

**ФУНДАМЕНТАЛЬНЫЕ  
ПРОБЛЕМЫ  
СОВРЕМЕННОГО  
МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЯ**

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

**Том 21**

**Сентябрь 2024 г.**

**№ 3**

# Фундаментальные проблемы современного материаловедения

## том 21 №3 2024 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 materialovedeniya (Basic Problems of Material Science (BPMS) Vol. 21 No.3 (2024))

International specialized scientific journal  
Issued quarterly  
Published since January 2004

---

## Founders:

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

---

## Publisher:

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

## Editor in chief

### PhD, Hab., Professor Starostenkov M.D.

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

## Sub-Editors

### PhD, Hab., Professor Guriev A.M.

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

### PhD Chernykh E.V.

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

## Editorial board:

**Starostenkov M.D.**, PhD, Hab., Professor, Chief Researcher, I.I. Polzunov Altai State Technical University, Barnaul, Russia  
**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**

- В.Е. Громов, Ю.Ф. Иванов, М.А. Порфирьев, Ю.А. Шлярова**  
Эволюция субструктуры цементита рельсов из заэвтектидной стали при эксплуатации.....273
- А.В. Векман, Б.Ф. Демьянов**  
Влияние плоскости залегания границы зерен на зернограничную самодиффузию.....283
- О.В. Муругова, М.И. Нагимов, Г.Р. Халикова, С.В. Дмитриев**  
Методика оценки длины усталостных трещин при их залечивании импульсным током.....294
- И.М. Имиинецкий, В.В. Кашепа, К.В. Надараиа, Д.В. Маишталяр, М.А. Пяткова, А.И. Плешкова, К.А. Фоменко, С.Л. Синябрюхов, С.В. Гнеденков**  
Исследование биосовместимости ПЭО-покрытий на магниевом сплаве МА8, содержащих наночастицы пентаоксида тантала.....304
- В.Е. Громов, Ю.Ф. Иванов, А.П. Семин, С.В. Боровский, Е.А. Петрикова, П. Чжан, А.А. Серебрякова**  
Перспективные направления создания и использования высокоэнтропийных сплавов.....315
- М.А. Зарудских, С.А. Безносюк**  
Исследование эффективности различных моделей машинного обучения в задаче предсказания свойств экзогенных флуорофоров.....325
- С.Г. Мамылов, И.О. Ломовский, О.И. Ломовский**  
Константы диссоциации кварцетина. Квантово-химическое моделирование.....331
- И.Н. Сачков, О.М. Огородникова, И.И. Огородников**  
Деградация контактных материалов на основе Pd–Cu при протекании электрического тока.....337
- А.Н. Смирнов, Н.А. Попова, Н.В. Абабков, Е.Л. Никоненко, В.Л. Князьков, Е.Е. Левашова**  
Влияние наплавки порошковой проволокой на структурно-фазовое состояние стали 20.....345
- В.В. Чебодаева, Н.А. Лугинин, А.Е. Резванова, Н.В. Сваровская**  
Биорезорбируемый композитный материал на основе железа с добавлением гидроксиапатита....357
- М.Д. Старостенков, Ц. Би, Ч. Ян, Г. Донг, Сухаиб Латиф Садаа, Н.М. Гурова, С.Л. Кустов**  
Кристаллогеометрия заполнения координационных сфер в наночастицах сплава состава  $A_3B$ , формирующего сверхструктуру  $DO_3$ .....367

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

*Э.В. Галиева, Е.Ю. Классман, В.А. Валитов, Е.М. Степухов,  
Р.Р. Габбасов, А.А. Тагирова*

Анализ микроструктуры и поверхности разрушения твердофазных соединений из никелевых сплавов ЭК61 и ЭП975 после сварки давлением и термической обработки.....379

*М.Х. Мухаметрахимов*

Влияние текстуры на формирование твердофазного соединения титанового сплава ВТ6 в условиях сверхпластичности.....389

*Д.А. Корнилин, Р.С. Пономарев, В.А. Демин*

Экспериментальное исследование влияния толщины буферного слоя на форму заготовок для линзованных оптических волокон.....396

## CONTENTS

### SECTION 1. CONDENSED MATTER PHYSICS

<i>V.E. Gromov, Yu.F. Ivanov, M.A. Porfiriev, Yu.A. Shliarova</i> Evolution of the substructure of cementite of rails from hypereu-tectoid steel during.....	273
<i>A.V. Weckman, B.F. Dem'yanov</i> Grain boundary self-diffusion: influence of the plane of boundaries.....	283
<i>O.V. Murugova, M.I. Nagimov, G.R. Khalikova, S.V. Dmitriev</i> Method for estimating the length of fatigue cracks during their healing by pulsed electric current.....	294
<i>I.M. Imshinetskiy, V.V. Kashepa, K.V. Nadaraia, D.V. Mashtalyar, M.A. Piatkova, A.I. Pleshkova, K.A. Fomenko, S.L. Sinebryukhov, S.V. Gnedenkov</i> Study of the biocompatibility of PEO coatings on MA8 magnesium alloy containing tantalum pentoxide nanoparticles.....	304
<i>V.E. Gromov, Yu.F. Ivanov, A.P. Semin, S.V. Borovsky, E.A. Petrikova, P. Zhang, A.A. Serebryakova</i> Promising directions for the creation and use of high-entropy alloys.....	315
<i>M.A. Zarudskikh, S.A. Beznosyuk</i> Investigation of the effectiveness of various machine learning models in predicting the properties of exogenous fluorophores.....	325
<i>S.G. Mamylov, I.O. Lomovsky, O.I. Lomovsky</i> Dissociation constants of quercetin. Quantum chemical modeling.....	331
<i>I.N. Sachkov, O.M. Ogorodnikova, I.I. Ogorodnikov</i> Degradation of resistive Pd–Cu-based alloys in electrical contacts.....	337
<i>A.N. Smirnov, N.A. Popova, N.V. Ababkov, E.L. Nikonenko, V.L. Knyazkov, E.E. Levashova</i> Influence of cladding with flux-cored wire on the structural-phase state of steel 20.....	345
<i>V.V. Chebodaeva, N.A. Luginin, A.E. Rezvanova, N.V. Svarovskaya</i> Bioresorbable composite material based on iron with hydroxyapatite addition.....	357
<i>M.D. Starostenkov, J. Bi, Z. Yang, G. Dong, Suhayb Lateef Sadaa, N.M. Gurova, S.L. Kustov</i> Crystallography of filling coordination spheres in nanoparticles of an alloy of composition A <sub>3</sub> B forming the D0 <sub>3</sub> superstructure.....	367

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

***E.V. Galieva, E.Yu. Klassman, V.A. Valitov, E.M. Stepukhov,  
R.R. Gabbasov, A.A. Tagirova***

Analysis of microstructure and fracture surface of solid-state joints of nickel superalloys EK61 and EP975 after pressure welding and heat treatment.....379

***M.Kh. Mukhametrakhimov***

The influence of texture on the formation of a solid-phase compound of titanium alloy VT6 under conditions of superplasticity.....389

***D.A. Kornilin, R.S. Ponomarev, V.A. Demin***

Experimental investigation of the effect of buffer layer thickness on the shape of lensed optical fibers.....396

## РАЗДЕЛ 1. ФИЗИКА КОНДЕНСИРОВАННОГО СОСТОЯНИЯ

Научная статья

1.3.8. Физика конденсированного состояния (физико-математические науки)

УДК 669.539.382:669.17:625.1

doi: 10.25712/ASTU.1811-1416.2024.03.001

### ЭВОЛЮЦИЯ СУБСТРУКТУРЫ ЦЕМЕНТИТА РЕЛЬСОВ ИЗ ЗАЭВТЕКТОИДНОЙ СТАЛИ ПРИ ЭКСПЛУАТАЦИИ

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

<sup>1, 3, 4</sup> Сибирский государственный индустриальный университет, ул. Кирова, 42, 654007, Новокузнецк, Россия

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

<sup>1</sup> gromov@physics.sibsiu.ru<sup>†</sup>, <https://orcid.org/0000-0002-5147-5343>

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

<sup>3</sup> mporf372@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0003-3602-5739>

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

**Аннотация.** Методами, просвечивающие электронный микроскопии выполнен анализ субструктуры цемента в головке длинномерных рельсов специального назначения категории ДТ400ИК из заэвтектоидной стали после длительной эксплуатации на экспериментально на кольце РЖД (пропущенный тоннаж 187 млн. тонн). Показано, что после эксплуатации пластины цементита искривляются и разделяются ферритными мостиками. В пластинах феррита и цементита формируется дислокационная субструктура: хаотически распределенного и сеченого типа в феррите и упорядоченная в цементе. Отмечена повышенная плотность дислокаций на межфазных границах феррит-цементит по сравнению с объемом ферритных пластин. Указаны два возможных механизма деформационного преобразования зерен пластинчатого перлита: разрушение пластин цементита и вытягивание углерода из решетки карбидной фазы. Указано, что вынос углерода из цементитных пластин происходит наиболее интенсивно вблизи дефектов феррите и цементите. Образованные наноразмерные частицы третичного цементита распределены в ферритных пластинах неравномерно, большая их часть наблюдается в местах расположения ферритных субзерен и межфазных границ. Это приводит к неоднородному дифракционному контрасту на темнопольных изображениях цементных пластин. Выявлена фрагментация пластин феррита и цементита и оценены азимутальные составляющие углов полной разориентации. По всем установленным закономерностям преобразования субструктуры цементита осуществлено сравнение с результатами для рельсов из доэвтектоидной стали.

**Ключевые слова:** цементит, заэвтектоидная сталь, электронная микроскопия, дислокационная субструктура, феррит, фрагментация.

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

**Для цитирования:** Громов В.Е., Иванов Ю.Ф., Порфирьев М.А., Шлярова Ю.А. Эволюция субструктуры цементита рельсов из заэвтектоидной стали при эксплуатации // Фундаментальные проблемы современного материаловедения. 2024. Т. 21, № 3. С. 273–282. doi: 10.25712/ASTU.1811-1416.2024.03.001.

Original article

**EVOLUTION OF THE SUBSTRUCTURE OF CEMENTITE OF RAILS FROM HYPEREUTECTOID STEEL DURING OPERATION****Victor E. Gromov<sup>1†</sup>, Yurii F. Ivanov<sup>2</sup>, Mikhail A. Porfiriev<sup>3</sup>, Yulia A. Shliarova<sup>4</sup>**<sup>1,3,4</sup> Siberian State Industrial University, Kirov Str., 42, Novokuznetsk, 654007, Russia<sup>2</sup> Institute of High Current Electronics SB RAS, Akademicheskii Pr., 2/3, Tomsk, 634055, Russia<sup>1</sup> gromov@physics.sibsiu.ru<sup>†</sup>, <https://orcid.org/0000-0002-5147-5343><sup>2</sup> yufi55@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0001-8022-7958><sup>3</sup> mporf372@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0003-3602-5739><sup>4</sup> rubannikova96@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0001-5677-1427>

**Abstract.** Transmission electron microscopy methods were used to analyze the cement substructure in the head of special-purpose long rails of the DH400RK category made of hypereutectoid steel after long-term operation on an experimental track on the Russian Railways ring (passed tonnage 187 million tons). It is shown that after operation, the cementite plates are bent and separated by ferrite bridges. In the plates of ferrite and cementite, a dislocation substructure is formed: a chaotically distributed and cross-sectional type in ferrite and ordered in cement. An increased density of dislocations at ferrite-cementite interfaces compared to the volume of ferrite plates was noted. Two possible mechanisms of deformation transformation of lamellar perlite grains are indicated: destruction of cementite plates and carbon pulling out from the lattice of the carbide phase. It is indicated that the removal of carbon from cementite plates occurs most intensively near defects in ferrite and cementite. The formed nanosized particles of tertiary cementite are unevenly distributed in ferrite plates, most of them are observed at the locations of ferrite subgrains and interfacial boundaries. This results in non-uniform diffraction contrast in dark-field images of cement slabs. Fragmentation of ferrite and cementite plates is revealed and azimuthal components of total misorientation angles are estimated. According to all the established laws of transformation of the cementite substructure, a comparison was made with the results for rails made of hypoeutectoid steel.

**Keywords:** cementite, hypereutectoid steel, electron microscopy, dislocation substructure, ferrite, fragmentation.

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

**For citation:** Gromov, V. E., Ivanov, Yu. F., Porfiriev, M. A. & Shliarova, Yu. A. (2024). Evolution of the substructure of cementite of rails from hypereutectoid steel during. *Fundamental'nye problemy sovremennogo materialovedeniya (Basic Problems of Material Science (BPMS))*, 21(3), 273–282. (In Russ.). doi: 10.25712/ASTU.1811-1416.2024.03.001.

**Введение**

В последние годы внимание исследователей в области физического материаловедения сконцентрировано на традиционном направлении исследования рельсовых сталей. Это обусловлено созданием рельсов специального назначения в связи с ростом интенсивного использования железнодорожного транспорта и увеличения скорости движения.

В России с 2013 г. для решения этой проблемы начато производство 100-метровых дифференцированно закаленных рельсов общего назначения из доэвтектонидной стали категории ДТ350, а с 2018 г. – рельсов специального назначения повышенной износостойкости и контактной выносливости из заэвтектонидной стали категории ДТ400ИК.

Цементит (или  $\Theta$  – карбид железа  $\text{Fe}_3\text{C}$ ) является упрочняющей фазой углеродистых сталей [1, 2]. Как правило, цементит повышает из-

носостойкость стали, действуя как препятствие для движения дислокаций. В рельсовых сталях, подвергающихся циклическим нагрузкам качения-скольжения, микроструктура изначально ответственна за деформационное упрочнение и повышение износостойкости материала. В процессе эксплуатации рельсов уже при сравнительно небольшом пропущенном тоннаже наблюдается его трансформация [3, 4]. Прочностные и пластические свойства кристаллитов цементита определяются состоянием его дефектной субструктуры. Поэтому знания об эволюции структуры цементита при эксплуатации необходимы для прогнозирования поведения рельсовой стали в условиях качения-скольжения, и надежной работы железных дорог.

В работах отечественных [5, 6] и зарубежных исследователей последних лет [7-12] проанализирована эволюция структурно-фазовых состояний, механических свойств, дефектной субструктуры в головке рельсов при различных

условиях эксплуатации и в модельных экспериментах выявлены механизмы разрушения цементита. Это позволило проанализировать механизмы износа, деградации свойств рельсов и причины выхода их из строя. Сформированный банк данных, а также результаты последних исследований [13-18] закономерностей формирования структуры, фазового состава, дислокационной субструктуры можно рассматривать как достижения в физике доэвтектоидных перлитных сталей. Для рельсов из заэвтектоидной стали, к которым относятся рельсы категории ДТ400ИК, такие сведения в литературе практически отсутствуют [19]. Они представляют несомненный интерес для формирования высоких эксплуатационных свойств таких рельсов и совершенствования режимов дифференцированной закалки.

Целью настоящей работы является анализ субструктуры цементита заэвтектоидной стали, сформированной при дифференцированной закалке рельсов и их последующей длительной эксплуатации.

#### Материал и методики исследования

Материалом исследования являются образцы дифференцированно закаленных рельсов категории ДТ400ИК из стали марки Э90ХАФ производства АО «Евраз-ЗСМК» после пропущенного тоннажа 187 млн. тонн брутто в процессе полигонных испытаний на экспериментальном кольце АО «ВНИИЖТ» (г. Щербинка). Элементный состав регламентирован ГОСТ 51685-2013 и ТУ 24.10.75111-298-057576.2017 РЖД. Морфологию структуры и фазового состава, дислокационную субструктуру определяли методами просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ, прибор JEOL JEM2100F) [20-22]. Были выполнены исследования в го-

ловке рельсов вдоль центральной оси на расстоянии 10 мм от поверхности.

#### Результаты исследования и их обсуждение

Установлено, что исследуемая сталь имеет структуру пластинчатого перлита, характерное изображение которого приведено на рис.1. Отчетливо видно, что пластинчатый перлит является конгломератом чередующихся пластин феррита и цементита. Довольно часто пластины цементита в перлите искривлены (рис.1) и разделены ферритными мостиками (рис.2).

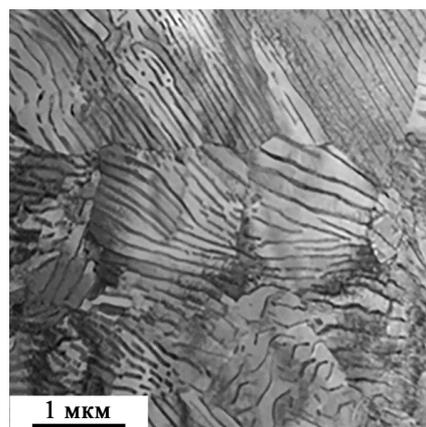


Рис.1. STEM изображение структуры рельсовой стали заэвтектоидного состава

Fig.1. STEM image of the structure of rail steel of eutectoid composition

В связи с этим считается, что в перлите феррит является сплошной, а цементит прерывистой фазой, состоящей из отдельных пластин [23, 24]. Контраст вдоль цементитной пластины неоднороден, что свидетельствует о разориентации одной части пластины относительно другой.

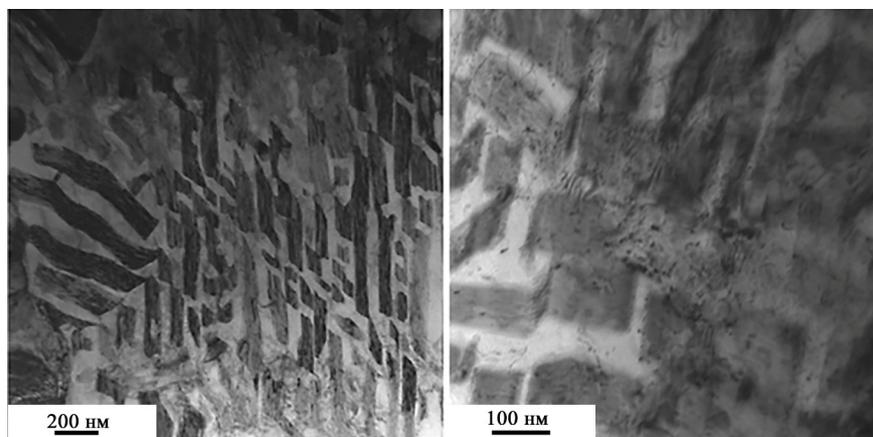
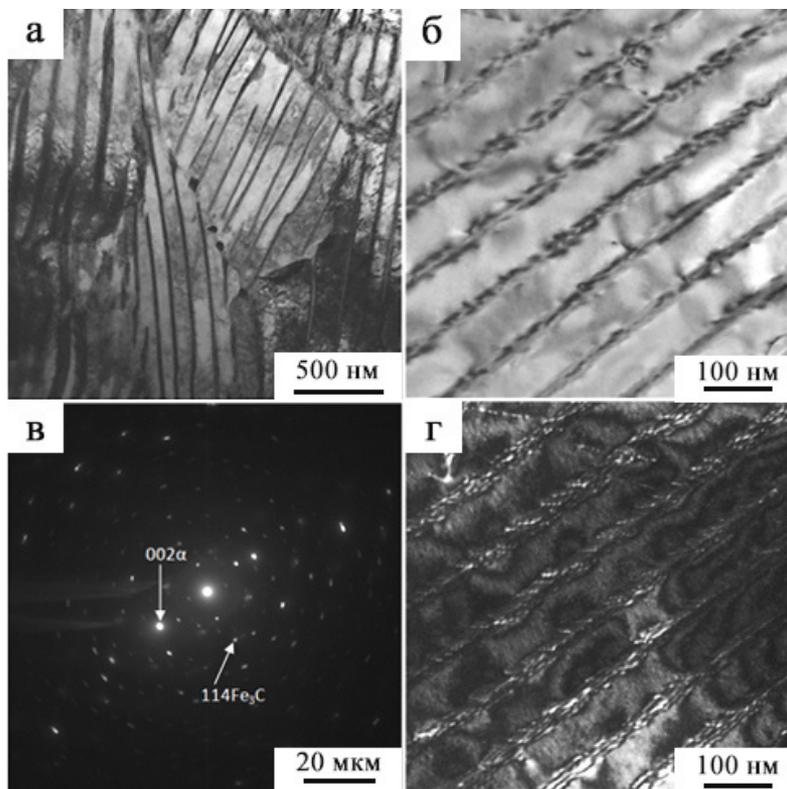


Рис.2. ПЭМ изображение пластин цементита с ферритными мостиками

Fig.2. TEM image of cementite plates with ferrite bridges

Методами светлопольного, темнопольного и микродифракционного анализа проведено исследование дефектной субструктуры пластин цементита. Установлено, что длительная эксплуатация рельсов приводит к пластической

деформации стали, сопровождающейся образованием дислокационной субструктуры как в пластинах феррита (рис.3а), так и в пластинах цементита (рис.3б,г).



**Рис.3.** ПЭМ изображение дислокационной субструктуры колонии пластинчатого перлита: а, б – светлые поля; в – микроэлектроннограмма к (б); г – темное поле, полученное в рефлексе  $114\text{Fe}_3\text{C}$

**Fig.3.** TEM image of the dislocation substructure of a lamellar pearlite colony: a, b – light fields; (c) – microelectron diffraction pattern (b); (d) – dark field obtained in the  $114\text{Fe}_3\text{C}$  reflection

В пластинах феррита дислокации распределены хаотически, либо формируют дислокационную субструктуру сетчатого типа. В пластинах цементита дислокации располагаются более упорядоченным образом, формируя параллельные ряды, ориентированные как поперек (рис.3б,г), так и вдоль пластин цементита. Можно предположить, что дислокационная субструктура в пластинах цементита формируется вдоль межфазной границы раздела, тем самым минимизируя упругие напряжения, возникающие в материале вследствие различия механических и теплофизических характеристик феррита и цементита.

На межфазной границе феррит-цементит плотность дислокаций выше, чем в ферритных пластинах. Анализ ПЭМ изображений показывает, что дислокации по характеру их распределения условно можно разделить на 2 систе-

мы. Как и в [23] отмечается, что дислокации 1-й системы вытянуты в пределах ферритной прослойки по направлению от одной межфазной границы к другой, а для 2-й системы дислокационная плоскость скольжения перпендикулярна плоскости межфазной границы. Следы плоскости скольжения этих дислокаций могут проходить через цементитную пластину и проникать в соседнюю ферритную.

Как и для рельсов из доэвтектоидной стали [3-6] длительная эксплуатация сопровождается деформационным преобразованием зерен пластинчатого перлита, а именно разрушением пластины цементита. Одним из основных механизмов разрушения цементита является его перерезание скользящими дислокациями. Этот механизм для углеродистых сталей подробно изучен в работах украинской школы металлофизиков [25-28]. В перлитных колоннах рас-

пределение деформаций неоднородно: там, где локальная деформация невелика, сохраняется пластинчатый характер структуры.

Второй механизм разрушения пластин цементита заключается в вытягивании в процессе пластической деформации дислокациями атомов углерода из решетки карбидной фазы с образованием атмосфер Коттрелла вследствие заметной разницы средней энергии связи атомов углерода с дислокациями (0,6 эВ) и с атомами железа в решетке цементита (0,4 эВ). Диффузия углерода протекает в поле напряжений, создаваемом дислокационной субструктурой, которая формируется вокруг пластины цементита. При этом степень распада цементита должна определяться величиной плотности дислокаций и типом дислокационной субструктуры.

На начальной стадии преобразования цементитные пластины окутываются скользящими дислокациями, что сопровождается разбиением пластин на отдельные слабоориентированные фрагменты. Затем вследствие вытягивания атомов углерода из решетки цементита может происходить изменение структуры карбида. Это обусловлено проникновением скользящих дислокаций из кристаллической решетки феррита в кристаллическую решетку цементита. На следующем этапе растворения цементита весь объем, ранее занимаемый цементитной пластиной, заполняется наноразмерными частицами.

Явление диссоциации цементита при пластической деформации высокоуглеродистых сталей наблюдалось в работе [29]. Вынос углерода из цементитных пластин наиболее интенсивно происходит вблизи дефектов в феррите и цементите. Для феррита – это дислокационные субграницы. Можно предполагать, что концентрация углерода в феррите по сравнению с равновесной увеличивается незначительно (как и в доэвтектоидных сталях [3, 4]); основная доля углерода находится не в твердом растворе, а в виде мелких карбидных выделений и на дефектах решетки.

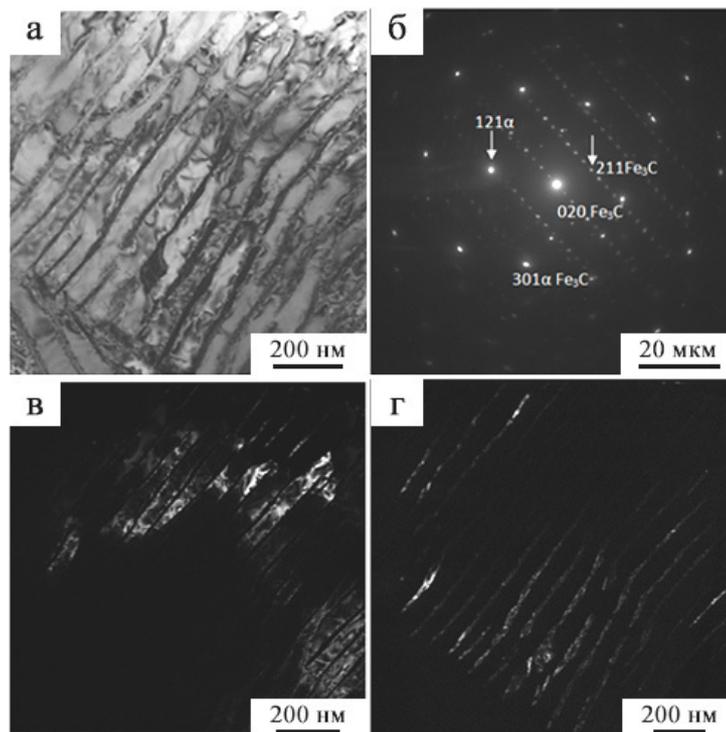
В различных ферритных пластинах наличие в субграницах дислокаций разных (противоположных) знаков может являться причиной наблюдающихся на ПЭМ изображениях чередования дифракционного контраста (контуров экстинкции) при переходе от одной ферритной пластины в другую. Аналогичные места формирования контуров экстинкции и причин их возникновения для доэвтектоидных сталей проанализированы в [3, 4]. Наличие на ПЭМ изо-

бражениях изгибных контуров экстинкции указывает на изгиб-кручения кристаллической решетки фольги (формирование внутренних полей напряжений).

Пластины феррита (рис.4) и цементита (рис.5) перлитных колоний фрагментированы, т.е. разделены на области с малоугловой разориентацией. Анализ микроэлектроннограмм позволяет по размытию рефлексов оценить азимутальную составляющую угла полной разориентации фрагментов пластин цементита и феррита. Установлено, что фрагменты цементита разориентированы на углы (3,0-3,5) град. Разориентация фрагментов пластин феррита (2,5-3) град. Можно предположить, что фрагментация пластин феррита и пластин цементита является еще одним механизмом релаксации упругих напряжений, имеющих место при дифференцированной закалке и последующей длительной эксплуатации. Для доэвтектоидных рельсов парижского метро при сопоставимых величинах пропущенного тоннажа формирование фрагментированной структуры наблюдалось на глубине ~ 4 мм от поверхности катания [30, 31]. Формирующийся при этом трехмерный градиент микроструктуры может явиться причиной зарождения микротрещин.

