sup>1</sup> osincev.ka@ssau.ru, <https://orcid.org/0000-0003-1150-6747><sup>2</sup> viktorya.panova@icloud.com, <https://orcid.org/0009-0000-1460-6677><sup>3</sup> valyakuz28@mail.ru, <https://orcid.org/0009-0007-5845-4928><sup>4</sup> konovalov@sibsiu.ru<sup>†</sup>, <https://orcid.org/0000-0003-4809-8660><sup>5</sup> i.r.i.ss@yandex.com, <https://orcid.org/0000-0002-1631-9644>

**Аннотация.** В работе проведено первопринципное исследование стабильности четырех сплавов с различным содержанием Fe и Mn  $\text{CoCrFe}_{40-x}\text{Mn}_x\text{Ni}$  ( $x = 5, 10, 15, 20$  ат. %). Для каждой композиции были созданы специальные квазислучайные сверхструктуры, имеющие тип строения гранцентрированной кубической решетки и состоящие из 32 атомов. В программном комплексе QUANTUM ESPRESSO проводилась полная релаксация полученных сверхструктур и определение полной энергии основного состояния при температуре 0 К. На основании полученных результатов рассчитаны энтальпии смешения и показано, что ГЦК твердые растворы являются термодинамически стабильными структурами для исследуемых сплавов при заданной температуре. Наименьшим значением энтальпии смешения обладает сверхструктура  $\text{Co-Cr-Fe-Mn-Ni}$ , что подтверждает концепцию того, что высокоэнтропийные сплавы с эквиатомной композицией демонстрируют наибольшую устойчивость, по сравнению с не эквиатомными сплавами. Были получены значения параметров решетки, которые продемонстрировали сохранение кубической структуры после полной релаксации исследованных структур. Также рассчитаны значения плотности и объема полностью релаксированных сверхструктур, указывающие на то, что при увеличении содержания Fe и одновременном уменьшении содержания Mn объем сверхструктур уменьшается, а их плотность, соответственно, увеличивается.

**Ключевые слова:** высокоэнтропийный сплав, первопринципное исследование,  $\text{Co-Cr-Fe-Mn-Ni}$ , энтальпия смешения, параметр решетки, сверхструктура, стабильность, релаксация, плотность, объем.

**Благодарности:** Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 23-49-00015, <https://rscf.ru/project/23-49-00015/>.

**Для цитирования:** Осинцев К.А., Панова В.С., Кузнецова В.А., Коновалов С.В., Панченко И.А. Первопринципное исследование стабильности высокоэнтропийных сплавов  $\text{CoCrFe}_{40-x}\text{Mn}_x\text{Ni}$  ( $x = 5, 10, 15, 20$ ) // Фундаментальные проблемы современного материаловедения. 2023. Т. 20, № 4. С. 508–514. doi: 10.25712/ASTU.1811-1416.2023.04.010.

Original article

## FIRST-PRINCIPLES STUDY OF THE STABILITY OF CoCrFe<sub>40-x</sub>Mn<sub>x</sub>Ni (x = 5, 10, 15, 20) HIGH-ENTROPY ALLOYS

Kirill A. Osintsev<sup>1</sup>, Viktoria S. Panova<sup>2</sup>, Valentina A. Kuznetsova<sup>3</sup>, Sergey V. Konovalov<sup>4†</sup>,  
Irina A. Panchenko<sup>5</sup>

<sup>1, 2, 3, 4, 5</sup> Siberian State Industrial University, Kirova Str., 42, Novokuznetsk, 654007, Russia

<sup>1, 4</sup> Samara National Research University, Moskovskoe shosse Str., 34, Samara, 443086, Russia

<sup>1</sup> osincev.ka@ssau.ru, <https://orcid.org/0000-0003-1150-6747>

<sup>2</sup> viktorya.panova@icloud.com, <https://orcid.org/0009-0000-1460-6677>

<sup>3</sup> valyakuz28@mail.ru, <https://orcid.org/0009-0007-5845-4928>

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

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

**Abstract.** In this work, a first-principles study of the stability of four alloys with different Fe and Mn contents CoCrFe<sub>40-x</sub>Mn<sub>x</sub>Ni (x = 5, 10, 15, 20 at. %) has been carried out. For each composition, special quasi-random structures were created, having the structure type of face-centered cubic lattice and consisting of 32 atoms. Full relaxation of the obtained superstructures and determination of the total ground state energy at 0 K temperature were carried out in the QUANTUM ESPRESSO program complex. Based on the obtained results, the enthalpies of mixing are calculated and it is shown that FCC solid solutions are thermodynamically stable structures for the studied alloys at a given temperature. The lowest value of enthalpy of mixing has the superstructure Co–Cr–Fe–Mn–Ni, which confirms the concept that high-entropy alloys with equiatomic composition demonstrate the greatest stability compared to non-equiatomic alloys. The values of lattice parameters were obtained, which provide the preservation of cubic structure after complete relaxation of the studied structures. The values of density and volume of the fully relaxed superstructures were also calculated, indicating that with increasing Fe content and simultaneous decrease in Mn content, the volume of the superstructures decreases and their density, respectively, increases.

**Keywords:** high-entropy alloy, first-principles study, Co–Cr–Fe–Mn–Ni, enthalpy of mixing, lattice parameter, superstructure, stability, relaxation, density, volume.

**Acknowledgements:** This study is funded by a grant of the Russian Science Foundation, project No. 23-49-00015. <https://rscf.ru/en/project/23-49-00015/>.

**For citation:** Osintsev, K. A., Panova, V. S., Kuznetsova, V. A., Konovalov, S. V. & Panchenko, I. A. (2023). First-principles study of the stability of CoCrFe<sub>40-x</sub>Mn<sub>x</sub>Ni (x = 5, 10, 15, 20) high-entropy alloys. *Fundamental'nye problemy sovremennogo materialovedeniya (Basic Problems of Material Science (BPMS))*, 20(4), 508–514. (In Russ.). doi: 10.25712/ASTU.1811-1416.2023.04.010.

### Введение

Одним из перспективных направлений современного материаловедения является исследование структуры и свойств высокоэнтропийных сплавов (ВЭС) [1]. При сплавлении пяти и более основных компонентов, имеющих концентрацию от 5 до 35 ат. % вклад конфигурационной энтропии смешения в полную свободную энергию системы начинает превалировать над энтальпией формирования различных соединений и разделения фаз, что делает ВЭС уникальными с точки зрения способности к стабилизации твердых растворов [2].

В предыдущих исследованиях одного из наиболее изученного сплава CoCrFeMnNi было установлено влияние каждого компонента в отдельности на свойства сплава при сохранении остальных компонентов в равной пропорции.

При варьировании содержания Cr от 0 до 27,2 ат. % скорость коррозии в растворе серной кислоты уменьшается в 6 раз в связи с увеличением толщины пассивирующей пленки [3]. Увеличение содержания Fe ослабляет вклад твердорастворного упрочнения в связи с уменьшением искажения кристаллической решетки. Помимо этого, уменьшается вклад зернограничного упрочнения [4]. По мере увеличения содержания Mn от 0 до 44 ат. % кристаллическая структура сплавов CoCrFeMn<sub>x</sub>Ni становится более устойчивой к тепловому расширению, а энергия разрушения кристаллической ячейки возрастает в направлениях [100] [010] и [001], что указывает на повышение прочности атомных связей [5]. При содержании Ni от 0 до 2,5 ат. % сплав CoCrFeMnNi<sub>x</sub> имеет двухфазную структуру (гранцентрированная кубическая решетка (ГЦК) + тетрагональная σ-фаза) и

наибольшую твердость по Виккерсу ( $>300$  HV). При концентрации 5 ат. % Ni сплав состоит из ГЦК + объемно-центрированной кубической (ОЦК) фаз, а при дальнейшем увеличении содержания Ni до 20 ат. % сплав характеризуется однофазной ГЦК фазой [6].

Таким образом, предыдущие исследования показывают, что высокоэнтропийные сплавы системы Co–Cr–Fe–Mn–Ni могут состоять, как из однофазного ГЦК твердого раствора, так и представлять собой многофазные сплавы, содержащие интерметаллидные соединения. Рассмотренные работы фокусировались на исследовании влияния одного компонента при пропорциональном изменении содержания остальных компонентов. Однако для дальнейшего поиска сплавов с новыми свойствами необходимо расширять область исследования до одновременного влияния двух и более компонентов.

В данной работе с помощью первопринципных методов исследования было установлено влияние увеличения Mn при одновременном уменьшении Fe на термодинамическую стабильность сплавов  $\text{CoCrFe}_{40-x}\text{Mn}_x\text{Ni}$  ( $x = 5, 10, 15, 20$  ат. %) при температуре 0 К. Получены значения энтальпии смешения оптимизированных сверхструктур, определены параметры решеток, а также плотность и объем структур после полной релаксации.

### Методика исследования

В данной работе для создания специальных квазислучайных сверхструктур, представляющих собой ГЦК решетки, каждая из которых состоит из 32 атомов, применялся программный комплекс The Alloy-Theoretic Automated Toolkit (ATAT) [7, 8]. Полученные структуры использовались в качестве исходных данных для выполнения первопринципных расчетов

при температуре  $T = 0$  К, давлении 0 Па в рамках теории функционала плотности с помощью программного пакета Quantum ESPRESSO [9, 10]. Обменно-корреляционное взаимодействие задавалось обобщенным градиентным приближением (generalized gradient approximation GGA) с использованием функции Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) [11]. Для релаксации структуры сплавов суммирование производилось по зоне Бриллюэна с использованием решетки волновых векторов  $k$ -mesh  $3 \times 3 \times 3$ . В качестве метода для расчетов был выбран метод псевдопотенциалов, который заключается в замене реального потенциала на специально построенный псевдопотенциал, заменяющий осциллирующую часть волновой функции [12]. Использовались ультрамягкие псевдопотенциалы для каждого из компонентов, взятые из библиотеки SSSP Efficiency v.1.3.0. Для получения достоверных результатов предварительно проведено тестирование базисных наборов для каждой сверхструктуры. Варьировались значения обрезания максимальной кинетической энергии плоской волны  $E_a$  (ecutwfc в Quantum ESPRESSO) от 60 Р до 130 Р (Ридберг) с шагом 10 Р, а также значения кинетической энергии обрезания плотности заряда  $E_b$  (ecutrho в Quantum ESPRESSO) от 720 Р до 1080 Р и отслеживалось значение давления, в качестве одного из наиболее чувствительных параметров для определения сходимости (рис.1). Достижение постоянных значений давлений при увеличении  $E_a$  и  $E_b$ , свидетельствовало о сходимости результатов. Для всех расчетов был выбран базисный набор ecutwfc 90 Р и ecutrho 1080 Р, который обеспечивает сходимость. Полные расходимости энергетических и атомных сил задавались менее  $10^{-4}$  Р и 0,001 Р/Å.

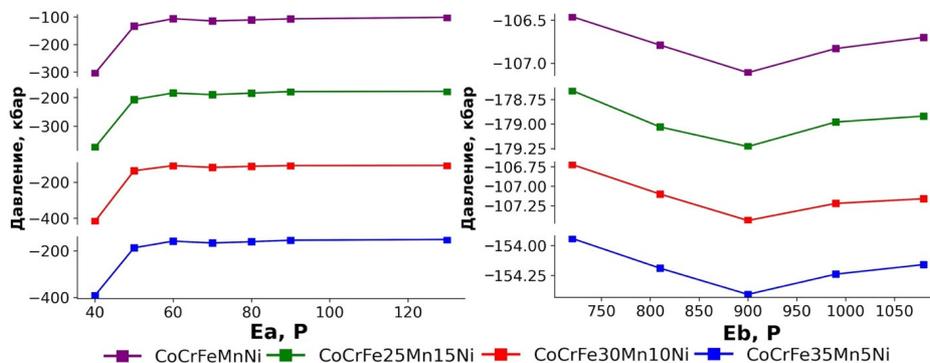


Рис.1. Тестирование сходимости базисных наборов ecutwfc и ecutrho для получения достоверных результатов теоретических расчетов ВЭСов

Fig.1. Convergence testing of basis sets ecutwfc and ecutrho for obtaining reliable results of theoretical calculations of HEAs

### Результаты и их обсуждение

Стабильность сплава  $AB$  может быть рассмотрена как реакция взаимодействия входящих в состав компонентов при их сплавлении и выражена следующим выражением:



В данном случае под  $AB$  подразумеваются сплавы  $CoCrFe_{40-x}Mn_xNi$  ( $x = 5, 10, 15, 20$  ат. %), а  $A$  и  $B$  обозначают исходные компоненты.

Свободная энергия Гиббса  $\Delta G_{mix}$  позволяет количественно определить, в каком направлении будет протекать данная реакция, то есть, являются ли сплавы  $CoCrFe_{40-x}Mn_xNi$  ( $x = 5, 10, 15, 20$  ат. %) термодинамически стабильны или нет, по отношению к их исходным компонентам, и определяется как:

$$\Delta G_{mix} = \Delta H_{mix} - T\Delta S, \quad (2)$$

где  $\Delta H_{mix}$  – энтальпия смешения,  $T$  – температура, а  $\Delta S$  – изменение энтропии системы. Энтальпия смешения может быть выражена через разницу значений полных энергий основного состояния, рассчитанных с помощью первопринципных методов, сплава  $E(AB)$  и его компонентов  $E(A)$  и  $E(B)$ , умноженных на соответствующие мольные доли  $xA$  и  $xB$ :

$$\Delta H_{mix} = E(AB) - (xA \cdot E + xB \cdot B). \quad (3)$$

В данном исследовании не учитывались вибрационная и конфигурационная составляющие энтропии, поскольку расчеты проводились при температуре  $T = 0$  К. Таким образом, значение свободной энергии Гиббса соответствует значению энтальпии смешения, которое определяет в данном случае стабильность сплава:

$$\Delta G_{mix} = \Delta H_{mix}. \quad (4)$$

Результаты расчета энтальпий смешения сплавов представлены в Таблице 1. Все полученные значения являются отрицательными и свидетельствуют о том, что сплавы  $CoCrFe_{40-x}Mn_xNi$  ( $x = 5, 10, 15, 20$  ат. %), представляющие собой ГЦК твердый раствор, являются стабильными при температуре 0 К. Наибольшей термодинамической стабильностью обладает эквиатомная композиция, значение энтальпии смешения которой равно -761 эВ. При увеличении содержания Fe и одновременном уменьшении содержания Mn лишь на 5 ат. % происходит резкое увеличение энтальпии смешения, которая отличается более чем на 170 эВ по сравнению с эквиатомным составом для сплавов  $CoCrFe_{40-x}Mn_xNi$  ( $x = 5, 10, 15$  ат. %). Это подтверждает концепцию ВЭС, в соответствии с которой большую термодинамическую стабильность имеют сплавы эквиатомных композиций с пятью и более основными компонентами.

**Таблица 1.** Результаты расчета термодинамических параметров и оптимизированных сверхструктур сплавов  $CoCrFe_{40-x}Mn_xNi$  ( $x = 5, 10, 15, 20$  ат. %)

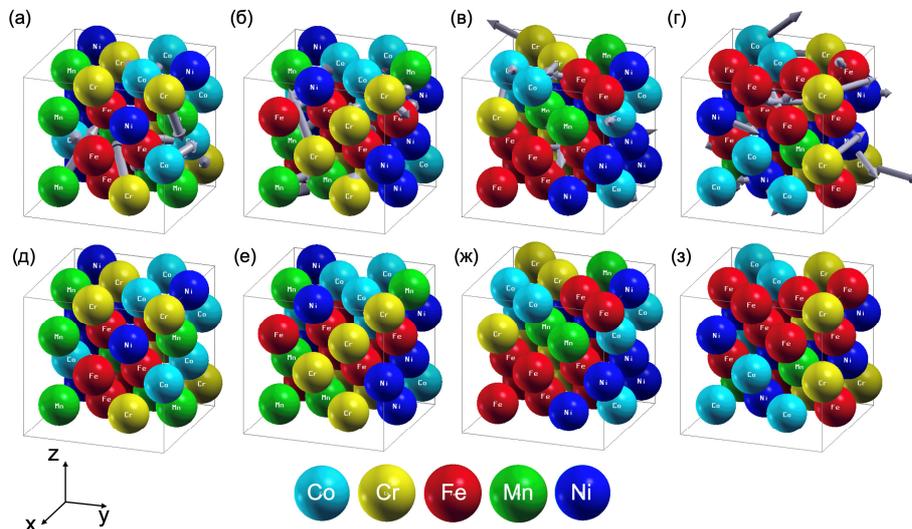
**Table 1.** The results of calculation of thermodynamic parameters and optimized superstructures of  $CoCrFe_{40-x}Mn_xNi$  ( $x = 5, 10, 15, 20$  ат. %) alloys

	CoCrFeMnNi	CoCrFe <sub>25</sub> Mn <sub>15</sub> Ni	CoCrFe <sub>30</sub> Mn <sub>10</sub> Ni	CoCrFe <sub>35</sub> Mn <sub>5</sub> Ni
Энтальпия смешения, эВ	-769,5741147	-596,1036577	-588,4448532	-584,8236989
Точность сходимости, эВ	0,0000076	0,0000117	0,0000133	0,0000113
Сила, действующая на атомы, эВ/А	0,07	0,09	0,04	0,11
Давление, кбар	-0,42	-1,28	-0,4	3,69
Плотность, г/см <sup>3</sup>	8,57	8,60	8,61	8,64
$V_0, \text{Å}^3$	347,94	347,24	346,94	345,93
$a, \text{Å}$	7,03	7,02	7,02	6,99
$b, \text{Å}$	7,02	7,03	7,06	7,04
$c, \text{Å}$	7,06	7,03	7,01	7,03
$\alpha, ^\circ$	89,93	90,01	90,00	90,06
$\beta, ^\circ$	90,14	90,01	90,01	89,98
$\gamma, ^\circ$	89,86	89,96	90,12	90,07

На рисунке 2 представлены изображения (а-г) в исходном состоянии, полученном с помощью программы АТАТ, а также после струк-

турной оптимизации (д-з). Стрелками на исходных изображениях сверхструктур обозначаются силы, действующие на атомы и вызывающие внутренние напряжения. В результате релаксации сверхструктур, силы, действующие

на атомы, уравниваются и составляют суммарно не более 0,1 эВ/Å на атом, а максимальное давление внутри решеток не превышает 3,69 кбар, что свидетельствует о полной релаксации структур (Табл.1).



**Рис.2.** ГЦК сверхструктуры сплавов  $\text{CoCrFe}_{40-x}\text{Mn}_x\text{Ni}$  ( $x = 5, 10, 15, 20$  ат. %), состоящие из 32 атомов. (а-г) исходное состояние, (д-з) – после полной релаксации

**Fig.2.** FCC superstructures of  $\text{CoCrFe}_{40-x}\text{Mn}_x\text{Ni}$  ( $x = 5, 10, 15, 20$  at. %) alloys consisted of 32 atoms. (a-d) initial state, (e-h) – after full relaxation

Рассчитанные значения параметров решетки (a, b, c), углов между ними, а также равновесного объема  $V_0$  и плотности сверхструктур представлены в Таблице 1. Исходя из полученных результатов оптимизации параметров сверхструктур, наибольший объем и наименьшую плотность имеет эквиатомный сплав  $\text{CoCrFeMnNi}$ . При увеличении содержания Fe и одновременном уменьшении содержания Mn объем сверхструктур уменьшается, а их плотность, соответственно, увеличивается. Это может быть обусловлено замещением атомов Mn, имеющих атомный радиус 135 пм, атомами Fe с радиусом 124,12 пм, что приводит к уменьшению искажения решетки. Рассчитанные значения параметров решетки, а также углов между ними указывают на сохранение кубической структуры после полной релаксации структуры.

### Выводы

В результате проведенного исследования с помощью первопринципных методов установлено, что ГЦК твердый раствор является стабильным состоянием для сплавов  $\text{CoCrFe}_{40-x}\text{Mn}_x\text{Ni}$  ( $x = 5, 10, 15, 20$  ат. %) при температуре 0 К и давлении 0 бар. Наименьшее

значение энтальпии смешения было получено у сверхструктуры эквиатомного состава, что свидетельствует о ее наибольшей стабильности среди исследованных в данной работе не эквиатомных сплавов.

Рассчитанные параметры оптимизированных структур характеризуются уменьшением объема и увеличением плотности сверхструктур при увеличении содержания Fe и одновременном уменьшении содержания Mn.

Таким образом, данное исследование предоставляет ценную информацию о термодинамической стабильности сплавов  $\text{CoCrFe}_{40-x}\text{Mn}_x\text{Ni}$  ( $x = 5, 10, 15, 20$  ат. %), а также параметрах их оптимизированных структур, что может быть полезным для дальнейшей разработки высокоэнтропийных сплавов с оптимальными свойствами.

### Список литературы

1. Cantor B. Multicomponent and High Entropy Alloys // Entropy. Multidisciplinary Digital Publishing Institute. 2014. V. 16, N 9. P. 4749–4768.
2. Guo S., Liu C.T. Phase stability in high entropy alloys: Formation of solid-solution phase or

amorphous phase // Progress in Natural Science: Materials International. Chinese Materials Research Society. 2011. V. 21, N 6. P. 433–446.

3. Wan T., Huang Z., Cheng Z., Zhu M., Zhu W. et al. The effect of chromium content on the corrosion behavior of ultrafine-grained  $\text{Cr}_x\text{MnFeCoNi}$  high-entropy alloys in sulfuric acid solution // Microstructures. 2023. V. 3. P. 2023014.

4. Ondicho I., Alunda B., Park N. Effect of Fe on the Hall-Petch relationship of  $(\text{CoCrMnNi})_{100-x}\text{Fe}_x$  medium-and high-entropy alloys // Intermetallics (Barking). 2021. V. 136. P. 107239.

5. Liu Y., Liu W., Zhou Q.-Y., Liu C., Fan T.-W. et al. An initio study of thermodynamic and fracture properties of  $\text{CrFeCoNiMn}_x$  ( $0 \leq x \leq 3$ ) high-entropy alloys // Journal of Materials Research and Technology. 2022. V. 17. P. 498–506.

6. Koppoju S., Konduri S.P., Chalavadi P., Bonta S.R., Mantripragada R. Effect of Ni on Microstructure and Mechanical Properties of  $\text{CrMnFeCoNi}$  High Entropy Alloy // Transactions of the Indian Institute of Metals. 2020. V. 73, N 4. P. 853–862.

7. Van De Walle A., Tiwary P., De Jong M., Olmsted D.L., Asta M. et al. Efficient stochastic generation of special quasirandom structures // Calphad. 2013. V. 42. P. 13–18.

8. Van de Walle A., Asta M., Ceder G. The Alloy-Theoretic Automated Toolkit (ATAT): A User Guide // Calphad. 2013. V. 26. P. 539–553.

9. Giannozzi P., Andreussi O., Brumme T., Bunau O., Nardelli M.B. et al. Advanced capabilities for materials modelling with Quantum ESPRESSO // Journal of Physics Condensed Matter. 2017. V. 29, N 46. P. 465901.

10. Giannozzi P., Baroni S., Bonini N., Calandra M., Car R. et al. QUANTUM ESPRESSO: A modular and open-source software project for quantum simulations of materials // Journal of Physics Condensed Matter. 2009. V. 21, N 39. P. 395502.

11. Perdew J.P., Burke K., Ernzerhof M. Generalized Gradient Approximation Made Simple // Physical Review Letters. 1996. V. 77, N 18. P. 3865–3868.

12. Payne M.C., Teter M.P., Allan D.C., Arias T.A., Joannopoulos J.D. Iterative minimization techniques for *ab initio* total-energy calculations: molecular dynamics and conjugate gradients // Reviews of Modern Physics. 1992. V. 64, N 4. P. 1045–1097.

## Информация об авторах

К. А. Осинцев – аспирант кафедры технологии металлов и авиационного материаловедения Самарского национального исследовательского университета им. академика С.П. Королева; младший научный сотрудник научно-исследовательской лаборатории электронной микроскопии и обработки изображений Сибирского государственного индустриального университета.

В. С. Панова – младший научный сотрудник научно-исследовательской лаборатории электронной микроскопии и обработки изображений Сибирского государственного индустриального университета.

В. А. Кузнецова – лаборант Управления научных исследований Сибирского государственного индустриального университета.

С. В. Коновалов – доктор технических наук, профессор, проректор по научной и инновационной деятельности Сибирского государственного индустриального университета; профессор кафедры технологии металлов и авиационного материаловедения Самарского национального исследовательского университета им. академика С.П. Королева.

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

## References

1. Cantor, B. (2014). Multicomponent and High Entropy Alloys. Entropy. *Multidisciplinary Digital Publishing Institute*, 16(9), 4749–4768.

2. Guo, S. & Liu, C. T. (2011). Phase stability in high entropy alloys: Formation of solid-solution phase or amorphous phase. Progress in Natural Science: Materials International. *Chinese Materials Research Society*, 21(6), 433–446.

3. Wan, T., Huang, Z., Cheng, Z., Zhu, M. & Zhu, W. et al. (2023). The effect of chromium content on the corrosion behavior of ultrafine-grained  $\text{Cr}_x\text{MnFeCoNi}$  high-entropy alloys in sulfuric acid solution. *Microstructures*, 3, 2023014.

4. Ondicho, I., Alunda, B. & Park, N. (2021). Effect of Fe on the Hall-Petch relationship of  $(\text{CoCrMnNi})_{100-x}\text{Fe}_x$  medium-and high-entropy alloys. *Intermetallics (Barking)*, 136, 107239.

5. Liu, Y., Liu, W., Zhou, Q.-Y., Liu, C. & Fan, T.-W. et al. (2022). An initio study of thermodynamic and fracture properties of CrFe-CoNiMn<sub>x</sub> (0≤x≤3) high-entropy alloys. *Journal of Materials Research and Technology*, 17, 498–506.
6. Koppoju, S., Konduri, S. P., Chalavadi, P., Bonta, S. R. & Mantripragada, R. (2020). Effect of Ni on Microstructure and Mechanical Properties of CrMnFeCoNi High Entropy Alloy. *Transactions of the Indian Institute of Metals*, 73(4), 853–862.
7. Van De Walle, A., Tiwary, P., De Jong, M., Olmsted, D. L. & Asta, M. et al. (2013). Efficient stochastic generation of special quasirandom structures. *Calphad*, 42, 13–18.
8. Van de Walle, A., Asta, M. & Ceder, G. (2013). The Alloy-Theoretic Automated Toolkit (ATAT): A User Guide. *Calphad*, 26, 539–553.
9. Giannozzi, P., Andreussi, O., Brumme, T., Bunau, O. & Nardelli, M. B. et al. (2017). Advanced capabilities for materials modelling with Quantum ESPRESSO. *Journal of Physics Condensed Matter*, 29(46), 465901.
10. Giannozzi, P., Baroni, S., Bonini, N., Calandra, M. & Car, R. et al. (2009). QUANTUM ESPRESSO: A modular and open-source software project for quantum simulations of materials. *Journal of Physics Condensed Matter*, 21(39), 395502.
11. Perdew, J. P., Burke, K. & Ernzerhof, M. (1996). Generalized Gradient Approximation Made Simple. *Physical Review Letters*, 77(18), 3865–3868.
12. Payne, M. C., Teter, M. P., Allan, D. C., Arias, T. A. & Joannopoulos, J. D. (1992). Iterative minimization techniques for *ab initio* total-energy calculations: molecular dynamics and conjugate gradients. *Reviews of Modern Physics*, 64(4), 1045–1097.

### Information about the authors

K. A. Osintsev – Postgraduate Student at the Department of Metal Technology and Aviation Materials Science, Samara National Research University; Research Assistant at the Laboratory of Electron Microscopy of Image Processing, Siberian State Industrial University.

V. S. Panova – Research Assistant at the Laboratory of Electron Microscopy of Image Processing, Siberian State Industrial University.

V. A. Kuznetsova – Research Management Laboratory Assistant, Siberian State Industrial University.

S. V. Konovalov – Doctor of Technical Sciences, Professor, Vice-Rector for Research and Innovation, Siberian State Industrial University; Professor at the Department of Metal Technology and Aviation Materials Science, Samara National Research University.

I. A. Panchenko – Candidate of Technical Sciences, Head of the Laboratory of Electron Microscopy of Image Processing, Siberian State Industrial University.

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

Статья поступила в редакцию 19.08.2023; одобрена после рецензирования 28.07.2023; принята к публикации 07.09.2023.

The article was received by the editorial board on 19 Aug. 23; approved after reviewing 28 Aug. 23; accepted for publication 07 Sept. 23.