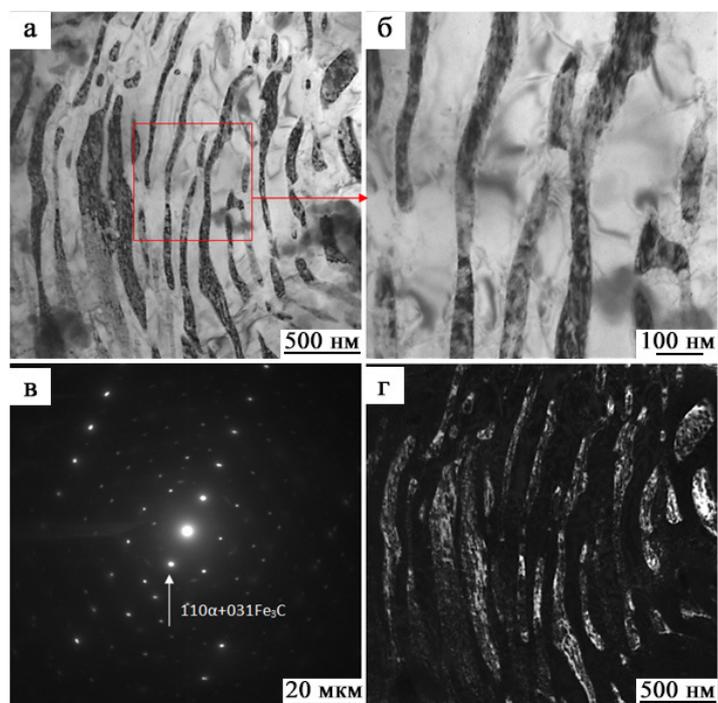
Как уже отмечалось термомеханическая обработка заэвтектоидной стали и последующая длительная эксплуатация приводят к выделению наноразмерных (5-10 нм) частиц цементита в объеме пластин феррита перлитной колонии (рис.6). Можно предположить, что это третичный цементит, образовавшийся в результате распада пересыщенного твердого раствора на основе феррита в процессе охлаждения стали от температуры перлитного превращения и последующей длительной эксплуатации.

В [23] предположено, что облегчение оттока углерода по дефектам может приводить к образованию таких ферритных прослоек в цементите вблизи таких дефектных плоскостей. Новые межфазные поверхности в свою очередь могут являться местами выделения наноразмерных карбидов. Наноразмерные частицы цементита распределены в ферритных пластинах неравномерно, их плотность больше в местах расположения ферритных субзерен, вблизи межфазных границ и других дефектов. На темнопольных изображениях дифракционный контраст неоднороден по толщине цементитных пластин из-за декорирования межфазных границ карбидами.



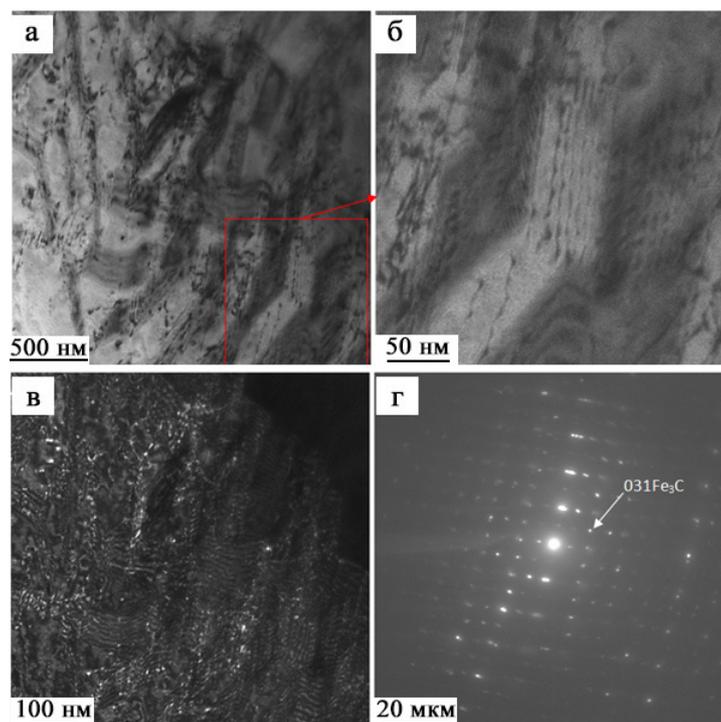
**Рис.4.** ПЭМ изображение фрагментированной структуры колоний пластинчатого перлита: а – светлое поле; б – микроэлектроннограмма; в – темное поле, полученное в рефлексе  $121\alpha\text{Fe}$ ; г – темное поле, полученное в рефлексе  $211\text{Fe}_3\text{C}$

**Fig.4.** TEM image of the fragmented structure of lamellar perlite colonies: а – bright field; б – microelectron diffraction pattern; (c) dark field obtained in the  $121\alpha\text{Fe}$  reflection; (d) dark field obtained in the  $211\text{Fe}_3\text{C}$  reflection



**Рис.5.** ПЭМ изображение фрагментированной структуры пластин цементита: а, б – светлые поля; в – микроэлектроннограмма; г – темное поле, полученное в рефлексе  $211\text{Fe}_3\text{C} + 110\alpha\text{Fe}$

**Fig.5.** TEM image of fragmented structure of cementite plates: а, б – light fields; в – microelectron diffraction pattern; (d) dark field obtained in the  $211\text{Fe}_3\text{C} + 110\alpha\text{Fe}$  reflection



**Рис.6.** ПЭМ изображение наноразмерных частиц цемента, расположенных в пластинах феррита: а, б – светлые поля; в – темное поле, полученное в рефлексе  $031\text{Fe}_3\text{C}$ ; г – микроэлектроннограмма

**Fig.6.** TEM image of nanosized cementite particles located in ferrite plates: a, b – light fields; (c) dark field obtained in the  $031\text{Fe}_3\text{C}$  reflection; d – microelectron diffraction pattern

### Заклучение

Методами просвечивающей электронной дифракционной микроскопии выполнен анализ структуры и фазового состава металла рельсовой стали заэвтектоидного состава. Показано, что исследуемая сталь имеет структуру пластинчатого перлита. Установлено, что пластины феррита и цемента фрагментированы, т.е. разделены на области с малоугловой разориентацией. В объеме пластин феррита и пластин цемента присутствует дислокационная субструктура. Дислокационная субструктура пластин феррита представлена хаотически распределенными дислокациями, либо дислокационными сетками. В пластинах цемента дислокации расположены параллельными рядами. Высказано предположение, что выявленная дефектная субструктура является следствием релаксации напряжений, формирующихся в стали при термомеханической обработке и эксплуатации. Установлено, что охлаждение стали от температуры перлитного превращения и последующая длительная эксплуатация сопровождаются распадом твердого раствора на основе феррита с последующим формированием наноразмерных частиц третичного цемента. Про-

ведено сравнение с экспериментальными данными для рельсов из доэвтектоидных сталей и обсуждены механизмы преобразования субструктуры цемента.

### Список литературы

1. Bhadeshia H.K.D.H. Cementite // International Materials Reviews. 2020. V. 65, N 1. P. 1–27.
2. Цементит в углеродистых сталях / под редакцией В. М. Счастливецова. Изд-во УМЦ УПИ, 2017. 379 с.
3. Yuriev A.A., Ivanov Yu.F., Gromov V.E., Rubannikova Yu.A., Starostenkov M.D., Tabakov P.Y. Structure and properties of lengthy rails after extreme long-term operation. Millersville, PA, USA: Materials Research Forum LLC, 2021. 190 p.
4. Gromov V.E., Ivanov Yu.F., Yuriev A.B., Morozov K.V. Microstructure of quenched rails. Cambridge. CISP Ltd, 2016. 153 p.
5. Громов В.Е., Иванов Ю.Ф., Кузнецов Р.В., Глезер А.М., Шлярова Ю.А., Перегудов О.А. Деформационное преобразование структуры и фазового состава поверхности рельсов при сверхдлительной эксплуатации // Дефор-

- мация и разрушение материалов. 2022. № 1. С. 35–39.
6. Григорович К.В., Громов В.Е., Кузнецов Р.В., Иванов Ю.Ф., Шлярова Ю.А. Формирование тонкой структуры перлитной стали при сверхдлительной пластической деформации // Доклады Российской академии наук. Физика, технические науки. 2022. Т. 503. С. 8–12.
7. Lojkowski W., Djahanbakhsh M., Bürkle G., Gierlotka S., Zielinski W., Fecht H.-J. Nanostructure formation on the surface of railway tracks // *Materials Science and Engineering: A*. 2001. V. 303. P. 197–208.
8. Ivanisenko Yu., Fecht H.J. Microstructure modification in the surface layers of railway rails and wheels: effect of high strain rate deformation // *Steel Tech*. 2008. V. 3(1). P. 19–23.
9. Takahashi J., Kawakami K., Ueda M. Atom probe tomography analysis of the white etching layer in a railtrack surface // *Acta Materialia*. 2010. V. 58. P. 3602–3612.
10. Newcomb S.B., Stobbs W.M. A transmission electron microscopy study of the white-etching layer on a railhead // *Materials Science and Engineering*. 1984. V. 66. P. 195–204.
11. Ishida M. Rolling contact fatigue (RCF) defects of rails in Japanese railways and its mitigation strategies // *Electronic Journal of Structural Engineering*. 2013. V. 13. P. 67–74.
12. Steenbergen M., Dollevoet R. On the mechanism of squat formation on train rails: Part I. Origination // *International Journal of Fatigue*. 2013. V. 47. P. 361–372.
13. Konieczny J., Labisz K. Structure and Properties of the S49 Rail after a Long Term Outdoor Exposure // *Advances in Science and Technology Research Journal*. 2022. V. 16(2). P. 280–290.
14. Atroshenko S.A., Smirnov V.I., Maier S.S. Failure analysis of pearlitic rail steel with internal macrocrack after long-term operation. *Engineering Failure Analysis*. 2022. V. 139. P. 106445.
15. Man T., Zhou Y., Dong N., Liu T., Dong H. Microstructural Evolution of the Rail Steels Manufactured by Hanyang Iron Works // *Materials*. 2022. V. 15(16). P. 5488.
16. Su X., Zhu M., Xu G., Zhang Q., Cai F., Liu M. Comparison Between the Wear Behavior of U68CuCr and U71MnG Rail Steels // *J. of Mater Eng and Perform*. 2022. V. 31. P. 2896–2908.
17. Tung P.-Y., Zhou X., Mayweg D., Morsdorf L., Herbig M. Under-stoichiometric cementite in decomposing binary Fe–C pearlite exposed to rolling contact fatigue // *Acta Materialia*. 2021. V. 216. P. 117144.
18. Hu Y., Watson M., Maiorino M., Zhou L., Wang W.J., Ding H.H., Lewis R., Meli E., Rindi A., Liu Q.Y., Guo J. Experimental study on wear properties of wheel and rail materials with different hardness values // *Wear*. 2021. V. 477. P. 203831.
19. Zhou L., Bai W., Han Z., Wang W., Hu Y., Ding H., Lewis R., Meli E., Liu Q., Guo J. Comparison of the damage and microstructure evolution of eutectoid and hypereutectoid rail steels under a rolling-sliding contact // *Wear*. 2022. V. 492–493. P. 204233.
20. Egerton F.R. *Physical Principles of Electron Microscopy*. Basel: Springer International Publishing, 2016. 196 p.
21. Kumar C.S.S.R. *Transmission Electron Microscopy. Characterization of Nanomaterials*. New York: Springer, 2014. 717 p.
22. Carter C.B., Williams D.B. *Transmission Electron Microscopy*. Berlin: Springer International Publishing, 2016. 518 p.
23. Яковлева И.Л., Карькина Л.Е. Электронно-микроскопический анализ дефектов в структурных составляющих крупно пластинчатого перлита после холодной пластической деформации / в кн. Цементит в углеродистых сталях / под редакцией В. М. Счастливецова. Изд-во УМЦ УПИ, 2017. С. 285–300.
24. Тушинский Л.И., Батаев А.А., Тихомирова Л.Б. Структура перлита и конструктивная прочность стали. Новосибирск: ВО «Наука». Сибирская издательская фирма, 1993. 280 с.
25. Гриднев В. Н., Гаврилюк В. Г. Распад цементита при пластической деформации стали // *Металлофизика*. 1982. Т. 4. № 3. С. 74–87.
26. Gavriliuk V.G. Decomposition of cementite in pearlitic steel due to plastic deformation // *Mater. Sci. Eng. A*. 2003. V. 345. P. 81–89.
27. Li Y.J., Chai P., Bochers C., Westerkamp S., Goto S., Raabe D., Kirchheim R. Atomic-scale mechanisms of deformation-induced cementite decomposition in pearlite // *Acta Mater*. 2011. V. 59. P. 3965–3977.
28. Gavriliuk V.G. Effect of interlamellar spacing on cementite dissolution during wire drawing of pearlitic steel wires // *Scripta Mater*. 2001. V. 45. P. 1469–1472.
29. Mikhailov S.B., Tabatchikova T.I., Schastlivtsev V.M., Grachev S.V., Popova I.S. Behavior of pearlite upon deformation of patented U8 steel // *Fizika Metallov i Metallovedenie*. 2001. V. 91, N 6. P. 86–94.

30. Dylewski B., Risbet M., Bouvier S. The tridimensional gradient of microstructure in worn rails – Experimental characterization of plastic deformation accumulated by RCF // *Wear*. 2017. V. 392–393. P. 50–59.

31. Dylewski B., Risbet M., Bouvier S. Experimental Characterization of the Tridimensional Gradient of Microstructure Induced by RCF in the Rolling Band of Rails // *Procedia Engineering*. 2015. V. 133. P. 202–210.

### Информация об авторах

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

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

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

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

### References

1. Bhadeshiam, H. K. D. H. (2020). Cementite. *International Materials Reviews*, 65(1), 1–27.

2. Cementite in carbon steels (2017). (Ed. by V. M. Schastlivtsev). Publishing House UMTs UPI. P. 379. (In Russ.).

3. Yuriev, A. A., Ivanov, Yu. F., Gromov, V. E., Rubannikova, Yu. A., Starostenkov, M. D. & Tabakov, P. Ya. (2021). Structure and properties of lengthy rails after extreme long-term operation. Millersville, PA, USA: Materials Research Forum LLC. P. 190.

4. Gromov, V. E., Ivanov, Yu. F., Yuriev, A. B. & Morozov, K. V. (2016). Microstructure of quenched rails. Cambridge. CISP Ltd. P. 153.

5. Gromov, V. E., Ivanov, Yu. F., Kuznetsov, R. V., Glezer, A. M., Shlyarova, Yu. A. & Peregodov, O. A. (2022). Deformation transformation of structure and phase composition of rail surface

during ultra-long operation. *Deformation and fraction of materials*, 1, 35–39. (In Russ.).

6. Grigorovich, K. V., Gromov, V. E., Kuznetsov, R. V., Ivanov, Yu. F. & Shliarova, Yu. A. (2022). Formation of the fine structure of pearlitic steel during superlong plastic deformation. *Reports of the Russian Academy of Sciences. Physics, technical sciences*, 503, 8–12. (In Russ.).

7. Lojkowski, W., Djahanbakhsh, M., Bürkle, G., Gierlotka, S., Zielinski, W. & Fecht, H.-J. (2001). Nanostructure formation on the surface of railway tracks. *Materials Science and Engineering: A*, 303, 197–208.

8. Ivanisenko, Yu. & Fecht, H. J. (2008). Microstructure modification in the surface layers of railway rails and wheels: effect of high strain rate deformation. *Steel Tech.*, 3(1), 19–23.

9. Takahashi, J., Kawakami, K. & Ueda, M. (2010). Atom probe tomography analysis of the white etching layer in a railtrack surface. *Acta Materialia*, 58, 3602–3612.

10. Newcomb, S. B. & Stobbs, W. M. (1984). A transmission electron microscopy study of the white-etching layer on a railhead. *Materials Science and Engineering*, 66, 195–204.

11. Ishida, M. (2013). Rolling contact fatigue (RCF) defects of rails in Japanese railways and its mitigation strategies. *Electronic Journal of Structural Engineering*, 13, 67–74.

12. Steenbergen, M. & Dollevoet, R. (2013). On the mechanism of squat formation on train rails: Part I. Origination. *International Journal of Fatigue*, 47, 361–372.

13. Konieczny, J. & Labisz, K. (2022). Structure and Properties of the S49 Rail after a Long Term Outdoor Exposure. *Advances in Science and Technology Research Journal*, 16(2), 280–290.

14. Atroshenko, S. A., Smirnov, V. I. & Maier, S. S. (2022). Failure analysis of pearlitic rail steel with internal macrocrack after long-term operation. *Engineering Failure Analysis*, 139, 106445.

15. Man, T., Zhou, Y., Dong, N., Liu, T. & Dong, H. (2022). Microstructural Evolution of the Rail Steels Manufactured by Hanyang Iron Works. *Materials*, 15(16), 5488.

16. Su, X., Zhu, M., Xu, G., Zhang, Q., Cai, F. & Liu, M. (2022). Comparison Between the Wear Behavior of U68CuCr and U71MnG Rail Steels. *J. of Materi Eng and Perform.*, 31, 2896–2908.

17. Tung, P.-Y., Zhou, X., Mayweg, D., Morsdorf, L. & Herbig, M. (2021). Understoichiometric cementite in decomposing binary

Fe–C pearlite exposed to rolling contact fatigue. *Acta Materialia*, 216, 117144.

18. Hu, Y., Watson, M., Maiorino, M., Zhou, L., Wang, W. J., Ding, H. H., Lewis, R., Meli, E., Rindi, A., Liu, Q. Y. & Guo, J. (2021). Experimental study on wear properties of wheel and rail materials with different hardness values. *Wear*, 477, 203831.

19. Zhou, L., Bai, W., Han, Z., Wang, W., Hu, Y., Ding, H., Lewis, R., Meli, E., Liu, Q. & Guo, J. (2022). Comparison of the damage and microstructure evolution of eutectoid and hypereutectoid rail steels under a rolling-sliding contact. *Wear*, 492–493, 204233.

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

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

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

23. Yakovleva, I. L. & Karkina, L. E. (2017). Electron microscopic analysis of defects in the structural components of coarse lamellar pearlite after cold plastic deformation / in the book. *Cementite in carbon steels* / edited by V. M. Schastlivtsev. Publishing House UMTs UPI, 285–300. (In Russ.).

24. Tushinsky, L. I., Bataev, A. A. & Tikhomirova, L. B. (1993). *Pearlite structure and structural strength of steel*. Novosibirsk: VO «Nauka». Siberian publishing company. P. 280. (In Russ.).

25. Gridnev, V. N. & Gavriljuk, V. G. (1982). Decomposition of cementite during plastic deformation of steel. *Metallofiz.*, 4(3), 74–87. (In Russ.).

26. Gavriljuk, V. G. (2003). Decomposition of cementite in pearlitic steel due to plastic deformation. *Mater. Sci. Eng. A.*, 345, 81–89.

27. Li, Y. J., Chai, P., Bochers, C., Westerkamp, S., Goto, S., Raabe, D. & Kirchheim, R.

(2011). Atomic-scale mechanisms of deformation-induced cementite decomposition in pearlite. *Acta Mater.*, 59, 3965–3977.

28. Gavriljuk, V. G. (2001). Effect of interlamellar spacing on cementite dissolution during wire drawing of pearlitic steel wires. *Scripta Mater.*, 45, 1469–1472.

29. Mikhailov, S. B., Tabatchikova, T. I., Schastlivtsev, V. M., Grachev, S. V. & Popova, I. S. (2001). Behavior of pearlite upon deformation of patented U8 steel. *Fizika Metallov i Metallovedenie*, 91(6), 86–94.

30. Dylewski, B., Risbet, M. & Bouvier, S. (2017). The tridimensional gradient of microstructure in worn rails – Experimental characterization of plastic deformation accumulated by RCF. *Wear*, 392–393, 50–59.

31. Dylewski, B., Risbet, M. & Bouvier, S. (2015). Experimental Characterization of the Tridimensional Gradient of Microstructure Induced by RCF in the Rolling Band of Rails. *Procedia Engineering*, 133, 202–210.

#### Information about the authors

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

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

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

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

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

Статья поступила в редакцию 08.07.2024; одобрена после рецензирования 16.08.2024; принята к публикации 26.08.2024.

The article was received by the editorial board on 08 July 24; approved after reviewing 16 Aug. 24; accepted for publication 26 Aug. 24.

Научная статья

1.3.8. Физика конденсированного состояния (физико-математические науки)

УДК 538.913

doi: 10.25712/ASTU.1811-1416.2024.03.002

## ВЛИЯНИЕ ПЛОСКОСТИ ЗАЛЕГАНИЯ ГРАНИЦЫ ЗЕРЕН НА ЗЕРНОГРАНИЧНУЮ САМОДИФФУЗИЮ

Анатолий Валериевич Векман<sup>1†</sup>, Борис Фёдорович Демьянов<sup>2</sup>

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

<sup>1</sup> weckman@list.ru<sup>†</sup>, <https://orcid.org/0000-0003-2255-4752>

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

**Аннотация.** Методами компьютерного моделирования проведено исследование зернограничной самодиффузии по несимметричным границам зерен с осью разориентации [111]. Угол разориентации несимметричных границ соответствует углу разориентации специальной границы зерен  $\Sigma 13(134)$ . Расчет проводился с использованием парного потенциала Морзе и многочастичного потенциала Клери-Розато. Показано, что структуру несимметричных границ можно описать в модели структурных единиц – все границы содержат структурные элементы характерные для границы  $\Sigma 13(134)$ . Проведен расчет коэффициентов зернограничной диффузии и построены аррениусовские зависимости, по которым определены энергии активации диффузии. Зависимости имеют от двух до трех линейных участков. Обнаружено, что при высоких температурах зернограничная область аморфизуется раньше прилегающих зерен. Это позволяет утверждать, что границы плавятся при более низких температурах, которые составили от 0,91 до 0,97 температуры плавления.

**Ключевые слова:** граница зерен, компьютерное моделирование, структурно-вакансионная модель, зернограничная диффузия, плавление границ зерен.

---

**Для цитирования:** Векман А.В., Демьянов Б.Ф. Влияние плоскости залегания границы зерен на зернограничную самодиффузию // Фундаментальные проблемы современного материаловедения. 2024. Т. 21, № 3. С. 283–293. doi: 10.25712/ASTU.1811-1416.2024.03.002.

---

Original article

## GRAIN BOUNDARY SELF-DIFFUSION: INFLUENCE OF THE PLANE OF BOUNDARIES

Anatoliy V. Weckman<sup>1†</sup>, Boris F. Dem'yanov<sup>2</sup>

<sup>1,2</sup> Altai State Technical University, Lenin Pr., 46, Barnaul, 656038, Russia

<sup>1</sup> weckman@list.ru<sup>†</sup>, <https://orcid.org/0000-0003-2255-4752>

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

**Abstract.** The computer simulation methods have been applied to calculate grain boundary self-diffusion of asymmetric tilt grain boundaries with the misorientation axis [111]. The misorientation angle of asymmetrical boundaries corresponds to the misorientation angle of the special grain boundary  $\Sigma 13(134)$ . The calculations have been carried out with the use of the Morse pair potential and the Cleri-Rosato many-body potential. The structure of asymmetric boundaries can be described in the model of structural units – all boundaries contain structural elements characteristic of the special grain boundary  $\Sigma 13(134)$ . We calculated the coefficients of grain boundary diffusion and constructed Arrhenius dependencies, from which we determined the activation energies of diffusion. These dependencies have from two to three linear sections. We found that at high temperatures the grain boundary region amorphizes before the adjacent grains. This suggests that the boundaries melt at lower temperatures, which ranged from 0.91 to 0.97 melting temperatures.

**Keywords:** grain boundary, computer simulation, structural vacancy model, grain boundary diffusion, melting of grain boundaries.

**For citation:** Weckman, A. V. & Dem'yanov, B. F. (2024). Grain boundary self-diffusion: influence of the plane of boundaries. *Fundamental'nye problemy sovremennogo materialovedeniya (Basic Problems of Material Science (BPMS))*, 21(3), 283–293. (In Russ.). doi: 10.25712/ASTU.1811-1416.2024.03.002.

## Введение

Скорость диффузии по границам зерен (ГЗ) значительно превышает, объемную диффузию. Данный факт известен довольно давно и обусловлен значительным избыточным свободным объемом, и повышенной энергией атомов в области границы. В научной литературные данные по диффузии встречаются достаточно часто. Изучение зенограничной диффузии проводится как экспериментальными методами, так и с помощью методов компьютерного моделирования. Обзор экспериментальных работ можно найти в работе [1]. Авторы подчеркивают, что интерпретация экспериментальных результатов иногда неоднозначна из-за неоднородности структуры ГЗ, наличия компонентов наклона и кручения, флуктуаций в ориентации плоскости границы и других факторов, которые выходят за рамки диффузионных измерений. Этим трудностей удастся избежать при исследовании диффузии по ГЗ с помощью компьютерного моделирования. Однако, объектом таких исследования чаще всего являются хорошо изученные специальные границы с низким индексом обратной плотности совпадающих узлов  $\Sigma$ . Так в работе [2] проведено исследование диффузии по ГЗ с малыми значениями  $\Sigma$ :  $\Sigma 5(012)$  и  $\Sigma 5(013)$  с осью разориентации  $[100]$ ;  $\Sigma 9(221)$  и  $\Sigma 11(113)$  с осью разориентации  $[110]$ ;  $\Sigma 7(123)$  и  $\Sigma 13(134)$  с осью разориентации  $[111]$ , а в работе [3] этих же авторов  $\Sigma 5(012)$   $\Sigma 5(013)$  и  $\Sigma 17(035)$  осью разориентации  $[100]$ . В работах [4-6] было также проведено моделирование диффузии по специальным границам  $\Sigma 5$ . Авторы [7] исследовали диффузию по девяти специальным границам наклона с параметром  $\Sigma$  от 5 до 41 с осью разориентации  $[100]$ , а в работе [8] –  $\Sigma 19(235)$  с осью разориентации  $[111]$ .

Исследованию диффузии по несимметричным границам зерен было проведено в работе [9]. В качестве объектов исследования выбрана специальная ГЗ  $\Sigma 5(013)$  в никеле и серия несимметричных границ с таким же углом разориентации. Показано, что коэффициент самодиффузии сильно зависит от плоскости залегания границы при низкой температуре, но практически не зависит при высокой температуре.

Энергия активации по симметричной границе значительно выше, чем на для несимметричных.

## Структура несимметричных границ зерен

Настоящая работа посвящена изучению диффузии по несимметричным границам зерен в алюминии с углом разориентации  $\Theta = 27,80^\circ$  в интервале температур  $0,45T_m < T < T_m$ , где  $T_m$  – температура плавления. Данный угол был выбран так как он является углом разориентации симметричной границы наклона  $\Sigma 13(134)$  с осью разориентации  $[111]$ , которая является выделенной на энергетических кривых [10-11]. На рис.1 представлена схема построения несимметричных ГЗ изучаемых в данной работе, при этом оси лабораторной системы координат располагались следующим образом: ось  $Ox$  совпадает с осью разориентации границы; ось  $Oy$  – вдоль плоскости границы перпендикулярно оси разориентации; ось  $Oz$  – перпендикулярно плоскости ГЗ. Данные границы сформированы поворотом верхнего кристалла на углы  $\Theta_1$ , значения которых соответствуют специальным границам зерен, а  $\Theta_2$  берется такой, чтобы в сумме этих двух углов получалось значение  $\Theta = 27,80^\circ$ .

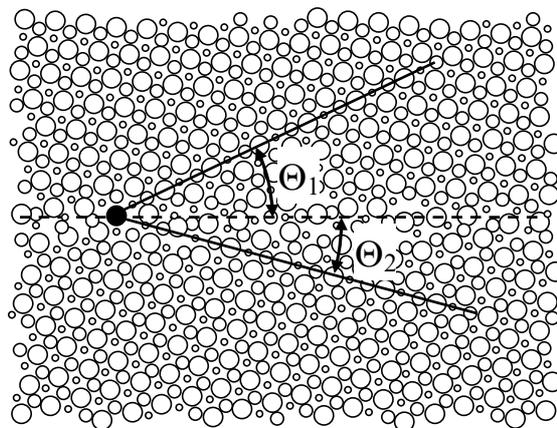


Рис.1. Построение несимметричных ГЗ

Fig.1. Construction of the structure of asymmetrical grain boundaries

Углы  $\Theta_1$  равны половине углов разориентации симметричных границ зерен, которые в модели РСУ являются специальными ГЗ с обратной плотностью совпадающих узлов  $\Sigma$ . Значения  $\Sigma$  и соответствующие им углы  $\Theta_1$  приведены в таблице 1. В таблице также приведены значения углов  $\Theta_2$  и индексы Миллера ( $h k l$ ) плоскости залегания границы относительно верхнего кристалла, которые мы будем использовать для идентификации границ.