Научная статья

1.3.8. Физика конденсированного состояния (физико-математические науки)

УДК 538.9

doi: 10.25712/ASTU.1811-1416.2023.04.011

## ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ МЕЖДУ АТОМАМИ Al–C НА МЕЖФАЗНОЙ ГРАНИЦЕ АЛЮМИНИЙ-УГЛЕРОДНАЯ НАНОЧАСТИЦА

Виктор Витальевич Решетняк<sup>1†</sup>, Артемий Витальевич Аборкин<sup>2</sup>

<sup>1,2</sup> Владимирский государственный университет имени Александра Григорьевича и Николая Григорьевича Столетовых, ул. Горького, 87, 600000, Владимир, Россия

<sup>1</sup> viktor.reshetnyak84@gmail.com<sup>†</sup>, <https://orcid.org/0000-0003-2643-0087>

<sup>2</sup> aborkin@vlsu.ru, <https://orcid.org/0000-0003-4979-7164>

**Аннотация.** Предложена аналитическая модель взаимодействия между атомами Al и C на межфазных границах, образованных алюминием и углеродными наночастицами. Модель удобна для практического использования при расчете свободной энергии межфазной границы, которая является существенной для нанокompозитов и определяет их механические, теплофизические и другие свойства. В работе рассмотрены наночастицы различной структуры, нашедшие применение при разработке алюмоматричных композитов: фуллерены различных диаметров, однослойные углеродные нанотрубки металлического и полупроводникового типов, различных радиусов и хиральности, графен и графит. Предложенная в работе модель использует потенциал Леннарда-Джонса и предполагает приближенный учет влияния локальной структуры наночастицы на взаимодействие пар атомов алюминия и углерода путем введения дополнительных параметров. В настоящей работе в качестве величины, определяющей глубину и расположение потенциальной ямы, принята средняя локальная кривизна поверхности наночастицы. Работа дополнена исследованием межфазного взаимодействия в рамках теории функционала плотности. Путем сравнения результатов вычислений, выполненных с использованием приближений различного уровня точности, установлены границы применимости предложенного потенциала и показана возможность его применения для исследования межфазного взаимодействия в нанокompозитах на основе алюминия и наноуглерода.

**Ключевые слова:** потенциал межатомного взаимодействия, алюминий, углеродные нанотрубки, фуллерены, графен, графит, композит, межфазная граница, DFT.

**Благодарности:** Работа выполнена в рамках государственного задания в сфере научной деятельности Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (тема FZUN-2020-0015, госзадание ВлГУ).

**Для цитирования:** Решетняк В.В., Аборкин А.В. Взаимодействие между атомами Al–C на межфазной границе алюминий-углеродная наночастица // Фундаментальные проблемы современного материаловедения. 2023. Т. 20, № 4. С. 515–523. doi: 10.25712/ASTU.1811-1416.2023.04.011.

Original article

## INTERACTION BETWEEN Al–C ATOMS AT THE ALUMINUM-CARBON NANOPARTICLE INTERFACE

Victor V. Reshetniak<sup>1†</sup>, Artemy V. Aborkin<sup>2</sup>

<sup>1,2</sup> Vladimir state university named after Alexander and Nikolay Stoletovs, Gorkogo Str., 87, Vladimir, 600000, Russia

<sup>1</sup> viktor.reshetnyak84@gmail.com<sup>†</sup>, <https://orcid.org/0000-0003-2643-0087>

<sup>2</sup> aborkin@vlsu.ru, <https://orcid.org/0000-0003-4979-7164>

**Abstract.** An analytical model of the interaction between Al and C atoms at the interfaces formed by aluminum and carbon nanoparticles is proposed. The model is convenient for practical use in calculating the free energy of the interface, which is essential for nanocomposites and determines their mechanical, thermophysical and other proper-

ties. The paper considers nanoparticles of various structures that used in the development of aluminum matrix composites: fullerenes of various diameters, single-layer carbon nanotubes of metallic and semiconductor types, of various radii and chirality, graphene and graphite. The proposed model uses the Lennard-Jones potential and assumes an approximate account of the influence of the local structure of the nanoparticle on the interaction of pairs of aluminum and carbon atoms by introducing additional parameters. In this paper, we use the average local curvature of the nanoparticle surface as the value determining the depth and location of the potential well. The work is supplemented by the study of interphase interaction within the framework of the density functional theory. By comparing the results of calculations performed using approximations of various levels of accuracy, the limits of applicability of the proposed potential are established and the possibility of its application for the study of interfacial interaction in nanocomposites based on aluminum and nanocarbon is shown.

**Keywords:** interatomic potential, aluminium, carbon nanotubes, fullerenes, graphene, graphite, composite, interface, DFT.

**Acknowledgements:** The work was carried out within the framework of the state task in the field of scientific activity of the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation (subject FZUN-2020-0015, state task of VISU).

**For citation:** Reshetniak, V. V. & Aborkin, A. V. (2023). Interaction between Al–C atoms at the aluminum-carbon nanoparticle interface. *Fundamental'nye problemy sovremennogo materialovedeniya (Basic Problems of Material Science (BPMS))*, 20(4), 515–523. (In Russ.). doi: 10.25712/ASTU.1811-1416.2023.04.011.

## Введение

Углеродные частицы различной структуры широко используются при разработке композиционных материалов с требуемыми свойствами. В частности, значительный интерес проявляется к алюмоматричным композитам, использующим в качестве наполнителя различные структурные модификации углерода. Ключевым при создании нанокompозитов считается вопрос обеспечения взаимодействия между матрицей и наполнителем. Особенно острым вопросом межфазного взаимодействия оказывается для наночастиц малого размера, не более 10 нм. При этом нанокompозит характеризуется развитой межфазной поверхностью, свободной энергией которой нельзя пренебречь [1, 2]. Используя концепцию поверхностных напряжений [3] в работе [1] были получены аналитические выражения для распределения полей упругих деформаций и напряжений несоответствия в веществе матрицы со сферическим нановключением. Конечные выражения, определяющие распределение напряжений и деформаций, зависят от «упругих модулей межфазной границы», которые возникают из условия термодинамического равновесия при дифференцировании свободной энергии межфазной границы, являются параметрами задачи и могут быть определены подгонкой под известные экспериментальные данные или результаты атомистического моделирования [1, 2]. Перспективной представляется также разработка упрощенных аналитических моделей деформа-

ции межфазной границы [2], удобных для практического использования при оценке конечных механических свойств композиционного материала.

Построение как численных атомистических моделей, так и упрощенных аналитических выражений для описания межфазной границы возможно только при использовании потенциалов межатомного взаимодействия – функций, определяющих зависимость потенциальной энергии системы от расстояния между парами атомов. Состояния электронной подсистемы при этом не рассчитываются, а их изменение при взаимодействии атомов учитывается с помощью параметров потенциала. Потенциал Леннарда-Джонса, простейший из потенциалов межатомного взаимодействия, дающий качественно верную картину физических процессов в конденсированных веществах, имеет вид

$$u(r) = 4\varepsilon \left[ \left( \frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma}{r} \right)^6 \right]. \quad (1)$$

Потенциал содержит два слагаемых, положительное и отрицательное, определяющих короткодействующее отталкивание и дальнедействующее притяжение атомов. Параметры  $\varepsilon$  и  $\sigma$  определяют глубину и положение потенциальной ямы. Вид потенциала (1) не имеет строгого физического обоснования для атомов конденсированных веществ с химическими связями, однако качественно верная зависимость энергии пары атомов от расстояния (наличие потенциальной ямы, отталкивание на малых расстояниях и притяжение на больших) позволяет

использовать потенциал и для конденсированных веществ. При этом необходимо учитывать, что значения параметров потенциала определяются электронной структурой не отдельного атома, а системы химически связанных атомов. Поэтому параметры не являются универсальными, и должны быть определены для конкретной системы с учетом локального окружения взаимодействующих атомов, например, с помощью подгонки под результаты экспериментов или *ab initio* расчетов.

Возможно применение более современных потенциалов, функциональный вид которых учитывает тип химических связей, включает зависимость от взаимного расположения трех и более соседних частиц [4]. Имеющий место перенос заряда при образовании полярной связи также может быть автоматически рассчитан в ходе моделирования и учтен с использованием кулоновских поправок к потенциалу [5]. Такие потенциалы сравнительно более универсальны и могут быть использованы в численных исследованиях, однако, их использование для аналитических оценок свойств интерфейса невозможно, а корректная параметризация, предполагающая подгонку десятков и даже сотен параметров, весьма затруднительна.

Несмотря на одинаковый химический состав, различным аллотропным модификациям углерода присущи различные физико-химические свойства. При исследовании межфазного взаимодействия углеродных наночастиц с алюминием эти различия проявляются в зависимости потенциала межатомного взаимодействия от структуры поверхности наночастиц. Настоящая работа посвящена исследованию межатомного взаимодействия Al–C на межфазной поверхности, образованной алюминием и углеродными наночастицами: фуллеренами или углеродными нанотрубками различного диаметра и хиральности. Следует заметить, что несмотря на значительное количество работ, посвященных теоретическому и экспериментальному исследованию межфазного взаимодействия в таких системах (см. работы [6–8] и цитируемую в них литературу), данный вопрос исследован недостаточно. При этом имеются факты, свидетельствующие о возможности существования такой зависимости. В частности, хорошо известно, что для фуллеренов  $C_{60}$ , расположенных на алюминиевой подложке, характерно более сильное межатомное взаимодействие Al–C, чем для графена [7, 8], причем глубина потенциальной ямы отличается

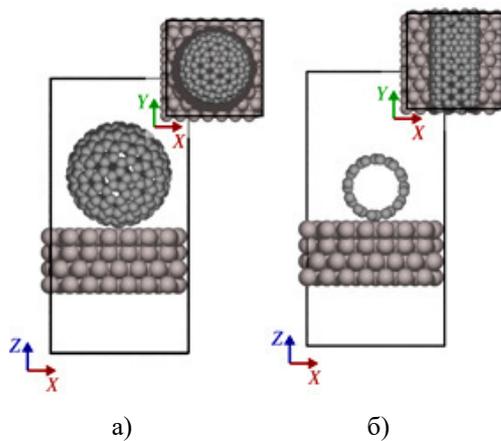
на порядок ( $4,86 \cdot 10^{-3}$  эВ для графена и  $5,22 \cdot 10^{-2}$  эВ для  $C_{60}$ ), а ее положение – более чем на 1 Å ( $4,15$  Å для графена и  $3,04$  Å для  $C_{60}$ ). Данные [9] о зависимости электронной структуры углеродных нанотрубок от их радиуса и хиральности также свидетельствуют в пользу предположения о зависимости химической активности атомов углерода от кривизны поверхности наночастицы.

Исследования настоящей работы позволили сформулировать метод приближенного учета влияние локальной структуры поверхности наночастицы на межатомное взаимодействие Al–C. Метод использует малость средней локальной кривизны поверхности наночастицы (ввиду  $R \gg l_0$ ), является универсальным и позволяет определить значения параметров потенциала (1) для углеродных нанотрубок и фуллеренов любой структуры, но не слишком малого радиуса. Для тестирования предложенной модели межатомного взаимодействия выполнена серия вычислений *ab initio*. В рамках теории функционала плотности (DFT) определены значения энергий и межатомных расстояний Al–C для различных углеродных частиц, расположенных на подложке Al(111). При этом было рассмотрено 10 различных углеродных структур: фуллерены различного радиуса ( $C_{60}$ ,  $C_{180}$  и  $C_{240}$ ), графен, УНТ с полупроводниковым (УНТ(8,0) и УНТ(10,0)) и металлическим типом проводимости (УНТ(4,4), УНТ(5,5), УНТ(6,6), УНТ(3,12)). Напомним, что однослойная УНТ хиральностью  $(n, m)$  радиусом  $\sim 1$  нм имеет полупроводниковый тип проводимости при выполнении условия  $n - m \neq 3q$ , где  $n, m, q$  – целые числа [9]. В отличие от углеродных нанотрубок, для которых могут быть характерны различная хиральность и радиус, среди фуллеренов при создании композиционных материалов на основе алюминия обычно используются  $C_{60}$ , в то время как  $C_{180}$  и  $C_{240}$  менее распространены. В то же время, известны попытки создания нанокompозитов на основе луковичных структур [10], структура которых представляет собой совокупность концентрических сферических углеродных оболочек (фуллеренов) различного диаметра.

Результаты вычислений, выполненных в настоящей работе в рамках DFT и модели парного взаимодействия, дополненные данными для  $C_{60}$  [8] и графена [7], хорошо согласуются друг с другом при значениях средней кривизны  $\kappa \leq 0,24$ .

### Детали вычислений

На идеальной кристаллической пленке Al(111) толщиной 4 атомных слоя размещалась углеродная наночастица. Расчет выполнялся для орторомбической кристаллической ячейки, на границах которой задавались периодические граничные условия, а алюминиевая пленка была ориентирована в плоскости XY. Высота ячейки задавалась равной 40 Å, при этом крайние верхние атомы углерода и нижние атомы алюминия были отделены от горизонтальных границ ячеек расстоянием, не менее чем 9,5 Å. Длина и ширина ячейки, а также хиральности нанотрубок подбирались исходя из условия минимизации возникающих напряжений несоответствия. Для УНТ типа «зиг-заг» размер ячейки алюминиевой пленки задавался равным 6×8, причем нанотрубка была ориентирована вдоль оси X. Для всех остальных частиц рассматривалась пленка 7×8, нанотрубки при этом были ориентированы вдоль оси Y. Максимальное несоответствие параметров ячеек нанотрубки и алюминия при этом не превышало 2,2 %. Взаимное расположение пленки и наночастицы схематически представлено на рис. 1.



**Рис.1.** Расположение наночастиц на подложке: а)  $C_{240}$ -Al(111), б) CNT(6,6)-Al(111)

**Fig.1.** Location of nanoparticles on the substrate: а)  $C_{240}$ -Al(111), б) CNT(6,6)-Al(111)

Задание исходных позиций атомов и параметров ячейки для пленки Al(111) выполнялось с использованием программы ASE [11], в качестве входных данных в которой задавались предварительно рассчитанные в рамках выбранной квантовомеханической модели атомные позиции и параметры элементарной ячейки кристалла алюминия. Затем выполнялась оптимизация позиций атомов алюминия с фиксиро-

ванными параметрами ячейки, после чего на подложке размещалась углеродная наночастица и позиции атомов снова оптимизировались.

Все квантовомеханические расчеты осуществлялись с использованием программы CP2K [12] в рамках теории функционала плотности. Для учета обмена и корреляции электронов использовался потенциал Пердью-Бурке-Эрнцерхофа (PBE) [13]. Расчет волновой функции, в который были включены все электроны, проводился с использованием базисного набора роб-TZVP [14]. Численное интегрирование по зоне Бриллюэна выполнялось на сетке Монхорста-Пака. Для расчета параметров элементарной ячейки кристалла алюминия был выбран размер сетки 8×8×8, а расчет характеристик пленки осуществлялся на сетке 2×2×1. В настоящей работе расчеты проводились для углеродных нанотрубок и фуллеренов большого радиуса ( $C_{180}$  и  $C_{240}$ ), в то время как данные для графена и фуллеренов  $C_{60}$  были получены нами ранее, с использованием аналогичных условий моделирования [7, 8]. Важно подчеркнуть, что надежность модели подтверждается сравнением с экспериментами (см. [7, 8] и цитируемую там литературу).

Результаты вычислений *ab initio* использовались для тестирования предложенной в настоящей работе эмпирической модели межатомного взаимодействия. Предполагалось, что взаимодействие атомов углерода и алюминия описывается потенциалом (1), параметры которого  $\sigma$  и  $\epsilon$  являются функциями кривизны. Взаимодействие между атомами углерода рассчитывалось с использованием потенциала Терсоффа, а для атомов алюминия использовалась модель погруженного атома EAM. В ходе тестирования модели выполнялось сравнение рассчитанных *ab initio* и с использованием эмпирических потенциалов параметров систем: энергий связи частиц с подложками, а также расстояний от центров масс фуллеренов или оси нанотрубок до поверхностей подложек. При использовании эмпирического потенциала оптимизация позиций атомов и расчет энергии взаимодействия частицы с подложкой выполнялись в программе LAMMPS [15]. На границах ячейки задавались периодические граничные условия.

### Результаты и обсуждение

Обобщение существующей упрощенной модели межатомного взаимодействия Al-C, параметризованной для графена [7] и фуллеренов

$C_{60}$  [8], на случай УНТ и сферических частиц произвольного радиуса требует учета влияния локальной структуры поверхности на взаимодействие атомов. Поскольку использование потенциала (1) в чистом виде не допускает учета подобных эффектов, необходима модификация потенциала (1), которая требует введения дополнительных предположений. С этой целью в настоящей работе было использовано предположение о возможности приближенного учета зависимости потенциала от локального окружения пары взаимодействующих атомов путем введения единственного дополнительного параметра, характеризующего структуру – средней кривизны поверхности в точке контакта наночастицы с подложкой  $\kappa$ . При анализе кривизны наночастицы в качестве масштаба длины следует выбрать длину связи C–C,  $l_0 \approx 1,42 \text{ \AA}$ . Поскольку для сферических наночастиц радиуса  $R$  главные кривизны совпадают,  $\kappa_1 = \kappa_2 = l_0/R$ , для фуллеренов безразмерная средняя кривизна

$$\kappa = \frac{\kappa_1 + \kappa_2}{2} = \frac{l_0}{R}. \quad (2)$$

Для углеродной нанотрубки того же радиуса  $\kappa_1 = l_0/R$ ,  $\kappa_2 = 0$  и

$$\kappa = \frac{l_0}{2R}. \quad (3)$$

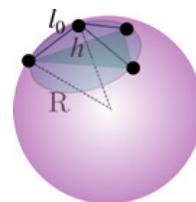
При построении потенциала считалось, что зависимость каждого из параметров (1) можно описать непрерывной функцией  $\kappa$ . Поскольку в большинстве практически значимых случаях справедливо  $\kappa \ll 1$ , функции  $\varepsilon(\kappa)$  и  $\sigma(\kappa)$  можно разложить в ряд Тейлора, пренебрегая слагаемыми второго и более высоких порядков малости:

$$\varepsilon(\kappa) = \varepsilon_0(1 + c_1\kappa), \quad \sigma(\kappa) = \sigma_0(1 + c_2\kappa). \quad (4)$$

Параметры  $\varepsilon_0 = 4,86 \cdot 10^{-3} \text{ эВ}$  и  $\sigma_0 = 3,70 \text{ \AA}$  соответствуют значению  $\kappa = 0$ , которое реализуется в случае графена и графита [7], а для фуллеренов  $C_{60}$ , поверхность которых характеризуется кривизной  $\kappa = 0,4$ , значения параметров  $\varepsilon = 5,22 \cdot 10^{-2} \text{ эВ}$  и  $\sigma = 2,70 \text{ \AA}$  [8]. Используя эти значения для решения системы уравнений (4) легко определить значения параметров  $c_1 = 24,7$  и  $c_2 = -0,68$ .

Правомерность предположения о непрерывной функциональной зависимости параметров потенциала от  $\kappa$  неочевидна, требует обсуждения и проверки. Косвенно о возможности такой зависимости свидетельствуют следующие факты. Согласно [16] возможна классификация наноструктур по кристаллографической размерности и типам химических связей между

атомами, которые было предложено охарактеризовать по степени гибридизации атомных орбиталей. В терминологии органической химии степень гибридизации принимает целые значения, 1 ( $sp$ ), 2 ( $sp^2$ ) или 3 ( $sp^3$ ) для дигональных, тригональных и тетрагональных атомов соответственно, и полностью определяется взаимным пространственным расположением связей данного атома углерода с соседними. В [16] для учета возможности реализации промежуточных структур используется дробная степень гибридизации  $sp^n$  ( $1 < n < 2$ ) или  $sp^m$  ( $2 < m < 3$ ). При этом для атомов углерода в фуллерене или нанотрубке произвольного радиуса степень гибридизации  $2 < m < 3$  определяется углом пирамидизации системы углерод-углеродных связей, образованных данным атомом с его ближайшими соседями. Таким образом, для фуллерена или углеродной нанотрубки степень гибридизации атома углерода может быть представлена в виде непрерывной функции средней кривизны поверхности наночастицы в точке расположению данного атома. Об этом также свидетельствуют экспериментальные исследования электронной структуры углеродных нанотрубок и фуллеренов [9, 17]. В случае  $\kappa = 0$  (графен) значение степени гибридизации  $m = 2$ , для фуллеренов и нанотрубок конечного радиуса характерна некоторая промежуточная степень гибридизации. Для атомов поверхности (111) алмаза степень гибридизации  $m = 3$ , а локальную кривизну можно определить как кривизну поверхности сферы, описанной около тетраэдра, образованного данным поверхностным атомом тремя его ближайшими соседями. Тогда получим, что третьей степени гибридизации атомов соответствует  $\kappa = 2/3$  (рис. 2).



**Рис.2.** Связь локальной структуры, образованной данным атомом углерода и его ближайшими соседями, с локальной кривизной

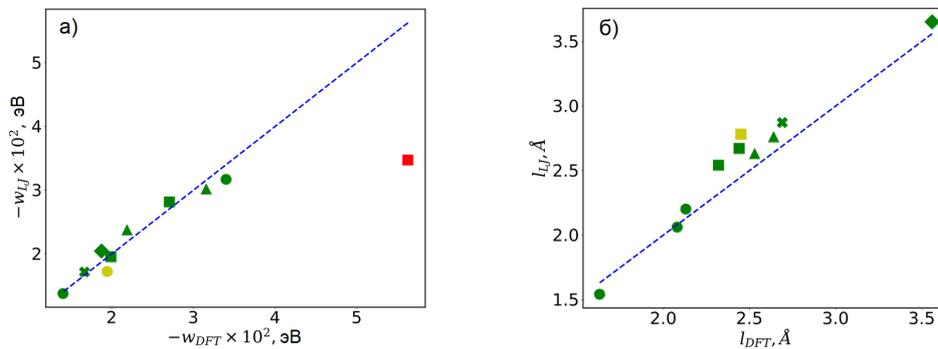
**Fig.2.** Relation of the local structure formed by a given carbon atom and its nearest neighbors to local curvature

Важно заметить, что как для углеродных нанотрубок, так и для фуллеренов различного диаметра зависимость избыточной энергии атомов углерода от средней локальной кривизны углеродных наночастиц носит монотонный и непрерывный характер [18]. Непрерывны и

монотонны также зависимости энергий верхней занятой и нижней не занятой молекулярных орбиталей (НОМО и LUMO) от кривизны УНТ и сферических фуллеренов,  $C_{60}$ ,  $C_{180}$  и  $C_{240}$  [19, 20].

Изложенные соображения не могут считаться доказательством правомерности принятых допущений, границы применимости которых требуют дополнительного исследования. С этой целью в настоящей работе был выполнен анализ энергии связи наночастицы с поверхностью Al(111)  $w$  и равновесного расстояния от поверхности до ближайших атомов углерода  $l$ .

Значения  $w$  и  $l$  вычислялись с использованием моделей различного уровня точности, а затем сравнивались. Расчеты проводились в рамках DFT и с использованием потенциала (1) с параметрами, рассчитанными согласно (4). Результаты вычислений, дополненные данными [7, 8] для графита и фуллерена  $C_{60}$ , представлены в табл.1. и на рис.3. Нижние индексы DFT и LJ введены для обозначения использованного метода расчета. Точки обозначены красным, желтым или зеленым цветом в зависимости от величины погрешности  $\delta$  расчетов с использованием потенциала (1) относительно DFT.



**Рис.3.** Сравнение результатов расчетов с использованием DFT (по оси  $x$ ) и эмпирического потенциала (по оси  $y$ ). а) средняя энергия связи, приходящаяся на 1 атом углерода; б) расстояние от частицы до поверхности алюминия. Символами  $\bullet$  обозначены данные для фуллеренов,  $\blacksquare$  – для УНТ типа «кресло»,  $\blacktriangle$  – УНТ типа «зиг-заг»,  $\times$  – УНТ (3,12),  $\blacklozenge$  – для графена. Отклонение точек от прямых линий  $y = x$  характеризует величину погрешности  $\delta$  эмпирической модели, рассчитанной относительно результатов *ab initio* вычислений. Зеленым цветом обозначены точки, для которых  $\delta < 10\%$ , желтым –  $10\% \leq \delta < 20\%$ , красным –  $\delta > 20\%$

**Fig.3.** Comparison of the results of calculations using DFT (along the  $x$ -axis) and the empirical potential (along the  $y$ -axis). а) average binding energy per carbon atom; б) the distance from the particle to the aluminum surface. Symbols  $\bullet$  denote data for fullerenes,  $\blacksquare$  – for CNT «chair» type,  $\blacktriangle$  – for CNT «zig-zag»,  $\times$  – for CNT (3,12),  $\blacklozenge$  – for graphene. The deviation of points from straight lines  $y = x$  characterizes the error  $\delta$  of the empirical model calculated relative to the results of *ab initio* calculations. Points for which  $\delta < 10\%$  are marked in green,  $10\% \leq \delta < 20\%$  in yellow,  $\delta > 20\%$  in red

**Таблица 1.** Сравнение результатов вычислений взаимодействия наночастицы с подложкой Al(111) в рамках DFT и эмпирической модели

**Table 1.** Comparison of the results of calculations of the interaction of a nanoparticle with an Al(111) substrate in the framework of DFT and the empirical model

Тип	$\kappa$	$w_{DFT}$ , мЭВ	$w_{LJ}$ , мЭВ	$l_{DFT}$ , Å	$l_{LJ}$ , Å
$C_{60}$ [25]	0,40	-34	-32	1,63	1,54
$C_{180}$	0,24	-19	-17	2,08	2,06
$C_{240}$	0,20	-14	-14	2,13	2,20
CNT (4,4)	0,26	-56	-35	2,32	2,4
CNT (5,5)	0,21	-27	-28	2,44	2,67
CNT (6,6)	0,17	-20	-20	2,45	2,78
CNT (8,0)	0,22	-32	-30	2,53	2,63
CNT (10,0)	0,18	-22	-24	2,64	2,76
CNT (3,12)	0,13	-17	-17	2,69	2,87
Графен [24]	0,00	-19	-20	3,56	3,65

Из рис.3 и табл.1 видно, что при выполнении условия  $k \leq 0,24$ , предложенная модель межатомного взаимодействия позволяет с хорошей точностью воспроизвести энергию связи и равновесное расстояние между углеродной наночастицей и поверхностью Al(111). При этом для углеродных нанотрубок типа «кресло» точность модели несколько ниже, чем для нанотрубок «зиг-заг» и фуллеренов. Поскольку электронная структура наночастицы достаточно сложно зависит от расположения атомов и электростатического потенциала ионной и электронной подсистем, можно предположить, что средняя кривизна поверхности наночастицы не позволяет в точности определить параметры потенциала (1). Более точное описание межатомного взаимодействия в системе алюминий-углерод требует введения дополнительных параметров и предположений. В то же время, полученные данные убедительно свидетельствуют о применимости модели для фуллеренов и нанотрубок большего диаметра. С уменьшением кривизны к точность расчета энергии растет, и является приемлемой уже для однослойных УНТ (5,5) и (8,0), а также для фуллеренов  $C_{60}$  и  $C_{180}$ . Точность вычисления межатомных расстояний остается в допустимых пределах для всех рассмотренных в настоящей работе структур. Для УНТ (4,4) расстояние между поверхностями частицы и алюминия воспроизводится с погрешностью  $\delta_l = 8,7 \%$ , а энергия связи – с погрешностью  $\delta_w = 38,3 \%$ .

### Выводы

Предложенная аналитическая модель может быть применена для описания взаимодействия пар атомов Al–C на межфазных границах в алюмоматричных композитах с графеном или графитом, фуллеренами и углеродными нанотрубками различного радиуса и хиральности. Модель основана на использовании потенциала Ленарда-Джонса (1), а зависимость межатомного взаимодействия от локальной структуры поверхности наночастицы учитывается путем введения двух дополнительных параметров потенциала (4) и средней кривизны поверхности частицы. Применение модели для расчета взаимодействия наночастиц с подложкой позволяет получить хорошее согласие с результатами *ab initio* вычислений для углеродных нанотрубок и фуллеренов, средняя кривизна поверхности которых  $\kappa \leq 0,24$ . При этом приме-

нение потенциала для нанотрубок типа «кресло» дает несколько худшие результаты, по сравнению с расчетами для фуллеренов и других рассмотренных в работе наночастиц.