**Таблица 1.** Кристаллографические параметры ГЗ: обратная плотность совпадающих узлов ( $\Sigma$ ), плоскость залегания границы ( $h k l$ ) и углы разориентации несимметричных границ ( $\Theta_1, \Theta_2$ )

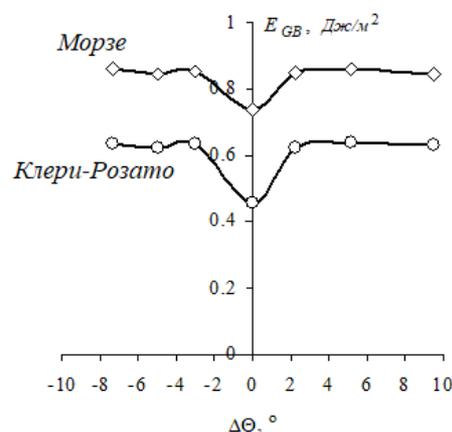
**Table 1.** Special GBs parameters: the reciprocal density of the coincidence sites ( $\Sigma$ ); Miller indices of the GBs plane ( $h k l$ ) and misorientation angle ( $\Theta$ )

$\Sigma$	( $h k l$ )	$\Theta_1, ^\circ$	$\Theta_2, ^\circ$
19	(2 3 5)	23,4132	4,3825
7	(1 2 3)	19,1066	8,6892
39	(2 5 7)	16,1021	11,6937
13	(1 3 4)	13,8979	13,8979
21	(1 4 5)	10,8934	16,9024
31	(1 5 6)	8,9483	18,8475
57	(1 7 8)	6,5868	21,2089

В качестве исходной конфигурации атомов вблизи ГЗ использовалась простая геометрическая процедура как в модели РСУ, то есть две половинки бикристалла поворачиваются вокруг оси, проходящей через один из атомных рядов. При этом угол поворота одного из сопрягающихся кристаллических блоков не зависит от другого.

Расчеты проводились с использованием парного потенциала Морзе [12] и многочастичного потенциала Клери-Розато [13]. Параметры потенциала Морзе взяты из [14], а Клери-Розато из [13]. Сравнение данных, полученных при использовании двух разных потенциалов, показало, что структура ГЗ не зависит от выбора вида потенциала [10, 15]. Простое геометрическое построение границы предполагает, что часть атомов в области ГЗ находятся на расстоянии, отличающемся от равновесного, в результате чего граница имеет высокое значение энергии. Введение дополнительных атомов и вакансий стабилизирует структуру границы и значительно понижает ее энергию [16]. Данная

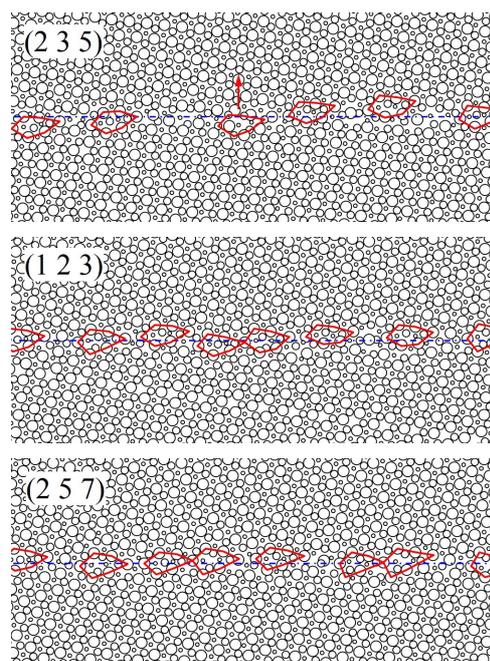
процедура называется вакансионной релаксацией [17, 18]. После вакансионной релаксации проводится смещение атомов под действием межатомных сил, которое дополнительно понижает энергию ГЗ и стабилизирует ее структуру.



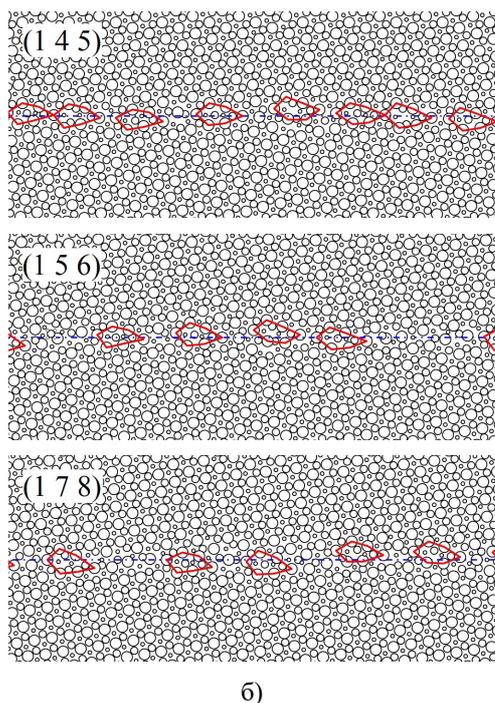
**Рис.2.** Энергия несимметричных ГЗ

**Fig.2.** Energy of asymmetrical grain boundaries

Для сравнения энергий исследуемых ГЗ на рис.2 изображены зависимость энергии ГЗ от параметра  $\Delta\Theta = \Theta_1 - \Theta_2/2$ . Значению  $\Delta\Theta = 0$  соответствует симметричная граница  $\Sigma 13(134)$ , а остальные несимметричные ГЗ. Видно, что ГЗ  $\Sigma 13(134)$ , являющаяся специальной, имеет значительно более низкую энергию, чем несимметричные границы как при расчете парным, так и многочастичным потенциалом.



a)



**Рис.3.** Структура несимметричных ГЗ:  
а)  $\Theta_1 > \Theta/2$ ; б)  $\Theta_1 < \Theta/2$

**Fig.3.** Structure of asymmetrical grain boundaries:  
а)  $\Theta_1 > \Theta/2$ ; б)  $\Theta_1 < \Theta/2$

В работе [10] было показано, что симметричная граница  $\Sigma 13(134)$  состоит из одинаковых структур элементов, которые строго чередуются друг с другом. Изучение структуры несимметричных границ показало, что все они состоят из таких же структурных элементов (рис.3), которые являются деформированными и развернутыми относительно плоскости границы, причем, чем больше разница между  $\Theta_1$  и  $\Theta_2$ , тем более деформированы эти элементы. Расстояние между элементами изменяется от минимального до нескольких параметров решетки. Граница (156) содержит в своей структуре участки, которые не удалось описать ее с помощью модели структурных единиц.

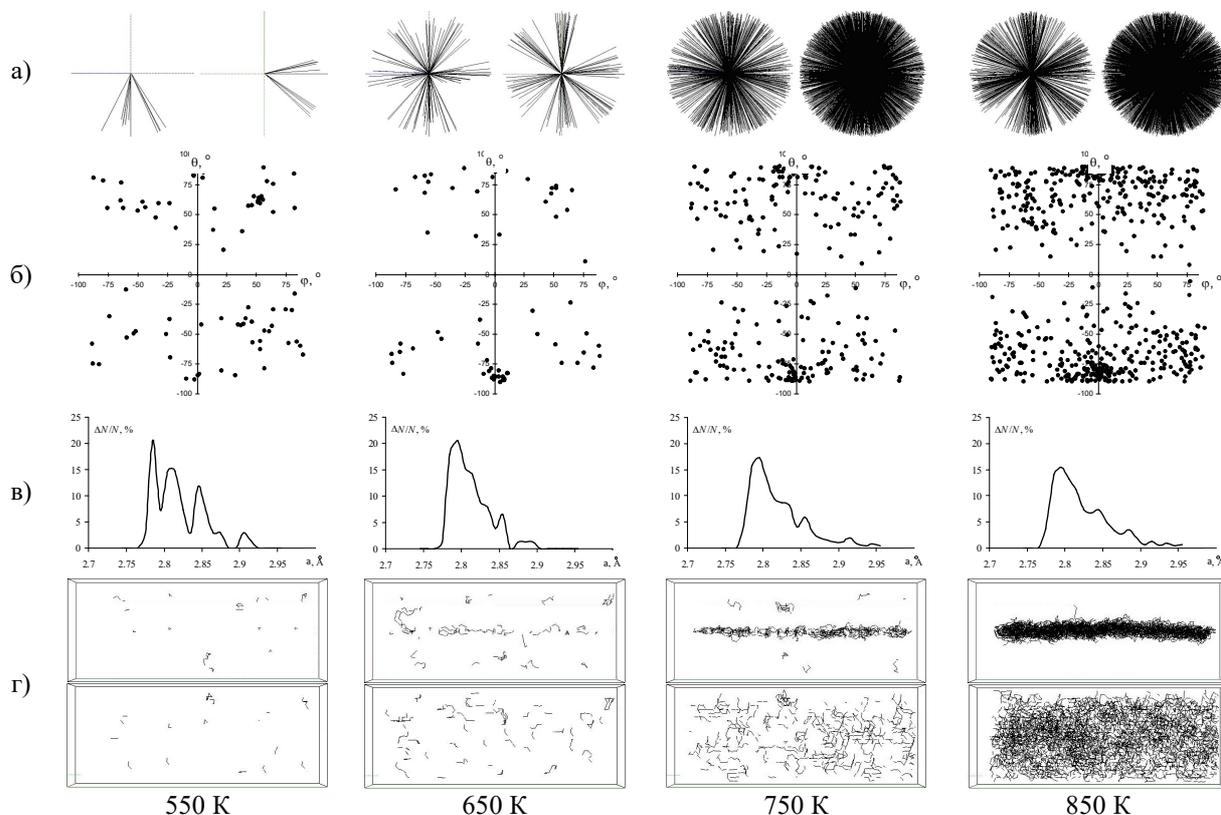
#### Методика исследования изотропии атомных перескоков атомов

Как показано в работе [19] выделяют три основных механизма зернограницной самодиффузии: вакансионный, трубочный и миграция атомов по зернограницным вакансиям. При вакансионном механизме вакансии мигрируют по местам атомов в структурной единице. Направления перескоков отражают атомную конфигурацию структурных единиц. Данный ме-

ханизм реализуется в ГЗ с низким значением избыточного объема и достаточно однородным по распределению. Миграция атомов по зернограницным вакансиям, образование которых происходит за счет перестройки структуры ГЗ при тепловом движении атомов, это блуждание атомов из одной структурной единицы в другую. Образование зернограницной вакансии может происходить в любой области структурной единицы, поэтому направления перескоков по распределенным вакансиям имеют хаотический характер. Трубочный механизм – это механизм, при котором осуществляется перемещение атомов по тем ГЗ, в которых имеются каналы с повышенным, по сравнению со средним значением, локальным свободным объемом. Для определения механизмов самодиффузии отслеживалось индивидуальное движение атомов. Направление и величина скачка представляется в виде отрезка, соединяющего начальное и конечное положения атома. Для анализа всей совокупности перемещений атомов в работе использовался следующий прием: в течение некоторого интервала времени отслеживались все скачки атомов в области дефекта. Определялись координаты начального и конечного положения атомов. Затем, все отрезки совмещались точками своих начальных положений, в результате, получалась трехмерная фигура, дающая наглядное представление об изотропии элементарных перескоков атомов в процессе диффузии. Полученные фигуры были названы ежами [20]. На рис.4а представлены проекции ежей на плоскость перпендикулярную оси разориентации (левые проекции) и плоскость ГЗ (правые проекции) для специальной ГЗ  $\Sigma 13(134)$  при различных температурах. Однако использование ежей хоть и удобно для наглядного представления об изотропии перескоков, все же недостаточно для проведения анализа. При проведении анализа мы использовали картины, названные нами картами изотропии, которые строились следующим образом. В сферической системе координат направление перескоков определяется углом  $\varphi$ , отсчитываемым от оси разориентации в плоскости ГЗ, и углом  $\theta$  от направления перпендикуляра к плоскости границы. Каждый перескок отмечался точкой на плоскости, координатами которой являются углы  $\varphi$  (горизонтальная ось) и  $\theta$  (вертикальная ось). Карты изотропии перескоков для границы  $\Sigma 13(134)$  изображены на рис.4б. Если точка попадает в область карты с коорди-

натами  $\varphi$  близкими к нулю, то такой перескок совершается вдоль оси разориентации границы, а если этот угол близок к  $\pi/2$  – перпендикулярно ей. Если угол  $\theta$  близок к нулю, то перескоки

совершаются перпендикулярно плоскости границы, а если этот угол близок к  $\pi/2$  – то в плоскости ГЗ.



**Рис.4.** Зависимость изотропии самодиффузии по специальной ГЗ  $\Sigma 13(134)$  от температуры: а) «ежи»; б) карты изотропии; в) длина скачков атомов; г) треки вакансий

**Fig.4.** Dependence of the isotropy of self-diffusion along a special GB  $\Sigma 13(134)$  on temperature: а) «hedgehogs»; б) isotropy maps; в) length of atomic jumps; г) atomic tracks

Из рисунка видно, что при низких температурах (550 К и 650 К) наблюдается явно выраженная анизотропия перескоков. Наибольшее число перескоков соответствует углам  $\varphi \approx \theta \approx 75^\circ$ , что соответствует перескокам в кристаллографическом направлении  $[110]$ . Данное обстоятельство обусловлено строением границы, которая состоит из коротких структурных элементов и в границе отсутствуют каналы для беспрепятственного движения атомов. По мере увеличения температуры все более проявляется хаотическая компонента. Уже при температуре 750 К угол  $\varphi$  становится практически любой, что свидетельствует о перескоках в произвольном направлении относительно оси разориентации. С другой стороны даже при 850 К перескоков с углом  $\theta \approx 0^\circ$  практически нет, то есть большинство перескоков совершается в плоскости границы. Изменение карт изо-

тропии свидетельствует о смене механизма диффузии. По длине скачка атома  $\alpha$  можно судить о доле перемещений атомов по вакансионному механизму. При вакансионном механизме длина скачка равна межатомному расстоянию. На рис.4в приведены функции распределения количества скачков от их длины, выраженные в процентах при различных температурах. Видно, что с увеличением температуры доля скачков соответствующих межатомному расстоянию уменьшается, тогда как доля более длинных скачков значительно возрастает. Это так же свидетельствует о значительной доле перескоков по механизму миграции атомов по зернограничным вакансиям.

В процессе самодиффузии по вакансионному механизму происходит последовательное перемещение атомов на одно межатомное расстояние. Вакансия же, вызывающая данную се-

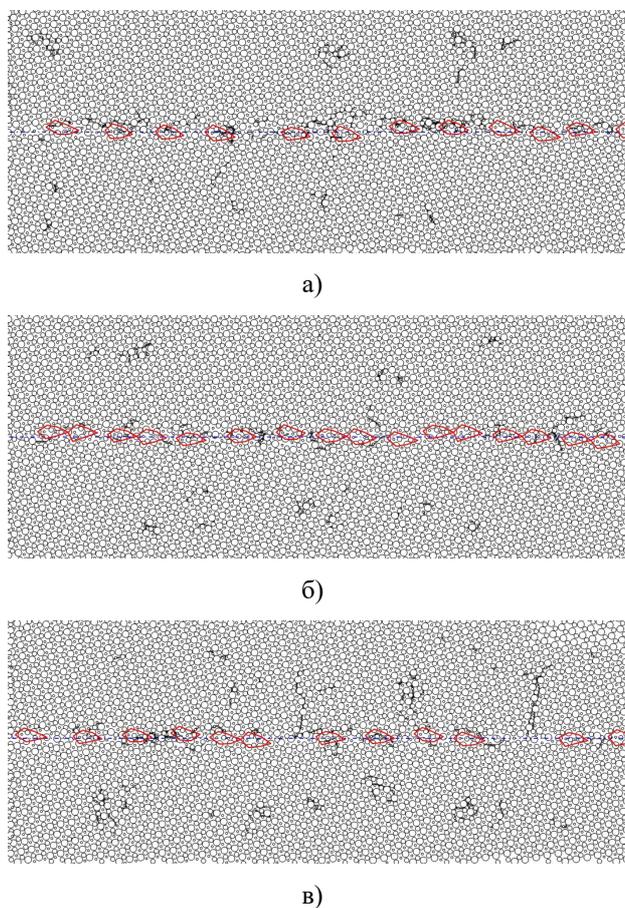
рию перескоков, может перемещаться на большие расстояния. Совокупность всех перескоков за определенный интервал времени при определенной температуре создает трехмерную картину траекторий движения вакансий, которая проецировалась на плоскость перпендикулярную к оси разориентации ГЗ (верхняя проекция) и на плоскость границы (нижняя проекция) в зависимости от температуры (рис.4г). При низких температурах движение атомов имеет явно выраженный вакансионный характер, причем скачки в границе практически отсутствуют. При повышении температуры увеличивается доля перескоков в границе, при этом атомы двигаются преимущественно вдоль оси разориентации. При дальнейшем увеличении температуры практически все скачки лежат вблизи плоскости границы.

### Изотропия атомных перескоков атомов несимметричных ГЗ

Анализ ежей и карт анизотропии для несимметричных ГЗ показал, что все для всех температур наблюдается выделенное направление перескоков вдоль оси разориентации. Однако с увеличением температуры перескок приобретает значительную хаотическую составляющую. По картам изотропии было определено, что для всех температур перескоки с углом  $\varphi = 0^\circ$  отсутствуют, то есть атомы не перемещаются перпендикулярно плоскости ГЗ. Для двух границ (123) и (178) направление перескоков совершается в плоскости границы практически в любых направлениях. Для остальных явно выражены два направления – вдоль оси разориентации и перпендикулярно ей для всех температур. По мере повышения температуры доля скачков не соответствующих этим направлениям значительно возрастает. При температурах близких к температуре плавления (~900 К), атомы совершают скачки практически в любых направлениях вдоль ГЗ, хотя статистически наибольшее количество скачков, по-прежнему, происходит вдоль оси разориентации и перпендикулярно ей.

Полную картину об изотропии движения атомов, если одновременно рассмотреть ежи, карты изотропии и треки вакансий. Изучение треков показало, что при низких температурах перескоки совершается в локальных областях границы. Интенсивность перескоков зависит от кристаллогеометрии границы и степени деформации структурных элементов. В частности для

двух границ (235) и (178) углы  $\Theta_1$  и  $\Theta_2$  отличаются друг от друга достаточно сильно, поэтому в их структуре есть сильно деформированные структурные элементы. Как следствие диффузионное движение происходит по всей плоскости границы равномерно, причем наиболее интенсивно диффузия происходит по сильно деформированным участкам границы. Для примера, на рис.5а изображена граница (078) с наложением диффузионного движения на нее. И наоборот, границы (257) и (145) имеют в своей структуре много почти идеальных структурных элементов, поэтому большие участки данной ГЗ не подвержены диффузионному движению атомов (рис.5б).



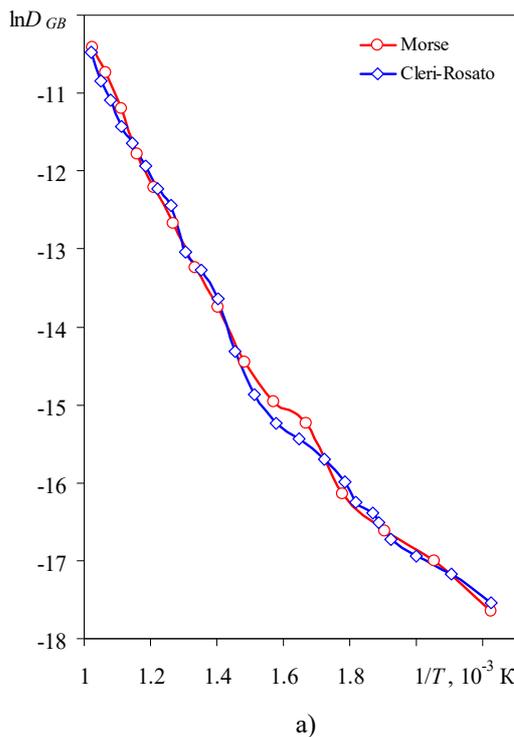
**Рис.5.** Диаграммы перескоков атомов с наложенными на них структурными элементами:  
а – (178), б – (145), в – (156)

**Fig.5.** Diagrams of atomic jumps with structural grain boundaries: a – (178), b – (145), c – (156)

По мере увеличения температуры интенсивность перескоков атомов возрастает, а ширина диффузионной зоны увеличивается. Кроме того как показано в работе [21] решеточные вакансии в процессе диффузионного движения

стекаются к границе. При больших температурах диффузионная зона имеет ширину порядка двух параметров решетки, а перескоки совершаются почти по всей длине границы. Анализ показал, что в процессе нагрева в структуре границ образуются области с сильно деформированной структурой, в которой и происходит наиболее интенсивное движение атомов. Таким образом, смена механизма самодиффузии происходит и в несимметричных ГЗ. Однако в силу нерегулярности структуры таких границ эти изменения происходят не так явно, как для специальных ГЗ.

Как было отмечено выше граница (156) содержит в своей структуре участки, которые не удалось описать в рамках модели структурных единиц. При более внимательном рассмотрении видно, что в этих участках примыкают два, почти идеальных кристалла, поэтому диффузия по ним отсутствует (рис.5в).



### Параметры зернограничной диффузии

Как следует из рис.4в, при диффузии по ГЗ расстояние перескока близко к радиусу первой координационной сферы, так как структура границы сохраняет ближний порядок. Межатомные расстояния в области границы могут уменьшаться или увеличиваться на несколько процентов, что не превышает обычные значения погрешности при экспериментальных определениях коэффициента диффузии. Поэтому предположение о длине единичного перескока равного радиусу первой координационной сферы является допустимым при исследовании механизмов диффузии в областях с избыточным и стесненным свободным объемом. Однако, энергия активации диффузии в области ГЗ может существенно понижаться.

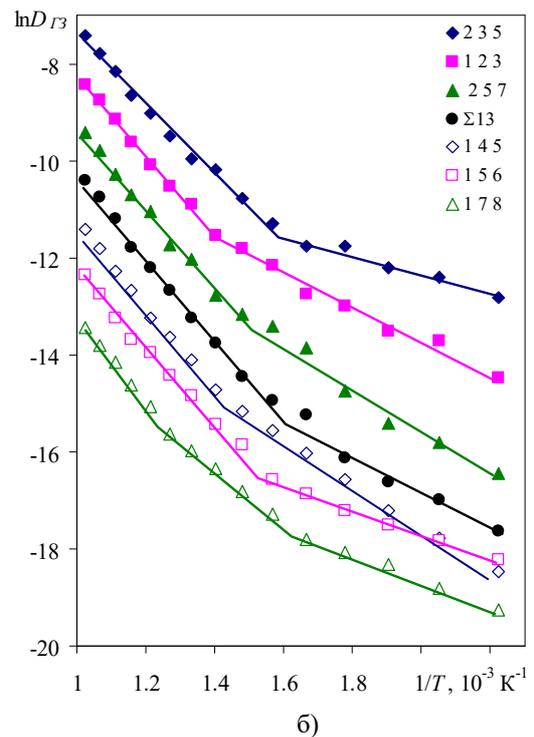


Рис.6. Температурные зависимости  $\ln D_{GB}$ : а) специальная ГЗ  $\Sigma 13(134)$ ; б) несимметричные ГЗ

Fig.6. Temperature dependencies  $\ln D_{GB}$ : а) special GB  $\Sigma 13(134)$ ; б) asymmetric GBs

Параметры самодиффузии в данной работе находились из наблюдений за перемещением атомов в процессе нагрева кристалла, содержащего границу. Коэффициенты самодиффузии определялись по количеству перескоков атомов ( $\Gamma$ ) в соответствии с выражением [22]

$$D_{GB} = \frac{1}{6} \alpha^2 \Gamma = \frac{1}{12} a^2 \Gamma, \quad (1)$$

где  $\alpha = r_1 = a\sqrt{2}/2$  – расстояние, на которое атом совершает единичный скачок. На рис.6а представлены результаты расчетов коэффициентов диффузии для ГЗ  $\Sigma 13(134)$  разными потенциалами. Как видно из рисунка коэффициенты диффузии имеют близкие значения. Кроме того на зависимости явно прослеживается

два линейных участка, а следовательно при определенной температуре происходит смена механизма диффузии. Как было показано в работе [23] изменение наклона аррениусовской зависимости связано с перестройкой структуры данной границы. На рис.6б приведены зависимости коэффициентов диффузии для несимметричных ГЗ от температуры. Каждая точка является усредненным значением коэффициента диффузии, полученным с использованием потенциала Морзе и Клери-Розато. Для удобства эти зависимости разнесены по вертикальной оси, так как значения коэффициентов диффузии имеют близкие значения. Для границ с  $\Theta_1 > \Theta/2$  значения логарифма коэффициентов диффузии увеличены, а для  $\Theta_1 < \Theta/2$  уменьшены путем добавления  $\pm 0,5$ ,  $\pm 1,0$  и  $\pm 1,5$ . Для сравнения на рисунке приведена зависимость для симметричной ГЗ  $\Sigma 13(134)$ , значения коэффициентов диффузии для которой не изменены.

**Таблица 2.** Параметры зернограницной самодиффузии: энергия активации (в кДж/моль и эВ) и предэкспоненциальный множитель ( $\text{см}^2/\text{с}$ )

**Table 2.** Parameters of grain-boundary self-diffusion: activation energy (kJ/mol and eV) and pre-exponent ( $\text{cm}^2/\text{s}$ )

ГЗ	$Q$ , кДж/моль	$Q$ , эВ	$D_0$ , $\text{см}^2/\text{с}$
$\Theta_1 > \Theta/2$			
(2 3 5)	58,7	0,605	$3,48 \cdot 10^{-06}$
	16,6	0,172	$1,19 \cdot 10^{-09}$
(1 2 3)	68,9	0,711	$1,59 \cdot 10^{-05}$
	29,2	0,301	$1,68 \cdot 10^{-08}$
(2 5 7)	69,6	0,718	$1,46 \cdot 10^{-05}$
	39,0	0,402	$7,51 \cdot 10^{-08}$
$\Theta_1 < \Theta/2$			
(1 4 5)	73,1	0,754	$2,33 \cdot 10^{-05}$
	38,1	0,393	$6,29 \cdot 10^{-08}$
(1 5 6)	63,4	0,654	$6,83 \cdot 10^{-06}$
	20,7	0,213	$2,20 \cdot 10^{-09}$
(1 7 8)	72,7	0,749	$2,30 \cdot 10^{-05}$
	46,2	0,477	$3,83 \cdot 10^{-07}$
	21,8	0,225	$3,03 \cdot 10^{-09}$

По графикам были определены параметры аррениусовских зависимостей зернограницной самодиффузии. Значения параметров самодиффузии ( $D_0$  и  $Q$ ) приведены в таблице 2. Увеличение энергии активации с повышением температуры связано, видимо, с трансформацией структурных элементов границ и увеличение

доли перескоков атомов по зернограницным вакансиям.

## Плавление ГЗ

Высокотемпературные участки зернограницной диффузии характеризуются почти одинаковыми наклонами аррениусовской зависимости, но захватывают различные температурные интервалы. Так для ГЗ (235) этот участок начинается при температурах  $\sim 650$  К, для границы (178) более 800 К, а для остальных при различных температурах между этими температурами. Это дает право предполагать, что плавление ГЗ также происходит при различных температурах. В работе [24] была разработана методика определения температуры плавления ГЗ и показано, что границы могут плавиться как при температуре ниже температуры плавления монокристалла, так и выше нее. В нашей работе молекулярно-динамический эксперимент проводился до температур, при которых бикристалл, содержащий границу, полностью терял упорядоченность структуры, то есть приходил в расплавленное состояние. Для сравнения мы провели эксперимент по плавлению монокристалла с равновесным количеством вакансий по методике, описанной в [24] с использованием как потенциала Морзе, так и потенциала Клери-Розато.

Расчеты показали, что границы плавятся при различных температурах ниже температуры плавления монокристалла. Данные по этим температурам приведены в таблице 3.

Значения температуры плавления ГЗ  $T_{GB}$  представлены относительно температуры плавления монокристалла  $T_m$  с равновесным количеством вакансий. Самую высокую температуру плавления имеют границы (257) и (145). Для этих границ углы  $\Theta_1$  и  $\Theta_2$  имеют близкие значения, поэтому структурные элементы в них являются наименее деформированными, а структурные элементы располагаются плотно друг к другу либо на небольшом расстоянии. Вследствие этого диффузионное движение атомов в области границы незначительно (рис.5б). Самую низкую температуру имеют границы (235) и (178). Они состоят из наиболее деформированных структурных. Диффузия атомов по данным границ протекает наиболее интенсивно (рис.5а), что и влияет на температуру разупорядочения зернограницного слоя.