*Материалы, представленные в данной статье, докладывались на XXII Международной научно-технической конференции «Проблема и перспективы развития литейного, сварочного и кузнечно-штамповочного производств» (11-13 августа 2023 г., г. Барнаул).*

### Список литературы

1. Sharma P., Ganti S., Bhate N. Effect of surfaces on the size-dependent elastic state of nanoinhomogeneities // *Applied Physics Letters*. 2003. V. 82, N 4. P. 535–537.
2. Reshetniak V., Reshetniak O., Aborkin A., Nederkin V., Filippov A. Effect of the Interface on the Compressibility of Substances with Spherical Nano-Inhomogeneities on the Example of Al/C<sub>60</sub> // *Nanomaterials*. 2022. V. 12, N 12. P. 2045.
3. Gurtin M.E., Weissmüller J., Larche F. A general theory of curved deformable interfaces in solids at equilibrium // *Philosophical Magazine A*. 1998. V. 78, N 5. P. 1093–1109.
4. Kaplan I.G. Intermolecular interactions: physical picture, computational methods and model potentials. John Wiley & Sons, 2006. 367 p.
5. Liang T., Shan T.-R., Cheng Y.-T., Devine B.D., Noordhoek M. et al. Classical atomistic simulations of surfaces and heterogeneous interfaces with the charge-optimized many body (COMB) potentials // *Materials Science and Engineering: R: Reports*. 2013. V. 74, N 9. P. 255–279.
6. Nasiri S., Wang F., Yang M., Guénolé J., Li Q. et al. Atomistic aspects of load transfer and fracture in CNT-reinforced aluminium // *Materialia*. 2022. V. 22. P. 101376.
7. Reshetniak V.V., Aborkin A.V. Aluminum-carbon interaction at the aluminum-graphene and aluminum-graphite interfaces // *Journal of Experimental and Theoretical Physics*. 2020. V. 130. P. 214–227.
8. Reshetnyak V.V., Reshetniak O.B., Aborkin A.V., Filippov A.V. Interatomic Interaction at the Aluminum-Fullerene C<sub>60</sub> Interface // *Journal of Experimental and Theoretical Physics*. 2022. V. 134, N 1. P. 69–84.
9. Dresselhaus M.S., Dresselhaus G., Eklund P.C. *Science of fullerenes and carbon nanotubes: their properties and applications*. Elsevier, 1996. 965 p.

10. Евдокимов И.А., Ваганов В.Е., Решетняк В.В., Бланк В.Д., Пивоваров Г.И. и др. Структура и свойства наноструктурных композиционных материалов системы алюминий-ионии // Конструкции из композиционных материалов. 2013. № 1. С. 43–48.

11. Larsen A.H., Mortensen J.J., Blomqvist J., Castelli I.E., Christensen R. et al. The atomic simulation environment – a python library for working with atoms // *Journal of Physics: Condensed Matter*. 2017. V. 29, N 27. P. 273002.

12. Kühne T.D., Iannuzzi M., Ben M.D., Rybkin V.V., Seewald P. et al. CP2K: An electronic structure and molecular dynamics software package-Quickstep: Efficient and accurate electronic structure calculations // *The Journal of Chemical Physics*. 2020. V. 152, N 19.

13. Perdew J.P., Burke K., Ernzerhof M. Generalized gradient approximation made simple // *Physical review letters*. 1996. V. 77, N 18. P. 3865.

14. Peintinger M.F., Oliveira D.V., Bredow T. Consistent Gaussian basis sets of triple-zeta valence with polarization quality for solid-state calculations // *Journal of Computational Chemistry*. 2013. V. 34, N 6. P. 451–459.

15. Plimpton S. Fast parallel algorithms for short-range molecular dynamics // *Journal of computational physics*. 1995. V. 117, N 1. P. 1–19.

16. Belenkov E.A., Greshnyakov V.A. Classification of structural modifications of carbon // *Physics of the Solid State*. 2013. V. 55. P. 1754–1764.

17. Haddon R.C. The fullerenes: powerful carbon-based electron acceptors // *Philosophical Transactions of the Royal Society of London. Series A: Physical and Engineering Sciences*. 1993. V. 343, N 1667. P. 53–62.

18. Holec D., Hartmann M.A., Fischer F.D., Rammerstorfer F.G., Mayrhofer P.H. et al. Curvature-induced excess surface energy of fullerenes: density functional theory and Monte Carlo simulations // *Physical Review B*. 2010. V. 81, N 23. P. 235403.

19. Casella G., Bagno A., Saielli G. Spectroscopic signatures of the carbon buckyonions  $C_{60}@C_{180}$  and  $C_{60}@C_{240}$ : a dispersion-corrected DFT study // *Physical Chemistry Chemical Physics*. 2013. V. 15, N 41. P. 18030–18038.

20. Shiraishi M., Ata M. Work function of carbon nanotubes // *Carbon*. 2001. V. 39, N 12. P. 1913–1917.

## Информация об авторах

В. В. Решетняк – кандидат физико-математических наук, доцент Владимирского государственного университета имени Александра Григорьевича и Николая Григорьевича Столетовых.

А. В. Аборкин – кандидат технических наук, доцент Владимирского государственного университета имени Александра Григорьевича и Николая Григорьевича Столетовых.

## References

1. Sharma, P., Ganti, S. & Bhate, N. (2003). Effect of surfaces on the size-dependent elastic state of nano-inhomogeneities. *Applied Physics Letters*, 82(4), 535–537.

2. Reshetniak, V., Reshetniak, O., Aborkin, A., Nederkin, V. & Filippov, A. (2022). Compressibility of Substances with Spherical Nano-Inhomogeneities on the Example of  $Al/C_{60}$ . *Nanomaterials*, 12(12), 2045.

3. Gurtin, M. E., Weismüller, J. & Larche, F. (1998). A general theory of curved deformable interfaces in solids at equilibrium. *Philosophical Magazine A*, 78(5), 1093–1109.

4. Kaplan, I. G. (2006). Intermolecular interactions: physical picture, computational methods and model potentials. John Wiley & Sons. P. 367.

5. Liang, T., Shan, T.-R., Cheng, Y.-T., Devine, B. D. & Noordhoek, M. et al. (2013). Classical atomistic simulations of surfaces and heterogeneous interfaces with the charge-optimized many body (COMB) potentials. *Materials Science and Engineering: R: Reports*, 74(9), 255–279.

6. Nasiri, S., Wang, F., Yang, M., Guénolé, J. & Li, Q. et al. (2022). Atomistic aspects of load transfer and fracture in CNT-reinforced aluminium. *Materialia*, 22, 101376.

7. Reshetniak, V. V. & Aborkin, A. V. (2020). Aluminum-carbon interaction at the aluminum-graphene and aluminum-graphite interfaces. *Journal of Experimental and Theoretical Physics*, 130, 214–227.

8. Reshetnyak, V. V., Reshetniak, O. B., Aborkin, A. V. & Filippov, A. V. (2022). Interatomic Interaction at the Aluminum-Fullerene  $C_{60}$  Interfa. *Journal of Experimental and Theoretical Physics*, 134(1), 69–84.

9. Dresselhaus, M. S., Dresselhaus, G. & Eklund, P. C. (1996). Science of fullerenes and carbon nanotubes: their properties and applications. Elsevier. P. 965.

10. Evdokimov, I. A., Vaganov, V. E., Reshetnyak, V. V., Blank, V. D. & Pivovarov, G. I. et al. (2013). Struktura i svoystva nanostrukturnykh kompozitsionnykh materialov sistemy alyuminiy-oniony. *Konstruksii iz kompozitsionnykh materialov*, (1), 43–48. (In Russ.).
11. Larsen, A. H., Mortensen, J. J., Blomqvist, J., Castelli, I. E. & Christensen R. et al. (2017). The atomic simulation environment – a python library for working with atoms. *Journal of Physics: Condensed Matter.*, 29(27), 273002.
12. Kühne, T. D., Iannuzzi, M., Ben, M. D., Rybkin, V. V. & Seewald, P. et al. (2020). CP2K: An electronic structure and molecular dynamics software package-Quickstep: Efficient and accurate electronic structure calculations. *The Journal of Chemical Physics*, 152(9).
13. Perdew, J. P., Burke, K. & Ernzerhof, M. (1996). Generalized gradient approximation made simple. *Physical review letters*, 77(18), 3865.
14. Peintinger, M. F., Oliveira, D. V. & Bredow, T. (2013). Consistent Gaussian basis sets of triple-zeta valence with polarization quality for solid-state calculations. *Journal of Computational Chemistry*, 34(6), 451–459.
15. Plimpton, S. (1995). Fast parallel algorithms for short-range molecular dynamics. *Journal of computational physics*, 117(1), 1–19.
16. Belenkov, E. A. & Greshnyakov, V. A. (2013). Classification of structural modifications of carbon. *Physics of the Solid State*, 55, 1754–1764.
17. Haddon, R. C. (1993). The fullerenes: powerful carbon-based electron acceptors. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London. Series A: Physical and Engineering Sciences*, 343(1667), 53–62.
18. Holec, D., Hartmann, M. A., Fischer, F. D., Rammerstorfer, F. G. & Mayrhofer, P. H. et al. (2010). Curvature-induced excess surface energy of fullerenes: density functional theory and Monte Carlo simulations. *Physical Review B*, 81(23), 235403.
19. Casella, G., Bagno, A. & Saielli, G. (2013). Spectroscopic signatures of the carbon buckyonions C<sub>60</sub>@C<sub>180</sub> and C<sub>60</sub>@C<sub>240</sub>: a dispersion-corrected DFT study. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 15(41), 18030–18038.
20. Shiraishi, M. & Ata, M. (2001). Work function of carbon nanotubes. *Carbon*, 39(12), 1913–1917.

#### Information about the authors

V. V. Reshetniak – Candidate of Physical and Mathematical Sciences, Assistant professor, Vladimir state university named after Alexander and Nikolay Stoletovs.

A. V. Aborkin – Candidate of Technical Sciences, Assistant professor, Vladimir state university named after Alexander and Nikolay Stoletovs.

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

Статья поступила в редакцию 25.07.2023; одобрена после рецензирования 21.08.2023; принята к публикации 04.09.2023.

The article was received by the editorial board on 25 July 23; approved after reviewing 21 Aug. 23; accepted for publication 04 Sept. 23.

Научная статья

1.3.8. Физика конденсированного состояния (физико-математические науки)

УДК 539.911

doi: 10.25712/ASTU.1811-1416.2023.04.012

**АНОМАЛЬНЫЙ МАССОПЕРЕНОС БОРА ПРИ ИНДУКЦИОННОМ БОРИРОВАНИИ  
СТАЛИ 20****Евгения Петровна Шевчук<sup>1†</sup>, Владимир Александрович Плотников<sup>2</sup>,  
Сергей Викторович Макаров<sup>3</sup>**<sup>1</sup> Восточно-Казахстанский университет имени Сарсена Аманжолова, г. Усть-Каменогорск, пр. Шакарима, 148, 070000, Усть-Каменогорск, Республика Казахстан<sup>2,3</sup> Алтайский государственный университет, пр. Ленина, 61, 656049, Барнаул, Россия<sup>1</sup> [evgeniya-shevchu@mail.ru](mailto:evgeniya-shevchu@mail.ru)<sup>†</sup>, <https://orcid.org/0000-0002-1089-017X><sup>2</sup> [plotnikov@phys.asu.ru](mailto:plotnikov@phys.asu.ru), <https://orcid.org/0000-0001-7051-1082><sup>3</sup> [makarov@phys.asu.ru](mailto:makarov@phys.asu.ru)

**Аннотация.** Формирование обширной диффузионной зоны размером до 980 мкм при 1000 °С и выдержке в течение 5 минут в индукционной печи свидетельствует об аномальном высоком массопереносе бора в ходе высокотемпературного борирования стали 20. Такой массоперенос бора в диффузионной зоне обеспечен аномально высокой диффузией бора в  $\alpha$ -матрицу. Из анализа высокой диффузионной подвижности, влияющей на диффузию бора, следует, что аномально высокий диффузионный массоперенос может быть обеспечен действием нескольких факторов различной физической природы. Во-первых, одним из факторов является градиент химического потенциала, обеспечивающий протекание реакционной диффузии и образование боридов железа FeB и Fe<sub>2</sub>B. Во-вторых, высокая температура определяет высокую кинетическую энергию и высокую диффузионную подвижность атомов бора. В-третьих, высокий тепловой эффект реакции образования боридов (43118,4 кДж/моль) вызывает локальное повышение температуры, следствием чего является увеличение диффузионной подвижности бора в диффузионной зоне. Основным маршрутом бора в стали при борировании является диффузионный массоперенос по границам зерен. Высокая скорость зернограничной диффузии связана особенностями атомного строения границы зерен и, прежде всего, с наличием свободного объема, избыточной концентрацией вакансий при высоких температурах и областей растяжения и сжатия. Диффузия по границам зерен в условиях действия нескольких факторов, перечисленных выше, на несколько порядков больше, чем внутри зерна. Такой эффект может быть связан с появлением жидкой фазы в границах зерен задолго до температуры плавления поликристаллического агрегата, то есть коэффициент диффузии по границам зерен становится по существу равным коэффициенту диффузии в жидкости. Формально учет факторов, влияющих на диффузионный процесс, можно описать как снижение потенциального барьера в условиях действия этих факторов. Разумеется, потенциальный барьер не снижается, а снижается эффективное значение энергии активации на величину работы внешних сил. При снижении эффективной энергии активации до нуля, вероятностный экспоненциальный множитель в формуле коэффициента диффузии становится равным единице, а процесс массопереноса бора при таких условиях принимает надбарьерный характер и переходит в своеобразный автокаталитический процесс массопереноса. Представленные в статье данные показывают, что при борировании необходимо учитывать и исследовать аномальный массоперенос. Продолжение исследований в этой области поможет лучше понять физические механизмы этих сложных процессов и разработать более эффективные методы химико-термической обработки.

**Ключевые слова:** диффузионная зона, граница зерен, химический потенциал, коэффициент диффузии, аномальный массоперенос, реакционная диффузия, потенциальный барьер, высокая диффузионная подвижность.

**Для цитирования:** Шевчук Е.П., Плотников В.А., Макаров С.В. Аномальный массоперенос бора при индукционной борировании стали 20 // Фундаментальные проблемы современного материаловедения. 2023. Т. 20, № 4. С. 524–532. doi: 10.25712/ASTU.1811-1416.2023.04.012.

Original article

## ABNORMAL BORON MASS TRANSFER DURING INDUCTION BORATION OF STEEL 20

Evgenia P. Shevchuk<sup>1†</sup>, Vladimir A. Plotnikov<sup>2</sup>, Sergey V. Makarov<sup>3</sup>

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

<sup>2,3</sup> Altai State University, 61 Lenin Ave., 656049, Barnaul, Russia

<sup>1</sup> evgeniya-shevchu@mail.ru<sup>†</sup>, <https://orcid.org/0000-0002-1089-017X>

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

<sup>3</sup> makarov@phys.asu.ru

**Abstract.** The formation of an extensive diffusion zone up to 980 microns in size at 1000 °C and exposure for 5 minutes in an induction furnace indicates an abnormally high mass transfer of boron during high-temperature boration of steel 20. Such a mass transfer of boron in the diffusion zone is provided by an abnormally high diffusion of boron into the  $\alpha$ -matrix. From the analysis of high diffusive mobility affecting boron diffusion we can understand that anomalously high diffusive mass transfer can be ensured by the action of several factors of different physical nature. Firstly, one of the factors is the gradient of the chemical potential, which ensures the course of reaction diffusion and the formation of iron borides FeB. Secondly, high temperature determines high kinetic energy and high diffusion mobility of boron atoms. Thirdly, the high thermal effect of the boride formation reaction (43118.4 kJ/mol) causes a local temperature increase, resulting in an increase in the diffusion mobility of boron in the diffusion zone. The main route of boron in steel during boration is diffusion mass transfer along grain boundaries. The high rate of grain boundary diffusion is associated with the atomic structure of the grain boundary and, above all, with the presence of free volume, excessive concentration of vacancies and areas of tension and compression. Such heterogeneity of the free volume leads to the fact that diffusion can occur mainly along some channels, and not over the entire volume of the grain boundary. The diffusion of the grain under the conditions of the action of several factors listed above, there are several orders of magnitude more than the grain. This effect may be associated with the appearance of the liquid phase in the grain boundaries long before the melting temperature of the polycrystalline aggregate, that is, the diffusion coefficient along the grain boundaries becomes essentially equal to the diffusion coefficient in the liquid. Formally, taking into account the factors affecting the diffusion process can be described as reducing the potential barrier under the conditions of the action of these factors. Of course, the potential barrier does not decrease, but decrease an effective activation energies by the amount of work of external forces. When the effective activation energy decreases to zero, the probabilistic exponential factor in the formula for the diffusion coefficient becomes equal to unity, and the process of boron mass transfer under such conditions takes on an over-barrier character and turns into a kind of autocatalytic mass transfer process. The data presented in the article show that when borating, it is necessary to take into account and investigate abnormal mass transfer. Continuing research in this area will help to better understand the physical mechanisms of these complex processes and develop more effective methods of chemical and thermal treatment.

**Keywords:** diffusion zone, grain boundary, chemical potential, diffusion coefficient, abnormal mass transfer, reaction diffusion, potential barrier, high diffusion mobility.

**For citation:** Shevchuk, E. P., Plotnikov, V. A. & Makarov, S. V. (2023). Abnormal boron mass transfer during induction boration of steel 20. *Fundamental'nye problemy sovremennoy materialovedeniya (Basic Problems of Material Science (BPMS))*, 20(4), 524–532. (In Russ.). doi: 10.25712/ASTU.1811-1416.2023.04.012.

## Введение

Явление аномально высокой твердофазной диффузии обнаруживается в ряде ситуаций. Например, при воздействии импульсными высокоэнергетическими электронными и ионными пучками средней интенсивности, а также при химико-термическом ( $t = 900-1000$  °C) легировании металлических порошков различными элементами в условиях дополнительного механического воздействия [1, 2]. В условиях контактной высокотемпературной микропластической деформации металлических частиц было выяснено, что эффек-

тивный коэффициент диффузии легирующих элементов в железо выше значения коэффициента объемной диффузии в 6 раз, что связано с уменьшением размера зерен и соответственно, с увеличением роли зернограницной диффузии [3]. Обычно увеличение коэффициента диффузии в металлах и сплавах с высокой плотностью структурных дефектов (границ зерен и дислокаций) объясняют наличием большого числа путей для ускоренной или легкой диффузии. Физический механизм этого сложного явления полностью не выяснен и является предметом исследований [4-6].

Аномальный ускоренный массоперенос, в том числе его частный случай – диффузионный массоперенос в металлах и сплавах, представляет собой результат одновременного действия нескольких факторов (процессов) различной физической природы [7]. Протекание химических реакций между компонентами, участвующими в процессе химико-термической обработки, может являться одним из факторов интенсификации аномально высокого массопереноса, обусловленного градиентом химического потенциала, внешне выраженным как тепловой эффект химических реакций [8-10]. Движущая сила диффузии в этом случае определяется градиентом химического потенциала (свободной энергии) диффундирующего компонента. Следует заметить, что на практике в настоящее время для определения диффузионных потоков при химико-термической обработке учитывают не градиент химического потенциала, а градиент концентрации [11, 12], что фактически выводит за пределы обсуждения реакцию диффузию.

Другой движущей силой аномального массопереноса может являться градиент температуры. Известно, чем выше температура нагрева тела, тем больше средняя кинетическая энергия его молекул, а, значит, повышается подвижность атомов бора. А она, в свою очередь, влияет на коэффициент диффузии. Градиент температуры означает, что внутренние слои имеют низкую температуру, а внешний слой – высокую температуру. Поэтому встречный массоперенос затруднен или полностью подавлен. В условиях борирования стали 20 индукционным воздействием температура атомов железа низкая, а температура атомов бора высокая.

Характеристикой процесса диффузии является коэффициент диффузии, являющийся чрезвычайно чувствительным к температуре. Формально зависимость коэффициента диффузии от температуры подчиняется соотношению Аррениуса [13-15]:

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{E_a}{kT}\right), \quad (1)$$

где  $E_a$  – энергия активации,  $k$  – постоянная Больцмана и  $D_0$  – предэкспоненциальный множитель. Экспоненциальная зависимость  $D$  от температуры является выражением того, что диффузия происходит вследствие термически активированного движения атомов, преодолевающих потенциальный барьер, где энергия активации является характеристикой потенциального барьера в элементарном акте перемещения атома [16]. Предэкспоненциальный множитель  $D_0$  численно равен коэффициенту диффузии, если экспоненциальный множитель равен единице. Эта ситуация возможна либо при снижении энергии активации до нуля, либо при очень большой температуре. Заметим, что в кристаллической среде равенство нулю энергии активации в представлении коэффициента диффузии в виде аррениусовской зависимости (1) невозможно в связи с наличием потенциального барьера между атомами кристаллической решетки.

### Методика и материалы

Обширная диффузионная зона была сформирована борированием борсодержащей шихтой образцов из стали 20 в условиях воздействия индукционными токами. Для этого использовали лабораторную установку Agatron G (номинальное напряжение – 230 В / 50 Гц, мощность – 4 кВт). Мощность, а, следовательно, и тепло, выделяемое вихревыми токами, которые циркулируют в образце, зависят от частоты переменного магнитного поля.

Для борирования использовалась обмазывающая паста, приготовленная из шихты с объемным содержанием железа и борной кислоты – 25 % (Fe) + 75 % ( $H_3BO_3$ ). Насыщение поверхностного слоя бором осуществлялось при температуре 1000 °С в течение 5 минут. Состав пасты для борирования приведен в таблице 1.

Таблица 1. Образцы и состав пасты

Table 1. Samples and paste composition

№ образца	Состав пасты
1	25 % Fe + 75 % $H_3BO_3$ + $NH_4OH$ + C + $Na_2OSiO_3$
2	75 % $H_3BO_3$ + 25 % Fe + $NH_4OH$ + C

Измерения микротвердости выполняли на микротвердомере ПМТ-3 при нагрузке на инден-

тор  $P = 100$  г (0,98 Н) и времени выдержки при этой нагрузке 10 сек.

Исследование элементного состава проводилось на растровом электронном микроскопе JEOL JSM – 6390LV с рентгеновским микроанализатором и энергодисперсионным спектрометром в режиме вторичных и обратно рассеянных электронов при ускоряющем напряжении 25 кВ. Низковакуумный режим в модели JSM-6390LV позволяет изучать образцы без специальной пробоподготовки.

### Результаты экспериментов

Наличие в поверхностном слое стали 20 обширной диффузионной зоны подтверждается распределением микротвердости по сечению исследованных образцов (рис.1), представляющим собой достаточно плавный переход от насыщенной боридами поверхности к матрице  $\alpha$ -фазы железа.

Из рис.1 видно, что распределения микротвердости флуктуирует относительно аппрокси-

мирующей линии, однако может наблюдаться пики микротвердости, обусловленные, очевидно, формированием насыщенных боридных слоев в образцах. Так в образце 1 на глубине диффузионной зоны 360 мкм наблюдается скачек микротвердости до примерно 3400 МПа. То есть немотонное поведение микротвердости в диффузионной зоне может свидетельствовать о формировании областей с высоким содержанием боридных фаз.

Действительно, как следует из представленных данных на рис.2, максимум распределения бора в диффузионной зоне находится примерно на расстоянии около 143 мкм от поверхности образца, что может свидетельствовать о формировании боридного слоя FeB. То есть диффузия бора, адсорбированного на поверхности образца, осуществлялась через слой FeB [11], сформированный на первой стадии борирования.

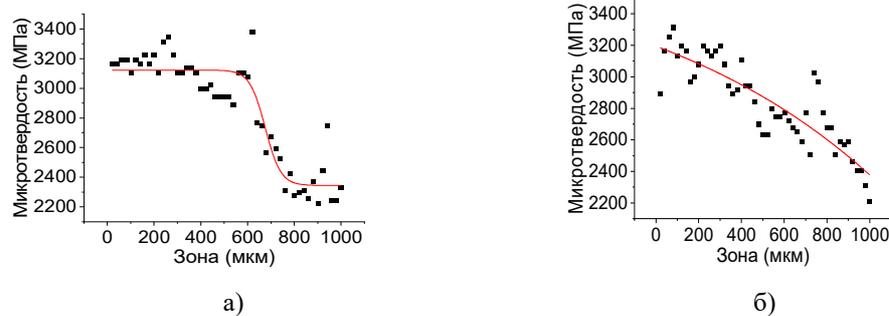


Рис.1. Распределение микротвердости в поверхностном слое образцов: а – образца 1; б – образца 2

Fig.1. Distribution of microhardness in the surface layer of samples: a – sample 1; b – sample 2

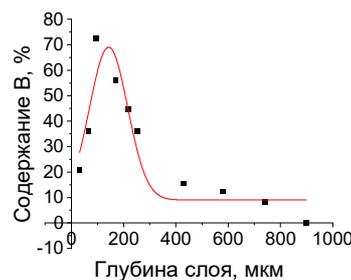


Рис.2. Распределение бора в диффузионной зоне образца 1 (с жидким стеклом)

Fig.2. Boron distribution in the diffusion zone sample 1 (with liquid glass)

Как показано в таблице 2, максимальное содержание бора составило 72,49 мас. % на глубине 142,8 мкм.

Из геометрии диффузионной зоны, представленной на рис.1, можно определить среднее значение коэффициента диффузии бора в стали 20 при температуре 1000 °С и времени выдержки 5 минут. Вычисление коэффициента диффузии было произведено по формуле (2) [17, 18]:

$$D = \frac{h^2}{2\tau}. \quad (2)$$

Значения коэффициентов диффузии, ширины диффузионной зоны приведены в таблице 3. Как следует из данных таблицы 3, средняя величина коэффициента диффузии бора в стали при индукционном борировании на два порядка выше, чем коэффициент диффузии бора при традиционной схеме борирования.

Таблица 2. Содержание бора в диффузионной зоне

Table 2. Boron content in the diffusion zone

№ образца	Состав пасты	Величина диффузионной зоны		Положение максимума распределения бора, мкм	Бор, весовые %
		из элементного анализа, мкм	по распределению микротвердости, мкм		
1	с жидким стеклом	900	900	142,8 ± 9,5	72,49

Таблица 3. Значения коэффициентов диффузии бора и размер сформированной диффузионной зоны

Table 3. The values of the boron diffusion coefficients and the size of the formed diffusion zone

№ образца	h (ширина диффузионной зоны), мкм	D, м <sup>2</sup> /с	D, м <sup>2</sup> /с [19]	D, м <sup>2</sup> /с [20]
1	900	1,35 · 10 <sup>-9</sup>	1,82 · 10 <sup>-11</sup>	7,85 · 10 <sup>-11</sup>
2	980	1,6 · 10 <sup>-9</sup>		

### Обсуждение

Известно, что при борировании низкоуглеродистых сталей при термической активации химических реакций на поверхности нагретой подложки с реагентами в виде газообразной смеси H<sub>2</sub> и B<sub>2</sub>H<sub>6</sub> при температуре 950 °С в течение 1-8 часов, содержание боридов FeB в борированном слое составило 16,23 мас. %, значение коэффициента диффузии бора в борируемый слой равен 1,82 · 10<sup>-11</sup> м<sup>2</sup>/с, а для диффузионной зоны – 1,53 · 10<sup>-10</sup> м<sup>2</sup>/с [19]. При электролизном борировании при температуре 950 °С значение коэффициента диффузии бора в железо  $D = 7,85 \cdot 10^{-11}$  м<sup>2</sup>/с [20]. В нашем случае значения коэффициентов диффузии при формировании обширной диффузионной зоны лежит в пределах 1,35 · 10<sup>-9</sup> – 1,6 · 10<sup>-9</sup> м<sup>2</sup>/с, что на два порядка выше, чем в известных [19, 20] случаях. Очевидно, что низкие значения коэффициентов диффузии, приведенные в цитируемых источниках [19, 20], обусловлены низкой температурой борирования, равной 950 °С, отсутствием температурного градиента.

Аномально высокий массоперенос бора, очевидно, связан с зернограничными траекториями диффузии. Известно, что преимущественными путями диффузионного массопереноса бора являются границы зерен [21, 22], причем границы зерен в твердых телах представляют собой пути ускоренной диффузии. Скорость диффузии по границе зерен может быть на три и даже четыре порядка выше, чем диффузия по зерну [23]. В этой связи нас будет интересовать структурное состояние границ зерен, обеспечивающее аномально высокий массоперенос атомов бора.

Отметим, что мы не будем учитывать атом-вакансионный механизм, такой же, как в идеальном кристалле, который может осуществляться и по границам зерен, имеющим правильную атом-

ную структуру [24]. Не будем учитывать и трубчатую диффузию по ядрам дислокаций, хотя ускоренное движение атомов вдоль зернограничных дислокаций может происходить также как и вдоль решеточных дислокаций в кристалле [25]. Проведем анализ механизма, связанного со свободным объемом в границах зерен. Как показано в работах [26, 27], вакансии в области границы зерна находится в «распределенном» делокализованном состоянии, создавая свободный объем. При высоких температурах наблюдается активное насыщение границ вакансиями. В результате теплового движения атомов может происходить локализация вакансии с образованием достаточно большого межузельного объема в некоторых точках границы зерна и перескоку туда атома [28]. То есть высокая скорость зернограничной диффузии может быть связана с особенностями атомного строения границ зерен и, прежде всего, с наличием свободного объема, который является интегральной характеристикой, усредненной по всей области границы зерна [29]. Неоднородность зернограничного слоя приводит к тому, что диффузия может идти преимущественно по некоторым каналам, распределенным по всему объему границ зерен. Высокая концентрация вакансий в границах зерен при высоких температурах может привести к экспериментально наблюдаемому появлению жидкой фазы в границах задолго до температуры плавления поликристаллического агрегата [30, 31]. Участки расплава, в первую очередь, локализованы в тройных стыках, в которых наблюдается особенно высокая разупорядоченность атомной структуры. Коэффициент диффузии по границам зерен становятся, по существу, равными коэффициенту диффузии в жидкости в некотором температурном интервале, характерном для конкретного металла или сплава [31].

Следует также отметить, что высокий уровень диффузионной подвижности бора в нашем случае обусловлен действием нескольких факторов, влияющих на диффузионный массоперенос: градиент химического потенциала, активирующий реакцию диффузии; высокая температура борирования (1000 °С), определяющая высокий градиент температур в диффузионном пространстве и высокую кинетическую энергию атомов бора. Таким образом, перенос атомов бора в диффузионной зоне осуществляется в условиях реакционной диффузии, то есть в условиях градиента химического потенциала. Исходя из термодинамики химических реакций между компонентами смеси для борирования, использованной в работе [32], можно утверждать, что процесс образования боридов FeB сопровождался выделением тепла. Тепловой эффект этого химического процесса при нормальных условиях, в результате которого образовался борид FeB, составил  $\Delta H_{298}^0 = 43118,4$  кДж/моль, энергия Гиббса  $\Delta G_p^0(T) = -38529,04$  кДж/Моль. Это тепло локально может повышать температуру еще более, чем 1000 °С. То есть, кинетическая энергия и подвижность бора еще более возрастают, что повышает диффузионный массоперенос по границам раздела.

Таким образом, аномально высокая диффузионная подвижность бора в  $\alpha$ -железе обусловлена действием нескольких факторов, таких как: градиент химического потенциала, высокая кинетическая энергия атомов бора, малые размеры атомов бора. Основным маршрутом бора в стали при борировании является диффузионный массоперенос по границам зерен. Заметим, что коэффициент диффузии, определенный из анализа геометрии диффузионной зоны, является усредненной величиной процесса борирования и в этой связи не характеризует диффузионный процесс на его разных стадиях.

Любой из факторов, перечисленных выше, увеличивает исходную энергию атома, что эквивалентно уменьшению энергии активации диффузии. То есть правильно будет говорить об эффективной энергии активации, которая меньше энергии активации в классическом приближении, описываемом формулой (1). Выражение (1) не учитывает градиент химического потенциала и действие других факторов. Однако, если воспользоваться подходом Журкова [33], то уравнение для коэффициента диффузии можно переписать следующим образом:

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{(E_a - A_{\text{внеш.сил}})}{kT}\right). \quad (3)$$

Работа внешних сил приводит к снижению потенциального барьера, а значит к увеличению вероятности диффузионного перемещения атомов

бора. Нельзя исключить, что действие внешних сил может снизить потенциальный барьер до нуля, то есть  $E_a - A_{\text{внеш.сил}} \rightarrow 0$ , а экспоненциальный множитель стремится к единице.

$$\exp\left(-\frac{(E_a - A_{\text{внеш.сил}})}{kT}\right) \rightarrow 1. \quad (4)$$

Отметим, что в условиях работы внешних сил мы можем говорить не о снижении величины потенциального барьера, а о снижении эффективного значения энергии активации. Равенство единице экспоненциального множителя в уравнении (4) формально означает, что коэффициент диффузии  $D = D_0$ . Исходя из структуры предэкспоненциального множителя  $D_0$ , следует, что каждое колебание атома сопровождается разрывом связи и перемещением атома в новое положение. То есть процесс массопереноса бора при таких условиях может принять фактически надбарьерный характер и перейти в своеобразный автокаталитический процесс массопереноса [34]. Действительно, при анализе диффузионных процессов в ряде публикаций обсуждаются не атом-вакансионный механизм перемещения атомов, а сильно коррелированные (string-like) кооперативные перемещения одновременно многих атомов в жидком или аморфном состояниях [35, 36]. То есть для неупорядоченного конденсированного состояния кооперативное перемещение атомов наблюдается в широком диапазоне температур, а при высоких – этот механизм становится доминирующим.

### Выводы

При борировании образцов из стали 20 в индукционной печи в течение 5 минут при температуре 1000 °С сформирована обширная диффузионная зона размером до 980 мкм, насыщенная боридными железом. Очевидно, формирование обширной диффузионной зоны обусловлено аномально высоким массопереносом бора в матрицу из стали 20. Анализ возможного механизма аномально высокого массопереноса позволил заключить, что в основе его лежит аномально высокий процесс диффузии бора по границам зерен. Высокая скорость зернограничной диффузии связана, прежде всего, с наличием свободного объема, в котором имеются области сжатия и растяжения, и связанные с ними каналы, по которым осуществляется диффузия бора. Кроме того нужно иметь в виду, что диффузия при температурах выше 1000 °С может представлять диффузионный процесс по границам зерен, находящимися в виде своеобразного аморфного (квазизжидкого) состояния, а коэффициент диффузии фактически характеризует массоперенос в жидкой фазе.

Установлено, что усредненный коэффициент диффузии бора при формировании обширной диффузионной зоны находится в пределах

1,35 – 1,6·10<sup>-9</sup> м<sup>2</sup>/с. Показано, что высокий коэффициент диффузии обусловлен действием нескольких факторов, влияющих на диффузионный массоперенос: градиент химического потенциала, активирующий реакцию диффузии; высокая температура борирования (1000 °С), определяющая высокую кинетическую энергию атомов бора и их высокую подвижность в диффузионном пространстве. Показано, что процесс образования боридов FeB сопровождался выделением тепла, которое локально может повышать температуру еще более, чем 1000 °С, то есть приводит к локальному возрастанию кинетической энергии и подвижности бора.

Формально действие этих факторов сказывается на величине эффективного порога активации (эффективной энергии активации), который может снижаться в этих условиях вплоть до нуля. В этих условиях процесс диффузии представляет собой надбарьерный массоперенос атомов бора, представляющий собой своеобразный автокаталитический процесс.

#### Список литературы

1. Бровер А.В. Роль массопереноса в структурообразовании поверхностных слоев материалов при экстремальном тепловом воздействии // Известия Волгоградского государственного технического университета. 2021. № 2. С. 72–78.
2. Вершинин Г.А., Геринг Г.И., Субочева Т.В. Волновой механизм массопереноса в металлических системах при многократном импульсном воздействии // Вестник Омского университета. 2001. № 4. С. 22–24.
3. Ворошнин Л.Г., Пантелеенко Ф.И., Константинов В.М. Теория и практика получения защитных покрытий с помощью ХТО. Минск: ФТИ; Новополоцк: ПГУ, 2001. 148 с.
4. Константинов В.М., Хина Б.Б. Об ускорении процессов ХТО в подвижных порошковых смесях // Металлургия: республиканский межведомственный сборник научных трудов. 2015. Вып. 36. С. 262–272.
5. Скаков Ю.А. Высокоэнергетическая холодная пластическая деформация, диффузия и механохимический синтез // Металловедение и термическая обработка металлов. 2004. № 4. С. 3–12.
6. Штремель М.А. В какую сторону идет диффузия? // Металловедение и термическая обработка металлов. – 2004. – № 4. – С. 12–13.
7. Кристалл М.А. Механизм диффузии в железных сплавах. М.: Металлургия, 1972. 400 с.
8. Крицкий В.Г., Родионов Ю.А., Березина И.Г., Гаврилов А.В. Особенности массопереноса и формирования отложений в активной зоне АЭС с ВВЭР без высокотемпературных фильтров // В сб. трудов VIII МНТК «Обеспечение безопасности АЭС с ВВЭР». Подольск, 2013. С. 1–20.
9. Хохлова Ю.А., Федорчук В.Е., Хохлов М.А. Особенности межзеренного массопереноса галлия в алюминиевом сплаве при твердофазной активации соединяемых поверхностей // Автоматическая сварка. 2011. № 3. С. 19–22.
10. Винтайкин Б.Е., Камынин А.В., Смирнов А.Е., Терезанова К.В., Черенкова С.А. Особенности формирования поверхностных фаз при химико-термической обработке сплавов на основе железа // Вестник Московского государственного технического университета им. НЭ Баумана. Серия «Естественные науки». 2018. № 2(77). С. 73–81.
11. Кеддам М., Кулька М., Макух Н. Моделирование кинетики роста поверхностного боридного слоя в процессе диффузионного отжига // Физика металлов и металловедение. 2018. Т. 119, № 10. С. 983–991.
12. Семенченко М. В., Дашкевич В. Г. Исследование структурообразования при получении и наплавке диффузионно-легированной стальной проволоки // Металлургия: Республ. межведом, сб. науч. тр. Вып. 31. Минск: БНТУ, 2008. С. 260.
13. Готтштайн Г. Физико-химические основы материаловедения. Москва: БИНОМ; Лаборатория знаний, 2011. 400 с.
14. Мерер Х. Диффузия в твердых телах. Москва: Интеллект, 2011. 536 с.
15. Бокштейн Б.С., Ярославцев А.Б. Диффузия атомов и ионов в твердых телах. Москва: МИСиС, 2005. 362 с.
16. Лобанов М.Л., Зорина М.А. Методы определения коэффициентов диффузии. Екатеринбург: Изд-во Урал. ун-та, 2017. 100 с.
17. Урусов В.С. Теоретическая кристаллохимия. М.: Изд-во МГУ, 1987. 275 с.
18. Ворошнин Л.Г. Многокомпонентные диффузионные покрытия. Минск: Наука и техника, 1981. 296 с.
19. ASM International 1991, ASM Handbook: Heat Treatment, Vol. 4, American Society for Metals Park, Ohio. 2173 p.
20. Борсяков А.С. Научно-практические основы формирования диффузионных борсодержащих покрытий на металлах триады железа и их сплавах: дис. ... докт. техн. наук. Воронеж, 2000. 396 с.
21. Ушеренко С.М., Дашкевич В.Г., Ушеренко Ю.С. Активация диффузии при формировании на поверхности стальных деталей боридных слоев // Литье и металлургия. 2021. № 2. С. 94–99.
22. Гурьев А.М., Лыгденов Б.Д., Иванов С.Г., Власова О.А., Гармаева И.А., Кошелева Е.А., Гурьев М.А. Новые методы диффузионного термодиффузионного упрочнения поверхности стальных изделий бором совместно с титаном и хромом // Успехи современного естествознания. 2007. № 10. С. 84–85.
23. Зайт В. Диффузия в металлах. М.: Издательство иностранной литературы, 1958. 381 с.
24. Демьянов Б.Ф., Векман А.В., Кустов С.Л., Старостенков М.Д. Атомная структура равновес-

ных границ зерен // *Фундаментальные проблемы современного материаловедения*. 2004. Т. 1, № 1. С. 86–91.

25. Бокштейн Б.С., Копецкий Ч.В., Швиндлерман Л.С. Термодинамика и кинетика границ зерен. М., 1986. 224 с.

26. Клоцман С.М. Примесные состояния и диффузия в границах зерен металлов // *Успехи физических наук*. 1990. Т. 160, Вып. 1. С. 99–139.

27. Демьянов Б.Ф., Грахов Е.Л., Старостенков М.Д. Взаимодействие вакансий со специальными границами зерен в алюминии // *Физика металлов и материаловедение*. 1999. Т. 88, № 3. С. 37–42.

28. Dem'yanov B.F., Kustov S.L., Starostenkov M.D. Computer simulation of the interaction of vacancies with the special tilt grain boundaries // *Materials Science and Engineering A*. 2004. V. 387–389. P. 738–742.

29. Демьянов Б.Ф., Драгунов А.С., Векман А.В. Механизмы самодиффузии по границам зерен в алюминии // *Известия Алтайского государственного университета*. 2010. № 1–2. С. 158–161.

30. Fan R., Magargee J., Hu P., Cao J. Influence of grain size and grain boundaries on the thermal and mechanical behavior of 70/30 brass under electrically-assisted deformation // *Materials Science & Engineering A*. 2013. V. 574. P. 218–225.

31. Straumal A.B., Yardley V.A., Straumal B.B., Rodin A.O. Influence of the grain boundary character on the temperature of transition to complete wetting in the Cu–In system // *J. Mater. Sci*. 2015. V. 50. P. 4762–4771.

32. Шевчук Е.П., Плотников В.А., Макаров С.В. Особенности формирования диффузионной зоны, полученной на стали 20 борированием в индукционной печи // *Известия высших учебных заведений. Черная металлургия*. 2022. Т. 65, № 2. С. 98–105.

33. Журков С.Н. Кинетическая концепция прочности твердых тел // *Вестник АН СССР*. № 3. 1968. С. 46–52.

34. Денисов Е.Т. Кинетика гомогенных химических реакций. Москва: Высш. школа, 1978. 367 с.

35. Vogel M., Glotzer S. Heterogeneous Dynamics and Dynamic Facilitation in a Model of Viscous Silica // *Phys. Rev. Lett*. 2004. V. 92. P. 255901.

36. Алексеенко В.В. О механизме диффузии атомов в конденсированных средах // *ФТТ*. 2008. Т. 50, № 10. С. 1775–1778.

#### Информация об авторах

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

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

С. В. Макаров – доктор физико-математических наук, директор ИЦТЭФ и ведущий кафедрой общей и экспериментальной физики Алтайского государственного университета.

#### References

1. Brover, A. V. (2021). The role of mass transfer in the structure formation of surface layers of materials under extreme thermal exposure. *Izvestiya Volgogradskogo gosudarstvennogo tekhnicheskogo universiteta*, (2), 72–78.

2. Vershinin, G. A., Goering, G. I. & Subocheva, T. V. (2001). Wave mechanism of mass transfer in metal systems under multiple pulsed action. *Bulletin of Omsk University*, (4), 22–24.

3. Voroshnin, L. G. Panteleenko, F. I. & Konstantinov, V. M. (2001). Theory and practice of obtaining protective coatings using CTO. Minsk: FTI; Novopolotsk: PSU. P. 148.

4. Konstantinov, V. M. & Hina, B. B. (2015). On the acceleration of CTO processes in mobile powder mixtures. *Metallurgy: Republican interdepartmental collection of scientific papers*, (36), 262–272.

5. Skakov, Yu. A. (2004). High-energy cold plastic deformation, diffusion and mechanochemical synthesis. *Metallology and heat treatment of metals*, (4), 3–12.

6. Stremel, M. A. (2004). In which direction is the diffusion going? *Metallology and heat treatment of metals*, (4), 12–13.

7. Krishtal, M. A. (1972). Mechanism of diffusion in iron alloys. M.: Metallurgy. P. 400.

8. Kritsky, V. G., Rodionov, Yu. A., Berezina, I. G. & Gavrilov, A. V. (2013). Features of mass transfer and sediment formation in the core of a nuclear power plant with VVER without high-temperature filters. *V sb. trudov VIII MNTK «Obespecheniye bezopasnosti AES s VVER»*. Podol'sk, 1–20.

9. Khokhlova, Yu. A., Fedorchuk, V. E. & Khokhlov, M. A. (2011). Features of intergranular mass transfer of gallium in an aluminum alloy with solid-phase activation of the connected surfaces. *Automatic welding*, (3), 19–22.

10. Vintaykin, B. E., Kamynin, A. V., Smirnov, A. E., Terezanova, K. V. & Cherenkova, S. A. (2018). Features of the formation of surface phases during chemical-thermal treatment of iron-based alloys. *Bulletin of the Bauman Moscow State Technical University. The series «Natural Sciences»*, 77(2), 73–81.

11. Keddani, M., Kulka, M. & Makukh, N. (2018). Modeling of the kinetics of the growth of the surface boride layer in the process of diffusion annealing. *Physics of metals and metallurgy*, 119(10), 983–991.

12. Semenchenko, M. V. & Dashkevich, V. G. (2008). Investigation of structure formation during the production and surfacing of diffusion-alloyed steel wire. *Metallurgy: Republic of interdepartmen-*

tal, collection of scientific works. Is. 31. Minsk: BNTU, 260.

13. Gottstein, G. (2011). Physico-chemical fundamentals of materials science. Moscow: BINOM; Laboratory of Knowledge. P. 400.

14. Merer, H. (2011). Diffusion in solids. Moscow: Intellect. P. 536.

15. Bokstein, B. S. & Yaroslavtsev, A. B. (2005). Diffusion of atoms and ions in solids. Moscow: MISIS. P. 362.

16. Lobanov, M. L. & Zorina, M. A. (2017). Methods for determining diffusion coefficients. Yekaterinburg : Ural Publishing House University. P. 100.

17. Urusov, V. S. (1987). Theoretical crystal chemistry, Moscow: Publishing House of Moscow State University. P. 275.

18. Voroshnin, L. G. (1981). Multicomponent diffusion coatings. Minsk: Science and Technology. P. 296.

19. (1991). ASM International 1991, ASM Handbook: Heat Treatment, Vol. 4, American Society for Metals Park, Ohio. P. 2173.

20. Borsyakov, A. S. (2000). Nauchno-prakticheskiye osnovy formirovaniya diffuzionnykh borsoderzhashchikh pokrytiy na metallakh triady zheleza i ikh splavakh: dis. ... dokt. tekhn. nauk. Voronezh. P. 396.

21. Usherenko, S. M., Dashkevich, V. G. & Usherenko, Yu. S. (2021). Activation of diffusion during the formation of boride layers on the surface of steel parts. *Casting and metallurgy*, (2), 94–99.

22. Guryev, A. M., Lygdenov, B. D., Ivanov, S. G., Vlasova, O. A., Garmaeva, I. A., Kosheleva, E. A. & Guryev, M. A. (2007). New methods of diffusion thermocyclic hardening of the surface of steel products with boron together with titanium and chromium. *Uspekhi sovremennogo yestestvoznaniya*, (10), 84–85.

23. Zayt, V. (1958). Diffusion in metals. Moscow: Publishing House of Foreign Literature. P. 381.

24. Demyanov, B. F., Vekman, A. V., Kustov, S. L. & Starostenkov, M. D. (2004). Atomic structure of equilibrium grain boundaries. *Fundamental'nye problemy sovremennogo materialovedeniya (Basic Problems of Material Science (BPMS))*, 1(1), 86–91.

25. Bokstein, B. S., Kopetsky, Ch. V. & Schwindlerman, L. S. (1986). Thermodynamics and kinetics of grain boundaries. Moscow. P. 224.

26. Klotsman, S. M. (1990). Impurity states and diffusion in the boundaries of metal grains. *Uspekhi fizicheskikh nauk*, 160(1), 99–139.

27. Demyanov, B. F., Grakhov, E. L. & Starostenkov, M. D. (1999). Interaction of vacancies with special grain boundaries in aluminum. *Fizika metallov i metallovedeniye*, 88(3), 37–42.

28. Demyanov, B. F., Kustov, S. L. & Starostenkov, M. D. (2004). Computer simulation of the interaction of vacancies with the special tilt grain boundaries. *Materials Science and Engineering A*, 387–389, 738–742.

29. Demyanov, B. F., Dragunov, A. S. & Vekman, A. V. (2010). Mechanisms of self-diffusion along grain boundaries in aluminum. *Proceedings of the Altai State University*, (1–2), 158–161.

30. Fan, R., Magargee, J., Hu, P. & Cao, J. (2013). Influence of grain size and grain boundaries on the thermal and mechanical behavior of 70/30 brass under electrically-assisted deformation. *Materials Science & Engineering A*, 574, 218–225.

31. Straumal, A. B., Yardley, V. A., Straumal, B. B. & Rodin, A. O. (2015). Influence of the grain boundary character on the temperature of transition to complete wetting in the Cu–In system. *J Mater Sci.*, 50, 4762–4771.

32. Shevchuk, E. P., Plotnikov, V. A. & Makarov, S. V. (2022). Features of the formation of the diffusion zone obtained on steel 20 by boration in an induction furnace. *Izvestiya vysshikh uchebnykh zavedeniy. Chernaya Metallurgiya*, 65(2), 98–105.

33. Zhurkov, S. N. (1968). Kinetic concept of strength of solids. *Vestnik AN SSSR*, (3), 46–52.

34. Denisov, E. T. (1978). Kinetics of homogeneous chemical reactions. Moscow: Higher School. P. 367.

35. Vogel, M. & Glotzer, S. (2004). Heterogeneous Dynamics and Dynamic Facilitation in a Model of Viscous Silica. *Phys. Rev. Lett.*, 92, 255901.

36. Alekseenko, V. V. (2008). On the mechanism of diffusion of atoms in condensed media. *FTT*, 50(10), 1775–1778.

#### Information about the authors

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

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

S. V. Makarov – Doctor of Physical and Mathematical Sciences, Head of the Department of General and Experimental Physics of Altai State University.

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

Статья поступила в редакцию 19.08.2023; одобрена после рецензирования 28.07.2023; принята к публикации 07.09.2023.

The article was received by the editorial board on 19 Aug. 23; approved after reviewing 28 Aug. 23; accepted for publication 07 Sept. 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 669.017; 620.186

doi: 10.25712/ASTU.1811-1416.2023.04.013

### ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ СВАРКИ ДАВЛЕНИЕМ И ПОСЛЕДУЮЩЕЙ ТЕРМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ НА СТРУКТУРУ И СВОЙСТВА ТВЕРДОФАЗНЫХ СОЕДИНЕНИЙ ИЗ НИКЕЛЕВЫХ СПЛАВОВ ЭП975 И ЭК61

Эльвина Венеровна Галиева<sup>1†</sup>, Екатерина Юрьевна Классман<sup>2</sup>, Венер Анварович Валитов<sup>3</sup>

<sup>1, 2, 3</sup> Институт проблем сверхпластичности металлов РАН, ул. Степана Халтурина 39, 450001, Уфа, Россия

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

<sup>1</sup> galieva\_elvina\_v@mail.ru<sup>†</sup>, <https://orcid.org/0000-0002-1074-6274>

<sup>2</sup> klassman@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0003-1984-5137>

<sup>3</sup> valitov\_va@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-1349-6047>

**Аннотация.** Проанализировано влияние температуры сварки давлением (СД) и термической обработки на структуру и свойства твердофазного соединения деформируемых гетерофазных никелевых сплавов в сочетании ЭП975//ЭК61с различным типом упрочняющей фазы. По результатам энерго-дисперсионного анализа установлено, что в процессе СД в вакууме в температурно-скоростных условиях (850-925 °С; 10<sup>-4</sup> с<sup>-1</sup>) проявления низкотемпературной сверхпластичности сплава ЭК61 между соединяемыми сплавами ЭП975 с микродуплексной структурой (6-8 мкм) и ЭК61 с ультрамелкозернистой (≤1 мкм) структурой в результате протекания процессов взаимной диффузии легирующих элементов формируется узкая переходная зона диффузионного взаимодействия. Ее ширина возрастает от 3 мкм до 8 мкм с увеличением температуры СД с 850 до 925 °С. Изучено влияние последующей термической обработки на изменение фазового состава в зоне твердофазного соединения (ТФС) и прочность сварных образцов. Показано, что увеличение температуры СД с 850 до 925 °С, а также последующая термическая обработка приводят к расширению зоны диффузионного взаимодействия до 10-20 мкм. По результатам механических испытаний на растяжение при комнатной температуре установлено, что наибольшая прочность сварных образцов после СД при температуре 850 °С достигает величины 0,8 от прочности соединяемого сплава ЭК61, а после термической обработки сохраняется на том же уровне.

**Ключевые слова:** никелевые сплавы, ультрамелкозернистая структура, сверхпластичность, сварка давлением, твердофазное соединение, термическая обработка.

**Благодарности:** Работа в части исследования структуры и свойств сварных образцов из никелевых сплавов ЭП975//ЭК61 выполнена при финансовой поддержке Совета по грантам Президента Российской Федерации (Стипендия Президента РФ молодым ученым и аспирантам СП-4002.2022.1). Методика СД разработана в рамках Госзадания ИПСМ РАН № 122011900474-5. Микроструктурные исследования и оценка механических свойств проводились на базе научно-исследовательского оборудования ЦКП ИПСМ РАН «Структурные и физико-механические исследования материалов».

**Для цитирования:** Галиева Э.В., Классман Е.Ю., Валитов В.А. Влияние температуры сварки давлением и последующей термической обработки на структуру и свойства твердофазных соединений из никелевых сплавов ЭП975 И ЭК61 // Фундаментальные проблемы современного материаловедения. 2023. Т. 20, № 4. С. 533–545. doi: 10.25712/ASTU.1811-1416.2023.04.013.

Original article

## INFLUENCE OF PRESSURE WELDING TEMPERATURE AND SUBSEQUENT HEAT TREATMENT ON THE MICROSTRUCTURE AND PROPERTIES OF SOLID-STATE JOINTS OF NICKEL-BASED EP975 AND EK61 SUPERALLOYS

Elvina V. Galieva<sup>1†</sup>, Ekaterina Yu. Klassman<sup>2</sup>, Vener A. Valitov<sup>3</sup><sup>1,2,3</sup> Institute for Metals Superplasticity Problems of Russian Academy of Sciences, Khalturina Str., 39, Ufa, 450001, Russia<sup>3</sup> Ufa University of Science and Technology, Zaki Validi Str., 32, Ufa, 450076, Russia<sup>1</sup> galieva\_elvina\_v@mail.ru<sup>†</sup>, <https://orcid.org/0000-0002-1074-6274><sup>2</sup> klassman@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0003-1984-5137><sup>3</sup> valitov\_va@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-1349-6047>

**Abstract.** The effect of pressure welding (PW) temperature and heat treatment on the microstructure and properties of a solid-state joint of wrought heterophase nickel superalloys in combination of EP975/EK61 with various types of strengthening phases is analyzed. Based on the results of energy-dispersive analysis, it was established that during the process of PW in vacuum under temperature-strain superplasticity conditions (850-925 °C;  $10^{-4}$  s<sup>-1</sup>), as a result of the processes of mutual diffusion of alloying elements, a narrow diffusion zone is formed. Its width increases from 3 μm to 8 μm as the PW temperature increases from 850 to 925 °C. The effect of subsequent heat treatment on the change in the phase composition in the solid-state joint (SSJ) zone and the strength of welded specimens has been studied. It is shown that an increase in the PW temperature from 850 to 925 °C, as well as subsequent heat treatment, leads to an expansion of the diffusion interaction zone to 10-20 μm. According to the results of mechanical tensile tests at room temperature, it was found that the highest strength of welded specimens after PW at a temperature of 850 °C reaches a value of 0.8 of the strength of the EK61 superalloy being joined, and after following heat treatment it remains at the same level.

**Keywords:** nickel-based superalloys, ultrafine-grained structure, superplasticity, pressure welding, solid-state joint, heat treatment.

**Acknowledgements:** The study of pressure welding of EP975/EK61 superalloys was financially supported by the Grants Council of the President of the Russian Federation (Presidential Scholarship for Young Scientists and Postgraduates SP-4002.2022.1). The pressure welding procedure was carried out within the framework of the State Assignment of the IPSM RAS No. 122011900474-5. Microstructural studies and assessment of mechanical properties were carried out on the basis of the Center for Collective Use of IPSM RAS «Structural and physical-mechanical studies of materials».

**For citation:** Galieva, E. V., Klassman, E. Yu. & Valitov, V. A. (2023). Influence of pressure welding temperature and subsequent heat treatment on the microstructure and properties of solid-state joints of nickel-based EP975 and EK61 superalloys. *Fundamental'nye problemy sovremennogo materialovedeniya (Basic Problems of Material Science (BPMS))*, 20(4), 533–545. (In Russ.). doi: 10.25712/ASTU.1811-1416.2023.04.013.

### Введение

Жаропрочные никелевые сплавы широко применяются для изготовления различных деталей авиационных газотурбинных двигателей: дисков компрессора и турбины, рабочих и сопловых лопаток и других деталей [1-4]. Анализ современных тенденций развития мирового и российского авиадвигателестроения свидетельствует, что наиболее актуальными являются проблемы повышения энергоэффективности газотурбинных двигателей и экономичности их производства. Первая проблема повышения энергоэффективности газотурбинного двигателя в значительной степени может быть решена не только за счет создания новых композиций

высокотемпературных материалов с повышенными характеристиками жаропрочных свойств [1-4], но и за счет разработки и внедрения новых технических решений, связанных с применением в конструкции газотурбинного двигателя биметаллических деталей, например, «блиск» и «диск-вал» [4-8]. Другая проблема повышения экономичности производства деталей, в том числе биметаллических, для газотурбинных двигателей в значительной степени может быть решена за счет разработки и внедрения новых ресурсосберегающих технологий, основанных на использовании эффекта сверхпластичности [8-13].