**Таблица 3.** Температура плавления несимметричных ГЗ ( $T_{GB}/T_m$ ), область зарождения жидкой фазы и ширина проплавленной зоны**Table 3.** Melting temperature of asymmetrical grain boundaries ( $T_{GB}/T_m$ ), phase initiation region and melting zone width

ГЗ	Морзе			Клери-Розато		
	$T_{GB}/T_m$	Область начала	Ширина	$T_{GB}/T_m$	Область начала	Ширина
(2 3 5)	0,931	<i>top</i>	<i>low</i>	0,908	<i>top</i>	<i>low</i>
(1 2 3)	0,940	<i>top</i>	<i>low</i>	0,925	<i>top</i>	<i>middle</i>
(2 5 7)	0,968	<i>centre</i>	<i>middle</i>	0,963	<i>centre</i>	<i>high</i>
(1 4 5)	0,966	<i>centre</i>	<i>high</i>	0,931	<i>centre</i>	<i>middle</i>
(1 5 6)	0,963	<i>bottom</i>	<i>middle</i>	0,925	<i>centre</i>	<i>middle</i>
(1 7 8)	0,908	<i>bottom</i>	<i>low</i>	0,905	<i>bottom</i>	<i>low</i>

В таблице также отражены области, в которых происходит зарождение жидкой фазы и ширина расплавленного слоя. Словом «*top*» обозначено зерно с углом  $\Theta_1$ , «*bottom*» – зерно с углом  $\Theta_2$ . Если жидкая фаза зарождается в плоскости границы, то «*center*». Ширина проплавленной зоны составила «*low*» менее двух параметров кристаллической решетки, «*middle*» – от двух до четырех параметров решетки, «*high*» – более четырех параметров решетки.

#### Заключение и выводы

В работе проведено исследование зернограничной самодиффузии по несимметричным границам зерен с осью разориентации [111]. Проведено сопоставление характера самодиффузии и структуры границ. Исследованы процессы высокотемпературной зернограничной диффузии. По работе сделаны следующие выводы.

1. Все исследованные несимметричные границы состоят из таких же структурных элементов, как и специальная граница  $\Sigma 13(134)$ , которые являются деформированными и развернутыми относительно плоскости границы. Расстояние между элементами изменяется от нуля до полутора параметров решетки. Для двух границ существуют участки, которые не удалось описать в модели структурных единиц.

2. Перескоки атомов в проекции на плоскость перпендикулярной оси разориентации показывают анизотропию перескоков для всех температур. С увеличением температуры перескоки приобретают значительную хаотическую составляющую. В проекции на плоскость ГЗ анизотропия перескоков является гораздо менее выраженной. Диффузия происходит наиболее активно по тем ГЗ структурные элементы которых наиболее деформированы.

3. Построены зависимости Аррениуса по которым определены параметры зернограничной диффузии. На зависимостях можно выделить высокотемпературную и низкотемпературную области. Наклоны всех графиков в высокотемпературной области одинаковые, т.к. при высокой температуре границы утрачивает свою структурную индивидуальность. В низкотемпературной области графики имеют от одного до двух линейных участков. Изменение наклона можно интерпретировать как смену преимущественного механизма самодиффузии.

4. Проведено исследование плавления по границам зерен. При высоких температурах зернограничная область аморфизуется раньше прилегающих зерен. Это позволяет утверждать, что границы плавятся при более низких температурах, которые составили от 0,91 до 0,97 температуры плавления монокристалла с равновесным количеством вакансий.

#### Список литературы

- Mishin Y., Herzig Chr. Grain boundary diffusion: recent progress and future research // Mater. Sci. Eng. A. 1999. V. 260, N 1–2. P. 55–71.
- Suzuki A., Mishin Y. Atomistic modeling of point defects and diffusion in copper grain boundaries // Interface Science. 2003. V. 11, N 1. P. 131–148.
- Suzuki A., Mishin Y. Atomic mechanisms of grain boundary diffusion: Low versus high temperatures // J. Mater. Sci. 2005. V.40, N 12. P. 3155–3161.
- Frolov T., Mishin Y. Molecular dynamics modeling of self-diffusion along a triple junction // Phys. Rev. B. 2009. V. 79, N 17. P. 174110.
- Frolov T., Olmsted D.L., Asta M., Mishin Y. Structural phase transformations in metallic

- grain boundaries // *Nat. Commun.* 2013. N 4. P. 1899.
6. Новоселов И.И., Куксин А.Ю., Янилкин А.В. Коэффициенты диффузии вакансий и междоузлий вдоль межзеренных границ наклона в молибдене // *ФТТ.* 2014. Т. 56, № 5. С. 988–994.
7. Mohammadzadeh R., Mohammadzadeh M. Effect of grain boundary misorientation on the apparent diffusivity in nanocrystalline aluminum by atomistic simulation study // *J. Appl. Phys.* 2018. V. 124, N 3. P. 035102.
8. Yang S., Yun S.-H., Oda T. Molecular dynamics simulation on stability and diffusivity of hydrogen around a  $\langle 111 \rangle$  symmetric tilt grain boundary in bcc-Fe // *Fusion Eng. Des.* 2018. V. 131. P. 105–110.
9. Mendeleev M.I., Zhang H., Srolovitz D.J. Grain boundary self-diffusion in Ni: Effect of boundary inclination // *J. Mater. Res.* 2005. V. 20, N 5. P. 1146–1153.
10. Векман А.В., Демьянов Б.Ф. Базовые элементы структуры границ зерен наклона. Часть 2. Ось разориентации  $[110]$  и  $[111]$  // *ФТТ.* 2021. Т. 63, № 1. С. 55–64.
11. Векман А.В., Драгунов А.С., Демьянов Б.Ф., Адарич Н.В. Энергетический спектр границ зерен наклона в меди // *Изв. вузов. Физика.* 2012. Т. 55, № 7. С. 65–71.
12. Morse P.M. Diatomic Molecules According to the Wave Mechanics. II. Vibrational Levels // *Phys. Rev.* 1929. V. 34, N 1. P. 57–64.
13. Cleri F., Rosato V. Tight-binding potentials for transition metals and alloys // *Phys. Rev. B.* 1993. V. 48, N 1. P. 22–33.
14. Царегородцев А.И., Горлов Н.В., Демьянов Б.Ф., Старостенков М.Д. Атомная структура антифазной границы и ее влияние на состояние решетки вблизи дислокации в упорядоченных сплавах со сверхструктурой  $L_{12}$  // *ФММ.* 1984. Т. 58, № 2. С. 336–343.
15. Векман А.В., Демьянов Б.Ф., Драгунов А.С. Моделирование границ зерен: роль потенциала межатомного взаимодействия // *Известия АлтГУ.* 2018. № 1(99). С. 11–18
16. Векман А.В., Демьянов Б.Ф. Структурно-вакансионная модель границ зерен // *ФММ.* 2019. Т. 120, № 1. С. 53–62.
17. Старостенков М.Д., Демьянов Б.Ф., Векман А.В. Малоугловые границы зерен в упорядоченном сплаве CuAu // *Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования.* 2000. № 4. С. 54–58.
18. Векман А.В., Демьянов Б.Ф., Старостенков М.Д. Ориентационная зависимость энергии границ зерен в металлах с объемноцентрированной кубической решеткой // *Известия ВУЗов. Черная металлургия.* 2001. № 2. С. 39–42.
19. Демьянов Б.Ф., Драгунов А.С., Векман А.В. Механизмы самодиффузии по границам зерен в алюминии // *Известия АлтГУ.* 2010. № 1–2(65). С. 158–161.
20. Драгунов А.С. Влияние атомной структуры на механизмы самодиффузии по границам зерен наклона в алюминии: автореф. дис. ... канд. физ.-мат. наук. Барнаул, 2012. 23 с.
21. Векман А.В., Демьянов Б.Ф., Драгунов А.С. Молекулярно-динамическое исследование взаимодействия вакансий с симметричными границами зерен наклона в алюминии // *ФММ.* 2015. Т. 116, № 6. С. 621–626.
22. Бокштейн Б.С. Атомы блуждают по кристаллу / под ред. Л.Г. Асламазова. М.: Наука, 1984. 208 с.
23. Векман А.В., Демьянов Б.Ф., Шмаков И.А. Коэффициенты зернограничной самодиффузии в алюминии (компьютерный расчет) // *Известия АлтГУ.* 2013. № 1–2(77). С. 141–145.
24. Векман А.В., Демьянов Б.Ф., Драгунов А.С. Моделирование процесса плавления границ зерен в алюминии // *Известия ВУЗов. Физика.* 2015. Т. 58, № 12. С. 58–65.

#### Информация об авторах

А. В. Векман – доктор физико-математических наук, доцент, профессор кафедры физики Алтайского государственного технического университета им. И.И. Ползунова.

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

#### References

- Mishin, Y. & Herzig, Chr. (1999). Grain boundary diffusion: recent progress and future research. *Mater. Sci. Eng. A.*, 260(1–2), 55–71.
- Suzuki, A. & Mishin, Y. (2003). Atomistic modeling of point defects and diffusion in copper grain boundaries. *Interface Science*, 11(1), 131–148.
- Suzuki, A. & Mishin, Y. (2005). Atomic mechanisms of grain boundary diffusion: Low versus high temperatures. *J. Mater. Sci.*, 40(12), 3155–3161.
- Frolov, T. & Mishin, Y. (2009). Molecular dynamics modeling of self-diffusion along a triple junction. *Phys. Rev. B.*, 79(17), 174110.

5. Frolov, T., Olmsted, D. L., Asta, M. & Mishin, Y. (2013). Structural phase transformations in metallic grain boundaries. *Nat. Commun*, (4), 1899.
6. Novoselov, I. I., Kuksin, A. Yu. & Yanilkin, A. V. (2014). Diffusion coefficients of vacancies and interstitials along tilt grain boundaries in molybdenum. *Physics of the Solid State*, 56(5), 1025–1032.
7. Mohammadzadeh, R. & Mohammadzadeh, M. (2018). Effect of grain boundary misorientation on the apparent diffusivity in nanocrystalline aluminum by atomistic simulation study. *J. Appl. Phys.*, 124(3), 035102.
8. Yang, S., Yun, S.-H. & Oda, T. (2018). Molecular dynamics simulation on stability and diffusivity of hydrogen around a  $\langle 111 \rangle$  symmetric tilt grain boundary in bcc-Fe. *Fusion Eng. Des.*, 131, 105–110.
9. Mendeleev, M. I., Zhang, H. & Srolovitz, D. J. (2005). Grain boundary self-diffusion in Ni: Effect of boundary inclination. *J. Mater. Res.*, 20(5), 1146–1153.
10. Weckman, A. V. & Dem'yanov, B. F. (2021). Basic structural units of tilt grain boundaries. II. Misorientation axes  $[110]$  and  $[111]$ . *Physics of the Solid State*, 63(1), 54–63.
11. Weckman, A. V., Dragunov, A. S., Dem'yanov, B. F. & Adarich, N. V. (2012). Energy spectrum of tilt grain boundaries in copper. *Russian Physics Journal*, 55(7), P.799–806.
12. Morse, P. M. (1929). Diatomic Molecules According to the Wave Mechanics. II. Vibrational Levels. *Phys. Rev.*, 34(1), 57–64.
13. Cleri, F. & Rosato, V. (1993). Tight-binding potentials for transition metals and alloys. *Phys. Rev. B*, 48(1), 22–33.
14. Tsaregorodtsev, A. I., Gorlov, N. V., Dem'yanov, B. F. & Starostenkov, M. D. (1984). Atomnaya struktura antifaznoy granitsy i yeye vliyaniye na sostoyaniye reshetki vblizi dislokatsii v uporyadochennykh splavakh so sverkhstrukuroy  $L1_2$ . *Fizika metallov i metallovedeniye*, 58(2), 336–343. (In Russ.).
15. Weckman, A. V., Dem'yanov, B. F. & Dragunov, A. S. (2018). Modelirovaniye granits zeren: rol' potentsiala mezhatomnogo vzaimod-eystviya. *Izvestiya AltGU*, 99(1), 11–18. (In Russ.).
16. Weckman, A. V. & Dem'yanov, B. F. (2019). Structural vacancy model of grain boundaries. *Physics of Metals and Metallography*, 120(1), 56–65.
17. Starostenkov, M. D., Dem'yanov, B. F. & Vekman, A. V. (2001). Low-angle grain boundaries in an ordered CuAu alloy. *Journal of Surface Investigation: X-Ray, Synchrotron and Neutron Techniques*, 16(4), 645–652.
18. Vekman, A. V., Demyanov, B. F. & Starostenkov, M. D. (2001). Orientational dependence of the grain-boundary energy in metals with a body-centered cubic lattice. *Steel in Translation*, 31(2), 54–58.
19. Dem'yanov, B. F., Dragunov, A. S. & Weckman, A. V. (2010). Mekhanizmy samodif-fuzii po granitsam zeren v alyuminii. *Izvestiya AltGU*, 65(1–2), 158–161. (In Russ.).
20. Dragunov, A. S. (2012). Vliyaniye atomnoy struktury na mekhanizmy samodiffuzii po granitsam zeren naklona v alyuminii: avtoref. dis. ... kand. fiz.-mat. nauk. Barnaul. P. 23. (In Russ.).
21. Weckman, A. V., Demyanov, B. F. & Dragunov, A. S. (2015). Molecular-dynamic investigation of the interaction of vacancies with symmetrical tilt grain boundaries in aluminum. *Physics of Metals and Metallography*, 116(6), 586–591.
22. Bokshiteyn, B. S. (1984). Atomy bluzhdayut po kristallu / pod red. L.G. Aslamazova. M.: Nauka. P. 208. (In Russ.).
23. Weckman, A. V., Dem'yanov, B. F. & Shmakov, I. A. (2013). Koeffitsiyenty zernogranichnoy samodiffuzii v alyuminii (komp'yuternyy raschet). *Izvestiya AltGU*, 77(1–2), 141–145. (In Russ.).
24. Weckman, A. V., Demyanov, B. F. & Dragunov, A. S. (2016). Simulation of the process of grain-boundary melting in aluminum. *Russian Physics Journal*, 58(12), 1732–1740.

#### Information about the authors

A. V. Weckman – Doctor of Physical and Mathematical Sciences, Associate Professor, Professor of the Department of Physical, Altai State Technical University.

B. F. Dem'yanov – Doctor of Physical and Mathematical Sciences, Professor, Professor of the Department of Physical, Altai State Technical University.

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

Статья поступила в редакцию 08.06.2024; одобрена после рецензирования 17.07.2024; принята к публикации 01.08.2024.

The article was received by the editorial board on 08 June 24; approved after reviewing 17 July 24; accepted for publication 01 Aug. 24.

Научная статья

1.3.8. Физика конденсированного состояния (физико-математические науки)

УДК 621.7

doi: 10.25712/ASTU.1811-1416.2024.03.003

## **МЕТОДИКА ОЦЕНКИ ДЛИНЫ УСТАЛОСТНЫХ ТРЕЩИН ПРИ ИХ ЗАЛЕЧИВАНИИ ИМПУЛЬСНЫМ ТОКОМ**

**Оксана Владимировна Муругова<sup>1</sup>, Марсель Ильясович Нагимов<sup>2</sup>,  
Гульнара Рашитовна Халикова<sup>3</sup>, Сергей Владимирович Дмитриев<sup>4†</sup>**

<sup>1,3,4</sup> Уфимский государственный нефтяной технический университет, ул. Космонавтов, 1, 450064, Уфа, Россия

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

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

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

<sup>1</sup> murugova.oxana@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0001-9510-4029>

<sup>2</sup> n\_marsel@mail.ru, <https://orcid.org/0009-0008-5128-3350>

<sup>3</sup> gulnara.r.khalikova@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0002-6712-8469>

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

**Аннотация.** В последнее время ведутся интенсивные исследования по залечиванию усталостных трещин путём пропускания импульсов электрического тока высокой плотности. При этом возникает задача определения на сколько укоротилась трещина за счёт оплавления материала в вершине трещины, вызванного джоулевым разогревом. Сложность решения этой задачи состоит в том, что после частичного заваривания трещины непросто определить местоположение вершины трещины с использованием оптического микроскопа. Определение точного местоположения вершины трещины также затруднено для образцов с загрязненной или корродированной поверхностью. В данной работе предложен подход к оценке длины трещины в образцах на усталостное нагружение, основанный на решении задачи теории упругости в двумерной постановке. Методом конечных элементов решена задача определения раскрытия трещины при нагружении консольно закреплённых образцов изгибающей нагрузкой в упругой области. Рассчитаны максимальные напряжения Мизеса в образце при нагружении единичной изгибающей силой. Величину раскрытия трещины можно измерить с помощью оптического измерительного микроскопа и по результатам расчёта определить длину трещины. Для тестирования предложенного подхода проведены экспериментальные исследования на полосках из титанового сплава ВТ6 с зеркально полированной поверхностью, которая позволила измерить длину усталостной трещины с помощью оптического микроскопа. Было получено три образца с трещинами разной длины, для которых проведены испытания на изгиб с измерением величины раскрытия трещины с помощью оптического микроскопа. Кроме того, длина трещины определялась из конечно-элементного расчёта, связывающего длину трещины с величиной её раскрытия при заданной нагрузке. Экспериментальные результаты хорошо согласуются с результатами моделирования.

**Ключевые слова:** усталостные испытания, усталостная трещина, длина трещины, метод конечных элементов.

**Благодарности:** Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда, грант № 24-11-00139.

---

**Для цитирования:** Муругова О.В., Нагимов М.И., Халикова Г.Р., Дмитриев С.В. Методика оценки длины усталостных трещин при их залечивании импульсным током // *Фундаментальные проблемы современного материаловедения*. 2024. Т. 21, № 3. С. 294–303. doi: 10.25712/ASTU.1811-1416.2024.03.003.

---

## METHOD FOR ESTIMATING THE LENGTH OF FATIGUE CRACKS DURING THEIR HEALING BY PULSED ELECTRIC CURRENT

Oxana V. Murugova<sup>1</sup>, Marsel I. Nagimov<sup>2</sup>, Gulnara R. Khalikova<sup>3</sup>, Sergey V. Dmitriev<sup>4†</sup><sup>1,3,4</sup> Ufa State Petroleum Technological University, Kosmonavtov St., 1, Ufa, 450064, Russia<sup>1</sup> Ufa University of Science and Technology, Zaki Validi St., 32, Ufa, 450076, Russia<sup>2,3</sup> Institute for Metals Superplasticity Problems of RAS, Khalturin St., 39, Ufa, 450001, Russia<sup>4</sup> Institute of Molecule and Crystal Physics, Ufa Federal Research Centre of RAS, Oktyabrya Ave., 71, Ufa, 450054, Russia<sup>1</sup> murugova.oxana@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0001-9510-4029><sup>2</sup> n\_marsel@mail.ru, <https://orcid.org/0009-0008-5128-3350><sup>3</sup> gulnara.r.khalikova@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0002-6712-8469><sup>4</sup> dmitriev.sergey.v@gmail.com<sup>†</sup>, <https://orcid.org/0000-0002-6744-4445>

**Abstract.** Recently, intensive research has been conducted on fatigue crack healing by passing pulses of high-density electric current. In this case there is a problem of determining how much the crack has shortened due to melting of the material at the crack tip caused by Joule heating. The difficulty in solving this problem is that after partial welding of the crack it is not easy to determine the location of the crack tip using an optical microscope. Determining the exact location of the crack tip is also difficult for specimens with contaminated or corroded surfaces. In this paper, we propose an approach to estimating the crack length in fatigue-loaded specimens based on the solution of a two-dimensional elasticity theory problem. The problem of determining the crack opening when cantilevered specimens are loaded with a bending load in the elastic region is solved by the finite element method. The maximum Mises stresses in the specimen when loaded with a unit bending force were calculated. The crack opening value can be measured using an optical measuring microscope and the crack length can be determined from the calculation results. To test the proposed approach, experimental studies were carried out on strips of VT6 titanium alloy with mirror polished surface, which allowed measuring the length of fatigue crack using an optical microscope. Three specimens with cracks of different lengths were obtained, for which bending tests were carried out with measurement of the crack opening value using an optical microscope. In addition, the crack length was determined from a finite element calculation relating the crack length to the crack opening at a given load. The experimental results are in good agreement with the modeling results.

**Keywords:** fatigue tests, fatigue crack, crack length, finite element method.

**Acknowledgements:** The work was supported by the Russian Science Foundation, grant No. 24-11-00139.

**For citation:** Murugova, O. V., Nagimov, M. I., Khalikova, G. R. & Dmitriev, S. V. (2024). Method for estimating the length of fatigue cracks during their healing by pulsed electric current. *Fundamental'nye problemy sovremennogo materialovedeniya (Basic Problems of Material Science (BPMS))*, 21(3), 294–303. (In Russ.). doi: 10.25712/ASTU.1811-1416.2024.03.003.

## Введение

Известно несколько важных для практики эффектов взаимодействия электрического тока с металлами, самый элементарный из них – выделение тепла, связанного с рассеянием потока электронов на тепловых колебаниях и на дефектах кристаллической структуры. Существует и так называемый электропластический эффект, заключающийся в повышении пластичности металлов без заметного нагрева при пропускании импульсного тока высокой плотности через металл, подвергаемый пластической деформации. Этот эффект был впервые описан для металлов О.А. Троицким [1, 2]. Электроимпульсная обработка металлов и сплавов находит различные применения для повышения их пластичности [3], в частности, при вытяжке [4–6], прокатке, штамповке, компактировании

стружки и других технологических процессов [7]. Поскольку повышение пластичности происходит без сильного нагрева, электропластическая деформация позволяет экономить энергию, затрачиваемую на формоизменение металла, а также избежать нежелательных фазовых переходов и других структурных изменений, протекающих при повышенных температурах. В этой связи, изучению технологических процессов, основанных на электропластическом эффекте, уделяется большое внимание во всем мире [8–13].

Технология электроимпульсной обработки током высокой плотности применяется для повышения эксплуатационных характеристик металлических материалов с 1990-х годов и по многим параметрам показала значительные преимущества перед традиционной термообработкой [14]. Однако изменения микроструктуры

ры металлов и сплавов, подвергнутых электроимпульсной обработке, изучены не полностью, и их влияние на различные материалы существенно различается. Электрические импульсы высокой плотности обычно приводят к структурным перестройкам, таким как динамическая рекристаллизация, перемещение дислокаций и измельчение зерен. Улучшение механических свойств металлов и сплавов после такой обработки может выражаться в значительном увеличении удлинения до разрыва. В результате данная технология открывает большие перспективы для повышения предела деформации и устранения трещин и дефектов при пластической обработке металлов.

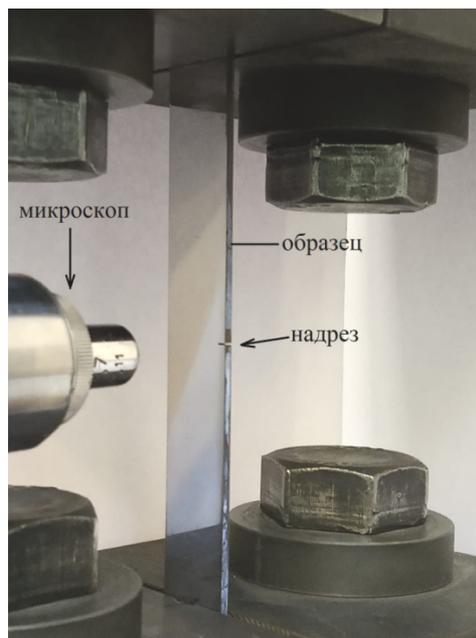
Следующим важным применением импульсного тока большой плотности является залечивание усталостных трещин путём оплавления материала в вершине трещины за счёт выделения джоулева тепла [15-16]. Помимо импульсного тока для этих целей могут применяться токи Фуко, наводимые в проводнике в переменном во времени электромагнитном поле. Процесс заваривания трещин током моделировался в ряде работ [18-26]. Импульсный ток с успехом применяются для повышения пластичности металлов при их обработке давлением [12, 13, 27].

Микротрещины могут быть заварены однократным импульсом, однако макротрещины обычно завариваются поэтапно несколькими последовательными импульсами. В лабораторных экспериментах нередко применяют образцы с надрезом, который является концентратором напряжений, от которого растёт трещина. При поэтапном заваривании трещины импульсами тока возникает задача оценки изменения длины трещины после каждого импульса. Однако не всегда можно с лёгкостью определить положение вершины трещины в образце. В настоящей работе предлагается подход к оценке длины трещины в образце на основе решения соответствующей задачи теории упругости о раскрытии трещины при изгибе образца заданной нагрузкой. Величину раскрытия трещины изгибающим усилием предлагается измерять оптическим микроскопом и сопоставлять измерения с результатами конечно-элементного расчёта для трещин разной длины.

### Экспериментальная часть

Образцы для усталостных испытаний из микроструктурного титанового сплава VT6 имели форму полос с размерами  $170 \times 18,2 \times 1,92$  мм. В середине образца при помощи электро-

искровой установки был сделан концентратор напряжений в виде надреза, выполненного путём захода проволоки диаметром 0,35 мм на глубину 2 мм. Таким образом, радиус кривизны концентратора составлял 0,175 мм. Образец в захватах испытательной машины представлен на рис.1, где также виден оптический микроскоп, позволяющий визуально контролировать рост усталостной трещины.



**Рис.1.** Образец с надрезом из микроструктурного титанового сплава VT6, установленный в захватах испытательной машины. Оптический микроскоп использовался для визуального наблюдения за ростом усталостной трещины

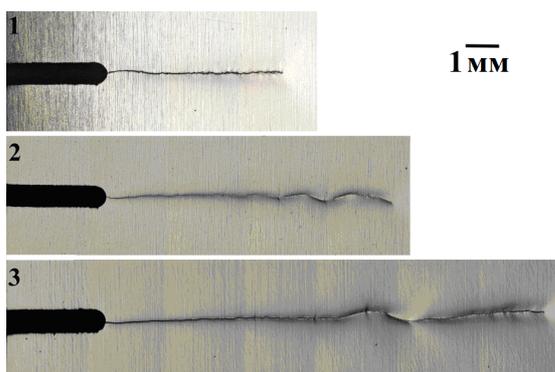
**Fig.1.** A notched sample made of microstructured titanium alloy VT6, installed in the grips of a testing machine. An optical microscope was used to visually observe fatigue crack growth

Константы упругости исследуемого сплава следующие: модуль Юнга 117 ГПа, коэффициент Пуассона 0,32, предел текучести 1100 МПа.

Усталостные трещины выращивались при переменном растяжении на сервогидравлической испытательной машине SchenckHydropulsPSA10 с коэффициентом асимметрии цикла  $R = (0,1-0,2)$  при комнатной температуре. Частота при синусоидальной форме нагружения составляла  $f=7$  Гц. Режимы нагружения при усталостных испытаниях: для образца №1 – максимальное усилие цикла  $P_{\max}=17,07$  кН, среднее усилие цикла  $P_{st}=10,24$  кН, минимальное усилие цикла  $P_{\min}=3,41$  кН; для образцов №2 и №3 – макси-

мальное усилие цикла  $P_{\max}=8,53$  кН, среднее усилие цикла  $P_{st}=6,83$  кН, минимальное усилие цикла  $P_{\min}=1,71$  кН.

На трёх образцах были выращены усталостные трещины различной длины  $l$ . Для образца №1  $l=5,34$  мм, для образца №2  $l=7,44$  мм и для образца №3  $l=10,37$  мм. Исследования микроструктуры исследуемого сплава проводили на оптическом микроскопе Bresser Science ADL-601P. Фотографии трещин на полированных поверхностях образца представлены на рис.2.



**Рис.2.** Фотографии усталостных трещин, выросших из вершины надреза. Надрез виден слева. Длины трещин сверху вниз: 5,34, 7,77 и 10,37 мм

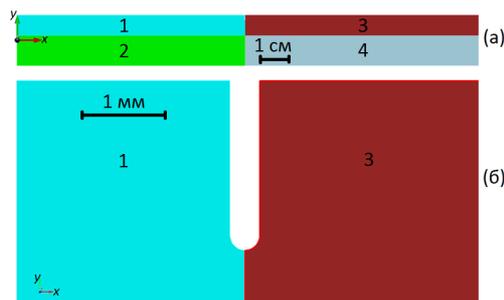
**Fig.2.** Photographs of fatigue cracks growing from the tip of a notch. The incision is visible on the left. Crack lengths from top to bottom: 5.34, 7.77 and 10.37 mm

## Конечно-элементное моделирование

### Геометрия

Задача решается в двумерной постановке, рассматривается плоское напряжённое состояние. Геометрия образца построена в программе Fidesys с помощью примитивов на основе вводных данных. Все координаты вводятся в программу в метрах, поскольку расчёты проводятся в международной системе измерения СИ.