Как известно [1-4], достижение требуемого уровня жаропрочности в сложнелегированных

сплавах на основе никеля достигается за счет выделения когерентных частиц упрочняющих фаз, например,  $Ni_3Nb$ , или  $Ni_3(Al,Ti)$ . Следует отметить, что присутствие в крупнозернистой матрице ( $\gamma$ -фазе) сплавов значительного количества (объемная доля, 55-60 %) дисперсных когерентных частиц упрочняющей фазы  $Ni_3(Al,Ti)$  приводит к резкому снижению их технологической пластичности. Поэтому для изготовления деталей из таких сплавов целесообразно применение перспективной технологии сверхпластической деформации [9, 10]. Ее реализация может быть достигнута за счет получения в полуфабрикатах из никелевых сплавов мелкозернистой (1-10 мкм) или ультрамелкозернистой (УМЗ) структуры дуплексного типа (с размером зерен и фаз менее 1 мкм), которая формируется в процессе предварительной деформационно-термической обработки таких материалов [9-11, 14-23].

Из анализа научной литературы следует, что для ТФС из металлов и сплавов, а также сплавов на основе никеля применяют различные методы [6-8, 12, 13, 24-32]. Рассмотрим некоторые из них. В работе [24] на примере сплава Inconel 718 показана эффективность использования инерционной сварки трением при сварке со сплавами Inconel 718, Incoloy909, U720LI, Rene88DT. Однако, по результатам исследований авторы показали, что в зонах ТФС обнаруживаются области, где произошло растворение  $\delta$ -фазы и частиц  $\gamma'$ -фазы. Ширина такой зоны достигает 500 мкм, что, как следствие приводит к снижению твердости. При оценке свариваемости сплава ЭП742 методом линейной сварки трением авторами работы [25] показано, что макродефектов в виде непроваров и несплошностей в зоне сварного соединения не наблюдается. Вместе с тем отмечается наличие множества пор по границам зерен и в тройных стыках, а также цепочек грубых выделений карбидов, что, вероятно, приводит к уменьшению прочности сварного соединения и способствует возникновению и развитию трещин при сварке. К недостаткам многих известных широко применяемых методов, таких как диффузионная сварка [6, 7, 26, 27], являются высокие гомологические температуры, близкие к предплавильным, при которых осуществляется процесс получения ТФС. Для методов инерционной и линейной сварки трением [24, 25] характерен ин-

тенсивный деформационных разогрев вплоть до расплавления соединяемых материалов, что оказывает негативное влияние на строение зоны ТФС и его прочность.

Одним из наиболее перспективных методов получения биметаллических соединений из труднодеформируемых никелевых сплавов является сварка давлением с использованием сверхпластической деформации, которая позволяет получать ТФС из различных сплавов [8-10, 12-13, 28-36]. При этом достаточным условием для получения качественного соединения является проявление эффекта сверхпластичности хотя бы в одном из соединяемых материалов [8, 12, 34-36]. Использование сварных конструкций приводит не только к экономии металла, но и к снижению веса получаемых деталей. Однако, существует проблема соединения разноименных сплавов, так как возможно появление хрупких включений в зоне шва [12, 13]. В связи с этим большое внимание уделяется исследованиям, которые направлены на получение качественных неразъемных соединений из гетерофазных никелевых сплавов, а также на разработку инновационных методов изготовления биметаллических деталей с требуемым комплексом эксплуатационных свойств.

В недавно опубликованной работе [37] было показано, что СД в вакууме при температуре 925 °С позволяет получить ТФС из сплавов ЭК61 и ЭП975 с различным типом упрочняющей фазы. Было установлено, что прочность полученного ТФС в сочетании сплавов ЭК61//ЭП975 после сварки давлением при температуре 925 °С при комнатной температуре составляет 0,64, а при 650 °С равно 0,51 от прочности сплава ЭК61. Однако, не приведены данные о влиянии последующей термической обработки на изменение строения ТФС и его прочность. Данная статья является продолжением этих исследований. Интерес представляет оценка возможности получения ТФС при значительно более низкой температуре, например, 850 °С, при которой сплав ЭК61 с УМЗ структурой демонстрирует максимальные характеристики низкотемпературной сверхпластичности [38, 39].

Целью работы является анализ закономерностей влияния температуры СД и последующей термической обработки на структуру и свойства твердофазных соединений из никеле-

вых сплавов ЭП975 и ЭК61 с различным типом упрочняющей фазы.

### Материалы и методики исследований

Материалами для исследований были выбраны жаропрочные деформируемые никелевые сплавы ЭК61 с упрочняющей  $\gamma''$  ( $\delta$ )-фазой  $Ni_3Nb$ , и ЭП975 с упрочняющей  $\gamma'$ -фазой  $Ni_3(Al,Ti)$  стандартного химического состава согласно ТУ 14-1-50-45-91 (для сплава ЭК61) и ГОСТ 5632-2014 (для сплава ЭП975).

В исходном состоянии сплав ЭК61 представлял собой горячедеформированный прутки с исходной крупнозернистой структурой со средним размером ( $d$ ) зерен матричной  $\gamma$ -фазы  $62 \pm 3$  мкм, в теле зерен которой выделены когерентные частицы упрочняющей  $\gamma''$ -фазы со средним размером  $40 \pm 2$  нм. Для получения УМЗ структуры смешанного типа в поковках из сплава ЭК61 проводили деформационно-термическую обработку в интервале температур  $(0,93-0,65) T_\delta$  (где  $T_\delta$  – температура растворения  $\delta$ -фазы в сплаве ЭК61) с использованием схемы всесторонней изотермическойковки, разработанной в ИПСМ РАН [9, 40].

В качестве исходного материала из сплава ЭП975 были использованы заготовки размером  $40 \times 50 \times 70$  мм<sup>3</sup>, вырезанные из штамповок диаметром 400 мм и толщиной 40 мм, в которых в процессе высокотемпературной деформационно-термической обработки была сформирована однородная мелкозернистая структура типа микродуплекс.

Эксперименты по сварке давлением в условиях сверхпластичности одного из соединяемых материалов (ЭК61) осуществляли на образцах цилиндрической формы с размерами: диаметром  $d_0 = 15,7$  мм для обоих сплавов и высотой  $h_0 = 20$  мм для сплава ЭК61 и 15 мм для сплава ЭП975.

Сварку давлением проводили на испытательной машине Shenck Trebel типа RMS100, оснащенной оригинальной установкой УВСД-1 для высокотемпературной СД, при температурах 850, 900 и 925°C и начальной скорости деформации  $10^{-4}$  с<sup>-1</sup>. Образцы пар ЭК61//ЭП975 помещали в герметичный контейнер из нержавеющей стали, в котором в течение всего процесса СД через газоотводящую трубку, соединенную с вакуумной системой, включающей

форвакуумный и диффузионный насосы, обеспечивался вакуум ( $5 \cdot 10^{-2}$  Па).

Прочность ТФС в сочетании сплавов ЭК61//ЭП975 при повышенной (650 °С) и комнатной температурах оценивалась в сравнении с менее жаропрочным сплавом ЭК61. Механические испытания проводили на испытательной машине Instron 5982.

Микроструктурные исследования проводили на растровом электронном микроскопе Mira 3LMH (TESCAN, Чехия). Тонкую структуру изучали с использованием просвечивающего электронного микроскопа JEM-2000EX при ускоряющем напряжении 160 кВ. Энергодисперсионный (ЭДС) анализ проводили на растровом электронном микроскопе Vega 3SBH (TESCAN, Чехия). Измерения микротвердости проводили на приборе МНТ-10 Microhardness Tester.

### Результаты и обсуждение

#### Аттестация микроструктуры исследуемых сплавов

Исходная микроструктура сплавов перед СД показана на рисунке 1. В сплаве ЭК61 (рис. 1а, б) во всем объеме деформированного материала сформирована УМЗ структура смешанного типа, в которой УМЗ составляющая по морфологии и размеру близка к субмикродуплексному типу [21, 22]. Средний размер зерен  $\gamma$ -фазы и некогерентных частиц  $\delta$ -фазы составил 0,3-0,8 мкм, объемная доля  $\delta$ -фазы составила  $V_\delta = 24$  %. При этом, наряду с УМЗ составляющей, в структуре сплава наблюдаются отдельные относительно крупные частицы  $\delta$ -фазы (показаны красными стрелками) размером до 2 мкм, доля которых составляет  $V_\delta = 5$  %. Относительно крупные частицы сохранились и являются «наследственными», то есть ранее образованными еще на стадии формирования микродуплексной структуры.

В деформированных заготовках исходная микроструктура сплава ЭП975 была мелкозернистой типа микродуплекс со средним размером зерен и фаз  $\gamma$  и  $\gamma'$ -фаз 6-8 мкм и 2-3 мкм соответственно.

В теле зерен матричной  $\gamma$ -фазы в процессе охлаждения с температуры деформации до комнатной дополнительно выделены когерентные дисперсные (0,4 мкм) частицы  $\gamma'$ -фазы, которые являются упрочняющими (рис. 1в, г).

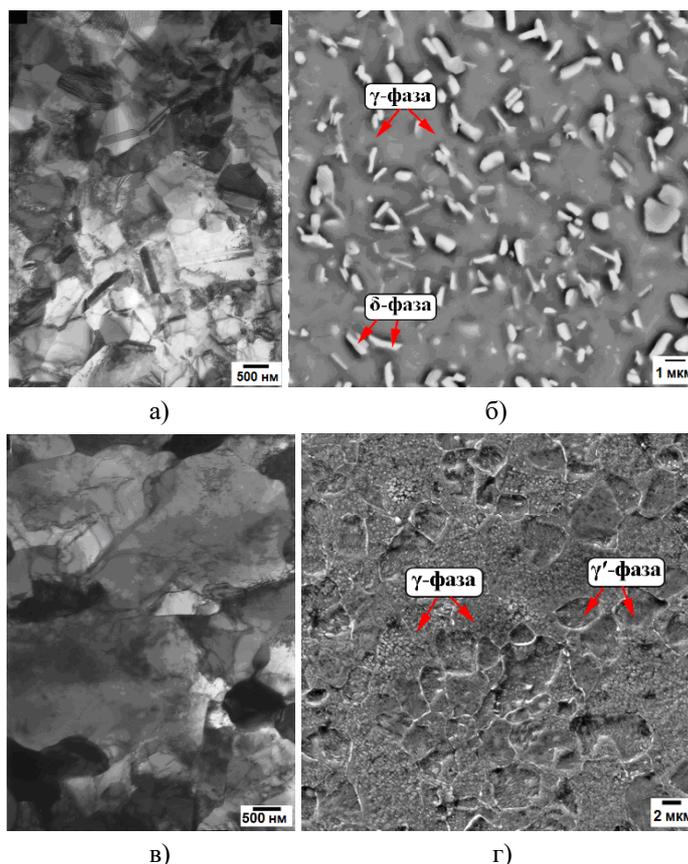


Рис.1. Исходная микроструктура сплавов ЭК61 (а, б) и ЭП975 (в, г)

Fig.1. The initial microstructure of the EK61 (a, b) and EP975 (c, d) superalloys

**Сварка давлением и термическая обработка никелевых сплавов в сочетании ЭК61//ЭП975 в условиях низкотемпературной сверхпластичности сплава ЭК61**

На рисунке 2 представлены микроструктуры соединяемых сплавов и зоны ТФС после сварки давлением и последующей термической обработки (СД+ТО). В целом вся деформация локализуется в менее прочном сплаве ЭК61, в котором перед сваркой давлением была сформирована УМЗ структура, что обеспечило реализацию эффекта низкотемпературной сверхпластичности в процессе СД.

Микроструктура сплава ЭП975 термически стабильна, никаких существенных микроструктурных изменений в процессе СД и последующей термической обработки не произошло (рис.2). Об этом свидетельствует сохранение вида и параметров мелкозернистой структуры типа микродуплекс, которая идентично исходному состоянию микроструктуры сплава ЭП975 до СД (рис.1г). Важно отметить, что присутствующие в микродуплексной структуре, внутризеренные дисперсные частицы

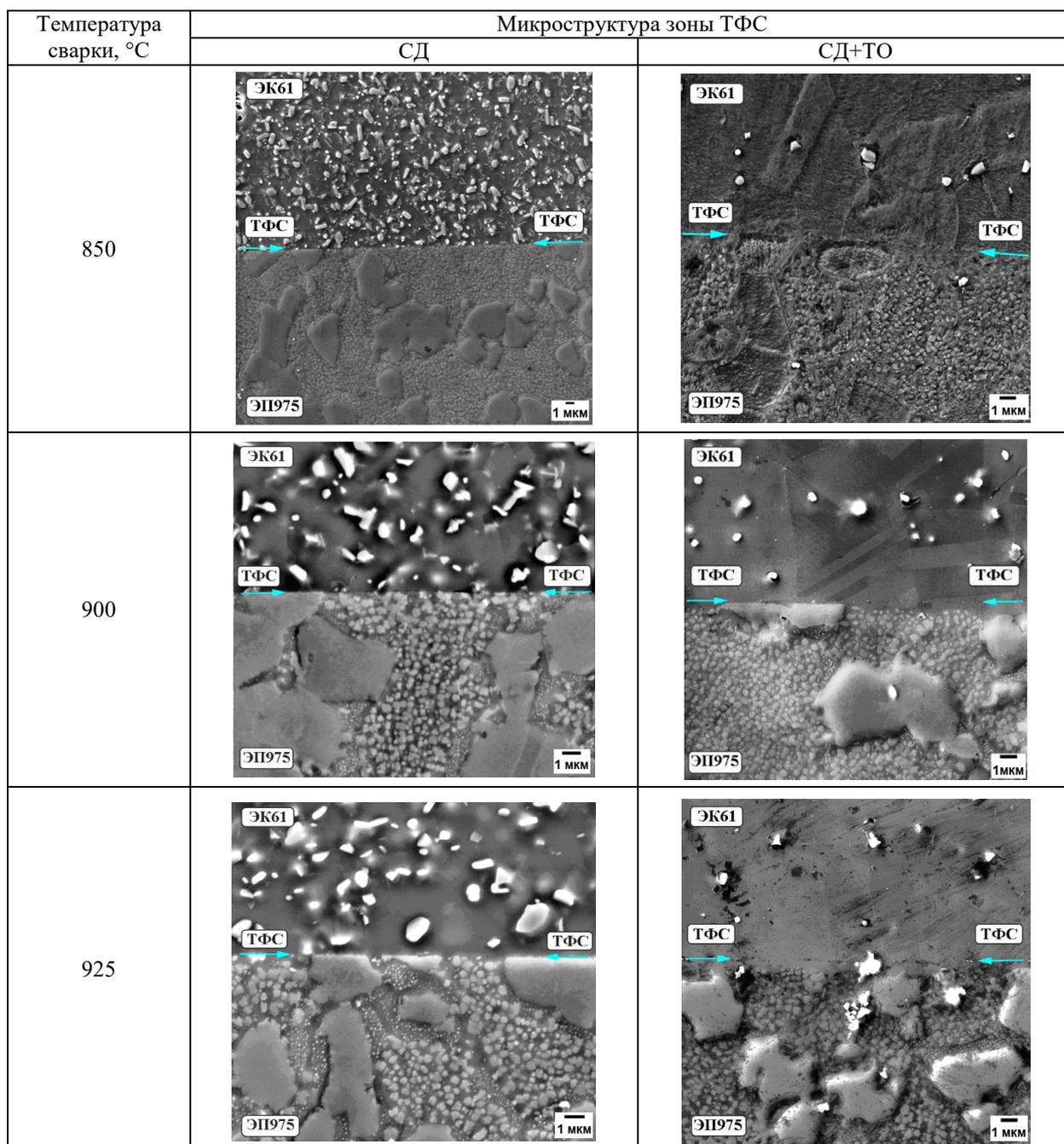
$\gamma'$ -фазы размером не более 0,4 мкм сохраняются в изученном интервале температур СД (850-925 °С) и, соответственно, могут оказывать влияние на формирование ТФС разноименных сплавов в сочетании ЭК61//ЭП975.

По результатам исследований установлено, что УМЗ структура сплава ЭК61 при сварке давлением стабильна только при температуре  $T=850$  °С, в структуре сохранились отдельные крупные частицы  $\delta$ -фазы. С увеличением температуры сварки произошло частичное растворение  $\delta$ -фазы, относительная доля которой после сварки при температуре 925 °С уменьшилась по сравнению с исходным состоянием до 12 %. По-видимому, это привело к укрупнению зерен  $\gamma$ -фазы, средний размер которых составил 2,5 мкм. В структуре сохранились отдельные относительно «крупные» частицы  $\delta$ -фазы. Их размер не превышал 2 мкм в длину и 1 мкм в ширину (рис.2). После СД и последующей термической обработки установлено, что УМЗ структура сплава ЭК61 трансформируется в КЗ структуру (рис.2).

На рисунке 3 представлены результаты энергодисперсионного анализа зоны ТФС сплавов в сочетании ЭК61//ЭП975 после СД и термической обработки, на которых пунктирными линиями обозначены границы диффузионной зоны. Важно отметить, что на процессы взаимной диффузии легирующих элементов оказывает отличие по химическому составу соединяемых сплавов, а также разница в атомном радиу-

се  $r_{ат.}$  легирующих элементов. Никелевый сплав ЭП975 обогащен Co ( $r_{ат.} = 0,125$  нм), W ( $r_{ат.} = 0,140$  нм), по сравнению со сплавом ЭК61, и обеднен Fe ( $r_{ат.} = 0,127$  нм) и Cr ( $r_{ат.} = 0,128$  нм).

Поэтому, по-видимому, активно протекает диффузия Co ( $r_{ат.} = 0,125$  нм) из никелевого сплава ЭП975 в сплав ЭК61. При этом наблюдается встречная диффузия железа и хрома.



**Рис.2.** Микроструктура сварных образцов сплавов в сочетании ЭК61//ЭП975 после СД, а также с последующей термической обработкой (СД+ТО)

**Fig.2.** Microstructure of welded samples in combination of EK61//EP975 after pressure welding (PW) as well as after pressure welding and subsequent heat treatment (PW+HT)

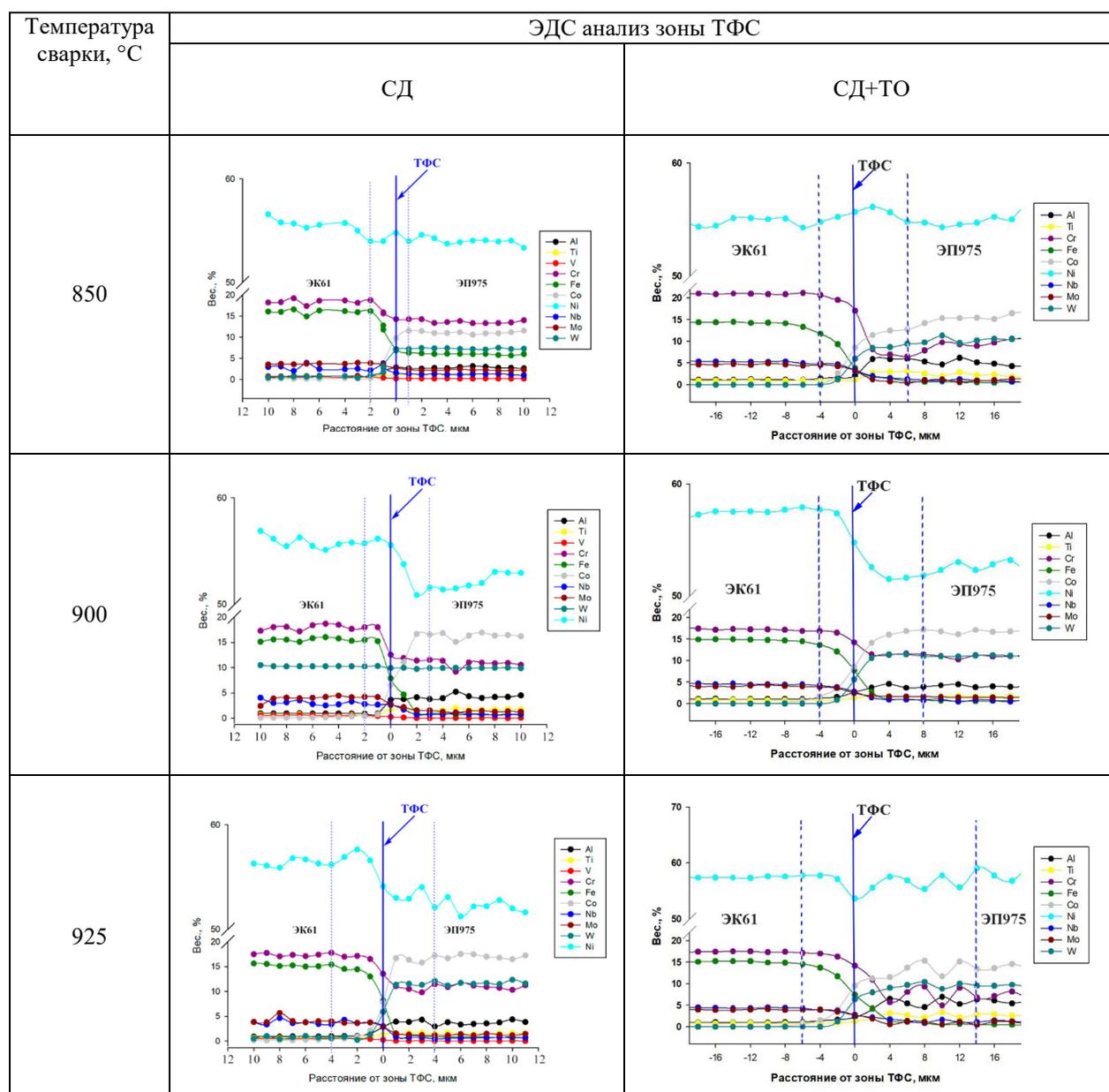


Рис.3. Распределение легирующих элементов в зоне ТФС сплавов в сочетании ЭК61//ЭП975

Fig.3. Microstructure of the solid-state joint in combination of EK61//EP975 superalloys

Таким образом, изучение результатов ЭДС анализа свидетельствует о том, что при сварке давлением двух деформируемых никелевых сплавов ЭП975 и ЭК61 с различным типом упрочняющей фазы формирование ТФС происходит диффузионным путем с образованием  $\gamma$ -твердого раствора на основе Ni. Химический состав твердого раствора в зоне ТФС является промежуточным между химическими составами соединяемых сплавов. В результате СД при изученных температурах 850, 900 и 925 °С формируется зона диффузионного взаимодействия, ширина которой с ростом температуры

увеличивается с 3 мкм до 8 мкм. После термической обработки зона диффузионного взаимодействия расширяется с 10 мкм до 20 мкм.

Результаты исследования микротвердости сварных образцов в сочетании сплавов ЭК61//ЭП975 после СД и термической обработки приведены на рис.4. Во всех случаях микротвердость как основного материала, так и зоны ТФС после проведения термической обработки несколько увеличивается по сравнению с аналогичным состоянием без ТО. При СД (850 °С) + ТО и СД (900 °С) + ТО микротвердость менее жаропрочного сплава ЭК61

возросла до уровня микротвердости сплава ЭП975. После термической обработки микротвердость соединяемого сплава ЭП975 вдали от зоны ТФС имеет те же значения, что и после

сварки давлением, а при СД (900 °С) + ТО, несколько превышает ее.

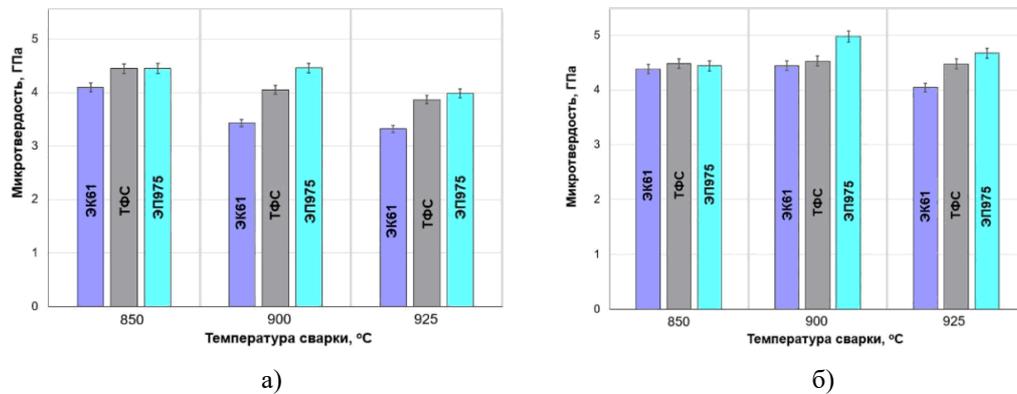


Рис.4. Микротвердость в сварных образцах в сочетании сплавов ЭК61//ЭП975 после СД (а) и СД + ТО (б)

Fig.4. Microhardness in welded samples in combination of EK61//EP975 superalloys after PW (a) and PW + HT (b)

Значения микротвердости, которые были определены в зоне ТФС после сварки давлением не совсем корректны. Это связано с тем, что средняя величина диагонали отпечатка индентора при измерении микротвердости составляет  $20,3 \pm 0,7$  мкм, что сопоставимо с шириной зоны диффузионного взаимодействия после термической обработки. Поэтому отпечаток индентора включает не только зону ТФС, но и прилегающие области соединяемых материалов ЭК61 и ЭП975, что, несомненно, влияет на получаемое значение микротвердости в этой области сварного образца.

Результаты механических испытаний сварных образцов по схеме одноосного растяжения представлены в таблице 1. В ней также приведены также свойства сплавов в исходном состоянии: ЭК61–УМЗ; ЭП975 – мелкозернистое (МЗ). Анализ испытанных образцов показал, что разрушение в сварных образцах произошло по зоне ТФС. Установлено, что максимальная прочность наблюдается в образцах, полученных сваркой при  $T=850$  °С и составляет 0,8 от прочности сплава ЭК61, а минимальная прочность достигается в образцах, полученных при температуре 925 °С (табл.1). Вероятно, это связано с тем, что в сплаве ЭК61 после СД при  $T=925$  °С вследствие частичного растворения  $\delta$ -фазы, произошло разупрочнение сплава ЭК61, а также зоны соединения.

Испытания при температуре 650 °С показали, что максимальная прочность (0,51 от прочности сплава ЭК61) наблюдается в сварных образцах, полученных СД при  $T=925$  °С. По-

видимо, в процессе эксперимента при 650 °С в сплаве ЭК61, а также в зоне ТФС, имеющего промежуточный химический состав, могли дополнительно выделиться дисперсные (наноразмерные) когерентные частицы упрочняющих фаз, как  $\gamma'$ -фазы так и  $\gamma''$ -фазы, тем самым упрочнив сварной образец.

После термической обработки сварных образцов (температура сварки 850 °С) прочность (1140 МПа) при комнатной температуре оказалась значительно выше, чем у образцов после СД при 925 °С (964 МПа), а данные испытаний при повышенной температуре ( $T=650$  °С) показали тот же результат.

Вместе с тем следует отметить, что достигнутый в обоих случаях уровень прочности ТФС может быть вполне достаточным для получения реальных конструкций биметаллических деталей из разноименных сплавов с применением ТФС в виде конической поверхности для детали типа «диск-вал» [41]. Предполагается, что при эксплуатации таких биметаллических деталей ТФС будет подвергаться воздействию в основном напряжений сжатия, а не растяжения.

Важно также отметить, что при эксплуатации, например, биметаллической детали «диск-вал» температура на валу и прилегающей к валу зоне диска (ступице) температура не превышает 450-500 °С, а периферийная зона диска (обод) может нагреваться до 750-850 °С. Поэтому для таких деталей целесообразна градиентная термическая обработка, которая позволит сохранить мелкозернистую структуру в

центральной части диска (ступице), а в его периферийной части – ободке – получить крупнозернистую структуру с когерентными внутризерненными выделениями упрочняющей  $\gamma'$ -фазы. Такое градиентное изменение структуры по се-

чению диска, как показано в работах [20, 42] обеспечит достижение оптимального комплекса свойств, оптимизированных к реальным условиям эксплуатации диска.