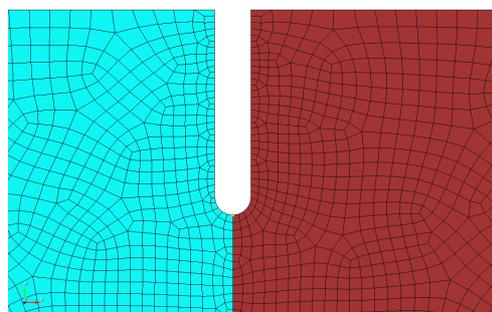
На рис.3а представлен общий вид пластины, разделённой на четыре области, и на рис.3б показан укрупненный план надреза. Области 1 и 3 разделены надрезом и трещиной, в то время как между областями 2 и 4 нет никакой физической границы, как нет её и между областями 1 и 2, а также 3 и 4. Трещина не видна на рисунке, поскольку принимается, что расстояние между её берегами равно нулю. Размеры исследуемой пластины следующие: длина 170 мм, ширина 18,2 мм и толщина 1,92 мм. Надрез имеет ширину 0,35 мм и глубину 2,0 мм. Длина трещины варьировалась.



**Рис.3.** а) общий вид образца с надрезом и трещиной, разделяющими области 1 и 3. Между областями 2 и 4 нет физической границы, так же как и между областями 1 и 2 и областями 3 и 4; б) крупный план надреза и трещины, разделяющей области 1 и 3

**Fig.3.** а) general view of the sample with a notch and a crack separating regions 1 and 3. There is no physical boundary between regions 2 and 4, as well as between regions 1 and 2 and regions 3 and 4; б) close-up of the cut and crack separating areas 1 and 3

Использовалась неоднородная по густоте конечно-элементная сетка со сгущением вблизи надреза и трещины с тем, чтобы точнее воспроизвести быстро меняющиеся с координатами параметры напряжённо-деформированного состояния вблизи вершины трещины (см. рис.4). Средний характерный размер конечного элемента в области сгущения составил 0,2 мм. Количество элементов 80574 шт.



**Рис.4.** Вид конечно-элементной сетки в окрестности надреза и трещины

**Fig.4.** View of a finite element mesh in the vicinity of a notch and crack

Используемые граничные условия и условия нагружения показаны на рис.5. На левом конце образца задавалась жесткая заделка, а на правом прикладывалась распределенная по торцу образца сила, создающая изгибающий момент, раскрывающий трещину. Поскольку решается задача линейной теории упругости, все параметры напряженно-деформированного состояния пропорциональны величине нагрузки и достаточно решить задачу для силы равной 1 Н.



**Рис.5.** Условия закрепления и нагружения образца с надрезом и трещиной. Левый конец образца жестко закреплен, на правый действует изгибающая сила, распределенная по торцу образца

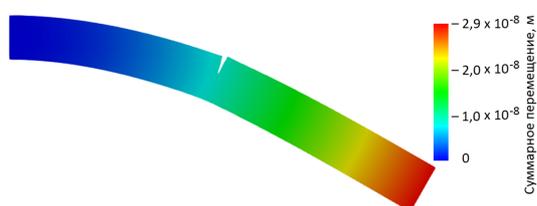
**Fig.5.** Conditions for fastening and loading a specimen with a notch and a crack. The left end of the sample is rigidly fixed, the right end is subject to a bending force distributed along the end of the sample

Были заданы следующие настройки решателя: вид анализа: статический; модель поведения: упругая; размерность: 2D.

### Результаты моделирования

Основными задачами проведения расчётов были: (1) определение зависимости раскрытия трещины от её длины и (2) определение максимальной интенсивности напряжений в деформированном образце как функции длины трещины. Из решения первой задачи можно экспериментально оценить длину трещины путём измерения её раскрытия. Решение второй задачи важно для того, чтобы в эксперименте при нагружении образца не выходить из области упругости, чтобы не вносить структурные изменения в материале.

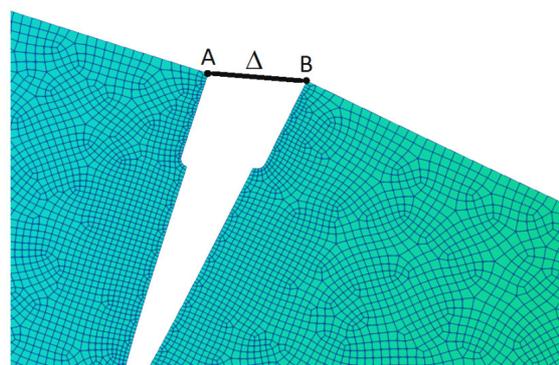
Консольно закреплённый образец с надрезом и трещиной, нагруженный изгибающей силой 1 Н, изображён на рис.6 в деформированном состоянии. Перемещения узлов умножены на большой коэффициент для того, чтобы выявить особенности формоизменения под нагрузкой. Суммарное перемещение (в метрах) также показано цветом в соответствии с приведённой шкалой. Максимальное перемещение  $2,9 \times 10^{-5}$  мм достигается на правом конце образца.



**Рис.6.** Вид деформированного консольно закреплённого образца при изгибающей силе 1 Н. Длина трещины 5 мм. Перемещения узлов умножены на большой коэффициент для выявления особенностей формоизменения под нагрузкой

**Fig.6.** View of a deformed cantilevered sample under a bending force of 1 N. Crack length 5 mm. The displacements of the nodes are multiplied by a large factor to identify the features of shape change under load

Величина раскрытия трещины определялась расстоянием  $\Delta$  между точками А и В, как показано на рис.7.



**Рис.7.** Изменение расстояния  $\Delta$  между узлами А и В служит мерой раскрытия трещины при нагружении образца. В данном примере длина трещины 5 мм

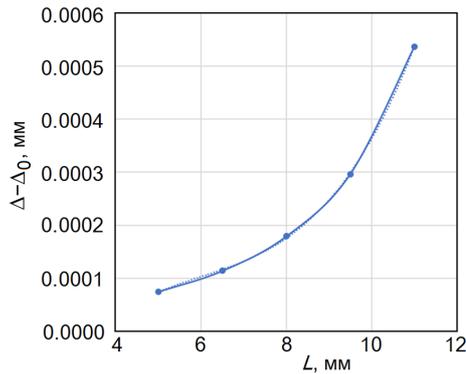
**Fig.7.** The change in the distance  $\Delta$  between nodes A and B serves as a measure of crack opening when the sample is loaded. In this example, the crack length is 5 mm

В ходе ряда однотипных расчётов с варьированием длины трещины ( $L = 5, 6.5, 8, 9.5$  и 11 мм) были получены значения  $\Delta$  для распределенной изгибающей силы 1 Н. Данные приведены в таблице 1 и представлены на рис.8.

**Таблица 1.** Величина  $\Delta$ , характеризующая раскрытие трещины при действии изгибающей силы 1 Н, для различных значений глубины трещины  $L$  при  $\Delta_0 = 0,35$  мм

**Table 1.** Value  $\Delta$  characterizing crack opening under the action of a bending force of 1 N, for various values of crack depth  $L$  at  $\Delta_0 = 0.35$  mm

$L$ (мм)	$\Delta - \Delta_0$ (мм)
5	0,0000742303
6,5	0,0001138480
8	0,0001790524
9,5	0,0002964355
11	0,0005367516



**Рис.8.** График зависимости расстояния  $\Delta$  от длины трещины  $L$  при распределенной изгибающей силе 1 Н. Данные аппроксимированы кубическим полиномом (1)

**Fig.8.** Graph of distance  $\Delta$  versus crack length  $L$  for a distributed bending force of 1 N. Data approximated by cubic polynomial (1)

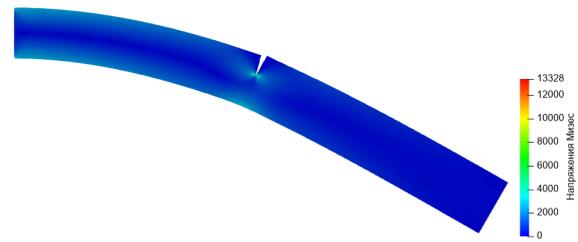
Зависимость расстояния  $\Delta - \Delta_0$  от длины трещины  $L$  (обе величины измеряются в мм) может быть аппроксимирована следующим кубическим полиномом

$$\Delta - \Delta_0 = 2 \cdot 10^{-6} L^3 - 4 \cdot 10^{-5} L^2 + 3 \cdot 10^{-4} L. \quad (1)$$

В предложенном методе оценки длины трещины по измерению её раскрытия при приложении к образцу изгибающей силы важно оценить максимальные напряжения, возникающие в образце при нагружении единичной силой. Это позволит при приложении силы не выходить за пределы упругости материала в образце и избежать появления новых дефектов в пластически деформируемых участках образца.

С этой целью проводились расчёты с варьированием длины трещины ( $L = 5, 6.5, 8, 9.5$  и  $11$  мм) и были получены значения максимальных напряжений Мизеса для распределенной изгибающей силы 1 Н. Пример визуализации распределения напряжений Мизеса по образцу для трещины длиной 5 мм приведен на рис.9. Видно, что максимальные напряжения наблюдаются в вершине трещины. Повышенные напряжения также видны ближе к заделанному концу образца (поскольку этот конец подвержен наибольшему изгибающему моменту), и на краях образца, на удалении от нейтральной линии изгиба консоли. Максимальное напряжение Мизеса в данном примере составило 13328 Па. Поскольку, как отмечалось выше, предел текучести сплава ВТ6 составляет 1100 МПа, максимальное значение изгибающей

силы, которое не выводит материал в область пластического течения, составляет 82,5 кН.



**Рис.9.** Вид распределения напряжений Мизеса по консольно закреплённому образцу при изгибающей силе 1 Н. Длина трещины 5 мм. Перемещения узлов умножены на большой коэффициент для выявления особенностей формоизменения под нагрузкой. Максимальное напряжение Мизеса в вершине трещины составило 13328 Па

**Fig.9.** Type of von Mises stress distribution over a cantilevered specimen under a bending force of 1 N. Crack length 5 mm. The displacements of the nodes are multiplied by a large factor to identify the features of shape change under load. The maximum von Mises stress at the crack tip was 13328 Pa

В таблице 2 представлены максимальные значения напряжений Мизеса в образце, нагруженном изгибающей силой 1 Н для разных значений длины трещины. Эти данные представлены графически на рис.10. Аппроксимирующий кубический полином представлен выражением (2).

**Таблица 2.** Величина максимального напряжения Мизеса (Па), возникающего в консольном образце при действии изгибающей силы 1 Н, для различных значений длины трещины  $L$

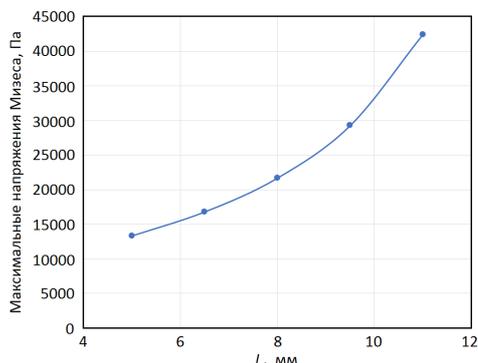
**Table 2.** The value of the maximum Mises stress (Pa) arising in a cantilever sample under the action of a bending force of 1 N, for different values of crack length  $L$

$L$ (мм)	Напряжения (Па)
5	13 327
6,5	16 798
8	21 686
9,5	29 286
11	42 460

Данные расчётов, приведённые на рис.10, аппроксимируются по методу наименьших квадратов следующим кубическим полиномом

$$\sigma_M^{max} = 102,64L^3 - 1761,2L^2 + 12404L - 17517, \quad (2)$$

где максимальные напряжения Мизеса измеряются в Па, а длина трещины  $L$  в мм.



**Рис.10.** График зависимости максимальных напряжений Мизеса от длины трещины  $L$  при распределенной изгибающей силе 1 Н. Данные аппроксимированы кубическим полиномом (2)

**Fig.10.** Graph of maximum von Mises stress versus crack length  $L$  for a distributed bending force of 1 N. Data approximated by cubic polynomial (2)

### Результаты эксперимента

Для консольно закрепленного образца с усталостной трещиной было экспериментально измерено раскрытие трещины под действием изгибающего момента по схеме нагружения, соответствующей рис.7. Геометрические размеры и упругие характеристики материала образца соответствовали тем, что использовались в конечно-элементном моделировании. Длина усталостной трещины  $L=7,77$  мм. Нагружение проводилось в упругой области, максимальная приложенная сила составила 150 Н. Отметим, что согласно аппроксимации (2) для рассмотренной трещины максимальное напряжение Мизеса при нагрузке 1 Н равно 20,7 кПа, что при нагрузке 150 Н дает 3,1 МПа при пределе текучести 1100 МПа.

Согласно аппроксимации (1), для усталостной трещины  $L=7,77$  мм при нагрузке 1 Н,  $\Delta-\Delta_0=1,7 \cdot 10^{-4}$  мм. При нагрузке 150 Н получаем  $2,55 \cdot 10^{-2}$  мм. Экспериментально измеренное значение раскрытия трещины при действии такой нагрузки оказалось равным  $2,67 \cdot 10^{-2}$  мм, что отличается от расчетного на 4,5 %.

### Заключение

Предложен метод оценки длины трещины в образце на усталостные испытания, который основан на измерении с помощью оптического микроскопа величины раскрытия трещины при

нагружении консольно закрепленного образца заданной изгибающей силой. Результат измерения сопоставляется с результатом решения соответствующей задачи теории упругости методом конечных элементов по полученной зависимости раскрытия трещины от её длины при заданной нагрузке. Проведён проверочный эксперимент, который показал результат, отличающийся от теоретического расчета на 4,5 %. Получена зависимость максимального напряжения Мизеса от приложенной нагрузки, что позволяет установить значения силы, изгибающей образец, не выводящей материал за пределы упругости.

Предложенный метод предполагается использовать в экспериментах по залечиванию усталостных трещин импульсным током высокой плотности.

### Список литературы

1. Troitsky O.A. Electromechanical effect in metals // JETP Lett. 1969. V. 10, N 1. P. 18–22.
2. Troitskiy O.A. Rate and temperature dependence of the electroplastic effect // Physics of Metals and Metallography. 1971. V. 32, N 2. P. 178–183.
3. Dimitrov N.K., Liu Y., Horstemeyer M.F. Electroplasticity: A review of mechanisms in electro-mechanical coupling of ductile metals // Mechanics of Advanced Materials and Structures. 2022. V. 29. P. 705–716.
4. Bazaykin V.I., Gromov V.E., Kuznetsov V.A., Peretyatko V.N. Mechanics of electrostimulated wire drawing // International Journal of Solids and Structures. 1991. V. 27, Is. 13. P. 1639–1643.
5. Tsellermaer, V.Ya., Gromov V.E., Kornienko L.A., Chubenko T.Yu., Aponasenkova O.V. Mechanisms of electrostimulated plasticity during wire-drawing of stainless steel Kh18N10T // Soviet Physics Journal. 1991. V. 34, N 11. P. 1004–1007.
6. Gromov V.E., Petrunin V.A. Localization of plastic deformation under conditions of electrostimulated drawing // Physica Status Solidi (a). 1993. V. 139, N 1. P. 77–81.
7. Skvortsov O.B., Stashenko V.I., Troitsky O.A. Electroplastic effect and interaction of an electrical impulse with a conductor // Letters on Materials. 2021. V. 11, N 4. P. 473–478.
8. Li M., Guo D., Li J., Zhu S., Xu C. et al. Achieving heterogeneous structure in hcp Zr via

- electroplastic rolling // Mater. Sci. Eng. A. 2018. V. 722. P. 93–98.
9. Liu Y.Y., Zhu W.C., Deng W.K., Song P., Liu X.M. et al. Tailoring phase composition of a multielement TiZrAlV alloy via electroplastic rolling // Materials Letters. 2022. V. 326, N 1. 132982.
10. Jeong H.-J., Park J.-W., Shin E., Woo W., Kim M.-J. et al. Electric current-induced precipitation hardening in advanced high-strength steel // Scripta Mater. 2022. V. 220. 114933.
11. Yang D., Conrad H. Exploratory study into the effects of an electric field and of high current density electropulsing on the plastic deformation of TiAl // Intermetallics. 2001. V. 9. P. 943–947.
12. Stolyarov V., Calliari I., Gennari C. Features of the interaction of plastic deformation and pulse current in various materials // Mater. Lett. 2021. V. 299. 130049.
13. Stolyarov V., Misochenko A. A pulsed current application to the deformation processing of materials // Materials. 2023. 16(18). 6270.
14. Sheng Y., Hua Y., Wang X., Zhao X., Chen L. et al. Application of high-density electropulsing to improve the performance of metallic materials: Mechanisms, microstructure and properties // Materials. 2018. 11(2). P. 185.
15. Zhou Y., Guo J., Gao M., He G. Crack healing in a steel by using electropulsing technique // Materials Letters. 2004. 58(11). P. 1732–1736.
16. Hosoi A., Nagahama T., Ju Y. Fatigue crack healing by a controlled high density electric current field // Materials Science and Engineering: A. 2012. V. 533. P. 38–42.
17. Kukudzhанov V.N., Kolomiets-Romanenko A.V. Study of the influence of electric current dynamical action on mechanical properties of materials with ordered structure of defects // Mech. Solids. 2010. V. 45. P. 465–475.
18. Qin R.S., Su S.X. Thermodynamics of crack healing under electropulsing // J. Mater. Res. 2002. V. 17. P. 2048–2052.
19. Conrad H. A study into the mechanism(s) for the electroplastic effect in metals and its application to metalworking, processing and fatigue // Final Report ARO Proposal. 1989. 23090-MS.
20. Yu J., Zhang H., Deng D., Hao S. Numerical calculation and experimental research on crack arrest by detour effect and joule heating of high pulsed current in remanufacturing // Chinese J. Mech. Eng. 2014. V. 27, N 4. P. 745–753.
21. Klyushnikov V.D., Ovchinnikov I.V. Plane problem of effect of an instantaneous point heat source // Mech. Solids. 1988. V. 23, N 4. P. 113–117.
22. Klyushnikov V.D. Modeling the treatment of high-energy pulsed electromagnetic field of the micro-cracks in a polycrystalline metal // PNRPU Mechanics Bulletin. 2015. V. 58. P. 138–158.
23. Kukudzhанov K.V., Levitin A.L. Modeling the healing of microcracks in metal stimulated by a pulsed high-energy electromagnetic field. Part II // Nanomech. Sci. Technol. 2016. V. 7, N 2. P. 123–148.
24. Kukudzhанov K.V., Levitin A.L. Healing of damaged metal by a pulsed high-energy electromagnetic field // J. Phys.: Conf. Ser. 2018. V. 991. 012049.
25. Kukudzhанov K.V., Levitin A.L. Phase transformations in metals stimulated by a pulsed high energy electromagnetic field // Procedia IU-TAM. 2017. V. 23. P. 84–100.
26. Kukudzhанov K.V., Levitin A.L. Modeling the healing of microcracks in metal stimulated by a pulsed high-energy electromagnetic field. Part I // Nanomech. Sci. Technol. 2015. V. 6, N 3. P. 233–249.
27. 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.

### Информация об авторах

*О. В. Муругова – кандидат технических наук, доцент кафедры оборудования и технологии сварки и контроля Уфимского государственного нефтяного технического университета.*

*М. И. Нагимов – младший научный сотрудник группы механических испытаний Института проблем сверхпластичности металлов РАН.*

*Г. Р. Халикова – кандидат технических наук, старший научный сотрудник группы рентгеноструктурного анализа Института проблем сверхпластичности металлов РАН; доцент кафедры «Технологические машины и оборудование» Уфимского государственного нефтяного технического университета.*

*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. Troitsky, O. A. (1969). Electromechanical effect in metals. *JETP Lett.*, 10(1), 18–22.
2. Troitskiy, O. A. (1971). Rate and temperature dependence of the electroplastic effect. *Physics of Metals and Metallography*, 32(2), 178–183.
3. Dimitrov, N. K., Liu, Y. & Horstemeyer, M. F. (2022). Electroplasticity: A review of mechanisms in electro-mechanical coupling of ductile metals. *Mechanics of Advanced Materials and Structures*, 29, 705–716.
4. Bazaykin, V. I., Gromov, V. E., Kuznetsov, V. A. & Peretyatko, V. N. (1991). Mechanics of electrostimulated wire drawing. *International Journal of Solids and Structures*, 27(13), 1639–1643.
5. Tsellermaer, V. Ya., Gromov, V. E., Kornienko, L. A., Chubenko, T. Yu. & Aponasenkova, O. V. (1991). Mechanisms of electrostimulated plasticity during wire-drawing of stainless steel Kh18N10T. *Soviet Physics Journal*, 34(11), 1004–1007.
6. Gromov, V. E. & Petrunin, V. A. (1993). Localization of plastic deformation under conditions of electro-stimulated drawing. *Physica Status Solidi (a)*, 139(1), 77–81.
7. Skvortsov, O. B., Stashenko, V. I. & Troitsky, O. A. (2021). Electroplastic effect and interaction of an electrical impulse with a conductor. *Letters on Materials*, 11(4), 473–478.
8. Li, M., Guo, D., Li, J., Zhu, S., Xu, C. et al. (2018). Achieving heterogeneous structure in hcp Zr via electroplastic rolling. *Mater. Sci. Eng. A.*, 722, 93–98.
9. Liu, Y. Y., Zhu, W. C., Deng, W. K., Song, P. & Liu, X. M. et al. (2022). Tailoring phase composition of a multielement TiZrAlV alloy via electroplastic rolling. *Materials Letters*, 326(1), 132982.
10. Jeong, H.-J., Park, J.-W., Shin, E., Woo, W. & Kim, M.-J. et al. (2022). Electric current-induced precipitation hardening in advanced high-strength steel. *Scripta Mater.*, 220, 114933.
11. Yang, D. & Conrad, H. (2001). Exploratory study into the effects of an electric field and of high current density electropulsing on the plastic deformation of TiAl. *Intermetallics*, 9, 943–947.
12. Stolyarov, V., Calliari, I. & Gennari, C. (2021). Features of the interaction of plastic deformation and pulse current in various materials. *Mater. Lett.*, 299, 130049.
13. Stolyarov, V. & Misochenko, A. (2023). A pulsed current application to the deformation processing of materials. *Materials*, 16(18), 6270.
14. Sheng, Y., Hua, Y., Wang, X., Zhao, X. & Chen, L. et al. (2018). Application of high-density electropulsing to improve the performance of metallic materials: Mechanisms, microstructure and properties. *Materials*, 11(2), 185.
15. Zhou, Y., Guo, J., Gao, M. & He, G. (2004). Crack healing in a steel by using electropulsing technique. *Materials Letters*, 58(11), 1732–1736.
16. Hosoi, A., Nagahama, T. & Ju, Y. (2012). Fatigue crack healing by a controlled high density electric current field. *Materials Science and Engineering: A.*, 533, 38–42.
17. Kukudzhанov, V. N. & Kolomiets-Romanenko, A. V. (2010). Study of the influence of electric current dynamical action on mechanical properties of materials with ordered structure of defects. *Mech. Solids*, 45, 465–475.
18. Qin, R. S. & Su, S. X. (2002). Thermodynamics of crack healing under electropulsing. *J. Mater. Res.*, 17, 2048–2052.
19. Conrad, H. (1989). A study into the mechanism(s) for the electroplastic effect in metals and its application to metalworking, processing and fatigue. *Final Report ARO Proposal*, 23090-MS.
20. Yu, J., Zhang, H., Deng, D. & Hao, S. (2014). Numerical calculation and experimental research on crack arrest by detour effect and joule heating of high pulsed current in remanufacturing. *Chinese J. Mech. Eng.*, 27(4), 745–753.
21. Klyushnikov, V. D. & Ovchinnikov, I. V. (1988). Plane problem of effect of an instantaneous point heat source. *Mech. Solids*, 23(4), 113–117.
22. Klyushnikov, V. D. (2015). Modeling the treatment of high-energy pulsed electromagnetic field of the micro-cracks in a polycrystalline metal. *PNRPU Mechanics Bulletin*, 58, 138–158.
23. Kukudzhанov, K. V. & Levitin, A. L. (2016). Modeling the healing of microcracks in metal stimulated by a pulsed high-energy electromagnetic field. Part II. *Nanomech. Sci. Technol.*, 7(2), 123–148.
24. Kukudzhанov, K. V. & Levitin, A. L. (2018). Healing of damaged metal by a pulsed high-energy electromagnetic field. *J. Phys.: Conf. Ser.*, 991, 012049.
25. Kukudzhанov, K. V. & Levitin, A. L. (2017). Phase transformations in metals stimulated by a pulsed high energy electromagnetic field. *Procedia IUTAM*, 23, 84–100.

26. Kukudzhанov, K. V. & Levitin, A. L. (2015). Modeling the healing of microcracks in metal stimulated by a pulsed high-energy electromagnetic field. Part I. *Nanomech. Sci. Technol.*, 6(3), 233–249.

27. Abdullina, D. U., Bebikhov, Yu. V., Tatarinov, P. S. & Dmitriyev, S. V. (2023). Obzor poslednikh dostizheniy v oblasti elektroplasticheskoy obrabotki metallov davleniyem. *Fundamental'nye problemy sovremennogo materialovedeniya (Basic Problems of Material Science (BPMS))*, 20(4), 469–483. (In Russ.).

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

*O. V. Murugova – Candidate of Sciences in Technology, Associate Professor of the Department of Equipment and Technology of Welding and*

*Control, Ufa State Petroleum Technological University.*

*M. I. Nagimov – Junior Researcher, Mechanical Testing Group, Institute for Metals Superplasticity Problems of RAS.*

*G. R. Khalikova – PhD, Scientific Associate of X-Ray group of the Institute for Metals Superplasticity Problems, Russian Academy of Sciences, Associate Professor of «Technological Machines and Equipmen» Department of the Ufa State Petroleum Technological University.*

*S. V. Dmitriev – Doctor of Physical and Mathematical Sciences, Professor, Head of the Laboratory «Computer Simulations» of the 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 13.04.2024; одобрена после рецензирования 03.06.2024; принята к публикации 03.07.2024.

The article was received by the editorial board on 13 Apr. 24; approved after reviewing 03 June 24; accepted for publication 03 July 24.