**Таблица 1.** Механические свойства сварных соединений и сплавов ЭК61 и ЭП975

**Table 1.** Mechanical properties of welded joints of EK61 and EP975 superalloys

Состояние, T сварки, °C	$\sigma_B$ , МПа	$\sigma_{0,2}$ , МПа	$\delta$ , %	T испытаний, °C
СД при T=925 °C	910	750	21	20
СД при T=900 °C	970	840	20	
СД при T=850 °C	1170	1070	19	
СД при T=925 °C + ТО	964	823	3	
СД при T=850 °C+ ТО	1140	970	20	
СД при T=925 °C	664	534	19	650
СД при T=900 °C	520	490	20	
СД при T=850 °C	455	360	20	
СД при T=925 °C + ТО	901	733	3	
СД при T=850 °C+ ТО	1110	780	2	
ЭК61, УМЗ	1490	1030	33	20
ЭП975, МЗ	1690	1130	40	
ЭК61, УМЗ	1300	870	55	650
ЭП975, МЗ	1460	990	22	

Предполагается в новых исследованиях развить этот подход по оценке эффективности влияния градиентной термической обработки на структуру и свойства диска в составе биметаллической детали типа «диск-вал».

### Заключение

Экспериментально установлено, что сварка давлением в условиях низкотемпературной сверхпластичности является эффективным методом для получения ТФС из никелевых сплавов ЭК61 и ЭП975 с различным типом упрочняющей фазы. Показано, что в процессе СД при температурах 850-925 °C между соединяемыми сплавами в результате протекания процессов взаимной диффузии легирующих элементов формируется переходная зона диффузионного взаимодействия, ширина которой составляет от 3 до 8 мкм. После термической обработки ширина зоны диффузионного взаимодействия расширяется с 10 до 20 мкм. Прочность ТФС соединения ЭК61//ЭП975 при комнатной температуре достигает 0,8 от прочности сплава ЭК61.

### Список литературы

1. Кишкин С.Т. Создание, исследование и применение жаропрочных сплавов: Избранные труды (К 100-летию со дня рождения). М.: Наука, 2006. 407 с.
2. Симс Ч., Столофф Т., Хагель В. Жаропрочные материалы для аэрокосмических и промышленных энергоустановок. М.: Металлургия, 1995. 568 с.
3. Reed R.C. The superalloys: Fundamentals and Applications. Cambridge University Press, 2006. 372 p.
4. Логунов А.В. Жаропрочные никелевые сплавы для лопаток и дисков газовых турбин. М.: ООО «Издательский дом «Газотурбинные технологии», 2017. 854 с.
5. Магеррамова Л.А. Применение биметаллических блисков, изготавливаемых методом ГИП из гранулируемых и литейных никелевых суперсплавов, для увеличения надежности и ресурса газовых турбин // Вестник УГАТУ. 2011. Т. 15, № 4(44). С. 33–38.
6. Люшинский А.В., Николич Е.В., Жлоба А.А., Харьковский С.В., Боровский А.В. и др. Диффузионная сварка жаропрочных сплавов на

- никелевой основе // Сварочное производство. 2014. № 5. С. 25–28.
7. Люшинский А.В. Диффузионная сварка разнородных материалов. М.: Академия, 2006. 208 с.
8. Поварова К.Б., Валитов В.А., Овсепян С.В., Дроздов А.А., Базылева О.А. и др. Изучение свойств и выбор сплавов для дисков с лопатками («Блисков») и способа их соединения // *Металлы*. 2014. № 5. С. 61–70.
9. Мулюков Р.Р., Имаев Р.М., Назаров А.А., Имаев В.М., Имаев М.Ф. и др. Сверхпластичность ультрамелкозернистых сплавов: эксперимент, теория, технологии. М.: Наука, 2014. 284 с.
10. Кайбышев О.А. Сверхпластичность промышленных сплавов. М.: Металлургия, 1984. 280 с.
11. Новиков И.И., Портной В.К. Сверхпластичность сплавов с ультрамелким зерном. М.: Металлургия, 1981. 167 с.
12. Лутфуллин Р.Я. Сверхпластичность и твердофазное соединение наноструктурированных материалов. Часть I. Влияние размера зерна на твердофазную свариваемость сверхпластичных сплавов // *Письма о материалах*. 2011. Т. 1. С. 59–64.
13. Лутфуллин Р.Я., Мухаметрахимов М.Х., Валитов В.А., Мухтаров Ш.Х., Классман П.А. и др. Наноструктурирование и твердофазная сварка труднообрабатываемых сплавов // *Перспективные материалы*. 2011. № 12. С. 295–300.
14. Кайбышев О.А., Утяшев Ф.З., Валитов В.А. Влияние содержания  $\gamma'$ -фазы на режимы подготовки структуры и сверхпластичность жаропрочных никелевых сплавов // *Металловедение и термическая обработка металлов*. 1989. № 7. С. 40–44.
15. Кайбышев О.А., Валитов В.А., Салищев Г.А. Влияние состояния  $\gamma'$ -фазы и условий горячей деформации на формирование структуры микродуплека в жаропрочном никелевом сплаве // *Физика металлов и металловедение*. 1993. Т. 75, № 4. С. 110–117.
16. Valitov V.A., Utyashev F.Z., Mukhtarov Sh.Kh. Formation of Microcrystalline Structures and Superplastic Properties of Nickel Based Alloys // *Proceeding of the 2<sup>nd</sup> International Conference «Towards Innovation in Superplasticity»*. Materials Science Forum. 1999. V. 304–306. P. 79–84.
17. Валитов В.А., Салищев Г.А., Мухтаров Ш.Х. Сверхпластичность жаропрочного никелевого сплава с субмикроструктурной структурой // *Известия РАН, «Металлы»*. 1994. № 3. С. 127–131.
18. Портной В.К., Алалыкин А.А., Новиков И.И. Формирование ультрамелкозернистой структуры в жаропрочных никелевых сплавах при горячей деформации // *Металловедение и обработка цветных сплавов*. 1992. С. 98–110.
19. Кайбышев О.А., Валитов В.А., Салищев Г.А. Способ обработки дисперсионно-твердеющих сплавов на основе никеля: пат. 2041284; заявл. 21.04.1992; опубл. 09.08.1995.
20. Утяшев Ф.З., Кайбышев О.А., Валитов В.А. Способ изготовления осесимметричных деталей и способы изготовления заготовок из многофазных сплавов для его осуществления (варианты): пат. 2119842; заявл. 21.06.1996; опубл. 10.10.1998.
21. Валитов В.А. Сверхпластичность жаропрочных никелевых сплавов с микро-, субмикро- и нанокристаллической структурой и перспективы ее использования для получения сложнопрофильных деталей // *Тяжелое машиностроение*. 2007. № 4. С. 23–28.
22. Валитов В.А. Деформационно-термическая обработка – эффективный метод получения ультрамелкозернистой и нанокристаллической структуры в никелевых сплавах // *Письма о материалах*. 2013. Т. 3. С. 50–55.
23. Yang X., Wang B., Li X., Wang B., Yong T. Revealing the Superplastic Deformation Behavior of Cold-Rolled Inconel 718 Alloy at High Strain Rates. 2022. Available at SSRN: <https://ssrn.com/abstract=4073483>
24. Roder O., Helm D., Neft S., Albrecht J., Luetjering G. Mixed Inconel Alloy 718 Inertia Welds for Rotating Applications – Microstructures and Mechanical Properties // *TMS (The Minerals, Metals & Materials Society)*. 2005. P. 649–658.
25. Бычков В.М., Селиванов А.С., Медведев А.Ю., Супов В.А., Большаков Б.О. Исследование свариваемости жаропрочного никелевого сплава ЭП742 Методом линейной сварки трением // *Вестник УГАГУ*. 2012. Т. 16, № 7(52). С. 112–116.
26. Liu J., Cao J., Lin X., Song X., Feng J. Microstructure and mechanical properties of diffusion bonded single crystal to polycrystalline Ni-based superalloys joint // *Mater. Design*. 2013. V. 49. P. 622–626.
27. Shirzadi A.A., Wallach E.R. New method to diffusion bond superalloys // *Science and Technology of Welding and Joining*. 2004. V. 9, N 128, P. 37–40.
28. Валитов В.А., Лутфуллин Р.Я., Сафиуллин Р.В., Мухтаров Ш.Х., Мухаметрахимов М.Х. Низкотемпературная сверхпластичность никелевого сплава Inconel 718 с субмикроструктурной структурой // *Материаловедение*. 2009. № 4. С. 21–27.

29. Valitov V., Mukhtarov Sh., Lutfullin R., Safiullin R., Mukhametrakhimov M. Microstructure and Properties of Nanostructured Alloy 718 // *Advanced Materials Research*. 2011. V. 278. P. 283–288.
30. Kruglov A., Enikeev F., Lutfullin, R. Superplastic forming of a spherical shell out a welded envelope // *Materials Science and Engineering: A*. 2002. V. 323(1–2). P. 416–426.
31. Drozdov A.A., Povarova K.B., Valitov V.A., Galieva E.V., Arginbaeva E.G. et al. Effect of the temperature of pressure welding of a wrought EP975 nickel alloy and a single-crystal intermetallic VKNA-25 alloy on the structure and properties of the welded joints // *Russian Metallurgy (Metally)*. V. 2020, N 7. P. 752–759.
32. Galieva E.V., Povarova K.B., Drozdov A.A., Valitov V.A. Structure and properties of the solid-phase joints of a wrought EP975 nickel alloy and a single-crystal intermetallic VKNA-25 alloy formed by pressure welding at a strain of 24 % under the superplasticity of the EP975 alloy // *Russian Metallurgy (Metally)*. V. 2018, N 11. P. 1067–1073.
33. Drozdov A.A., Povarova K.B., Valitov V.A., Bazyleva O.A., Galieva E.V. Effect of the deformation during pressure welding of a wrought EP975 nickel alloy and a single-crystal intermetallic VKNA-25 alloy on the structure and properties of the welded joints // *Russian Metallurgy (Metally)*. V. 2019, N 11. P. 1195–1204.
34. Дроздов А.А., Валитов В.А., Поварова К.Б., Базылева О.А., Галиева Э.В. и др. Формирование твердофазных соединений жаропрочного дискового никелевого сплава с ультрамелкозернистой структурой и монокристалльного лопаточного сплава на основе Ni<sub>3</sub>Al // *Письма о материалах*. 2015. Т. 5, № 2. С. 142–146.
35. Povarova K.B., Valitov V.A., Drozdov A.A., Bazyleva O.A., Galieva E.V. et al. Formation of gradient structures in the zone of joining a deformable nickel alloy and a single-crystal intermetallic alloy during thermos-diffusion pressure welding and subsequent heat treatment // *Russian Metallurgy (Metally)*. V. 2018, N. 1. P. 42–50.
36. Valitov V.A., Povarova K.B., Bazyleva O.A., Drozdov A.A., Ovsepyan S.V. et al. Research of solid compound formation during thermal deformation effect on intermetallic Ni<sub>3</sub>Al-alloy with a heat-resistant alloy EP975 and influence on the physical, mechanical and performance properties // *Materials Science Forum*. 2016. V. 838–839. P. 523–527.
37. Галиева Э.В., Бикмухаметова А.А., Валитов В.А. Формирование твердофазного соединения из разноименных сплавов на основе никеля ЭК61 и ЭП975 // *Фундаментальные проблемы современного материаловедения*. 2022. Т. 19, № 3. С. 394–401.
38. Galieva E.V., Klassman E.Yu., Gabbasov R.R., Stepukhov E.M., Valitov V.A. Low-temperature superplastic deformation of EK61 and EP975 wrought nickel-based superalloys with an ultrafine-grained structure. // *Letters on Materials*. 2023. V. 13, N 1. P. 79–84.
39. Валитова Э.В., Лутфуллин Р.Я., Валитов В.А. Влияние скорости и температуры деформации на микроструктуру и свойства ультрамелкозернистого свариваемого сплава ХН58МБЮД // *Перспективные материалы*. 2013. № 15. С. 30–34.
40. Galieva E.V., Akhunova A.K., Valitov V.A., Klassman E.Yu. Computer and physical modeling of multiple isothermal forging of EK61 super-alloy // *Letters on Materials*. 2022. V. 12, N 3. P. 243–248.
41. Валитов В.А., Ахунова А.Х., Галиева Э.В., Дмитриев С.В., Лутфуллин Р.Я., Жигалова М.Ю. Исследование напряженно-деформированного состояния и микроструктуры в зоне твердофазного соединения типа дисквал из разноименных сплавов на основе никеля // *Письма о материалах*. 2017. Т. 7, № 2. С. 180–185.
42. Ганеев А.А., Валитов В.А., Утяшев Ф.З., Имаев В.М. Влияние деформационно-термической обработки на формирование градиентной структуры и механических свойств в диске из гранульного никелевого сплава // *Физика металлов и материаловедение*. 2019. Т. 120, № 4. С. 442–448.

#### Информация об авторах

Э. В. Галиева – кандидат технических наук, научный сотрудник Института проблем сверхпластичности металлов РАН.

Е. Ю. Классман – аспирант, инженер Института проблем сверхпластичности металлов РАН.

В. А. Валитов – доктор технических наук, ведущий научный сотрудник Института проблем сверхпластичности металлов РАН.

#### References

1. Kishkin, S. T. (2006). Creation, research and application of heat-resistant alloys: Selected works (To the 100<sup>th</sup> anniversary of the birth). Moscow, Nauka. P. 407. (In Russ.).
2. Sims, Ch., Stoloff, T. & Hagel, V. (1995). Heat-resistant materials for aerospace and industrial power plants. Moscow, Metallurgy. P. 568. (In Russ.).

3. Reed, R. C. (2006). The superalloys: Fundamentals and Applications. Cambridge University Press. P. 372.
4. Logunov, A. V. (2017). Heat-resistant nickel alloys for blades and disks of gas turbines. Moscow, LLC Publishing House Gas Turbine Technologies. P. 854. (In Russ.).
5. Magerramova, L. A. (2011). The use of bimetallic blisks, manufactured by HIP from granulated and foundry nickel superalloys, to increase the reliability and service life of gas turbines. *Vestnik UGATU*, 15(4(44)), 33–38. (In Russ.).
6. Lyushinsky, A. V., Nikolic, E. V., Zhloba, A. A., Kharkovsky, S. V. & Borovsky, A. V. et al. (2014). Diffusion welding of nickel-based heat-resistant alloys. *Welding production*, (5), 25–28. (In Russ.).
7. Lyushinsky, A. V. (2006). Diffusion welding of dissimilar materials. Moscow, Academy. P. 208. (In Russ.).
8. Povarova, K. B., Valitov, V. A., Ovsepyan, S. V., Drozdov, A. A. & Bazyleva, O. A. et al. (2014). Study of the properties and choice of alloys for discs with blades ("Bliskov") and the method of their connection. *Metals*, 2014(5), 61–70. (In Russ.).
9. Mulyukov, R. R., Imaev, R. M., Nazarov, A. A., Imaev, V. M. & Imaev, M. F. et al. (2014). Superplasticity of ultrafine-grained alloys: Experiment, theory, technologies. Moscow, Nauka. P. 284. (In Russ.).
10. Kaibyshev, O. A. (1984). Superplasticity of industrial alloys. Moscow, Metallurgy. P. 280. (In Russ.).
11. Novikov, I. I. & Portnoy, V. K. (1981). Superplasticity of alloys with ultrafine grains. Moscow, Metallurgy. P. 167. (In Russ.).
12. Lutfullin, R. Ya. (2011). Superplasticity and solid-phase bonding of nanostructured materials. Part I. Influence of grain size on solid-phase weldability of superplastic alloys. *Lett. Mater.*, 1(1), 59–64. (In Russ.).
13. Lutfullin, R. Ya., Mukhametrahimov, M. Kh., Valitov, V. A., Mukhtarov, Sh. Kh. & Klassman, P. A. et al. (2011). Nanostructuring and solid-phase welding of hard-to-machine. *Promising materials*, (12), 295–300. (In Russ.).
14. Kaibyshev, O. A., Utyashev, F. Z. & Valitov, V. A. (1989). Influence of the content of  $\gamma'$ -phase on the modes of preparation of the structure and superplasticity of heat-resistant nickel alloys. *Metallovedeniye i termicheskaya obrabotka metallov*, (7), 40–44. (In Russ.).
15. Kaibyshev, O. A., Valitov, V. A. & Salishchev, G. A. (1993). Influence of the state of the  $\gamma'$ -phase and hot deformation conditions on the formation of a microduplex structure in a heat-resistant nickel alloy. *Physics of Metals and Metal Science*, 75(4), 110–117. (In Russ.).
16. Valitov, V. A., Utyashev, F. Z. & Mukhtarov, Sh. Kh. (1999). Formation of Microcrystalline Structures and Superplastic Properties of Nickel Based Alloys. Proceeding of the 2<sup>nd</sup> International Conference «Towards Innovation in Superplasticity». *Materials Science Forum*, 304–306, 79–84.
17. Valitov, V. A., Salishchev, G. A. & Mukhtarov, Sh. Kh. (1994). Superplasticity of a heat-resistant nickel alloy with a submicrocrystalline structure. *Izvestiya RAN, Metallurgy*, (3), 127–131. (In Russ.).
18. Portnoy, V. K., Alalykin, A. A. & Novikov, I. I. (1992). Formation of an ultrafine-grained structure in heat-resistant nickel alloys during hot deformation. Metallurgy and processing of non-ferrous alloys. Moscow, Nauka. P. 98–110. (In Russ.).
19. Kaibyshev, O. A., Valitov, V. A. & Salishchev, G. A. Processing method for nickel-based precipitation-hardening alloys: Pat. 2041284; dec. 04/21/1992; publ. 08/09/1995. (In Russ.).
20. Utyashev, F. Z., Kaibyshev, O. A. & Valitov, V. A. A method for manufacturing axisymmetric parts and methods for manufacturing blanks from multiphase alloys for its implementation (options): Pat. 2119842; dec. 06/21/1996; publ. 10/10/1998. (In Russ.).
21. Valitov, V. A. (2007). Superplasticity of heat-resistant nickel alloys with micro-, submicro- and nanocrystalline structure and prospects for its use for obtaining complex profile parts. *Heavy engineering*, (4), 23–28. (In Russ.).
22. Valitov, V. A. (2013). Deformation-heat treatment – an effective method for obtaining an ultrafine-grained and nanocrystalline structure in nickel alloys. *Letters on Materials*, 3, 50–55. (In Russ.).
23. Yang, X., Wang, B., Li, X., Wang, B. & Yong, T. (2022). Revealing the Superplastic Deformation Behavior of Cold-Rolled Inconel 718 Alloy at High Strain Rates. Available at SSRN: <https://ssrn.com/abstract=4073483>
24. Roder, O., Helm, D., Neft, S., Albrecht, J. & Luetjering, G. (2005). Mixed Inconel Alloy 718 Inertia Welds for Rotating Applications- Microstructures and Mechanical Properties. *TMS (The Minerals, Metals & Materials Society)*, 649–658.
25. Bychkov, V. M., Selivanov, A. S., Medvedev, A. Yu., Supov, V. A. & Bolshakov, B. O. (2012). Study of weldability of heat-resistant nickel alloy EP742 by the method of linear friction welding. *Vestnik UGAGU*, 16(7(52)), 112–116. (In Russ.).
26. Liu, J., Cao, J., Lin, X., Song, X. & Feng, J. (2013). Microstructure and mechanical properties of diffusion bonded single crystal to polycrystalline Ni-based superalloys joint. *Mater. Design.*, 49, 622–626.
27. Shirzadi, A. A. & Wallach, E. R. (2004). New method to bond diffusion superalloys. *Science and Technology of Welding and Joining*, 9(128), 37–40.
28. Valitov, V. A., Lutfullin, R. Ya., Safiullin, R. V., Mukhtarov, Sh. Kh. & Mukhametrakhimov, M. Kh. (2009). Superplasticity of the Inconel 718 alloy

with a submicrocrystalline structure. *Materials Science*, (4), 21–27. (In Russ.).

29. Valitov, V., Mukhtarov, Sh., Lutfullin, R., Safiullin, R. & Mukhametrakhimov, M. (2011). Microstructure and Properties of Nanostructured Alloy 718. *Advanced Materials Research*, 278, 283–288.

30. Kruglov, A., Enikeev, F. & Lutfullin, R. (2002). Superplastic forming of a spherical shell out of a welded envelope. *Materials Science and Engineering: A*, 323(1–2), 416–426.

31. Drozdov, A. A., Povarova, K. B., Valitov, V. A., Galieva, E. V. & Arginbaeva, E. G. et al. (2020). Effect of the temperature of pressure welding of a wrought EP975 nickel alloy and a single-crystal intermetallic VKNA-25 alloy on the structure and properties of the welded joints. *Russian Metallurgy (Metally)*, 2020(7), 752–759.

32. Galieva, E. V., Povarova, K. B., Drozdov, A. A. & Valitov, V. A. (2018). Structure and properties of the solid-phase joints of a wrought EP975 nickel alloy and a single-crystal intermetallic VKNA-25 alloy formed by pressure welding at a strain of 24 % under the superplasticity of the EP975 alloy. *Russian Metallurgy (Metally)*, 2018(11), 1067–1073.

33. Drozdov, A. A., Povarova, K. B., Valitov, V. A., Bazyleva, O. A. & Galieva, E. V. (2019). Effect of the deformation during pressure welding of a wrought EP975 nickel alloy and a single-crystal intermetallic VKNA-25 alloy on the structure and properties of the welded joints. *Russian Metallurgy (Metally)*, 2019(11), 1195–1204.

34. Drozdov, A. A., Valitov, V. A., Povarova, K. B., Bazyleva, O. A. & Galieva, E. V. et al. (2018). Formation of solid-phase joints of heat-resistant disk nickel alloy with ultrafine-grained structure and single-crystal blade alloy based on Ni<sub>3</sub>Al. *Letters on materials*, 5(2), 142–146. (In Russ.).

35. Povarova, K. B., Valitov, V. A., Drozdov, A. A., Bazyleva, O. A. & Galieva, E. V. et al. (2018). Formation of gradient structures in the zone of joining a deformable nickel alloy and a single-crystal intermetallic alloy during thermos-diffusion pressure welding and subsequent heat treatment. *Russian Metallurgy (Metally)*, 2018(1), 42–50.

36. Valitov, V. A., Povarova, K. B., Bazyleva, O. A., Drozdov, A. A. & Ovsepyan, S. V. et al. (2016). Research of solid compound formation during thermal deformation effect on intermetallic Ni<sub>3</sub>Al-alloy with a heat-resistant alloy EP975 and influence

on the physical, mechanical and performance properties. *Materials Science Forum*, 838–839, 523–527.

37. Galieva, E. V., Bikhmukhametova, A. A. & Valitov, V. A. (2022). Formation of a solid-phase joint from dissimilar alloys based on nickel EK61 and EP975. *Fundamental'nye problemy sovremennogo materialovedeniya (Basic Problems of Material Science (BPMS))*, 19(3), 394–401. (In Russ.).

38. Galieva, E. V., Klassman, E. Yu., Gabbasov, R. R., Stepukhov, E. M. & Valitov, V. A. (2023). Low-temperature superplastic deformation of EK61 and EP975 wrought nickel-based superalloys with an ultrafine-grained structure. *Letters on Materials*, 13(1), 79–84.

39. Valitova, E. V., Lutfullin, R. Ya. & Valitov, V. A. (2013). Influence of the rate and temperature of deformation on the microstructure and properties of the ultrafine-grained weldable alloy KhN58MBYuD. *Perspektivnye materialy*, (15), 30–34. (In Russ.).

40. Galieva, E. V., Akhunova, A. K., Valitov, V. A. & Klassman, E. Yu. (2022). Computer and physical modeling of multiple isothermal forging of EK61 superalloy. *Letters on Materials*, 12(3), 243–248.

41. Valitov, V. A., Akhunova, A. K., Galieva, E. V., Dmitriev, S. V., Lutfullin, R. Ya. & Zhigalova, M. Yu. (2017). The stress-strain state and the microstructure in disk-shaft solid-phase bonds of dissimilar nickel-based alloys. *Letters on Materials*, 7(2), 180–185. (In Russ.).

42. Ganeev, A. A., Valitov, V. A., Utyashev, F. Z. & Imaev, V. M. (2019). Influence of deformation-heat treatment on the formation of a gradient structure and mechanical properties in a disk from a granular nickel alloy. *Fizika Metallov i Metallodenie*, 120(4), 442–448. (In Russ.).

### Information about the authors

*E. V. Galieva – Candidate of Technical Sciences, Researcher, Institute for Metals Superplasticity Problems of Russian Academy of Sciences.*

*E. Yu. Klassman – Post-Graduate Student, Engineer, Institute for Metals Superplasticity Problems of Russian Academy of Sciences.*

*V. A. Valitov – Doctor of Technical Sciences, Leading 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 21.09.2023; одобрена после рецензирования 03.10.2023; принята к публикации 17.10.2023.

The article was received by the editorial board on 21 Sept. 23; approved after reviewing 03 Oct. 23; accepted for publication 17 Oct. 23.

Научная статья

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

УДК 669.1, 621.78

doi: 10.25712/ASTU.1811-1416.2023.04.014

## ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ ДИФфуЗИОННЫХ СЛОЁВ НА АРМКО-ЖЕЛЕЗЕ ПРИ ПОРОШКОВОМ БОРОМЕДНЕНИИ

Степан Алексеевич Лысых<sup>1†</sup>, Ундрах Лхагвасуренович Мишигдоржийн<sup>2</sup>,  
Василий Николаевич Корнопольцев<sup>3</sup>, Сяо Цзон Хе<sup>4</sup>, Юрий Петрович Хараев<sup>5</sup>

<sup>1,2</sup> Институт физического материаловедения СО РАН, ул. Сахьяновой, 6, 670047, Улан-Удэ, Россия

<sup>3</sup> Байкальский институт природопользования СО РАН, ул. Сахьяновой, 6, 670047, Улан-Удэ, Россия

<sup>4,5</sup> Подшипниковый завод Сансьон, Синьчан Дадаодонг шоссе, 881, 312500, Синьчан, КНР

<sup>1</sup> lsysyh.stepa@yandex.ru<sup>†</sup>, <https://orcid.org/0000-0002-1421-5251>

<sup>2</sup> undrakh@ipms.bscnet.ru, <https://orcid.org/0000-0002-7863-9045>

<sup>3</sup> kompo@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0003-1970-2945>

<sup>4</sup> lsysyh.stepa@yandex.ru

<sup>5</sup> kharaev@inbox.ru, <https://orcid.org/0000-0001-6449-4175>

**Аннотация.** В работе представлены результаты исследований диффузионных слоёв полученных на образцах из АРМКО-железа в порошковых смесях содержащих бор и медь. Целью являлось исследование влияния содержания меди в составе насыщающей смеси на строение, структуру и толщину диффузионного слоя. Подробно описана методика проведения эксперимента: описание составов насыщающей смеси, режимы проведения боромеднения, дальнейшие металлографические исследования и измерения микротвердости. Проведен сравнительный анализ литературных источников о состоянии и развитии ситуации с поверхностным упрочнением на машиностроительных предприятиях. В результате на образцах из АРМКО-железа были получены диффузионные слои толщиной от 120 до 220 мкм различные по структуре и строению. При толщине 120 мкм слой имеет «классическое» игольчатое строение, а при толщине в 220 мкм слой теряет игольчатую структуру и приобретает вид сплошного слоя с примыкающей перьевидной фазой. Увеличение концентрации меди в 3 раза (состав № 2) по сравнению с составом № 1 оказало влияние на распределение микротвердости. Разница между наибольшими значениями микротвердости незначительна, составляет 50 HV, но дальнейшее распределение имеет более плавный характер, без резких скачков или перепадов. Было установлено, что увеличение содержания меди в насыщающей смеси способствует увеличению толщины диффузионного слоя и изменению строения и структуры слоя. Также медь оказывает влияние на распределение микротвердости полученных диффузионных слоёв. При максимальной концентрации меди в составе насыщающей смеси микротвердость имеет более плавный характер распределения, без резких скачков и перепадов.

**Ключевые слова:** боромеднение, АРМКО-железо, диффузионный слой, микротвердость.

**Для цитирования:** Лысых С.А., Мишигдоржийн У.Л., Корнопольцев В.Н., Хе С.Ц., Хараев Ю.П. Исследование структуры диффузионных слоёв на АРМКО-железе при порошковом боромеднении // Фундаментальные проблемы современного материаловедения. 2023. Т. 20, № 4. С. 546–550. doi: 10.25712/ASTU.1811-1416.2023.04.014.