Научная статья

1.3.8. Физика конденсированного состояния (физико-математические науки)

УДК 669.056.91+621.45.038.72

doi: 10.25712/ASTU.1811-1416.2024.03.004

**ИССЛЕДОВАНИЕ БИОСОВМЕСТИМОСТИ ПЭО-ПОКРЫТИЙ НА МАГНИЕВОМ СПЛАВЕ МА8, СОДЕРЖАЩИХ НАНОЧАСТИЦЫ ПЕНТАОКСИДА ТАНТАЛА****Игорь Михайлович Имшинецкий<sup>1†</sup>, Виктория Викторовна Кашепа<sup>2</sup>,  
Константинэ Вахтангович Надараиа<sup>3</sup>, Дмитрий Валерьевич Машталяр<sup>4</sup>,  
Мария Алексеевна Пяткова<sup>5</sup>, Арина Игоревна Плешкова<sup>6</sup>, Ксения Алексеевна Фоменко<sup>7</sup>,  
Сергей Леонидович Синебрюхов<sup>8</sup>, Сергей Васильевич Гнеденков<sup>9</sup>**<sup>1, 2, 3, 4, 5, 6, 8, 9</sup> Институт химии ДВО РАН, просп. 100-летия Владивостока, 159, 690022, Владивосток, Россия<sup>7</sup> Дальневосточный федеральный университет, о. Русский, п. Аякс, 10, 690992, Владивосток, Россия<sup>1</sup> igorimshin@gmail.com<sup>†</sup>, <https://orcid.org/0000-0002-5055-1834><sup>2</sup> kashepavv@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0002-1610-095X><sup>3</sup> nadaraiakv@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0001-7835-2231><sup>4</sup> madiva@inbox.ru, <https://orcid.org/0000-0001-9645-4936><sup>5</sup> piatkova.maria.al@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0002-4601-3232><sup>6</sup> othariadna@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0002-1208-0947><sup>7</sup> fomenko.ka@dvfu.ru<sup>8</sup> sls@ich.dvo.ru, <https://orcid.org/0000-0002-0963-0557><sup>9</sup> svg21@hotmail.com, <https://orcid.org/0000-0003-1576-8680>

**Аннотация.** В работе представлены результаты исследований свойств покрытий, формируемых в дисперсных электролитах с наночастицами пентаоксида тантала. Полученные данные свидетельствуют о биоактивности и биосовместимости исследуемых покрытий. Наночастицы пентаоксида тантала действуют как центры зародышеобразования фосфатов кальция и существенно ускоряют образование гидроксипатита и его предшественников на поверхности покрытия. Более высокая шероховатость поверхности образцов и наличие агломератов частиц пентаоксида тантала способствуют повышению скорости формирования слоя апатитов вокруг агломератов по сравнению с базовым ПЭО-покрытием. Подобные свойства делают данные покрытия перспективными для защиты биорезорбируемых имплантатов на основе магниевых сплавов. Согласно *in vivo* исследованиям на покрытиях содержащих наночастицы Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, морфология клеток, аналогична контрольным образцам, что свидетельствует о хорошей биосовместимости покрытий. Результаты как СЭМ, так и гистологического анализа демонстрируют высокую биосовместимость образцов с пентаоксидом тантала. Морфология таких покрытий облегчает адсорбцию белков плазмы крови, что способствует врастанию ткани по сравнению с чистым сплавом магния. Покрытия предотвращают непосредственный контакт магниевых сплавов с коррозионной средой, существенно снижая интенсивность коррозионного разрушения, что предохраняет прилегающие ткани от повреждений и отслоений, вызванных скоплением газов и чрезмерным подщелачиванием окружающей имплантат среды, и обеспечивает положительный иммунный ответ. Исследования антибактериальных свойств покрытий с наночастицами Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> не выявили наличия зоны подавления роста бактерий в чашках Петри. Однако пентаоксид тантала мешает образоваться бактериальной пленке на поверхности имплантата, предотвращая бактериальную адгезию, значительно снижая риск развития имплантат-ассоциированных инфекций.

**Ключевые слова:** плазменное электролитическое оксидирование, пентаоксид тантала, биоактивные покрытия, антибактериальные покрытия, гистология.

**Благодарности:** Работа выполнена в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования РФ FWFN(0205)-2022-0001.

**Для цитирования:** Имшинецкий И.М., Кашепа В.В., Надараиа К.В., Машталяр Д.В., Пяткова М.А., Плешкова А.И., Фоменко К.А., Синебрюхов С.Л., Гнеденков С.В. Исследование биосовместимости ПЭО-покрытий на магниевом сплаве МА8, содержащих наночастицы пентаоксида тантала // *Фундаментальные проблемы современного материаловедения*. 2024. Т. 21, № 3. С. 304–314. doi: 10.25712/ASTU.1811-1416.2024.03.004.

Original article

## STUDY OF BIOCOMPATIBILITY OF PEO COATINGS ON MAGNESIUM ALLOY MA8 CONTAINING TANTALUM PENTAOXIDE NANOPARTICLES

Igor M. Imshinetskiy<sup>1†</sup>, Victoria V. Kashpa<sup>2</sup>, Konstantine V. Nadaraia<sup>3</sup>, Dmitry V. Mashtalyar<sup>4</sup>, Maria A. Piatkova<sup>5</sup>, Arina I. Pleshkova<sup>6</sup>, Ksenia A. Fomenko<sup>7</sup>, Sergey L. Sinebryukhov<sup>8</sup>, Sergey V. Gnedenkov<sup>9</sup>

<sup>1, 2, 3, 4, 5, 6, 8, 9</sup> Institute of Chemistry, FEB RAS, 100th anniversary of Vladivostok Ave., 159, Vladivostok, 690022, Russia

<sup>7</sup> Far Eastern Federal University, 10 Ajax Bay, Russky Island, Vladivostok, 690992, Russia

<sup>1</sup> igorimshin@gmail.com<sup>†</sup>, <https://orcid.org/0000-0002-5055-1834>

<sup>2</sup> kashpavv@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0002-1610-095X>

<sup>3</sup> nadaraiakv@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0001-7835-2231>

<sup>4</sup> madiva@inbox.ru, <https://orcid.org/0000-0001-9645-4936>

<sup>5</sup> piatkova.mariia.al@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0002-4601-3232>

<sup>6</sup> othariadna@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0002-1208-0947>

<sup>7</sup> fomenko.ka@dvfu.ru

<sup>8</sup> sls@ich.dvo.ru, <https://orcid.org/0000-0002-0963-0557>

<sup>9</sup> svg21@hotmail.com, <https://orcid.org/0000-0003-1576-8680>

**Abstract.** The paper presents the results of studies of the properties of coatings formed in dispersed electrolytes with tantalum pentoxide nanoparticles. The data obtained indicate the bioactivity and biocompatibility of the coatings under study. Tantalum pentoxide nanoparticles act as calcium phosphate nucleation centers and significantly accelerate the formation of hydroxyapatite and its precursors on the coating surface. The higher surface roughness of the samples and the presence of agglomerates of tantalum pentoxide particles contribute to an increase in the rate of formation of an apatite layer around the agglomerates compared to the base PEO coating. Such properties make these coatings promising for the protection of bioresorbable implants based on magnesium alloys. According to *in vivo* studies on coatings containing Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> nanoparticles, the morphology of cells is similar to control samples, which indicates good biocompatibility of the coatings. The results of both SEM and histological analysis demonstrate the high biocompatibility of the samples with tantalum pentoxide. The Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> containing coating inhibits the corrosion processes, which preserves tissues from damage and detachment caused by gaseous accumulation and excessive release of alkali species, imparts positive immune response. Studies of the antibacterial properties of coatings with Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> nanoparticles did not reveal the presence of a zone of inhibition of bacterial growth in Petri dishes. However, tantalum pentoxide prevents the formation of a bacterial film on the surface of the implant, preventing bacterial adhesion, significantly reducing the risk of developing implant-associated infections.

**Keywords:** plasma electrolytic oxidation, tantalum pentoxide, bioactive coatings, antibacterial coatings, histology.

**Acknowledgements:** The work was carried out within the framework of the state assignment of the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation FWFN(0205)-2022-0001.

**For citation:** Imshinetskiy, I. M., Kashpa, V. V., Nadaraia, K. V., Mashtalyar, D. V., Piatkova, M. A., Pleshkova, A. I., Fomenko, K. A., Sinebryukhov, S. L. & Gnedenkov S. V. (2024). Study of the biocompatibility of PEO coatings on MA8 magnesium alloy containing tantalum pentoxide nanoparticles. *Fundamental'nye problemy sovremennogo materialovedeniya (Basic Problems of Material Science (BPMS))*, 21(3), 304–314. (In Russ.). doi: 10.25712/ASTU.1811-1416.2024.03.004.

### Введение

Разработка имплантатов из биоразлагаемых материалов является одним из перспективных направлений современного медицинского материаловедения. Обычно предлагается производить имплантаты с использованием сплавов на основе железа, магния или цинка [1–3]. Среди этих трех семейств сплавы на основе магния считаются наиболее биосовместимыми, что яв-

ляется одной из причин их успешного применения как в клинической практике, так и стимулом проведения дальнейших научно-исследовательских работ [4, 5]. Магний естественным образом резорбируется в физиологической среде; при этом продукты реакции легко переносятся организмом по сравнению со сплавами на основе цинка или железа. Более того, ионы магния имеют решающее значение для остеогенеза, нервно-мышечной стабильности,

функционирования миоцитов и синтеза белков [6, 7].

Однако широкому использованию магниевых сплавов в медицине препятствует их высокая электрохимическая активность, приводящая к преждевременной потере механической прочности имплантата до завершения периода восстановления костной ткани. Одним из способов снижения интенсивности коррозионных процессов является формирование на магниевой подложке защитный слой, предотвращающего доступ к ней коррозионной среды [8, 9]. Перспективным методом модификации поверхности является плазменное электролитическое оксидирование (ПЭО) [10-12]. Покрытия, полученные методом ПЭО, обеспечивают эффективную защиту сплава от коррозии и обеспечивают развитый рельеф поверхности, благоприятный для пролиферации клеток. Получаемые слои можно модифицировать различными способами, внедряя в поверхность антибактериальные, противовоспалительные, а также остеогенные компоненты. Например, наночастицы  $Ta_2O_5$  могут быть включены в состав ПЭО-покрытий для улучшения как антибактериальных свойств, так и биосовместимости [13, 14]. Ряд исследований показывает, что  $Ta_2O_5$  облегчает остеоинтеграцию за счет образования слоя апатита на его поверхности в физиологических средах и подавляет рост бактерий [15]. Авторы в работах [14, 16] продемонстрировали антибактериальную активность покрытий, содержащих пентаоксид тантала, в отношении *Staphylococcus aureus* и *Actinobacillus actinomycetemcomitans*. Антибактериальные свойства наночастиц  $Ta_2O_5$  в отношении *Escherichia coli*, можно объяснить индукцией окислительного стресса и/или высвобождением ионов металлов [17, 18], однако до сих пор не существует общепринятого механизма антимикробной активности оксида тантала. Также было обнаружено, что танталсодержащие покрытия и ПЭО-покрытия, полученные на сплаве титана с танталом, усиливают остеогенную дифференцировку стволовых клеток костного мозга человека [19], что может улучшить остеоинтеграцию имплантата.

Данная статья является продолжением ранее опубликованных работ [20, 21], посвященных исследованию свойств ПЭО-покрытий, содержащих наночастицы оксида тантала. Основными направлениями исследований являются разбор механизма формирования апатитового слоя на поверхности ПЭО-покрытий, исследо-

вание биосовместимости образцов *in vivo*, а также установление антибактериальных свойств покрытий.

## Материалы и методика исследования

В качестве подложки использовались пластины из магниевого сплава МА8 (в масс. %: 1,30 Mn; 0,15 Ce; остальное – Mg) размером 8 мм × 8 мм × 1 мм. Перед формированием покрытий образцы шлифовались и обезжиривались. Процесс формирования проводился в биполярном режиме оксидирования, подробно описанном в предыдущей работе [20]. В качестве базового электролита был выбран водный раствор NaF (5 г/л) и  $Na_2SiO_3$  (20 г/л), содержащий наночастицы  $\beta$ - $Ta_2O_5$  размером до 200 нм (Редкийметалл.рф) в количестве 0 и 6 г/л (образцы далее по тексту обозначены как Т0 и Т6, соответственно).

Оценка способности покрытий к формированию апатитов в условиях *in vitro* производилась в SBF-растворе (SBF – Simulated Body Fluid), близком по ионному неорганическому составу к плазме крови человека. Образование апатитов было изучено на образцах с покрытием, сформированным в электролите, содержащем 6 г/л  $Ta_2O_5$ , так как данное покрытие, согласно результатам предшествующей работы, продемонстрировало наилучшие механические характеристики при оптимальном сочетании содержания пентаоксида тантала и морфологической структуры поверхности. Приготовление SBF-раствора и оценка способности покрытий к образованию апатитов проводились в соответствии с ISO 23317. Образцы выдерживали в SBF-растворе в течение 28 дней при температуре  $(36,5 \pm 0,5)^\circ C$  с извлечением контрольных образцов после 1, 7, 14, 21 и 28 суток выдержки. После эксперимента образцы промывали деионизированной водой и сушили в эксикаторе. Анализ морфологии покрытий до и после выдержки в SBF-растворе проводили с помощью микрофотографий, полученных на сканирующем электронном микроскопе (СЭМ) Sigma 300 (Carl Zeiss, Германия).

Для *in vivo* исследований в качестве животных для эксперимента были выбраны тридцать взрослых крыс, самцов линии Вистар массой около 200 г. Крыс содержали в стандартизированных клетках. Все протоколы лечения животных были одобрены междисциплинарным этическим комитетом Тихоокеанского государственного медицинского университета Мин-

здрава России (протокол № 3 от 27.11.2021) и проводились в соответствии с Федеральным законом об ответственном обращении с животными и руководством Национального института здравоохранения по уходу и использованию лабораторных животных. Анестезия проводилась изофлураном (Karizoo, Испания). Каждой крысе имплантировали одну пластину вдоль позвоночника. Крысам контрольной группы делали только надрез. Раны тщательно зашивали.

Через 28 дней после имплантации животных умерщвляли. Мягкие ткани вблизи места имплантации удаляли и фиксировали в 10 % водном растворе формальдегида.

Образцы мягких тканей заливали смолой (Technovit 9100 New, Heraeus Kulzer, Германия) в соответствии с протоколом производителя. Парафиновые блоки разрезали на срезы толщиной 5 мкм с помощью микротомы (Leica Mikrosysteme Vertrieb, Германия). Последующие срезы окрашивали H&E (гематоксилин и эозин) и исследовали с помощью оптической микроскопии.

Образцы исследовали с использованием метода светлого поля на инвертированном микроскопе Axiovert 200 (Carl Zeiss, Германия), оснащенный камерой Acroplan, Plan-Neofluar.

Оценка антибактериальных свойств покрытий проводилась на культуре *Staphylococcus aureus* ATCC 6538 – P=FDA 209-P (American Type Culture Collection (ATCC), США). Исследования проводились на образцах с покрытием, сформированным в электролите, содержащем 6 г/л  $Ta_2O_5$ . В качестве контроля использовались образцы с ПЭО-покрытием без наночастиц (T0). Перед началом эксперимента образцы стерилизовали в сушильном шкафу в течение 2 ч при 180 °С.

Бактериальные биопленки получали погружением исследуемых образцов в жидкую питательную среду (Тиогликолевая среда, Оболенск, Россия) с *S. aureus* на 10 мин, после чего образцы помещали на чашки Петри на поверхность 5 % кровяного агара, инокулированного тем же микроорганизмом. Культивирование проводили при 37 °С в течение 24 часов.

Образцы тщательно промывали PBS (фосфатно-солевой буферный раствор, «Sigma Aldrich», США), после чего фиксировали в течение 24 ч при 4 °С в 2 % растворе глутарового альдегида («NeoFroxx», Германия) в PBS с добавлением сахарозы («Sigma Aldrich», США) до

конечной концентрации 0,1 М. На втором этапе образцы промывали PBS и постфиксировали в 1 % растворе тетраоксида осмия в течение часа при комнатной температуре. После этого клетки бактерий обезвоживали с помощью водных растворов ацетона с возрастающей концентрацией.

Количество адгезированных к поверхности образца клеток бактерий оценивалось на сканирующем электронном микроскопе (СЭМ) Sigma 300 (Carl Zeiss, Германия).

## Результаты и их обсуждение

На рисунке 1 представлены СЭМ изображения поверхности покрытий после 28 дней выдержки в SBF-растворе. Как было описано в предыдущей работе [21], на 21-28 сутки поверхность ПЭО-покрытия полностью покрывается слоем апатитов. При этом протекает целый ряд различных реакций, активно влияющих на данный процесс.

В случае ПЭО-покрытий осаждению апатитового слоя в SBF-растворе могут способствовать подщелачивание среды, химический состав покрытий, продукты коррозии и исходная морфология покрытия (рис.2).

Коррозия магниевых сплавов в SBF-растворе на дне пор покрытия сопровождается протеканием катодной реакции, в результате чего образуются ионы  $OH^-$ , которые могут смещать равновесие в сторону гомогенного зародышеобразования апатита (рис.2 (I, II)). Кроме того, оксид магния и силикаты магния, входящие в состав ПЭО-слоя, и внедренный в него  $Ta_2O_5$ , обладают отрицательным  $\zeta$ -потенциалом в водной среде, благодаря чему они могут электростатически взаимодействовать с ионами кальция и индуцировать образование слоя Са-Р-продуктов (рис.2 (III)). Присутствие гидроксида магния как продукта коррозии магниевых сплавов интенсифицирует процесс гетерогенного зародышеобразования соединений Са-Р за счет взаимодействия ионов кальция в растворе с гидроксильными группами ( $OH^-$ ). Между тем, на поверхности кристаллов  $Ta_2O_5$  под воздействием высокой температуры и щелочной среды в процессе ПЭО присутствуют гидроксильные группы (рис.2 (IV)). Эти фрагменты, как уже отмечалось, действуют как центры зародышеобразования фосфатов кальция и существенно ускоряют образование гидроксиапатита и его предшественников. Более высокая шерохова-

тость поверхности образца Т6 [20] и наличие агломератов частиц пентаоксида тантала обуславливают относительно быстрое формирова-

ние слоя апатита вокруг агломератов по сравнению с базовым ПЭО-покрытием.

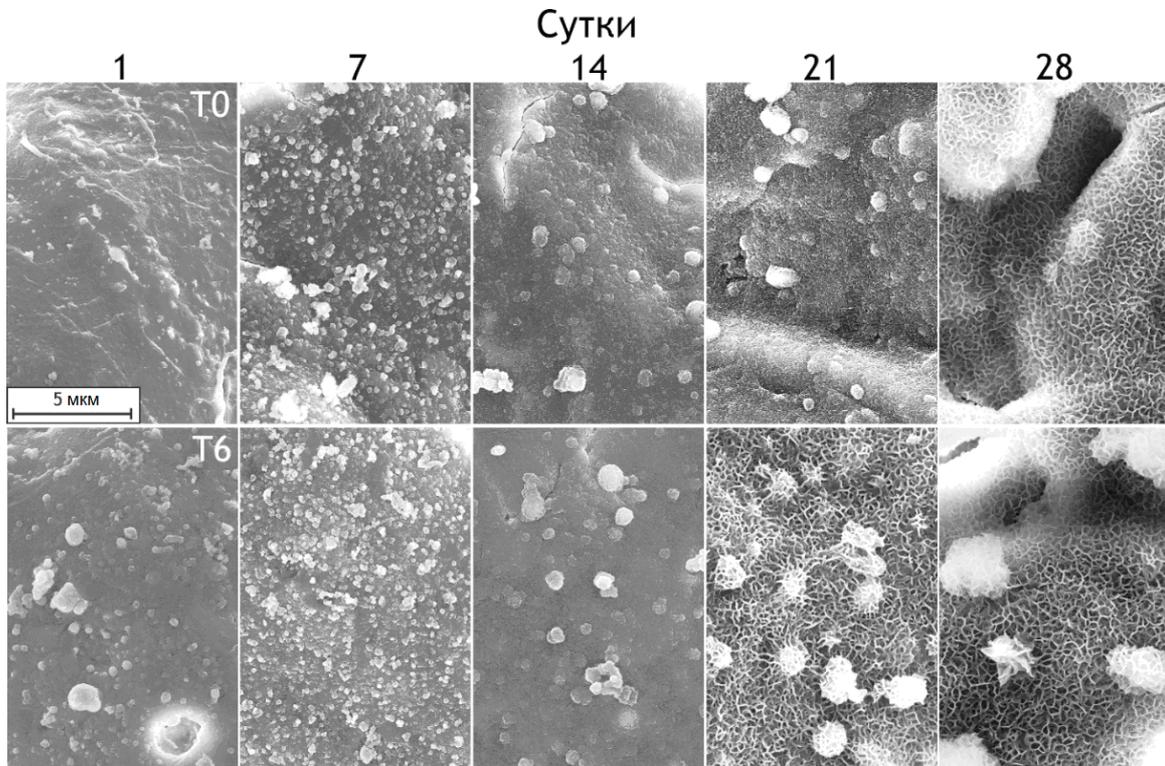


Рис.1. Морфология поверхности образцов Т0 и Т6 после выдержки в SBF-растворе

Fig.1. Morphology of the T0 and T6 samples surface after soaking in SBF solution

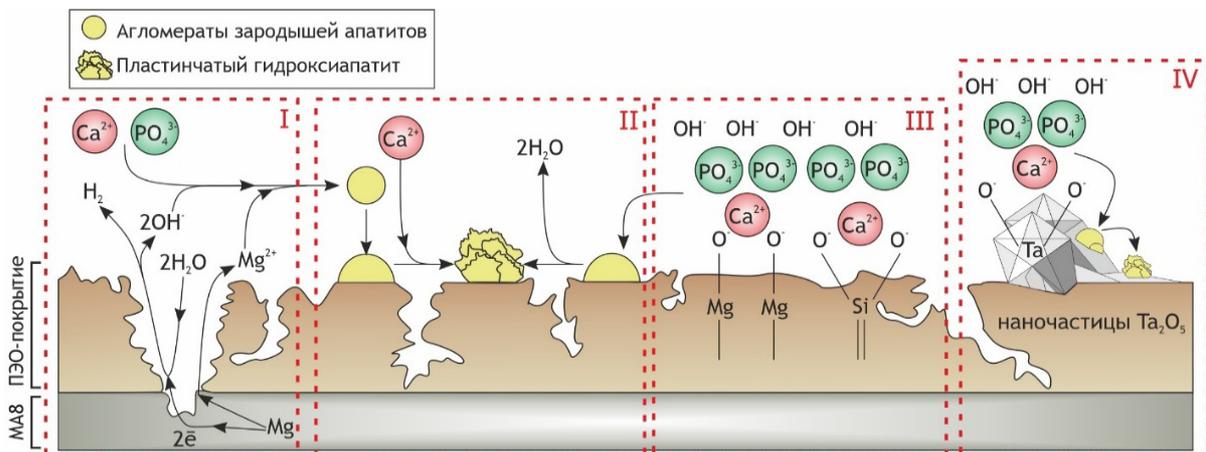


Рис.2. Предполагаемый механизм формирования апатитового слоя на поверхности ПЭО-покрытий

Fig.2. Proposed mechanism of apatite layer formation of the PEO coatings

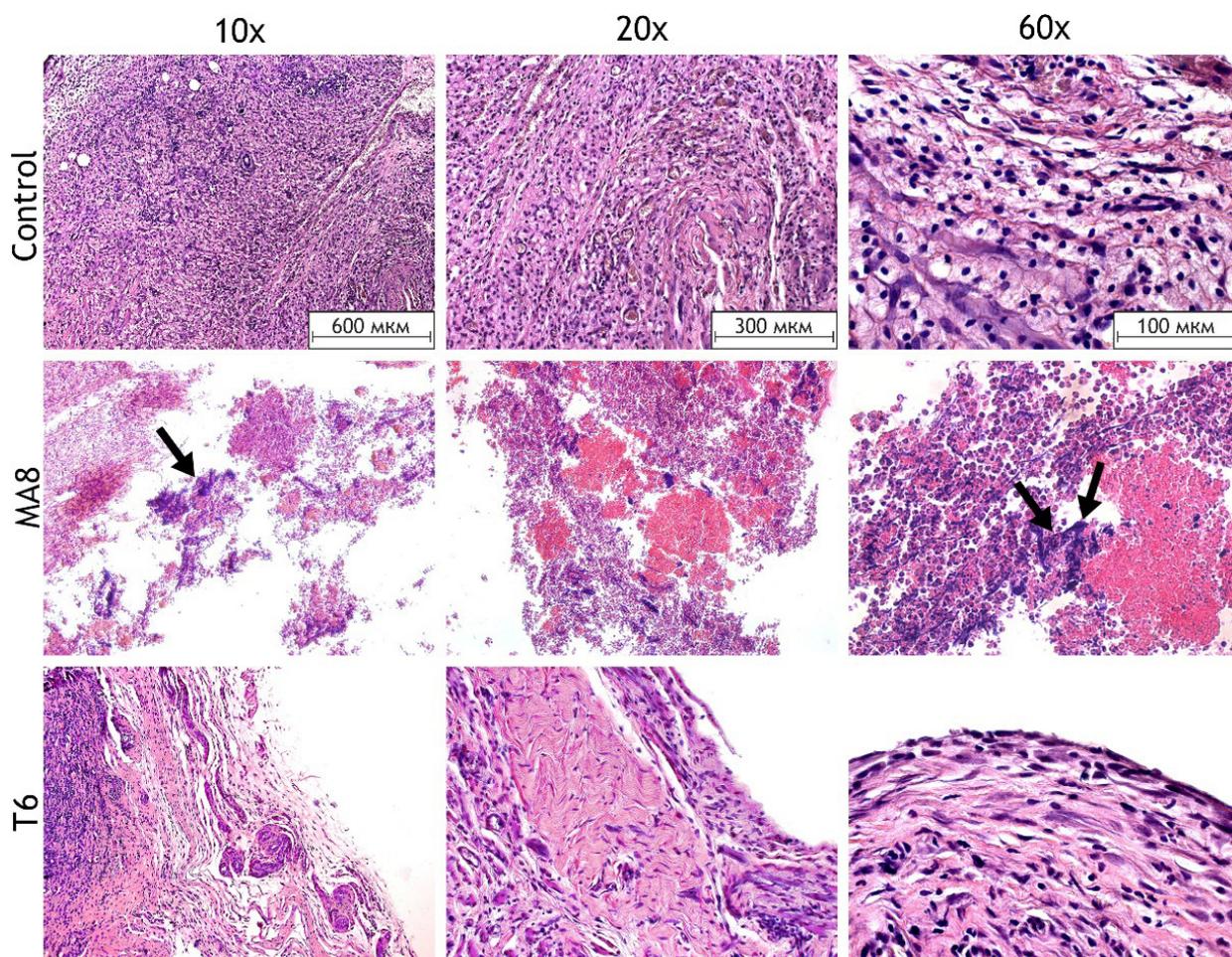
### Исследование биосовместимости образцов *in vivo*

Гистологические образцы тканей вблизи импланта после 28 дней имплантации магниевого сплава без покрытия и образца с покрытием (обозначены как Т0 и Т6, соответственно)

представлены на рисунке 3. На препарате МА8 можно наблюдать рыхлую соединительную ткань неправильной формы, что указывает на воспаление, возникающее в месте имплантации. Наблюдается плотный хронический воспалительный инфильтрат, состоящий из мононуклеарных нейтрофильных клеток и большого

количества клеточного дебриса (рис.3, черные стрелки). При большем увеличении ткани вокруг образца МА8 видна плотная популяция

смешанных воспалительных клеток, включая макрофаги и лимфоциты.



**Рис.3.** Гистологическое исследование тканей вокруг имплантатов с различными видами обработки поверхности на 28-е сутки после имплантации по линии позвоночника половозрелых крыс-самцов (мононуклеарные нейтрофилы обозначены черными стрелками)

**Fig.3.** Histological study of tissues around implants with various types of surface treatment on the 28 day after implantation

Напротив, тканевая структура в местах имплантации образца Т6 не повреждена. Хорошо видны отдельные клетки рыхлой соединительной ткани. При большем увеличении видно, что разрушенные клетки имеют неповрежденные ядра, что свидетельствует о механическом повреждении клеток при извлечении имплантата. Прижизненного некроза или апоптоза клеток не наблюдается. Морфология клеток, аналогичная контрольным образцам, свидетельствует о хорошей биосовместимости покрытий, полученных в электролите с пентаоксидом тантала. Это можно объяснить отсутствием токсичных веществ в покрытии и развитым рельефом по-

верхности, обеспечивающим нормальное функционирование живых клеток.

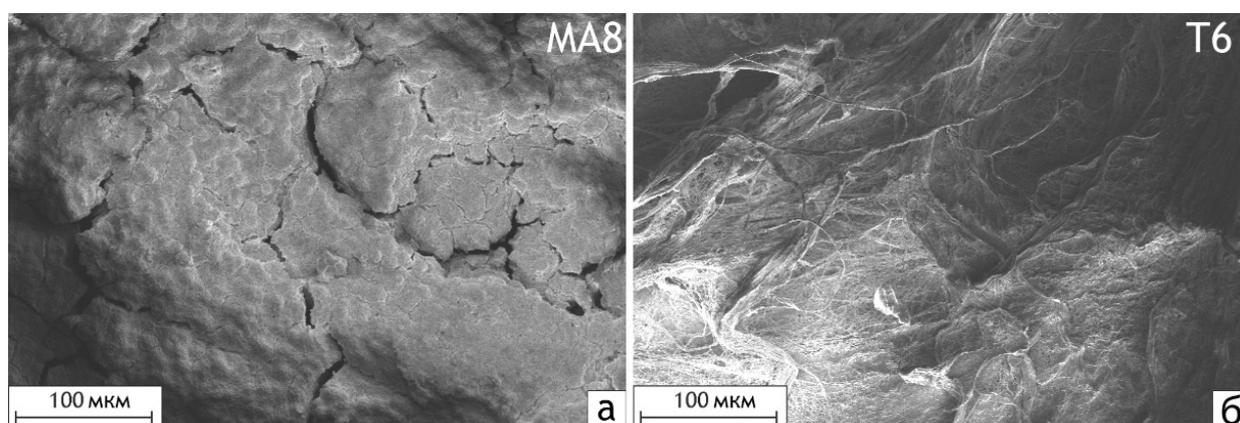
СЭМ изображение поверхности имплантированных образцов с тканью, сформировавшейся в течение 28 суток, представлен на рисунке 4. На образце из магниевого сплава без покрытия, МА8, обнаружена ткань без четко выраженной волокнистой структуры. По-видимому, в данном случае формированию нормальной ткани после операции препятствовал воспалительный процесс, о чем свидетельствует наблюдаемая плотная популяция пенистых макрофагов. Ткани, окружающие имплантат с покрытием Т6, имеют отчетливую сеть

волокон без признаков воспаления, что подтверждает гистологические данные.

Таким образом, снижение скорости коррозии магниевого сплава, химический состав и морфология покрытия на образце Т6 способствовали прорастанию фиброваскулярной ткани и предотвращали отторжение имплантата.

Результаты как СЭМ, так и гистологического анализа демонстрируют высокую биосовместимость образца Т6 с покрытием. Морфология покрытия облегчает адсорбцию белков плазмы крови, что способствует врастанию ткани по сравнению с поверхностью сплава без

покрытия. Покрытие на образце Т6 предотвращают непосредственный контакт магниевого сплава с коррозионной средой, существенно снижая интенсивность коррозионного разрушения. Это предохраняет прилегающие ткани от повреждений и отслоений, вызванных скоплением газов и чрезмерным подщелачиванием окружающей имплантат среды, и обеспечивает положительный иммунный ответ. В то же время сплав МА8 без покрытия вызвал негативную реакцию окружающих тканей на инородное тело и их повреждение, что привело к острому воспалению в месте имплантации.



**Рис.4.** СЭМ-изображения поверхности имплантированного образца МА8 и образца Т6 на 28-й день после имплантации

**Fig.4.** SEM images of the surface of implanted bare MA8 alloy and T6 sample on the 28 day after implantation along the spine line of mature male rats

#### **Антибактериальные свойства покрытий**

СЭМ изображения поверхности образцов после проведения исследований антибактериальных свойств по отношению к *S. aureus*, представлены на рисунке 5. Образец Т0 практически полностью покрыт слоем бактерий. В то же время, на образце Т6 наблюдается ограниченное количество бактерий, сосредоточенное, по большей части, в порах и неровностях ПЭО-слоя. Внешний вид бактерий на поверхности образцов также значительно различается. На Т0 бактерии имеют правильную шарообразную форму, и образуют крупные колонии, что свидетельствует о слабых или отсутствующих антибактериальных свойствах у базового ПЭО-покрытия (рис.5а,б). На образце Т6 множество бактерий имеет деформированную форму, при

этом образование крупных колоний не фиксируется (рис.5в,г).

Проведенные исследования на танталсодержащих покрытиях не выявили наличия зоны подавления роста бактерий в чашках Петри. Это ожидаемый результат, так как пентаоксид тантала нерастворим, соответственно он не может диффундировать в агар, уничтожая микроорганизмы вокруг образцов. Однако он мешает образоваться бактериальной пленки на поверхности имплантата, предотвращая бактериальную адгезию, о чем свидетельствуют СЭМ-изображения. Таким образом, включение частиц пентаоксида тантала в состав покрытий на магниевых сплавах, значительно снижает риск развития имплантат-ассоциированных инфекций.

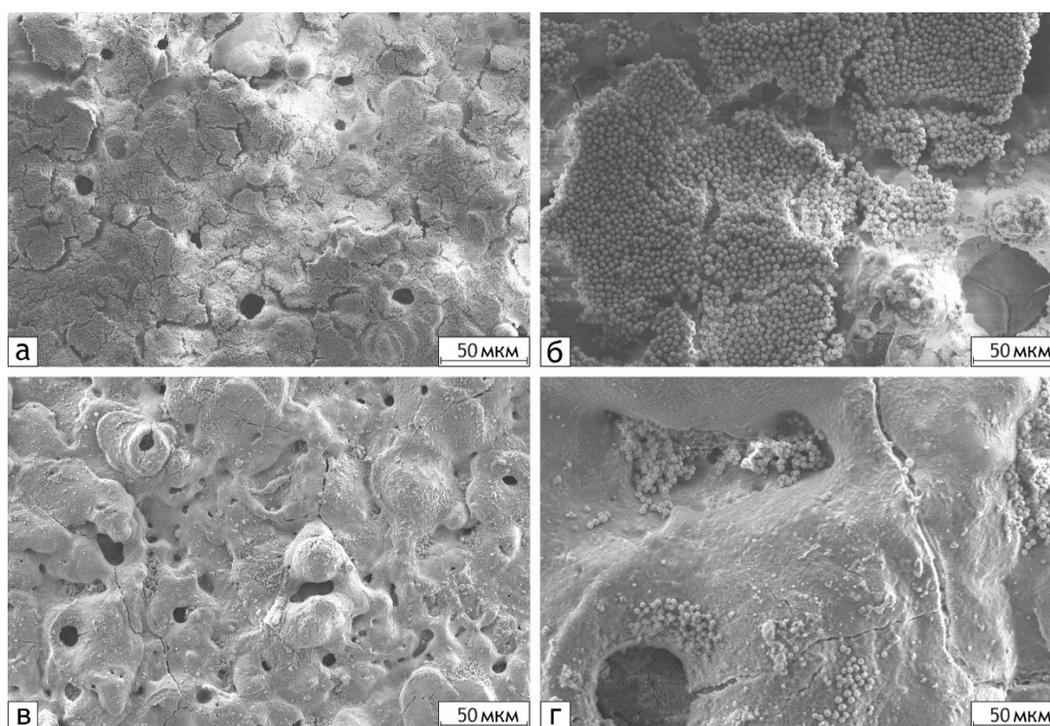


Рис.5. СЭМ изображения поверхности образцов Т0 (а, б) и Т6 (в, г) после теста на антибактериальную активность

Fig.5. SEM images of T0 (a, b) and T6 (c, d) samples after antibacterial test

### Заклучение

Внедрение пентаоксида тантала в состав покрытий, формируемых методом плазменного электролитического оксидирования на магниевом сплаве МА8, влияет на их биоактивность. Было установлено, что более высокая шероховатость поверхности образцов и наличие агломератов наночастиц  $Ta_2O_5$  обуславливают относительно быстрое формирование слоя апатитов вокруг агломератов по сравнению с ПЭО-покрытием без включения  $Ta_2O_5$ .

Исследования *in vivo* демонстрируют, что соединительная ткань вблизи образца с ПЭО-покрытием, содержащим наночастицы пентаоксида тантала, не содержит воспалительного инфильтрата и имеет лучший морфогенез по сравнению с тканями вблизи образца из магниевом сплава без покрытия.

Полученные покрытия обладают антибактериальными свойствами, существенно снижая адгезию бактерий к поверхности, что уменьшает риск образования бактериальной пленки и, следовательно, возможность развития имплант-ассоциированных инфекций.

Таким образом, ПЭО-покрытия, модифицированные  $Ta_2O_5$ , уменьшают вероятность

воспалительных процессов в области имплантации и стимулируют остеогенез, обеспечивая лучшую приживаемость имплантата.

### Список литературы

1. Kong L., Heydari Z., Lami G.H., Saberi A., Baltatu M.S., Vizureanu P. A Comprehensive Review of the Current Research Status of Biodegradable Zinc Alloys and Composites for Biomedical Applications // *Materials*. 2023. V. 16, N 13. P. 4797.
2. Wang Z., Li N., Li R., Li Y., Ruan L. Biodegradable intestinal stents: A review // *Progress in Natural Science: Materials International*. 2014. V. 24, N 5. P. 423–432.
3. Li H., Wang P., Lin G., Huang J. The role of rare earth elements in biodegradable metals: A review // *Acta Biomaterialia*. 2021. V. 129. P. 33–42.
4. Mohamed A., El-Aziz A.M., Breiteringer H.-G. Study of the degradation behavior and the biocompatibility of Mg–0.8Ca alloy for orthopedic implant applications // *Journal of Magnesium and Alloys*. 2019. V. 7, N 2. P. 249–257.
5. Tsakiris V., Tardei C., Clicinschi F.M. Biodegradable Mg alloys for orthopedic implants –

- A review // *Journal of Magnesium and Alloys*. 2021. V. 9, N 6. P. 1884–1905.
6. Konrad M. Disorders of Magnesium Metabolism // *Comprehensive Pediatric Nephrology*. 2008. P. 461–475.
7. Rios F.J., Montezano A.C., Antunes T.T., Touyz R.M. Magnesium, Vascular Function, and Hypertension // *Molecular, Genetic, and Nutritional Aspects of Major and Trace Minerals*. 2017. P. 353–364.
8. Tan J.K.E., Balan P., Birbilis N. Advances in LDH coatings on Mg alloys for biomedical applications: A corrosion perspective // *Applied Clay Science*. 2021. V. 202. P. 105948.
9. Rahman M., Dutta N.K., Roy Choudhury N. Magnesium Alloys With Tunable Interfaces as Bone Implant Materials // *Frontiers in Bioengineering and Biotechnology*. 2020. V. 8. 564.
10. Mashtalyar D.V., Nadaraia K.V., Plekhova N.G., Imshinetskiy I.M., Piatkova M.A. et al. Antibacterial Ca/P-coatings formed on Mg alloy using plasma electrolytic oxidation and antibiotic impregnation // *Materials Letters*. 2022. V. 317. P. 132099.
11. Mashtalyar D.V., Nadaraia K.V., Belov E.A., Imshinetskiy I.M., Kiryukhin D.P. et al. Synthesis of polymeric system based on polyethylene oxide and tetrafluoroethylene telomers to obtain films with switchable wettability // *Journal of Molecular Liquids*. 2022. V. 350. P. 118225.
12. Mashtalyar D.V., Nadaraia K.V., Imshinetskiy I.M., Sinebryukhov S.L., Gnedenkov S.V. New approach to formation of coatings on Mg–Mn–Ce alloy using a combination of plasma treatment and spraying of fluoropolymers // *Journal of Magnesium and Alloys*. 2022. V. 10, N 4. P. 1033–1050.
13. Beline T., da Silva J.H.D., Matos A.O., Azevedo Neto N.F., de Almeida A.B. et al. Tailoring the synthesis of tantalum-based thin films for biomedical application: Characterization and biological response // *Materials Science and Engineering: C*. 2019. V. 101. P. 111–119.
14. Huang H.-L., Tsai M.-T., Lin Y.-J., Chang Y.-Y. Antibacterial and biological characteristics of tantalum oxide coated titanium pretreated by plasma electrolytic oxidation // *Thin Solid Films*. 2019. V. 688. P. 137268.
15. Meidanchi A., Jafari A. Synthesis and characterization of high purity Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> nanoparticles by laser ablation and its antibacterial properties // *Optics & Laser Technology*. 2019. V. 111. P. 89–94.
16. Chang Y.-Y., Huang H.-L., Chen H.-J., Lai C.-H., Wen C.-Y. Antibacterial properties and cytocompatibility of tantalum oxide coatings // *Surface and Coatings Technology*. 2014. V. 259. P. 193–198.
17. Wang L., Hu C., Shao L. The antimicrobial activity of nanoparticles: present situation and prospects for the future // *International Journal of Nanomedicine*. 2017. V. 12. P. 1227–1249.
18. Wang X., Ning B., Pei X. Tantalum and its derivatives in orthopedic and dental implants: Osteogenesis and antibacterial properties // *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*. 2021. V. 208. P. 112055.
19. Ding D., Xie Y., Li K., Huang L., Zheng X. Micro/Nano Structural Tantalum Coating for Enhanced Osteogenic Differentiation of Human Bone Marrow Stem Cells // *Materials*. 2018. V. 11, N 4. P. 546.
20. Имшинецкий И.М., Кашепа В.В., Надараиа К.В., Маштальяр Д.В., Устинов А.Ю. и др. Морфология и свойства Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-содержащих ПЭО-покрытий на сплаве магния МА8 // *Фундаментальные проблемы современного материаловедения*. 2023. Т. 20, № 3. P. 308–316.
21. Имшинецкий И.М., Кашепа В.В., Надараиа К.В., Маштальяр Д.В., Синебрюхов С.Л. и др. Влияние пентаоксида тантала в ПЭО-покрытиях на магниевом сплаве МА8 на их электрохимические свойства и способность к образованию апатитов в условиях *in vitro* // *Фундаментальные проблемы современного материаловедения*. 2024. Т. 21, № 1. P. 17–27.

#### Информация об авторах

И. М. Имшинецкий – кандидат химических наук, старший научный сотрудник Института химии ДВО РАН.

В. В. Кашепа – инженер I категории Института химии ДВО РАН.

К. В. Надараиа – кандидат химических наук, старший научный сотрудник Института химии ДВО РАН.

Д. В. Маштальяр – доктор химических наук, заведующий лабораторией композиционных покрытий биомедицинского назначения Института химии ДВО РАН.

М. А. Пяткова – младший научный сотрудник Института химии ДВО РАН.

А. И. Плешкова – младший научный сотрудник Института химии ДВО РАН.

К. А. Фоменко – ассистент школы медицины и наук о жизни ДВФУ.

С. Л. Синебрюхов – член-корреспондент РАН, доктор химических наук, заместитель директора Института химии ДВО РАН.

С. В. Гнеденков – член-корреспондент РАН, доктор химических наук, директор Института химии ДВО РАН.

## References

1. Kong, L., Heydari, Z., Lami, G. H., Saberi, A., Baltatu, M. S. & Vitureanu, P. (2023). A Comprehensive Review of the Current Research Status of Biodegradable Zinc Alloys and Composites for Biomedical Applications. *Materials*, 16(13), 4797.
2. Wang, Z., Li, N., Li, R., Li, Y. & Ruan, L. (2014). Biodegradable intestinal stents: A review. *Progress in Natural Science: Materials International*, 24(5), 423–432.
3. Li, H., Wang, P., Lin, G. & Huang, J. (2021). The role of rare earth elements in biodegradable metals: A review. *Acta Biomaterialia*, 129, 33–42.
4. Mohamed, A., El-Aziz, A. M. & Breiting, H.-G. (2019). Study of the degradation behavior and the biocompatibility of Mg–0.8Ca alloy for orthopedic implant applications. *Journal of Magnesium and Alloys*, 7(2), 249–257.
5. Tsakiris, V., Tardei, C. & Clicinschi, F. M. (2021). Biodegradable Mg alloys for orthopedic implants – A review. *Journal of Magnesium and Alloys*, 9(6), 1884–1905.
6. Konrad, M. (2008). Disorders of Magnesium Metabolism. *Comprehensive Pediatric Nephrology*, 461–475.
7. Rios, F. J., Montezano, A. C., Antunes, T. T. & Touyz, R. M. (2017). Magnesium, Vascular Function, and Hypertension. *Molecular, Genetic, and Nutritional Aspects of Major and Trace Minerals*, 353–364.
8. Tan, J. K. E., Balan, P. & Birbilis, N. (2021). Advances in LDH coatings on Mg alloys for biomedical applications: A corrosion perspective. *Applied Clay Science*, 202, 105948.
9. Rahman, M., Dutta, N. K. & Roy, Choudhury, N. (2020). Magnesium Alloys With Tunable Interfaces as Bone Implant Materials. *Frontiers in Bioengineering and Biotechnology*, 8, 564.
10. Mashtalyar, D. V., Nadaraia, K. V., Plekhova, N. G., Imshinetskiy, I. M. & Piatkova M.A. et al. (2022). Antibacterial Ca/P-coatings formed on Mg alloy using plasma electrolytic oxidation and antibiotic impregnation. *Materials Letters*, 317, 132099.
11. Mashtalyar, D. V., Nadaraia, K. V., Belov, E. A., Imshinetskiy, I. M. & Kiryukhin, D. P. et al. (2022). Synthesis of polymeric system based on polyethylene oxide and tetrafluoroethylene telomers to obtain films with switchable wettability. *Journal of Molecular Liquids*, 350, 118225.
12. Mashtalyar, D. V., Nadaraia, K. V., Imshinetskiy, I. M., Sinebryukhov, S. L. & Gnedkov, S. V. (2022). New approach to formation of coatings on Mg–Mn–Ce alloy using a combination of plasma treatment and spraying of fluoropolymers. *Journal of Magnesium and Alloys*, 10(4), 1033–1050.
13. Beline, T., da Silva, J. H. D., Matos, A. O., Azevedo Neto, N. F. & de Almeida, A. B. et al. (2019). Tailoring the synthesis of tantalum-based thin films for biomedical application: Characterization and biological response. *Materials Science and Engineering: C*, 101, 111–119.
14. Huang, H.-L., Tsai, M.-T., Lin, Y.-J. & Chang, Y.-Y. (2019). Antibacterial and biological characteristics of tantalum oxide coated titanium pretreated by plasma electrolytic oxidation. *Thin Solid Films*, 688, 137268.
15. Meidanchi, A. & Jafari, A. (2019). Synthesis and characterization of high purity Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> nanoparticles by laser ablation and its antibacterial properties. *Optics & Laser Technology*, 111, 89–94.
16. Chang, Y.-Y., Huang, H.-L., Chen, H.-J., Lai, C.-H. & Wen, C.-Y. (2014). Antibacterial properties and cytocompatibility of tantalum oxide coatings. *Surface and Coatings Technology*, 259, 193–198.
17. Wang, L., Hu, C. & Shao, L. (2017). The antimicrobial activity of nanoparticles: present situation and prospects for the future. *International Journal of Nanomedicine*, 12, 1227–1249.
18. Wang, X., Ning, B. & Pei, X. (2021). Tantalum and its derivatives in orthopedic and dental implants: Osteogenesis and antibacterial properties. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 208, 112055.
19. Ding, D., Xie, Y., Li, K., Huang, L. & Zheng, X. (2018). Micro/Nano Structural Tantalum Coating for Enhanced Osteogenic Differentiation of Human Bone Marrow Stem Cells. *Materials*,

11(4), 546.

20. Imshinetskiy, I. M., Kashepa, V. V., Nadaraia, K. V., Mashtalyar, D. V. & Ustinov, A. Yu. i dr. (2023). Morfologiya i svoystva Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-soderzhashchikh PEO-pokrytiy na splave magniya MA8. *Fundamental'nye problemy sovremennogo materialovedenia (Basic Problems of Material Science (BPMS))*, 20(3), 308–316. (In Russ.).

21. Imshinetskiy, I. M., Kashepa, V. V., Nadaraia, K. V., Mashtalyar, D. V. & Sinebryukhov, S. L. i dr. (2024). Vliyaniye pentaoksida tantala v PEO-pokrytyakh na magniyevom splave MA8 na ikh elektrokhimicheskiye svoystva i sposobnost' k obrazovaniyu apatitov v usloviyakh *in vitro*. *Fundamental'nye problemy sovremennogo materialovedenia (Basic Problems of Material Science (BPMS))*, 21(1), 17–27. (In Russ.).

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

*I. M. Imshinetskiy – Candidate of Chemical Sciences, Senior Research Officer of the Institute of Chemistry, FEB RAS.*

*K. V. Nadaraia – Candidate of Chemical Sciences, Senior Research Officer of the Institute of Chemistry, FEB RAS.*

*D. V. Mashtalyar – Doctor of Chemical Sciences, Head of the Laboratory of composite coatings for biomedical applications of the Institute of Chemistry, FEB RAS.*

*M. A. Pyatkova – Junior Research Fellow At The Institute Of Chemistry, Far Eastern Branch of the Russian Academy of Sciences.*

*A. I. Pleshkova – Junior Research Fellow At The Institute Of Chemistry, Far Eastern Branch of the Russian Academy of Sciences.*

*K. A. Fomenko – Assistant of the FEFU School Of Medicine And Life Sciences.*

*V. V. Kashepa – Engineer of the 1<sup>st</sup> category of the Institute of Chemistry, FEB RAS.*

*S. L. Sinebryukhov – Corresponding Member of the Russian Academy of Sciences, Doctor of Chemical Sciences, Deputy Director of the Institute of Chemistry, FEB RAS.*

*S. V. Gnedenkov – Corresponding Member of the Russian Academy of Sciences, Doctor of Chemical Sciences, Director of the Institute of Chemistry, FEB RAS.*

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

Статья поступила в редакцию 03.05.2024; одобрена после рецензирования 07.06.2024; принята к публикации 03.07.2024.

The article was received by the editorial board on 03 May 24; approved after reviewing 07 June 24; accepted for publication 03 July 24.

Научная статья

1.3.8. Физика конденсированного состояния (физико-математические науки)

УДК 536.425:539.25:539.351

doi: 10.25712/ASTU.1811-1416.2024.03.005

## ПЕРСПЕКТИВНЫЕ НАПРАВЛЕНИЯ СОЗДАНИЯ И ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ВЫСОКОЭНТРОПИЙНЫХ СПЛАВОВ

Виктор Евгеньевич Громов<sup>1†</sup>, Юрий Федорович Иванов<sup>2</sup>, Александр Петрович Семин<sup>3</sup>,  
Сергей Владимирович Боровский<sup>4</sup>, Елизавета Алексеевна Петрикова<sup>5</sup>,  
Пейлей Чжан<sup>6</sup>, Анна Александровна Серебрякова<sup>7</sup>

<sup>1, 3, 4, 7</sup> Сибирский государственный индустриальный университет, ул. Кирова, 42, 654007, Новокузнецк, Россия

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

<sup>6</sup> Шанхайский университет инженерных наук, ул. Лунтэн, 333, 201620, Сунцзян, Шанхай, КНР

<sup>1</sup> gromov@physics.sibsiu.ru<sup>†</sup>, <https://orcid.org/0000-0002-5147-5343>

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

<sup>3</sup> syomin53@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0002-3989-7420>

<sup>4</sup> sbnk@mail.ru, <https://orcid.org/0009-0006-8860-8118>

<sup>5</sup> elizmarkova@yahoo.com, <https://orcid.org/0000-0002-1959-1459>

<sup>6</sup> peilei@sues.edu.cn, <https://orcid.org/0000-0002-2342-5832>

<sup>7</sup> aserebrakova87@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0003-3979-7777>

**Аннотация.** Сформулирована одна из основных задач современного физического материаловедения по разработке и исследованию высокоэнтропийных сплавов последнего поколения. Приведен краткий обзор публикаций последних лет по перспективным направлениям создания и применения высокоэнтропийных сплавов. Выделен комплекс высоких эксплуатационных характеристик, предъявляемый к высокоэнтропийным сплавам для применения в современных наукоемких отраслях промышленности: износостойкость, прочность и ударная вязкость, химическая, радиационная и коррозионная стойкость, низкая плотность, сверхпластичность и сверхпроводимость, высокая и низкая теплопроводимость, сопротивление диффузии, низкий температурный коэффициент сопротивления, экологичность и т.п. Указаны области перспективных применений высокоэнтропийных сплавов в ядерных реакторах, аэрокосмических двигателях, газо и нефтепроводах, морских сооружениях, компьютерах и электронных устройствах. Отмечено, что многие высокоэнтропийные сплавы могут быть использованы в продукции двойного назначения. В качестве примеров рассмотрено предложение по созданию тонкопленочных высокорезистивных материалов с низким температурным коэффициентом сопротивления методом спиннингования. Получена лента из высокоэнтропийного сплава Кантора неэквивалентного состава и изучены ее свойства. Высказано и обосновано предположение о дальнейшем развитии высокоэнтропийных сплавов.

**Ключевые слова:** высокоэнтропийные сплавы, использование, свойства, наукоемкие отрасли, спиннингование.

**Благодарности:** Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ проект №23-29-00145.

**Для цитирования:** Громов В.Е., Иванов Ю.Ф., Семин А.П., Боровский С.В., Петрикова Е.А., Чжан П., Серебрякова А.А. Перспективные направления создания и использования высокоэнтропийных сплавов // Фундаментальные проблемы современного материаловедения. 2024. Т. 21, № 3. С. 315–324. doi: 10.25712/ASTU.1811-1416.2024.03.005.

Original article

## PROMISING DIRECTIONS FOR THE CREATION AND USE OF HIGH-ENTROPY ALLOYS

Viktor E. Gromov<sup>1†</sup>, Yurii F. Ivanov<sup>2</sup>, Alexander P. Semin<sup>3</sup>, Sergey V. Borovsky<sup>4</sup>,  
Elisaveta A. Petrikova<sup>5</sup>, Peilei Zhang<sup>6</sup>, Anna A. Serebryakova<sup>7</sup><sup>1,3,4,7</sup> Siberian State Industrial University, Kirov Str., 42, Novokuznetsk, 654007, Russia<sup>2,5</sup> Institute of High Current Electronics SB RAS, Academicheskii Pr., 2/3, Tomsk, 634055, Russia<sup>6</sup> Shanghai University of Engineering Science, 333 Longteng Rd, Songjiang, Shanghai, 201620, China<sup>1</sup> gromov@physics.sibsiu.ru<sup>†</sup>, <https://orcid.org/0000-0002-5147-5343><sup>2</sup> yufi55@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0001-8022-7958><sup>3</sup> syomin53@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0002-3989-7420><sup>4</sup> sbnk@mail.ru, <https://orcid.org/0009-0006-8860-8118><sup>5</sup> elizmarkova@yahoo.com, <https://orcid.org/0000-0002-1959-1459><sup>6</sup> peilei@sues.edu.cn, <https://orcid.org/0000-0002-2342-5832><sup>7</sup> aserebrakova87@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0003-3979-7777>

**Abstract.** One of the main tasks of modern physical materials science is formulated to develop and study high-entropy alloys of the latest generation. A brief review of recent publications on promising areas of creation and application of high-entropy alloys is given. A set of high performance characteristics is identified for high-entropy alloys for use in modern science-intensive industries: wear resistance, strength and impact strength, chemical, radiation and corrosion resistance, low density, superplasticity and superconductivity, high and low thermal conductivity, diffusion resistance, low temperature coefficient resistance, environmental friendliness, etc. The areas of promising applications of high-entropy alloys in nuclear reactors, aerospace engines, gas and oil pipelines, offshore structures, computers and electronic devices are indicated. It is noted that many high-entropy alloys can be used in dual-use products. As examples, a proposal for the creation of thin-film highly resistive materials with a low temperature coefficient of resistance by the spinning method is considered. A tape made of a high-entropy Kantor alloy of non-equiatomic composition has been obtained and its properties have been studied. An assumption about the further development of high-entropy alloys has been made and substantiated.

**Keywords:** high-entropy alloys, use, properties, science-intensive industries, spinning.

**Acknowledgements:** The work was supported by the Russian Science Foundation grant project No. 23-29-00145.

**For citation:** Gromov V.E., Ivanov Yu.F., Semin A.P., Borovsky S.V., Petrikova E.A., Zhang P., Serebryakova A.A. (2024). Promising directions for the creation and use of high-entropy alloys. *Fundamental'nye problemy sovremennogo materialovedeniya (Basic Problems of Material Science (BPMS))*, 21(3), 315–324. (In Russ.). doi: 10.25712/ASTU.1811-1416.2024.03.005.

## Введение

Одной из фундаментальных и практически ориентированных задач современного материаловедения является разработка физических основ создания новых металлических материалов и технологий их получения с комплексом необходимых физико-механических и эксплуатационных характеристик. В начале XXI века появились первые работы по созданию и комплексному исследованию новых, так называемых высокоэнтропийных сплавов (ВЭС), включающих до 5 - 6 основных элементов, каждый в большой концентрации (например, от 5 до 35 %) [1]. Данные материалы наряду с характеристиками, типичными для металлических сплавов, обладают уникальными и необычными

свойствами, присущими, например, металлокерамике.

Многокомпонентные сплавы интересны тем, что они могут быть основой для других композиций, которые будут обладать лучшими свойствами, чем какие-то другие сплава, особенно основанные на одном элементе. В отдельную группу можно выделить металлические стекла (МС) на основе высокоэнтропийных сплавов (ВЭС) из-за того, что этим материалам (МС ВЭС) присущи замечательные свойства обеих составляющих – высокая твердость и эластичность МС и высокая пластичность при растяжении ВЭС [1]. Поэтому формирование, кристаллизация и кинетика таких материалов в настоящее время является предметом пристального изучения.