Original article

## INVESTIGATION OF THE STRUCTURE OF DIFFUSION LAYERS ON ARMCO-IRON DURING POWDER BOROCOPPERING

Stepan A. Lysykh<sup>1†</sup>, Undrakh L. Mishigdorzhiiyn<sup>2</sup>, Vasily N. Kornopol'tsev<sup>3</sup>,  
Xiao Zhong He<sup>4</sup>, Yurii P. Kharaev<sup>5</sup>

<sup>1,2</sup> Institute of Physical Materials Science SB RAS, Sakhyanovoy Str., 6, Ulan-Ude, 670047, Russia

<sup>3</sup> Baikal Institute of Nature Management SB RAS, Sakhyanovoy Str., 6, Ulan-Ude, 670047, Russia

<sup>4,5</sup> Sanxiang Bearing Co., Ltd., Xinchang Dadaodong Road Xinchang County, 881, Xinchang, 312500, China

<sup>1</sup> lysyh.stepa@yandex.ru<sup>†</sup>, <https://orcid.org/0000-0002-1421-5251>

<sup>2</sup> undrakh@ipms.bscnet.ru, <https://orcid.org/0000-0002-7863-9045>

<sup>3</sup> kompo@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0003-1970-2945>

<sup>4</sup> lysyh.stepa@yandex.ru

<sup>5</sup> kharaev@inbox.ru, <https://orcid.org/0000-0001-6449-4175>

**Abstract.** The paper presents the results of studies of diffusion layers obtained on ARMCO-iron samples in powder mixtures containing boron and copper. The aim was to study the effect of the copper content in the saturating mixture on the structure, structure and thickness of the diffusion layer. The method of conducting the experiment is described in detail: description of the compositions of the saturating mixture, boromedning modes, further metallographic studies and microhardness measurements. A comparative analysis of literature sources on the state and development of the situation with surface hardening at machine-building enterprises is carried out. As a result, diffusion layers with a thickness of 120 to 220  $\mu\text{m}$  different in structure and structure, were obtained on ARMCO-iron samples. With a thickness of 120  $\mu\text{m}$  the layer has a «classic» needle-like structure, and with a thickness of 220  $\mu\text{m}$  the layer loses its needle-like structure and takes the form of a continuous layer with an adjacent feathery phase. An increase in the concentration of copper by 3 times (composition No. 2) compared with composition No. 1 had an effect on the distribution of microhardness. The difference between the highest values of microhardness is insignificant, it is 50 HV, but the further distribution has a smoother character, without sudden jumps or differences. It was found that an increase in the copper content in the saturating mixture contributes to an increase in the thickness of the diffusion layer and a change in the structure and structure of the layer. Copper also influences the microhardness distribution of the obtained diffusion layers. At the maximum concentration of copper in the composition of the saturating mixture, the microhardness has a smoother distribution, without sudden jumps and drops.

**Keywords:** boromednenie, ARMCO-iron, diffusion layer, microhardness.

**For citation:** Lysykh, S. A., Mishigdorzhyn, U. L., Kornopol'tsev, V. N., He, X. Z. & Kharaev, Yu. P. (2023). Investigation of the structure of diffusion layers on ARMCO-iron during powder borocoppering. *Fundamental'nye problemy sovremennogo materialovedeniya (Basic Problems of Material Science (BPMS))*, 20(4), 546–550. (In Russ.). doi: 10.25712/ASTU.1811-1416.2023.04.014.

## Введение

Повышение долговечности и срока службы деталей машин и инструмента является одной из самых важных задач современного материаловедения и науки в целом. Существует огромное количество таких методов, но одним из более распространенных является ХТО (химико-термическая обработка). За счет изменения структуры и химического состава поверхности, соответственно изменяются и его свойства, повышается ряд физико-механических характеристик [1-7]. Вместе с тем широкое применение получили только некоторые виды ХТО, такие как цементация, азотирование, нитроцементация. В большинстве крупных машиностроительных предприятиях имеются серийно выпускаемые промышленностью печи для насыщения углеродом и азотом в газовых средах. Данные процессы в основном используются для повышения износостойкости поверхностных слоев стальных изделий, причем для получения необходимого эффекта упрочнению подвергаются лишь стали определенного химического состава (низкоуглеродистые в случае цементации и нитроцементации и легированные, как правило, алюминием, хромом, молибденом, ванадием, вольфрамом, титаном при азотировании). В то же время такие процессы, как бо-

рирование, борохромирование, боросилицирование, бороалитирование, в значительно большей степени увеличивающие сопротивление изнашиванию, чем цементация, азотирование, нитроцементация, и обеспечивающие, кроме того, повышение коррозионной, жаро-, теплоустойчивости и ряда других свойств поверхностных слоев изделий из сплавов железа, используются в промышленности крайне редко. Это связано прежде всего с тем, что разработанные для их осуществления диффузионно-активные среды в большинстве случаев требуют применения сложного и дорогостоящего нестандартного оборудования [8].

Одним из перспективных методов химико-термической обработки является боромеднение. Процесс комплексного поверхностного упрочнения железоуглеродистых сплавов бором и медью. В литературе данный процесс встречается редко и требует детального рассмотрения.

Целью данной работы является исследование структуры и строения диффузионных слоёв, полученных на поверхности технически чистого железа (АРМКО-железа) в порошковых насыщающих средах содержащих бор и медь, и исследование влияние меди на толщину и строение получаемых диффузионных слоёв.

## Материалы и методы исследования

В качестве исследуемого материала выступали образцы из технически чистого железа (ТЧЖ). Химический состав представлен в таблице 1.

Диффузионное насыщение проводилось в порошковых смесях содержащих бор и медь в определенном соотношении. Состав № 1 содержал 10 % CuO, состав № 2 – 30 % CuO. Карбид бора и алюминий – остальное. Образцы помещались в герметичный контейнер и засыпались насыщающей смесью. Для предотвра-

щения окислительных процессов поверхность контейнеров засыпали легкоплавким стеклом. Процесс проводился в течении 4-х часов при температуре 950 °С в муфельной печи. После контейнеры вынимались, охлаждались на воздухе и образцы следовали для дальнейшей подготовки к металлографическим исследованиям. Металлографические исследования проводились на оптическом микроскопе Альтами МЕТ 2С. Измерения микротвердости были проведены на микротвердомере ПМТ-3М, нагрузка на алмазную пирамидку составляла 50 г.

**Таблица 1.** Химический состав АРМКО-железа, масс. %

**Table 1.** Chemical composition of ARMCO-iron, wt. %

Марка стали	Химический состав, масс. %							
	C	Mn	P	S	Ni	Cu	Sn	Fe
АРМКО-железо	0,020	0,2	0,015	0,015	0,007	0,06	,001	остальное

## Результаты и их обсуждение

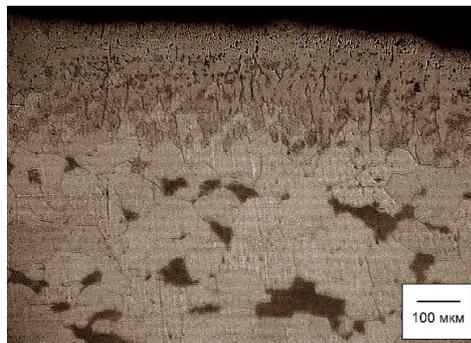
В результате проведения диффузионного насыщения образцов из АРМКО-железа в порошковых средах содержащих бор и медь, на поверхности были получены слои толщиной от 120 до 220 мкм (рис.1 и 2).

Введение в состав насыщающей смеси 10 % Си привело к формированию диффузион-

ного слоя толщиной 120 мкм (рис.1а). Слой имеет «классическое» игольчатое строение, Иглы на концах имеют скругления. Иглы расположены не перпендикулярно относительно поверхности образца, а под некоторым углом. Стоит отметить наличие сплошной зоны боридов, толщина которой составляет 40-80 мкм.



а)



б)

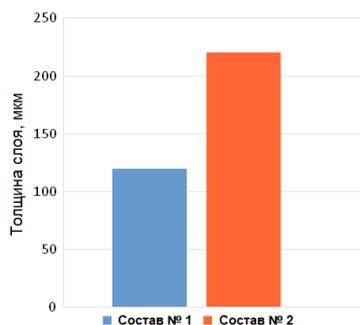
**Рис.1.** Микроструктура диффузионного слоя образцов из АРМКО-железа: а) при применении состава № 1, б) при применении состава № 2

**Fig.1.** Microstructure of the diffusion layer of samples from ARMCO-iron: а) when using composition No. 1, б) when using composition No. 2

Содержание в составе насыщающей смеси 30 % Си способствует образованию диффузионного слоя толщиной 210-220 мкм (рис.3). Диффузионный слой полностью теряет игольчатое строение и приобретает вид сплошного слоя с примыкающей перьевидной фазой. Стоит предположить, что это боридные включения, так как образование какой-либо легированной

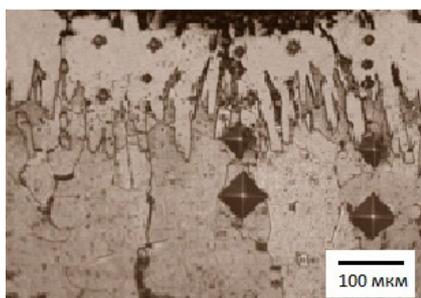
фазы маловероятно из-за низкого содержания легирующих элементов в стали.

Микроструктура АРМКО-железа представляет собой зерна феррита или феррита с небольшим количеством третичного цементита [9]. После проведения боромеднения, количество третичного цементита непосредственно под слоем и в переходной зоне значительно увеличивается.



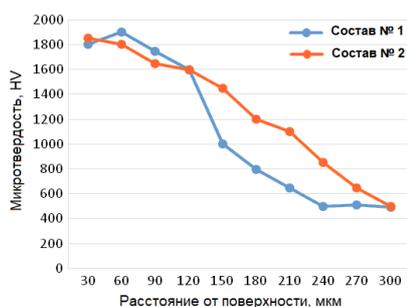
**Рис.2.** Толщина диффузионного слоя на образцах из АРМКО-железа в зависимости от состава насыщающей смеси

**Fig.2.** The thickness of the diffusion layer on samples of ARMCO-iron depending on the composition of the saturating mixture



**Рис.3.** Распределение отпечатков по толщине диффузионного слоя образцов из АРМКО-железа

**Fig.3.** Distribution of imprints over the thickness of the diffusion layer from ARMCO-iron



**Рис.4.** Распределение микротвердости на образцах из АРМКО-железа при использовании состава № 1 и № 2

**Fig.5.** Distribution of microhardness on samples from ARMCO-iron using compositions No. 1 and No. 2

Исследования определения микротвердости показали, что максимальное значение при использовании состава № 1 равнялось 1900 НВ (рис.4). Далее происходит снижение значений микротвердости и наблюдается резкое её снижение на границе слой-переходная зона. Твердость основы составила 490 НВ. Стоит отме-

тить, что микротвердость по всей толщине диффузионного слоя относится к фазе FeB. Резкий перепад значений микротвердости способствует к скалыванию слоя при ударных или переменных динамических нагрузках.

Микротвердость диффузионного слоя при использовании состава № 2 показана на рис.4. Максимальное значение отмечается на поверхности слоя и составляет 1850 НВ. Далее происходит плавное снижение микротвердости, без резких скачкообразных переходов. В данном случае можно предположить, что значения микротвердости соответствуют фазам FeB и Fe<sub>2</sub>B, где преобладающей фазой является Fe<sub>2</sub>B.

### Выводы

1. Увеличение концентрации меди в составе насыщающей смеси приводит к увеличению толщины диффузионного слоя.

2. Лавирование меди в составе смеси оказывает влияние на структуру и строение слоя.

3. Наиболее благоприятное распределение микротвердости по толщине диффузионного слоя наблюдается при использовании состава № 2, с максимальным содержанием меди в составе насыщающей смеси.

*Материалы, представленные в данной статье, докладывались на XXII Международной научно-технической конференции «Проблемы и перспективы развития литейного, сварочного и кузнечно-штамповочного производств» (11-13 августа 2023 г., г. Барнаул).*

### Список литературы

1. Одарченко В.И., Казначеева Д.А., Щербачев В.Г. Исследование борирования сплавов на железной основе при различных температурах // В сб. трудов между. науч. конференции «XXIII Туловские чтения (школа молодых ученых)». Казань: КНИТУ-КАИ, 2017. С. 328–332.

2. Гуляшинов П.А., Мишигдоржийн У.Л., Улаханов Н.С. Влияние борирования и алитирования на структуру и микротвердость низкоуглеродистых сталей // Обработка металлов (технология, оборудование, инструменты). 2022. Т. 24, № 2. С. 91–101.

3. Корнопольцев В.Н., Мосоров В.И. Получение комплексных боридных покрытий и исследование насыщающей способности смесей при повторных использованиях // Актуальные проблемы в машиностроении. 2014. № 1. С. 403–411.

4. Гурьев А.М., Иванов С.Г., Лыгденев Б.Д., Власова О.А., Кошелева Е.А. и др. Влияние параметров борохромирования на структуру стали и

физико-механические свойства диффузионного слоя // Ползуновский вестник. 2007. № 3. С. 28–34.

5. Гурьев А.М., Лыгденов Б.Д., Власова О.А. Совершенствование технологии химико-термической обработки инструментальных сталей // Обработка металлов. 2009. Т. 42, № 1. С. 14–15.

6. Гурьев А.М., Лыгденов Б.Д., Гурьев М.А., Мэй Шунчи, Власова О.А. Борирование малоуглеродистой стали // Международный журнал экспериментального образования. 2015. № 12–4. С. 572–573.

7. Иванов С.Г., Гурьев А.М., Кошелева Е.А., Власова О.А., Гурьев М.А. Комплексное насыщение сталей бором и хромом – борохромирование // Ползуновский альманах. 2008. № 3. С. 53–54.

8. Иванов С.Г., Гармаева И.А., Андросов А.П., Зобнев В.В., Гурьев М.А., Марков В.А. Фазовые превращения и структура комплексных боридных покрытий // Ползуновский вестник. 2012. № 1–1. С. 106–108.

9. Маслов Ю.Н., Ситов Н.Н., Жукова М.Н. Электротехническое и конструкционное материаловедение: учебное пособие/ ВШТЭ СПбГУПТД. СПб., 2019. 109 с.

### Информация об авторах

С. А. Лысых – младший научный сотрудник Института физического материаловедения СО РАН.

У. Л. Мишигдоржийн – кандидат технических наук, заведующий лабораторией Института физического материаловедения СО РАН.

В. Н. Корнопольцев – кандидат технических наук, научный сотрудник Байкальского института природопользования СО РАН.

С. Ц. Хе – инженер Подшипникового завода Сансьон.

Ю. П. Хараев – кандидат технических наук, Подшипникового завода Сансьон.

### References

1. Odarchenko, V. I., Kaznacheeva, D. A. & Shcherbakov, V. G. (2017). Issledovaniye borirovaniya splavov na zheleznoy osnove pri razlichnykh temperaturakh. V sb. trudov mezhd. nauch. konferentsii «XXIII Tupolevskiy chteniya (shkola molodykh uchennykh)». Kazan': KNITU-KAI. P. 328–332. (In Russ.).

2. Gulyashinov, P. A., Mishigdorzhiiyn, U. L. & Ulakhanov, N. S. (2022). Vliyaniye borirovaniya i alitirovaniya na strukturu i mikrotverdst'

nizkouglerodistykh staley. *Obrabotka metallov (tehnologiya, oborudovaniye, instrumenty)*, 24(2), 91–101. (In Russ.).

3. Kornopol'tsev, V. N. & Mosorov, V. I. (2014). Polucheniyе kompleksnykh boridnykh pokrytiy i issledovaniye nasyshchayushchey sposobnosti smesey pri povtornykh ispol'zovaniyakh. Aktual'nyye problemy v mashinostroyenii, (1), 403–411. (In Russ.).

4. Gur'yev, A. M., Ivanov, S. G., Lygdenov, B. D., Vlasova, O. A. & Kosheleva, E. A. et al. (2007). Vliyaniye parametrov borokhromirovaniya na strukturu stali i fiziko-mekhanicheskiye svoystva diffuzionnogo sloya. *Polzunovskiy vestnik*, (3), 28–34. (In Russ.).

5. Gur'yev, A. M., Lygdenov, B. D. & Vlasova, O. A. (2009). Sovershenstvovaniye tekhnologii khimiko-termicheskoy obrabotki instrumental'nykh staley. *Obrabotka metallov*, 42(1), 14–15. (In Russ.).

6. Gur'yev, A. M., Lygdenov, B. D., Gur'yev, M. A., Mey, Shunchi & Vlasova, O. A. (2015). Borirovaniye malouglerodistoy stali. *Mezhdunarodnyy zhurnal eksperimental'nogo obrazovaniya*, (12–4), 572–573. (In Russ.).

7. Ivanov, S. G., Gur'yev, A. M., Kosheleva, E. A., Vlasova, O. A. & Gur'yev, M. A. (2008). Kompleksnoye nasyshcheniye staley borom i khromom – borokhromirovaniye. *Polzunovskiy al'manakh*, (3), 53–54. (In Russ.).

8. Ivanov, S. G., Garmayeva, I. A., Androsov, A. P., Zobnev, V. V., Gur'yev, M. A. & Markov, V. A. (2012). Fazovyye prevrashcheniya i struktura kompleksnykh boridnykh pokrytiy. *Polzunovskiy vestnik*, (1–1), 106–108. (In Russ.).

9. Maslov, Yu. N., Sitov, N. N. & Zhukova, M. N. (2019). Elektrotekhnicheskoye i konstruksionnoye materialovedeniye: uchebnoye posobiye/ VSHTTE SPbGUPTD. SPb. P. 109. (In Russ.).

### Information about the authors

S. A. Lysykh – Junior Researcher, Institute of Physical Materials Science SB RAS.

U. L. Mishigdorzhiiyn – Candidate of Technical Sciences, Head of Laboratory, Institute of Physical Materials Science SB RAS.

V. N. Kornopol'tsev – Candidate of Technical Sciences, Researcher, Baikal Institute of Nature Management SB RAS.

X. Z. He – Engineer, Sanxiong Bearing Co., Ltd.

Yu. P. Kharaev – Doctor of Technical Sciences, Professor, Sanxiong Bearing Co., Ltd.

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

Статья поступила в редакцию 25.07.2023; одобрена после рецензирования 21.08.2023; принята к публикации 04.09.2023.

The article was received by the editorial board on 25 July 23; approved after reviewing 21 Aug. 23; accepted for publication 04 Sept. 23.

Научная статья

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

УДК 669.1, 621.78

doi: 10.25712/ASTU.1811-1416.2023.04.015

## ВЛИЯНИЕ РЕДКОЗЕМЕЛЬНОГО $CeCl_3$ НА МИКРОСТРУКТУРУ И АДГЕЗИЮ БОРИДНОГО СЛОЯ ДЛЯ СТАЛИ AISI H13

Цюань Чжэн<sup>1</sup>, Шунчи Мэй<sup>2†</sup>, Сяо Чжи<sup>3</sup>, Цзинюй Ян<sup>4</sup>, Цзэкуй Ху<sup>5</sup>,  
Алексей Михайлович Гурьев<sup>6†</sup>, Сергей Геннадьевич Иванов<sup>7</sup>, Михаил Алексеевич Гурьев<sup>8</sup>

<sup>1, 2, 3, 4, 5, 6</sup> Уханьский текстильный университет, ул. Солнечная, 1, 430073, Ухань, КНР

<sup>1, 6, 7, 8</sup> Алтайский государственный технический университет им. И.И. Ползунова, пр. Ленина, 46, 656038, Барнаул, Россия

<sup>1</sup> 361870277@qq.com, <https://orcid.org/0000-0002-4596-1302>

<sup>2</sup> 1533876320@qq.com<sup>†</sup>

<sup>3</sup> 3254216121@qq.com

<sup>4</sup> 1250154567@qq.com

<sup>5</sup> 863076403@qq.com

<sup>6</sup> gurievam@mail.ru<sup>†</sup>, <https://orcid.org/0000-0002-7570-8877>

<sup>7</sup> serg225582@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-5965-0249>

<sup>8</sup> gurievma@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-9191-1787>

**Аннотация.** В данном исследовании сталь AISI H13 была подвергнута борированию редкоземельным композитом с использованием процесса пастообразного борирования. Были проанализированы структура и морфология боридного слоя, а также протестированы его твердость и адгезия к поверхности раздела. Результаты показывают, что слой борида имеет плотную пилообразную морфологию с минимальным количеством пор. По сравнению с боридным слоем без добавления  $CeCl_3$  толщина восстановленного боридного слоя увеличилась с 53,7 мкм до 66,3 мкм. Кроме того, боридный слой из редкоземельного композита продемонстрировал твердость в диапазоне 1200–1700 HV с небольшим градиентом твердости. При испытании на адгезию наблюдалось лишь незначительное отслоение слоя борида редкоземельных элементов, что позволяет предположить, что редкоземельные элементы эффективно снижают хрупкость боридного слоя и улучшают адгезию к поверхности раздела.

**Ключевые слова:** сталь AISI H13, борирование композита, микротвердость, адгезия.

**Для цитирования:** Чжэн Ц., Мэй Ш., Чжи С., Ян Ц., Ху Ц., Гурьев А.М., Иванов С.Г., Гурьев М.А. Влияние редкоземельного  $CeCl_3$  на микроструктуру и адгезию боридного слоя для стали AISI H13 // Фундаментальные проблемы современного материаловедения. 2023. Т. 20, № 4. С. 551–557. doi: 10.25712/ASTU.1811-1416.2023.04.015.

Original article

## EFFECT OF RARE EARTH $CeCl_3$ ON THE MICROSTRUCTURE AND ADHESION OF BORIDE LAYER FOR AISI H13 STEEL

Quan Zheng<sup>1</sup>, Shunqi Mei<sup>2†</sup>, Zhi Xiao<sup>3</sup>, Jinyu Yang<sup>4</sup>, Zekui Hu<sup>5</sup>, Alexey M. Guryev<sup>6†</sup>,  
Sergey G. Ivanov<sup>7</sup>, Mikhail A. Guryev<sup>8</sup>

<sup>1, 2, 3, 4, 5, 6</sup> Hubei Digital Textile Equipment Key Laboratory, Wuhan Textile University, Sunshine Av., 1, Wuhan, 430200, China

<sup>1, 6, 7, 8</sup> I. I. Polzunov Altai State technical University, Lenin Pr., 46, Barnaul, 656038, Russia

<sup>1</sup> 361870277@qq.com, <https://orcid.org/0000-0002-4596-1302>

<sup>2</sup> 1533876320@qq.com<sup>†</sup>

<sup>3</sup> 3254216121@qq.com

<sup>4</sup> 1250154567@qq.com

<sup>5</sup> 863076403@qq.com

<sup>6</sup> gurievam@mail.ru<sup>†</sup>, <https://orcid.org/0000-0002-7570-8877>

<sup>7</sup> serg225582@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-5965-0249>

<sup>8</sup> gurievma@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-9191-1787>

**Abstract.** In this study, AISI H13 steel was subjected to rare earth composite boronizing using the paste boronizing process. The structure and morphology of the boride layer were analyzed, and its hardness and interface adhesion were tested. The results indicate that the RE-boride layer exhibits a dense sawtooth morphology with minimal pores. Compared to the boride layer without the addition of  $\text{CeCl}_3$ , the thickness of the RE-boride layer increased from 53.7  $\mu\text{m}$  to 66.3  $\mu\text{m}$ . Furthermore, the rare earth composite boride layer demonstrated a hardness ranging from 1200-1700 HV, with a gentle hardness gradient. In the adhesion test, there was only slight detachment of the rare earth boride layer, suggesting that rare earth elements effectively reduce the brittleness of the boride layer and enhance its interface adhesion.

**Keywords:** AISI H13 Steel, composite boronizing, microhardness, adhesion.

**For citation:** Zheng, Q., Mei, S., Zhi, X., Yang, J., Hu, Z., Guryev, A. M., Ivanov, S. G. & Guryev, M. A. (2023). Effect of rare earth  $\text{CeCl}_3$  on the microstructure and adhesion of boride layer for AISI H13 steel. *Fundamental'nye problemy sovremennogo materialovedenia (Basic Problems of Material Science (BPMS))*, 20(4), 551–557. (In Russ.). doi: 10.25712/ASTU.1811-1416.2023.04.015.

## 1. Introduction

AISI H13 steel is extensively utilized in the production of different forging dies, hot extrusion dies, and die-casting dies owing to its exceptional hardenability, red hardness, and thermal fatigue resistance [1, 2]. However, it often fails due to thermal erosion, friction and corrosion during metal forming and processing, which greatly reduces its service life [3]. Consequently, it is necessary to use thermochemical treatment technology to improve its surface properties and extend its service life.

Solid boronizing is a highly effective surface treatment method that falls under the category of high-temperature chemical heat treatments [2, 4, 5]. It involves a chemical reaction between the boron source and the activator at elevated temperatures, resulting in the formation of a boride layer on the metal surface with unique physical and chemical properties [6, 7]. The boride layer offers several advantages over traditional surface treatment methods such as carburizing, nitriding, and carbonitriding. These advantages include high hardness, exceptional wear resistance, resistance to high temperature oxidation, thermal fatigue resistance, and corrosion resistance [8-10]. Consequently, solid boronizing finds extensive applications in the surface treatment of various alloys, including steel, nickel, and aluminum.

Zhang [11] prepared boride layers with high hardness and self-lubricating properties on Al-CoCrFeNi2.1 surface by powder embedded boride infiltration method. Guryev [12] obtained a boride coating with a thickness of 80-100  $\mu\text{m}$  on the surface of VT1-0 titanium, which exhibited high hardness. Chen [13] utilized the silicon-free powder filling and electrochemical boronizing method to create a boride layer on CoCrNiMEA.

However, boride coatings are known for their high brittleness, which limits their application range. The researchers discovered that rare earth atoms have low electronegativity and strong reducibility, resulting in strong chemical activity.

This chemical activity promotes the diffusion of B atoms in the metal during boriding treatment, leading to grain refinement of the columnar  $\text{Fe}_2\text{B}$  phase and purification of crystal grains. As a result, the brittleness of the boride layer is effectively reduced, and its performance is improved [14, 15]. Among the rare earth elements, Ce is the most abundant, and rare earth chlorides are commonly found compounds that are easy to prepare and relatively inexpensive.

This paper discusses the co-infiltration of boron and rare earth into AISI H13 steel using the paste boronizing method. It focuses on the impact of rare earth on the microstructure, hardness, and adhesion of the infiltration layer on the surface of AISI H13 steel.

## 2. Experimental materials and methods

### 2.1. Experimental materials

In this paper, a quenched and tempered AISI H13 steel with a chemical composition of 0.32-0.45 % C, 0.81-1.20 % Si, 0.20-0.50 % Mn, 4.75-5.50 % Cr, 1.10-1.30 % Mo, 0.80-1.20 % V and a balance of Fe, and a hardness of  $500 \pm 20$  HV, was used. The specimens were machined to a size of  $20 \times 15 \times 10$  mm<sup>3</sup> using EDM wire cutting method. The surface of the specimens was polished with 180-1000 grit sandpaper and ultrasonically cleaned in alcohol for 10 min and blown dry for use.

The boronizing paste used in this experiment was formulated by the laboratory and consisted primarily of  $\text{KBF}_4$ ,  $\text{B}_4\text{C}$ , C, and  $\text{CeCl}_3$ . A specific proportion of the reagent was mixed with deionized water and evenly applied onto the H13 steel, resulting in a paste thickness of approximately 5 mm. Subsequently, the samples were dried in a drying oven at 200 °C for 2 hours. Following the drying process, the samples were placed in an SX2-4-17TP resistance box for heating at a temperature of 950 °C for a duration of 4 hours, and

the sample is heated up with the furnace cooled to room temperature.

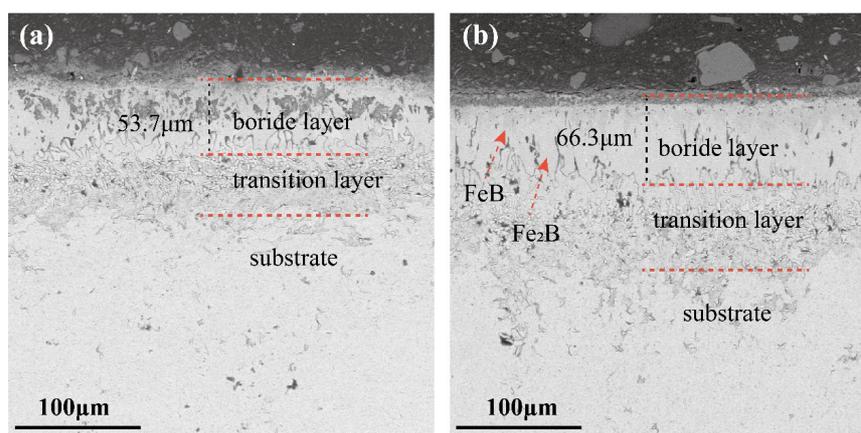
## 2.2. Experimental methods

After the boronizing process, the sample was removed from the furnace and the surface paste was gently crushed. It was then soaked in deionized water for 15 minutes, followed by ultrasonic cleaning in alcohol for another 15 minutes. After drying, the sample was cut using a wire electric discharge machine and placed in an inlay machine (YZXQ-2) for inlaying. Once the inlay was completed, it was transferred to an automatic polishing machine (YMPZ-1) for rough grinding, fine grinding, and polishing. The rough and fine grinding stages involved using water abrasive paper ranging from 180 to 2000 grain size, while the polishing cloth was made of flannelette and the polishing agent used was 2.0, 1.0, and 0.5  $\mu\text{m}$  diamond spray polish. Finally, the sample was corroded with a 6% nitric acid alcohol solution for 3-5 seconds. The microstructure was studied using a scanning electron microscope (SEM, TESCAN MIRA LMS), and the thickness of the boride layer was measured using the measurement tool provided with an optical microscope (OM, OLYMPUS-DSX-HRUF). Five representative peaks and five troughs were selected and their average was calculated. The microhardness of the cross-section of the boride layer was measured using a Vickers hardness tester (HV-1000) under a load of 50 g and a loading time of 10 s. Adhesion was tested by the VDI 3198 standard with indentation of Rockwell hardness (HRC, HR-150A) at a load of 150 kg [16].

## 3. Results and discussion

### 3.1. Microstructure

Figure 1a, b shows the SEM images of the cross-sectional morphology of the boride layers of H13 steel samples with the added rare earth  $CeCl_3$  content of 0.4 %, respectively. It can be seen that the cross-sectional microstructure of both sets of boronized samples consists of three layers: the boride layer, the transition layer and the matrix, with the boride layer showing a classical sawtooth shape. A large number of pores were observed in the single boronizing (Fig.1a). Pores are primarily formed during the growth process of the boride layer. Initially, the supersaturated lattice vacancies on the surface come together to create pore nuclei, and the boronizing atmosphere enters these nuclei through the grain boundaries of the primary borides. This leads to increased stress and the formation of solid infiltration, resulting in the formation of pores within the boron layer [17]. After the addition of 4 %  $CeCl_3$ , a more denser structure of the boride layer becomes apparent, with only a small number of pores observed. This suggests that rare earths can effectively enhance the growth of the boride layer. It was also observed that the thickness of the transition layer of the sample increased after the addition of rare earths. The transition layer is mainly composed of compounds of C and Si that are insoluble in borides, and under the catalysing effect of rare earths, more boron atoms diffuse downward, and C and Si atoms will also diffuse downward more, resulting in an increase in the thickness of the transition layer.



**Fig.1.** Cross-section microstructures of sample boronized at 950 °C for 4 h: (a) single boronizing; (b)  $CeCl_3$ -composite boronizing

**Рис.1.** Микроструктуры поперечного сечения образца, борированного при 950 °C в течение 4 ч: (а) однократное борирование; (б)  $CeCl_3$ -композитное борирование

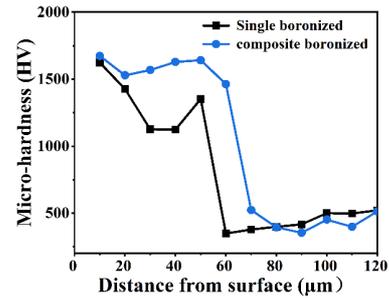
The thicknesses of the single and rare earth boride layers are 53.7 and 66.3  $\mu\text{m}$ , respectively.

The addition of  $CeCl_3$  rare earth significantly increases the thickness of the boride layer. This can

be attributed to two main reasons. Firstly, rare earth elements have lower electronegativity, leading to the generation of more active boron atoms during the boronizing process. Additionally, rare earth elements possess strong reducibility, which helps remove the oxide film on the workpiece surface and allows for better adsorption of active boron atoms and rare earth elements on the sample surface. Secondly, the atomic radius of rare earth elements is approximately 40 % larger than that of iron atoms. This results in lattice distortion around the iron atoms, creating more vacancies and dislocations in the lattice. As a result, the diffusion activation energy decreases and diffusion channels increase, facilitating the accelerated diffusion of boron atoms into the substrate [2, 18]. Consequently, the boride layer thickness shows a significant increase upon the addition of 4 %  $\text{CeCl}_3$ .

### 3.2. Microhardness

Figure 2 presents the microhardness gradient map of the boride layer on the AISI H13 steel sample. The microhardness range of the boronized samples is observed to be between 1200-1700 HV, significantly higher than that of the substrate (500 HV). The sub-surface of the boride layer exhibits the highest hardness value due to the presence of defects such as porosity and pores in the surface layer. Furthermore, due to the high number of pores in the single boride layer, it can be seen that its hardness is more variable and lower in the middle. Notably, the microhardness gradient of the rare earth boride layer is more moderate compared to that of the single boronized sample. The diffusion of C and Si compounds into the transition layer region during the boronizing process leads to lower hardness in the transition zone of both the single boronized and rare earth boronized samples, as compared to the substrate.

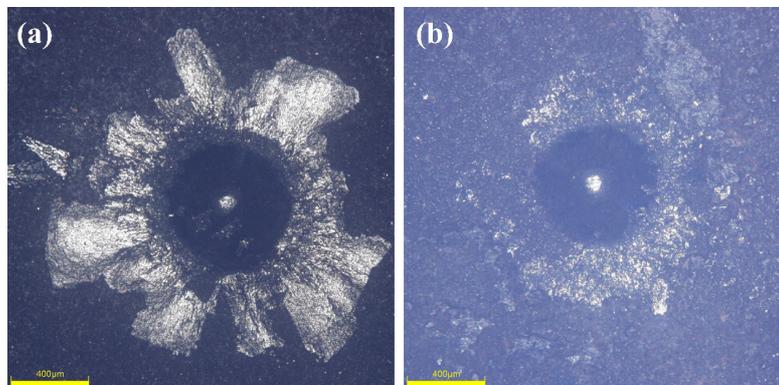


**Fig.2.** Cross-section hardness profile from the surface to the substrate of single and composite boride layers

**Рис.2.** Профиль твердости поперечного сечения от поверхности до подложки одиночных и составных слоев бориды

### 3.3. Adhesion

Figure 3 illustrates the Rockwell hardness indentation morphology of single and composite boride layers. The figure demonstrates that when subjected to a load of 150 kg, the single boride layer completely detaches (Fig.3a), whereas the rare earth composite boride layer only partially detaches (Fig.3b). This observation suggests that rare earth is effective in reducing the brittleness of the boride layer and improving its interfacial adhesion. The adhesion and brittleness of the boride layer are primarily influenced by the  $\text{Fe}_2\text{B}$  and  $\text{FeB}$  phases. The brittleness of  $\text{Fe}_2\text{B}$  and  $\text{FeB}$  arises from the uneven distribution of spatial bonds and the weak bond energy of the B-B atomic bonds along the [002] direction. The introduction of rare earth  $\text{CeCl}_3$  enhances the boronizing reaction rate, diffusion rate, and nucleation rate of boron atoms, while also strengthening the bond energy of B-B atoms. Consequently, this leads to improved growth of the boride layer and a reduction in internal stress [19]. Therefore, the rare earth composite boride layer exhibits favorable interfacial adhesion.



**Fig.3.** Rockwell indentation morphology of single and composite boronized layers: (a) single boronizing; (b)  $\text{CeCl}_3$ -composite boronizing

**Рис.3.** Морфология вдавливания по Роквеллу одиночных и составных борированных слоев: (а) одиночное борирование; (б)  $\text{CeCl}_3$ -композит борирование

#### 4. Conclusions

In this study, for AISI H13 steel, a dense sawtooth-like boride layer morphology was obtained by heating at 950 °C for 4 h using a paste rare earth composite boronizing method, and the boride layer was essentially free of pores and cracks. The thickness of the boride layer increased to 66.3 μm with the catalytic effect of 4 % rare earth CeCl<sub>3</sub>. The hardness of the rare earth boride layer ranged from 1200-1700 HV, with a gradual decrease in hardness gradient. Additionally, the inclusion of rare earth CeCl<sub>3</sub> enhanced the boronizing reaction rate, diffusion rate of boron atoms, and nucleation rate. This led to a reduction in internal stress within the boride layer and improved interfacial adhesion of the rare earth composite boride layer.

*Материалы, представленные в данной статье, докладывались на XXII Международной научно-технической конференции «Проблемы и перспективы развития литейного, сварочного и кузнечно-штамповочного производств» (11-13 августа 2023 г., г. Барнаул).*

#### References

1. Ding, H., Liu, T. & Wei, J. et al. (2022). Microstructure and tempering softening mechanism of modified H13 steel with the addition of Tungsten, Molybdenum, and lowering of Chromium. *Materials & Design*, 224, 111317.
2. Mei, S., Zhang, Y. & Zheng, Q. et al. (2022). Compound Boronizing and Its Kinetics Analysis for H13 Steel with Rare Earth CeO<sub>2</sub> and Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. *Applied Sciences*, 12(7), 3636.
3. Zhu, J., Lin, G. T. & Zhang, Z. H. et al. (2020). The martensitic crystallography and strengthening mechanisms of ultra-high strength rare earth H13 steel. *Materials Science and Engineering: A*, 797, 140139.
4. Guriev, A. M., Ivanov, S. G. & Guriev, M. A. et al. The Structure of the Diffusion Boride Layer Obtained as a Result of Repair of a Worn-Out Boride Coating. *Technical Physics Letters*, 1–4.
5. Gur'ev, A. M., Gur'ev, M. A. & Ivanov, S. G. et al. Diffusion Hardening of Sintered Ceramic W–Co Materials by Simultaneous Diffusion Saturation with Boron, Chromium, and Titanium. *Technical Physics*, 67(10), 692–695.
6. Zheng, Q., Mei, S. & Zhi, X. et al. (2022). Investigation of the influence of boriding with rare earth elements on the properties of H13 die steel. *Fundamental'nye problemy sovremennogo materialovedeniya (Basic Problems of Material Science (BPMS))*, 19(3), 384–393.
7. Guriev, A. M., Guriev, M. A. & Ivanov, S. G. et al. (2019). Wear Resistance of Steels after Diffusion Saturation of Boron, Chrome and Titanium. *Solid State Phenomena*, 298, 75–80.
8. Ivanov, S. G., Gur'yev, A. M. & Gur'yev, M. A. et al. (2023). Issledovaniye termicheskoy obrabotki svoystv struktury i vysokoprochnogo chuguna marki VCh 35. *Fundamental'nye problemy sovremennogo materialovedeniya (Basic Problems of Material Science (BPMS))*, 20(1), 123–131. (In Russ.).
9. Hanief, Kohli A., Hanief, M. & Jagota, V. (2023). A retrospection of the effect of nitriding processes on the AISI H13 tool steel. *Advances in Materials and Processing Technologies*, 9(2), 425–440.
10. Shadrin, S. Yu., Kusmanov, S. A. & Kovrizhnykh, T. A. et al. (2020). Features of carbon diffusion during plasma electrolytic carburising of low-carbon steels. *Materials. Technologies. Design*, 2(1), 5–14. (In Russ.).
11. Zhang, Y., Wu, H. & Chen, Y. et al. (2022). Characterization of the microstructure and self-lubrication properties of a AlCoCrFeNi<sub>2.1</sub> eutectic high-entropy alloy with powder-pack boronizing. *Materials Characterization*, 191, 112118.
12. Guryev, A. M., Ivanov, S. G. & Guryev, M. A. et al. (2022). Influence of the Composition of a Boron-Containing Active Medium in the Form of a Coating on the Structure and Properties of the Diffusion Layer of Titanium Parts. *Russian Journal of Non-Ferrous Metals*, 63(2), 184–189.
13. Chen, Y., Wu, H. & Dong, J. et al. (2022). Investigation on the robust boronizing strategy for the surface strengthening of CoCrNi medium-entropy alloy. *Surface and Coatings Technology*, 447, 128844.
14. Yuan, K. (2021). A study on RE Boronizing Process in a Titanium Alloy. *Journal of Thermal Spray Technology*, 30, 977–986.
15. Song, Z. Y., Xuan, Y. Y. & Wu, J. et al. (2020). Effect of RE on accelerating the kinetics of boride layer growth on titanium alloy. *Journal of Alloys and Compounds*, 844, 156091.
16. Vidakis, N., Antoniadis, A. & Bilalis, N. (2003). The VDI 3198 indentation test evaluation of a reliable qualitative control for layered compounds. *Journal of materials processing technology*, 143, 481–485.
17. Türkmen, İ. & Yalamaç, E. (2021). Effect of alternative boronizing mixtures on boride layer

and tribological behaviour of boronized SAE 1020 steel. *Metals and Materials International*, 1–15.

18. Yang, H., Wu, X. & Cao, G. et al. (2016). Enhanced boronizing kinetics and high temperature wear resistance of H13 steel with boriding treatment assisted by air blast shot peening. *Surface and Coatings Technology*, 307, 506–516.

19. Jian, Y., Huang, Z. & Liu, X. et al. (2020). Microstructure, mechanical properties and toughening mechanism of directional Fe<sub>2</sub>B crystal in Fe–B alloy with trace Cr addition. *Journal of Materials Science & Technology*, 57, 172–179.

### Information about the authors

Q. Zheng – Post-Graduate Student, Wuhan Textile University, I.I. Polzunov Altai State Technical University.

S. Mei – PhD, Professor, Wuhan Textile University.

X. Zhi – Graduate Student, Wuhan Textile University.

J. Yang – Graduate Student, Wuhan Textile University.

Z. Hu – Graduate Student, Wuhan Textile University.

A. M. Guryev – Doctor of Technical Sciences, Professor, Head of department, I.I. Polzunov Altai State Technical University, Wuhan Textile University.

S. G. Ivanov – Doctor of Technical Sciences, Chief Researcher, Associate Professor, Head of the Laboratory of Microscopy, I.I. Polzunov Altai State Technical University.

M. A. Guryev – Candidate of Technical Sciences, Assistant professor, I.I. Polzunov Altai State Technical University.

### Список литературы

1. Ding H., Liu T., Wei J., et al. Microstructure and tempering softening mechanism of modified H13 steel with the addition of Tungsten, Molybdenum, and lowering of Chromium // *Materials & Design*. 2022. V. 224. P. 111317.

2. Mei S., Zhang Y., Zheng Q. et al. Compound Boronizing and Its Kinetics Analysis for H13 Steel with Rare Earth CeO<sub>2</sub> and Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> // *Applied Sciences*. 2022. V. 12, N 7. P. 3636.

3. Zhu J., Lin G.T., Zhang Z.H. et al. The martensitic crystallography and strengthening mechanisms of ultra-high strength rare earth H13 steel // *Materials Science and Engineering: A*. 2020. V. 797. P. 140139.

4. Guriev A.M., Ivanov S.G., Guriev M.A. et al. The Structure of the Diffusion Boride Layer Obtained as a Result of Repair of a Worn-Out Boride Coating // *Technical Physics Letters*. 2023. P. 1–4.

5. Gur'ev A.M., Gur'ev M.A., Ivanov S.G. et al. Diffusion Hardening of Sintered Ceramic W–Co Materials by Simultaneous Diffusion Saturation with Boron, Chromium, and Titanium // *Technical Physics*. 2022. V. 67, N 10. P. 692–695.

6. Zheng Q., Mei S., Zhi X. et al. Investigation of the influence of boriding with rare earth elements on the properties of H13 die steel // *Fundamental'nye problemy sovremennogo materialovedeniya (Basic Problems of Material Science (BPMS))*. 2022. V. 19, N 3. P. 384–393.

7. Guriev A.M., Guriev M.A., Ivanov S.G. et al. Wear Resistance of Steels after Diffusion Saturation of Boron, Chrome and Titanium // *Solid State Phenomena*. 2019. V. 298. P. 75–80.

8. Иванов С.Г., Гурьев А.М., Гурьев М.А. и др. Исследование влияния термической обработки на структуру и свойства высокопрочного чугуна марки ВЧ 35 // *Фундаментальные проблемы современного материаловедения*. 2023. Т. 20, № 1. С. 123–131.

9. Hanief Kohli A., Hanief M., Jagota V. A retrospection of the effect of nitriding processes on the AISI H13 tool steel // *Advances in Materials and Processing Technologies*. 2023. V. 9, N 2. P. 425–440.

10. Shadrin S.Yu., Kusmanov S.A., Kovrizhnykh T.A. et al. Features of carbon diffusion during plasma electrolytic carburising of low-carbon steels // *Materials. Technologies. Design*. 2020. V. 2, N 1. P. 5–14.

11. Zhang Y., Wu H., Chen Y. et al. Characterization of the microstructure and self-lubrication properties of a AlCoCrFeNi<sub>2,1</sub> eutectic high-entropy alloy with powder-pack boronizing // *Materials Characterization*. 2022. V. 191. P. 112118.

12. Guryev A.M., Ivanov S.G., Guryev M.A. et al. Influence of the Composition of a Boron-Containing Active Medium in the Form of a Coating on the Structure and Properties of the Diffusion Layer of Titanium Parts // *Russian Journal of Non-Ferrous Metals*. 2022. V. 63, N 2. P. 184–189.

13. Chen Y., Wu H., Dong J. et al. Investigation on the robust boronizing strategy for the surface strengthening of CoCrNi medium-entropy alloy // *Surface and Coatings Technology*. 2022. V. 447. P. 128844.

14. Yuan K. A study on RE Boronizing Process in a Titanium Alloy // Journal of Thermal Spray Technology. 2021. V. 30. P. 977–986.

15. Song Zhu Y., Xuan Yin Y., Wu J. et al. Effect of RE on accelerating the kinetics of boride layer growth on titanium alloy // Journal of Alloys and Compounds. 2020. V. 844. P. 156091.

16. Vidakis N., Antoniadis A., Bilalis N. The VDI 3198 indentation test evaluation of a reliable qualitative control for layered compounds // Journal of materials processing technology. 2003. V. 143. P. 481–485.

17. Türkmen İ., Yalamaç E. Effect of alternative boronizing mixtures on boride layer and tribological behaviour of boronized SAE 1020 steel // Metals and Materials International. 2021. P. 1–15.

18. Yang H., Wu X., Cao G. et al. Enhanced boronizing kinetics and high temperature wear resistance of H13 steel with boriding treatment assisted by air blast shot peening // Surface and Coatings Technology. 2016. V. 307. P. 506–516.

19. Jian Y., Huang Z., Liu X. et al. Microstructure, mechanical properties and toughening mechanism of directional  $Fe_2B$  crystal in Fe–B alloy with trace Cr addition // Journal of Materials Science & Technology. 2020. V. 57. P. 172–179.

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

Статья поступила в редакцию 25.07.2023; одобрена после рецензирования 21.08.2023; принята к публикации 04.09.2023.

The article was received by the editorial board on 25 July 23; approved after reviewing 21 Aug. 23; accepted for publication 04 Sept. 23.

### Информация об авторах

Ц. Чжэн – аспирант Уханьского текстильного университета, Алтайского государственного технического университета им. И.И. Ползунова.

Ш. Мэй – доктор технических наук, профессор Уханьского текстильного университета.

С. Чжи – магистрант Уханьского текстильного университета.

Ц. Ян – магистрант Уханьского текстильного университета.

Ц. Ху – магистрант Уханьского текстильного университета.

А. М. Гурьев – доктор технических наук, профессор, заведующий кафедрой Алтайского государственного технического университета им. И.И. Ползунова, профессор Уханьского текстильного университета.

С. Г. Иванов – доктор технических наук, ведущий научный сотрудник, доцент, заведующий лабораторией микроскопии Алтайского государственного технического университета им. И.И. Ползунова.

М. А. Гурьев – кандидат технических наук, доцент Алтайского государственного технического университета им. И.И. Ползунова.

Фундаментальные проблемы современного материаловедения. 2023. Т. 20. № 4. С. 558–559  
Fundamental'nye problemy sovremennogo materialovedenia (Basic Problems of Material Science (BPMS)). 2023; 4(20): 558–559

Научная статья  
УДК 311.4  
doi: 10.25712/ASTU.1811-1416.2023.04.016

**ЖУРНАЛ «ФУНДАМЕНТАЛЬНЫЕ ПРОБЛЕМЫ СОВРЕМЕННОГО  
МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЯ»: 20 ЛЕТ ВМЕСТЕ С ЧИТАТЕЛЕМ**

**Татьяна Александровна Стопорева**

Алтайский государственный технический университет им. И.И. Ползунова, пр. Ленина, 46, 656038, Барнаул, Россия  
orpd\_sta@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-4987-9509>

**Аннотация.** Анализируются достижения первых двадцати лет работы международного специализированного научного издания «Фундаментальные проблемы современного материаловедения» (ФПСМ), освещающего оригинальные результаты научных исследований российских и зарубежных ученых в области физического материаловедения. На основании сведений, представленных на информационно-аналитическом портале eLIBRARY.ru, проведена оценка публикационной активности и библиометрических показателей, определен уровень журнала. Отмечена заслуга главного редактора и редакционной коллегии в становлении и продвижении журнала в международном информационном пространстве.

**Ключевые слова:** юбилей, научный журнал, материаловедение, редакционная коллегия, публикационная активность, наукометрия.

**Для цитирования:** Стопорева Т.А. Журнал «Фундаментальные проблемы современного материаловедения»: 20 лет вместе с читателем // Фундаментальные проблемы современного материаловедения. 2023. Т. 20, № 4. С. 558–559. doi: 10.25712/ASTU.1811-1416.2023.04.016.

---

Original article

**JOURNAL «FUNDAMENTAL'NYE PROBLEMY SOVREMENNOGO MATERIALOVEDENIA  
(BASIC PROBLEMS OF MATERIAL SCIENCE (BPMS))»: 20 YEARS WITH THE READER**

**Tatiana A. Stoporeva**

I.I. Polzunov Altai State Technical University, Lenin Pr., 46, Barnaul, 656038, Russia  
orpd\_sta@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-4987-9509>

**Abstract.** The achievements of the first twenty years of work of the international specialized scientific publication «Fundamental'nye problemy sovremennogo materialovedenia (Basic Problems of Material Science (BPMS))», covering the original results of scientific research by Russian and foreign scientists in the field of physical materials science, are analyzed. Based on the information presented on the information and analytical portal eLIBRARY.ru, an assessment of publication activity and bibliometric indicators was carried out, and the level of the journal was determined. The merit of the editor-in-chief and the editorial board in the formation and promotion of the journal in the international information space was noted.

**Keywords:** anniversary, scientific journal, materials science, editorial board, publication activity, scientometrics.

**For citation:** Stoporeva, T. A. (2023). Journal «Fundamental'nye problemy sovremennogo materialovedenia (Basic Problems of Material Science (BPMS))»: 20 years with the reader. *Fundamental'nye problemy sovremennogo materialovedenia (Basic Problems of Material Science (BPMS))*, 20(4), 558–559. (In Russ.). doi: 10.25712/ASTU.1811-1416.2023.04.016.

---

В этом году журнал «Фундаментальные проблемы современного материаловедения» празднует свой юбилей. На протяжении 20 лет журнал служит площадкой для обмена знаниями и опытом между исследователями со всего мира.

За время своего существования журнал обрел своего читателя и стал важным источником информации для ученых, студентов, преподавателей и специалистов в области материаловедческих исследований. С 2014 года журнал включен в

Russian Science Citation Index на платформе Web of Science и ядро РИНЦ (eLIBRARY.ru) [1]. Практически с момента основания журнал входит в перечень рецензируемых научных изданий (Перечень ВАК), в которых должны быть опубликованы основные научные результаты диссертаций на соискание ученых степеней кандидата и доктора наук. В недавнем времени журнал «Фундаментальные проблемы современного материаловедения» занял свое почетное место в перечне ав-

торитетных научных изданий России «Белый список» [2]. Журнал повысил свой статус в научных кругах, что подтверждается его включением в Перечень ВАК под категорией К1, и получил высокие рейтинги в РИНЦ, RSCI и других научных международных научных базах.

В настоящее время сайт журнала функционирует на платформе «Open Journal Systems» (OJS, «Открытые журнальные системы») [3]. OJS – это открытое программное обеспечение для организации рецензируемых научных изданий, разработанное некоммерческим исследовательским проектом «Public Knowledge Project». К сайту журнала подключен сервис Яндекс Метрика [4], который собирает данные, такие как география посетителей, возраст и часто посещаемые страницы сайта. Согласно Яндекс Метрике, журнал популярен не только на территории России, но и во всем мире. Так, за 2022 год сайт посетили пользователи из 52 стран – это европейские страны (Франция, Беларусь, Болгария, Великобритания, Германия, Австрия, Испания, Швеция и т.д.), страны Африки (Алжир, Египет, Эфиопия, ЮАР), страны Северной и Южной Америки (США, Бразилия, Канада, Никарагуа и т.д.), азиатские страны и страны ближнего и дальнего Востока (ОАЭ, Китай, Казахстан, Индия, Вьетнам, Камбоджа, Япония, Сингапур и т.д.) и Австралия. По статистике Яндекс Метрика аудиторией читателей журнала представляются в основном люди от 18 до 54 лет.

Инициатором создания журнала и его главным редактором является известный ученый Михаил Дмитриевич Старостенков, основатель научной школы «Теория и компьютерное моделирование в физике конденсированного состояния», с 1993 года – председатель диссертационного совета АлтГТУ, автор многих научных трудов, в том числе изданных в других странах.

Подготовка выпуска журнала – сложный и кропотливый процесс и требует особого внимания. Собрать номер и выпустить его в свет – это два пункта, между которыми предстоит огромный пласт работы, включающий рецензирование и редактирование статей, верстку номера, печать и отправку обязательных экземпляров, размещение выпуска в различных обязательных научных базах. Все эти задачи ложатся на плечи небольшого коллектива редакции журнала. Постоянно приходится преодолевать трудности, которые встают на пути при публикации каждого номера. Но, благодаря профессионализму и авторитету членов редакционной коллегии журнала, он процветает и освещает научное сообщество актуальными ис-

следованиями, открывает новых исследователей и развивает науку в целом.

Поздравляю коллектив журнала с этим знаменательным событием и желаю дальнейших успехов и развития!

### Список литературы

1. Научная электронная библиотека eLIBRARY.RU: [Электронный ресурс] – Режим доступа [https://elibrary.ru/title\\_profile.asp?id=27159](https://elibrary.ru/title_profile.asp?id=27159). Дата обращения: 25.07.2023.
2. Белый список журналов: [Электронный ресурс] – Режим доступа <https://journalrank.rcsi.science.ru/record-sources/details/30010>. Дата обращения: 25.07.2023.
3. Журнал «Фундаментальные проблемы современного материаловедения»: [Электронный ресурс] – Режим доступа <http://ojs.altstu.ru/index.php/fpsm>. Дата обращения: 25.07.2023.
4. Яндекс. Метрика: [Электронный ресурс] – Режим доступа <https://metrika.yandex.ru> (дата обращения 25.07.2023).

### Информация об авторах

*Т. А. Стопорева – кандидат технических наук, начальник отдела развития публикационной деятельности Алтайского государственного технического университета им. И.И. Ползунова.*

### References

1. Scientific electronic library eLIBRARY.RU: [Electronic resource] – Access mode [https://elibrary.ru/title\\_profile.asp?id=27159](https://elibrary.ru/title_profile.asp?id=27159). Date of the application: 25.07.2023.
2. Whitelist of journals: [Electronic resource] – Access mode <https://journalrank.rcsi.science.ru/record-sources/details/30010>. Date of the application: 25.07.2023.
3. Journal «Fundamental'nye problemy sovremennogo materialovedenia (Basic Problems of Material Science (BPMS))»: [Electronic resource] – Access mode <http://ojs.altstu.ru/index.php/fpsm>. Date of the application: 25.07.2023.
4. Yandex. Metrics: [Electronic resource] – Access mode <https://metrika.yandex.ru>. Date of the application: 25.07.2023.

### Information about the authors

*T. A. Stoporeva – Candidate of Technical Sciences, Head of the Department of development of Publishing Activities, I.I. Polzunov Altai State Technical University.*

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

Статья поступила в редакцию 25.07.2023; одобрена после рецензирования 21.08.2023; принята к публикации 04.09.2023.

The article was received by the editorial board on 25 July 23; approved after reviewing 21 Aug. 23; accepted for publication 04 Sept. 23.

---

Отпечатано в типографии АлтГТУ. Адрес: 656038, Алтайский край, г. Барнаул, пр. Ленина, д. 46

Сдано в набор 14.12.2023 г. Подписано в печать 18.12.2023 г. Дата выхода в свет 20.12.2023 г.  
Формат 60x84 1/8 Бумага офсет Гарнитура Таймс Печать цифровая  
Усл. печ. л. 14,88 / Тираж 250 экз. Заказ № 99