Предшественниками ВЭС можно считать объемные аморфные сплавы (bulk amorphous alloys), так называемые металлические стекла [2-3]. В этих материалах также может содержаться большое число компонентов в сопоставимых концентрациях, а при кристаллизации из расплава они образуют одну фазу. Но эта фаза является аморфной и метастабильной, существующей только благодаря тому, что при быстром охлаждении атомы не успевают сформировать кристаллическую структуру и “застывают” в разупорядоченном состоянии, когда их подвижность резко снижается вследствие снижения температуры.

Вследствие различий в размерах атомов разных металлов, кристаллическая решетка ВЭС оказывается сильно искаженной, поэтому структуру таких фаз можно рассматривать как промежуточную между стабильными кристаллическими фазами с относительно небольшой равновесной концентрацией дефектов, включая примесные атомы, и метастабильными металлическими стеклами, в которых дальний порядок вовсе отсутствует. Вследствие особенностей структуры, ВЭС характеризуются малыми коэффициентами диффузии, коррозионной стойкостью, повышенной пластичностью при низких температурах и другими особыми свойствами, которые могут быть весьма полезны для многих перспективных материалов и технологий [2].

За последние два десятилетия по теме высокоэнтропийных сплавов (ВЭС) опубликованы около 10000 статей (по базам Scopus и Web of science), многочисленные обзоры [4-12], монографии [13-16].

Цель настоящей работы – анализ последних публикаций и оценка наиболее перспективных направлений создания и применения ленточных стекол из ВЭС в различных наукоемких отраслях.

### Результаты и их обсуждение

Как уже отмечалось в [12-14], одной из самых привлекательных особенностей ВЭС является высокая прочность и пластичность при пониженных и даже криогенных температурах. Сообщается также о высокой вязкости разрушения ВЭС при низких температурах, например,  $232 \text{ МПа м}^{1/2}$  при 77 К. Совокупность этих свойств делает ВЭС весьма перспективными материалами для использования в условиях Арктики [2, 17].

Исследования магнитных свойств, проводимые для ВЭС на основе ферромагнитных металлов, показывают перспективность разработки магнитомягких материалов на их основе [2], причем магнитными свойствами можно управлять с помощью легирования, варьирования стехиометрии и отжига [18-21]. Получены парамагнитные ВЭС CuCrFeTiNi с небольшой долей ферромагнитной фазы. Значительный интерес представляют ВЭС на основе редкоземельных элементов и металла группы железа, например, GdTбDуAlM (M = Fe, Co, Ni), в которых обнаружен магнитокалорический эффект [14].

Отмеченные выше достижения использования ВЭС не дают оснований утверждать о ближайших перспективах замены традиционных сплавов в каких-либо отраслях промышленности. Для этого необходима разработка новых составов ВЭС, исследование их свойств применительно к конкретным условиям практического применения. Выявленные за последние 2 десятилетия тенденции в этой области говорят о том, что опережающее развитие этого класса материалов будет только усиливаться. Пока же идет накопление и осмысление большого объема информации [15, 16]. Разработка составов ВЭС и их изучение должны сопровождаться созданием новых технологий и процессов получения уникальных сплавов.

Кроме многочисленных способов, приведенных в [15, 16], они должны предусматривать термомеханическую обработку, высокоскоростную кристаллизацию, сверхпластичное формование распылением, равноканальную угловую экструзию и другие виды интенсивной пластической деформации, сварку трением с перемешиванием, а также их комбинации [13]. При этом необходимо принимать во внимание технологичность процессов, доступность сырья и возможность вторичной переработки. С коммерческой и инженерной точек зрения кроме высокого уровня свойств основными соображениями должны быть стоимостные критерии готовых изделий [22].

К настоящему времени уже устоялась область свойств материалов, требующих более высоких значений. Это прежде всего [23]: износостойкость, прочность и ударная вязкость, устойчивость к высоким температурам, химическая, коррозионная, радиационная стойкость, низкая плотность, сверхпластичность и сверхэластичность, магнитные свойства, сверхпроводимость и низкий температурный коэффициент

ент сопротивления, высокая и низкая теплопроводность, сопротивление диффузии, экологичность, функциональные и биологические свойства и т.д. Совершенно очевидно, что это далеко не полный перечень. Бурное развитие наукоемких отраслей стимулирует разработку принципиально новых материалов на основе миниатюризации, многофункциональности, экологичности.

В ряду перспективных применений, уже сейчас требующих новых и улучшенных материалов стоят [23]: материалы для наплавки, ядерные материалы, материалы для авиа- и космических двигателей, химических трубопроводов, морских судов и сооружений, высокочастотных коммуникационных материалов и компьютеров, материалы для хранения водорода, термоэлектрические материалы и сверхпроводники, легкие транспортные материалы, электрические и магнитные материалы для прецизионных электрических и электронных устройств. В этот ряд, естественно, должны войти материалы двойного назначения.

Для детального рассмотрения этих перспективных направлений необходимо по крайней мере опыт исследовательской работы в соответствующем направлении.

В наших работах, обобщенных в монографиях [15, 16]:

1. Определены механические свойства при сжатии и растяжении ВЭС Co–Cr–Fe–Ni–Mn, полученного при разных режимах наплавочного комплекса, что позволило выявить режим, обеспечивающий наилучшее сочетание прочности и пластичности. При испытаниях на сжатие условный предел текучести составил 279 МПа, временное сопротивление разрушению 1689 МПа, относительная деформация – 54 %, а при растяжении – 279 МПа, >500 МПа и >75 %, соответственно. Параметр износа  $2,9 \cdot 10^{-4}$  мм<sup>3</sup>/Н·м, коэффициент трения 0,62. Поверхность разрушения носит вязкий ямочный характер излома.

2. Электронно-пучковая обработка ВЭС Co–Cr–Fe–Ni–Mn с плотностью энергии  $E_S = 10$  Дж/см<sup>2</sup> сопровождается первичной рекристаллизацией с образованием зерен размером 1,5–3 мкм. При  $E_S = (15-30)$  Дж/см<sup>2</sup> развивается процесс собирательной рекристаллизации, сопровождающийся ростом среднего размера зерен от 35 до 120 мкм. Образующиеся в объеме зерен ячейки высокоскоростной кристаллизации увеличиваются от 310 нм при

$E_S = 15$  Дж/см<sup>2</sup> до 800 нм при  $E_S = 30$  Дж/см<sup>2</sup>. Скалярная плотность дислокаций немонотонно уменьшается по мере удаления до 130 мкм от поверхности облучения, тип дислокационной субструктуры меняется от неразориентированной ячеистой до хаотической через неразориентированную ячеисто-сетчатую. Изгибные контуры экстинкции отсутствуют.

3. ЭПО сопровождается выделением наноразмерных (1–3 нм) частиц FeCr округлой формы на дислокациях. Увеличение  $E_S$  приводит при испытаниях на растяжение к снижению пластичности более, чем в 2 раза, прочности в 1,3 раза, микротвердости в 1,6 раза относительно исходного состояния. Выявлены области материала, разрушение которого произошло с образованием полосовой (пластинчатой) структуры. Площадь излома пластинчатой структуры увеличивается от 25 % при  $E_S = 10$  Дж/см<sup>2</sup> до 65 % при  $E_S = 30$  Дж/см<sup>2</sup>, что может являться одной из причин снижения прочности и пластичности материала в облученном состоянии.

В качестве примеров использования ВЭС в виде тонких лент, фольг и пленок можно привести сплавы AlCrFeMnNi и NiCrSiAlTa (рис.1) [13, 23].



**Рис.1.** Рулонная фольга толщиной семьдесят микрометров из сплава  $Al_5Cr_{12}Fe_{35}Mn_{28}Ni_{20}$ , полученная дуговой плавкой и холодной прокаткой. Удлинение при прокатке составляет 4257 % в зависимости от заготовки с начальной толщиной около 3 мм и твердостью 147 HV [13, 23]

**Fig.1.** Seventy micrometer thick rolled foil made of  $Al_5Cr_{12}Fe_{35}Mn_{28}Ni_{20}$  alloy, produced by arc melting and cold rolling. Rolling elongation is 4257 % depending on the workpiece with an initial thickness of about 3 mm and a hardness of 147 HV [13, 23]

На рис.1 показана фольга толщиной 70 мкм, которая была подвергнута холодной

прокатке с удлинением на 4257 % без каких-либо растрескиваний по краям [13, 23]. Кривая упрочнения при обработке показывает, что его твердость приближается к насыщению около 360 HV при большой деформации. В этом состоянии фольгу все еще можно складывать без образования трещин. Это указывает на то, что способность сплава к изгибу превосходна. Этот легко прокатываемый сплав потенциально может использоваться в качестве гибких подложек для солнечных элементов и дисплеев.

Во многих отраслях электронной промышленности одним из основных компонентов электронных схем являются тонкопленочные высокоомные Ni-Cr резисторы (рис.2), определяющим требованием к которым является низкий температурный коэффициент сопротивления.

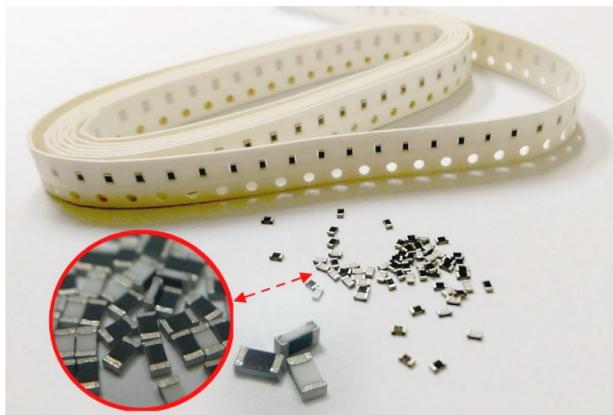


Рис.2. Тонкопленочные резисторы, изготовленные из тонкой ленты ВЭС [24]

Fig.2. Thin-film resistors made from thin VES tape [24]

В работе [24] для получения тонких пленок с высоким удельным сопротивлением и низким температурным коэффициентом сопротивления изучены: тонкопленочные резисторы Ni-Cr-Si-Al-Ta HEA, полученные путем распыления на подложку  $Al_2O_3$  при комнатной температуре. На воздухе были проведены различные процедуры отжига при различной температуре от 250 °C до 500 °C. Они обнаружили, что напыленные пленки  $Ni_{23,5}Cr_{14,6}Si_{23,6}Al_{16,8}Ta_{21,5}$  после отжига при 300 °C на воздухе показали наименьший температурный коэффициент сопротивления, 10 частей на миллион/°C, и более высокое удельное сопротивление, 2200 мкОм см.

Металлические стекла на основе ВЭС могут стать альтернативой получения и использования в различных областях тонких лент и фольг [25]. На принципиальную возможность

получения МС из ВЭС указано в появившихся в последнее время работах [26-30]. Однако, это объемные МС [31-35].

Сведения об аморфных лентах из ВЭС практически отсутствуют [25]. Обычно МС в виде лент получают методом спиннингования, известного еще с 60-х годов прошлого столетия.

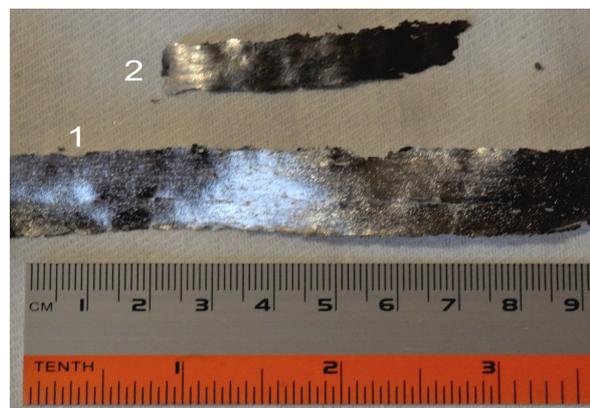


Рис.3. Лента ВЭС CoCrFeNiMn после закалки (1) и после прокатки (2)

Fig.3. WES CoCrFeNiMn strip after quenching (1) and after rolling (2)

Расплав помещается в кварцевое сопло, которое нагревается при помощи индуктора. Под воздействием небольшого избыточного давления расплав через узкое отверстие в сопле подается на быстровращающийся медный барабан-холодильник, в результате чего тонкая струя расплава переходит в твердое состояние в виде лент толщиной от 30 до 100 мкм. Барабан охлаждается проточной водой с температурой 8 °C. Специфика этого метода заключается в «резкой закалке» расплава со скоростью  $10^6$  град/сек [2].

Этот процесс великолепно подходит для получения длинных тонких лент практически любого состава сплавов. Скорость вращения барабана можно регулировать для получения максимальной эффективности процесса получения лент.

Для ВЭС Кантора CoCrFeNiMn и CoCrFeNiAl неэквивалентных составов, соответствующих ранее исследованным в [2, 15, 16] были получены ленты толщиной около 80 мкм. Удовлетворительное состояние лент в настоящее время было получено только для сплава Кантора, легированного алюминием.

Технические параметры разливки (спиннингования) ВЭС:

– температура расплава – 1480 °C;

- линейная скорость закалочного барабана – 32,6 м/сек;
- величина выдавливающего (избыточного) давления – 0,35-0,3 атм;
- размер сопла – 0,7×20 мм;
- зазор между соплом и барабаном – 0,27 мм.

Методами современного физического материаловедения исследованы параметры ленты ВЭС Кантора, легированного алюминием, неэквивалентного состава.

Установлено, методами микрорентгеноспектрального анализа, что исследуемый сплав имеет следующий состав (ат. %): 9,6Al–12,2Cr–

39,4Fe–12,5Co–24,3Ni–2,0Mn, т.е. может быть отнесен к ВЭС неэквивалентного состава. Микрорентгеноспектральный анализ сплава, выполненный методами «по точкам» выявил незначительное изменение состава ленты при переходе от одной области сканирования к другой (рис.4; табл.1). Анализируя результаты, представленные в таблице 1, можно отметить, что наиболее ликвидирующими элементами в исследуемой ленте являются алюминий и марганец, то есть химические элементы со сравнительно низкой температурой плавления.

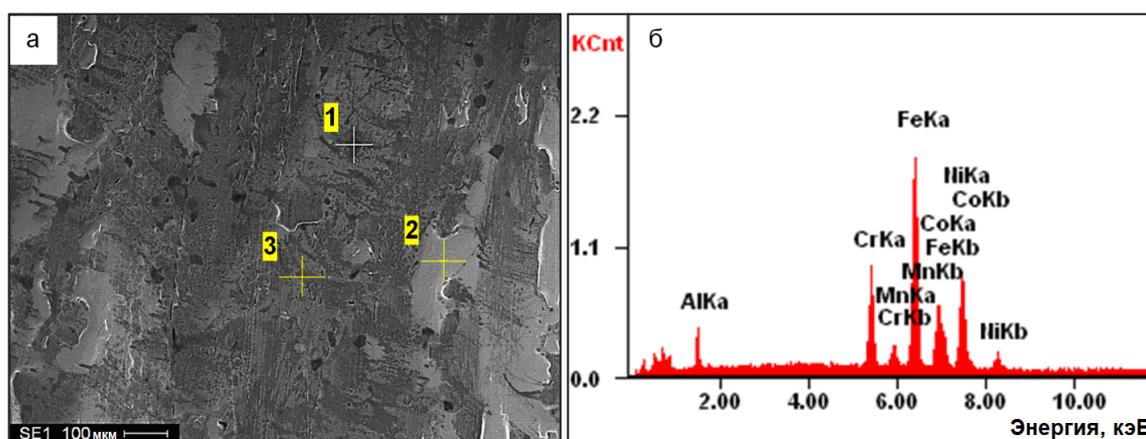


Рис.4. Электронно-микроскопическое изображение ленты ВЭС (а); б – энергетические спектры, соответствующие области, отмеченной на (а) цифрой 2

Fig.4. Electron microscopic image of the WES tape (a); b – energy spectra corresponding to the area marked in (a) with number 2

Таблица 1. Результаты микрорентгеноспектрального анализа, выполненного методом «по точкам». Области анализа 1, 2, 3 приведены на рис.4а

Table 1. Results of micro-X-ray spectral analysis performed using the «point-by-point» method. Analysis areas 1, 2, 3 are shown in Fig.4a

Элемент	область 1		область 2		область 3	
	вес. %	ат. %	вес. %	ат. %	вес. %	ат. %
Al(K <sub>α</sub> )	06,26	12,28	04,99	09,92	05,29	10,47
Cr(K <sub>α</sub> )	11,46	11,67	11,42	11,77	11,74	12,06
Mn(K <sub>α</sub> )	01,67	01,61	01,90	01,86	02,01	01,96
Fe(K <sub>α</sub> )	40,09	37,98	40,73	39,10	40,72	38,95
Co(K <sub>α</sub> )	12,95	11,62	13,80	12,56	13,54	12,27
Ni(K <sub>α</sub> )	27,56	24,83	27,15	24,80	26,70	24,29

Исследуемая лента является двухфазным материалом. Методами рентгеноструктурного анализа (дифрактометр XRD-6000, CuK<sub>α</sub>-излучение) выявлены твердый раствор на основе железа (ОЦК кристаллическая решетка) с параметром  $a = 0,28681$  нм и соединение Co<sub>0,8</sub>Cr<sub>0,8</sub>Fe<sub>0,8</sub>Mn<sub>0,8</sub>Ni<sub>0,8</sub> (ГЦК кристаллическая

решетка) с параметром  $a = 0,35859$  нм. Относительное содержание фаз 82 мас. % и 18 мас. %, соответственно.

Микротвердость ленты ВЭС, определенная на приборе ПМТЗ при нагрузке на индентор 0,5 Н, составляет 367 HV.

### Заключение

Выполнен краткий обзор публикаций последних лет по перспективным областям создания и применения высокоэнтропийных сплавов в различных наукоемких отраслях промышленности. Проанализирован востребованный производством комплекс высоких эксплуатационных свойств, предъявляемых для использования в аэрокосмических двигателях, ядерных реакторах, морских судах, газо- и нефтепроводах, электронных устройствах и компьютерах.

Обращено внимание на проблемы создания тонкопленочных высокорезистивных материалов с низким температурным коэффициентом сопротивления.

Предложено использовать металлические стекла на основе ВЭС для этих целей. Методом спиннингования получена лента толщиной около 80 мкм из ВЭС Кантора, неэквивалентного состава и изучены ее свойства.

### Список литературы

1. Chen Y., Dai Z.-W., Jiang J.-Z. High entropy metallic glasses: Glass formation, crystallization and properties // *Journal of Alloys and Compounds*. 2021. 158852.
2. Рогачев А.С. Структура, стабильность и свойства высокоэнтропийных сплавов // *Физика металлов и металловедение*. 2020. Т. 121, № 8. С. 807–841.
3. Khan M.M., Nemati A., Rahman Z.U., Shah U.H., Asgar H. et al. Recent advancements in bulk metallic glasses and their applications: a review // *Critical Rev. Solid State Mater. Sci.* 2018. V. 43, N 3. P. 233–268.
4. Zhang Y., Zuo T.T., Tang Z., Gao M.C., Dahmen K.A. et al. Microstructures and properties of high-entropy alloys // *Progress in Mater. Sci.* 2014. V. 61. P. 1–93.
5. Cantor B. Multicomponent and high entropy alloys // *Entropy*. 2014. V. 16. P. 4749–4768.
6. Miracle D.B., Senkov O.N. A critical review of high entropy alloys and related concepts // *Acta Mater.* 2017. V. 122. P. 448–511.
7. Zhang W., Liaw P.K., Zhang Y. Science and technology in high-entropy alloys *Science China Materials*. 2018. V. 61, N 1. P. 2–22.
8. Горбань В.Ф., Крапивка Н.А., Фирстов С.А. Высокоэнтропийные сплавы-электронная концентрация-фазовый состав-параметр решетки-свойства // *ФММ*. 2017. Т. 118, № 10. С. 1017–1029.
9. Ивченко М.В., Пушин В.Г., Wanderka N. Высокоэнтропийные эквивалентные сплавы AlCrFeCoNiCu: гипотезы и экспериментальные факты // *ЖТФ*. 2014. Т. 84. С. 57–69.
10. Yeh J.-W. Physical metallurgy of high-entropy alloys // *JOM*. 2015. V. 67, N 10. P. 2254–2261.
11. Tsai M.-H., Yeh J.-W. High-entropy alloys: a critical review // *Mater. Res. Lett.* 2014. V. 2:3, N 3. P. 107–123.
12. Alaneme K.K., Bodunrin M.O., Oke S.R. Processing, alloy composition and phase transition effect on the mechanical and corrosion properties of high entropy alloys: a review // *J. Mater. Res. Technol.* 2016. V. 5, N 4. P. 384–393.
13. Murty B.S., Yeh J.W., Ranganathan S., Bhattacharjee P.P. High-Entropy Alloys. Second edition. Amsterdam: Elsevier, 2019. 374 p.
14. Zhang Y. High-Entropy Materials. A brief introduction. Singapore: Springer Nature, 2019. 159 p.
15. Gromov V.E., Konovalov S.V., Ivanov Yu.F., Osintsev K.A. Structure and properties of High entropy alloys. *Advanced structure materials*. Springer, 2021. V. 107. 110 p.
16. Gromov V.E., Ivanov Yu.F., Osintsev K.A., Shlyarova Yu.A., Panchenko I.A. High entropy alloys: Structure and properties. RuScience. Moscow, 2022. 202 p.
17. Jo Y.H., Doh K.-Y., Kim D.G., Lee K., Kim D.W. et al. Cryogenic-temperature fracture toughness analysis of non-equiatom V<sub>10</sub>Cr<sub>10</sub>Fe<sub>45</sub>Co<sub>20</sub>Ni<sub>15</sub> high-entropy alloy // *J. Alloys Compnd.* 2019. V. 809. P. 1–9.
18. Zhao R.-F., Ren B., Zhang G.-P., Liu Z.-X., Cai B. et al. CoCr<sub>x</sub>CuFeMnNi high-entropy alloy powders with superior soft magnetic properties // *J. Magn. Mater.* 2019. V. 491. P. 1–8.
19. Tian F., Zhao H., Wang Y., Chen N. Investigating effect of ordering on magnetic-elastic property of FeNiCoCr medium-entropy alloy // *Scripta Mater.* 2019. V. 166. P. 164–167.
20. Zuo T., Gao M.C., Ouyang L., Yang X., Cheng Y. et al. Tailoring magnetic behavior of CoFeMnNiX (X 1/4 Al, Cr, Ga, and Sn) high entropy alloys by metal doping // *Acta Mater.* 2017. V. 130. P. 10–18.
21. Mishra R.K., Shahi R. A systematic approach for enhancing magnetic properties of CoCrFeNiTi-based high entropy alloys via stoichiometric variation and annealing // *J. Alloys Compnd.* 2020. V. 821. 153534.

22. Kalpajians S., Schmid S. Manufacturing Engineering and technology. 7<sup>th</sup> edition Publisher: Pearson Publications, Singapore, 2013. 1216 p.

23. Yeh J.W. Recent progress in high entropy alloys // *European Journal of Control*. 2006. V. 31, N 6. P. 633–648.

24. Lin R.Ch., Lee T.H., Wu D.H., Li Y.Ch. Study of thin film resistors prepared using NiCr-SiLeTa High entropy alloys // *Advanced in material science and engineering*. 2015. V. 2. P. 1–7.

25. Chen Y. High metallic glasses: glass formation crystallization and properties // *J. Alloys and Compounds*. 2021. V. 866. 158852.

26. Zhang M., Gong P., Li N., Zheng G., Deng L. et al. Oxidation behavior of a Ti<sub>16</sub>Zr<sub>16</sub>Hf<sub>16</sub>Cu<sub>16</sub>Ni<sub>16</sub>Be<sub>16</sub> high-entropy bulk metallic glass // *Materials Letters*. 2019. V. 234. P. 135–138.

27. Gong P., Li F., Deng L., Wang X., Jin J. Research on nano-scratching behavior of TiZrHfBeCu(Ni) high entropy bulk metallic glasses // *Journal of Alloys and Compounds*. 2020. V. 817. 153240.

28. Zhang L.T., Duan Y.J., Wada T. et al. Dynamic mechanical relaxation behavior of Zr<sub>35</sub>Hf<sub>17.5</sub>Ti<sub>5.5</sub>Al<sub>12.5</sub>Co<sub>7.5</sub>Ni<sub>12</sub>Cu<sub>10</sub> high entropy bulk metallic glass // *Journal of Materials Science & Technology*. 2021. V. 83. 248–255.

29. Li M., Guan H., Yang S., Ma X., Li Q. et al. Minor Cr alloyed Fe–Co–Ni–P–B high entropy bulk metallic glass with excellent mechanical properties // *Materials Science and Engineering: A*. 2021. V. 805. 140542.

30. Li N., Shixing W., Ouyang D., Jianji Z., Liu L. et al. Fe-based metallic glass reinforced Fe-CoCrNiMn high entropy alloy through selective laser melting // *Journal of Alloys and Compounds*. 2020. V. 822. 153695.

31. Pang C.M., Yuan C.C., Chen L., Xu H., Guo K. et al. Effect of Yttrium addition on magnetocaloric properties of Gd-Co-Al-Ho high entropy metallic glasses // *Journal of Non-Crystalline Solids*. 2020. V. 549. 120354.

32. Zhao Y., Zhao P., Li W., Kou S., Jiang J. et al. The microalloying effect of Ce on the mechanical properties of medium entropy bulk metallic glass composites // *Crystals*. 2019. V. 9, N 9. 483.

33. Yang Y., Liu C.T. Size effect on stability of shear-band propagation in bulk metallic glasses: an overview // *Journal of Materials Science*. 2012. V. 47, N 1. P. 55–67.

34. Rashidi R., Malekan M., Gholamipour R. Crystallization kinetics of Cu<sub>47</sub>Zr<sub>47</sub>Al<sub>6</sub> and

(Cu<sub>47</sub>Zr<sub>47</sub>Al<sub>6</sub>)<sub>99</sub>Sn<sub>1</sub> bulk metallic glasses // *Journal of Non-Crystalline Solids*. 2018. V. 498. P. 272–280.

35. Shao L., Xue L., Wang Q., Ma K., Huang J. et al. Effects of Si addition on glass-forming ability and crystallization behavior of DyCoAl bulk metallic glass // *Journal of Alloys and Compounds*. 2021. V. 874. 159964.

### Информация об авторах

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

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

А. П. Семин – кандидат технических наук, доцент, заведующий лабораторией Сибирского государственного индустриального университета.

С. В. Боровский – соискатель кафедры инженерных конструкций, строительных технологий и материалов Сибирского государственного индустриального университета.

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

П. Чжан – доктор, профессор Школы материаловедения и инженерии Шанхайского совместного инновационного центра передовых лазерных производственных технологий.

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

### References

1. Chen, Y., Dai, Z.-W. & Jiang, J.-Z. (2021). High entropy metallic glasses: Glass formation, crystallization and properties. *Journal of Alloys and Compounds*, 158852.

2. Rogachev, A. S. (2020). Struktura, stabil'nost' i svoystva vysokoentropiynykh splavov. *Fizika metallov i metallovedeniye*, 121(8), 807–841. (In Russ.).

3. Khan, M. M., Nemati, A., Rahman, Z. U., Shah, U. H. & Asgar, H. et al. (2018). Recent advancements in bulk metallic glasses and their ap-

- lications: a review. *Critical Rev. Solid State Mater. Sci.*, 43(3), 233–268.
4. Zhang, Y., Zuo, T. T., Tang, Z., Gao, M. C. & Dahmen, K. A. et al. (2014). Microstructures and properties of high-entropy alloys. *Progress in Mater. Sci.*, 61, 1–93.
  5. Cantor, B. (2014). Multicomponent and high entropy alloys. *Entropy*, 16, 4749–4768.
  6. Miracle, D. B. & Senkov, O. N. (2017). A critical review of high entropy alloys and related concepts. *Acta Mater.*, 122, 448–511.
  7. Zhang, W., Liaw, P. K. & Zhang, Y. (2018). Science and technology in high-entropy alloys. *Science China Materials*, 61(1), 2–22.
  8. Gorban', V. F., Krapivka, N. A. & Firstov, S. A. (2017). Vysokoentropiynnye splavy-elektronnaya konsentratsiya-fazovyy sostav-parametr reshetki-svoystva. *FMM*, 118(10), 1017–1029. (In Russ.).
  9. Ivchenko, M. V., Pushin, V. G. & Wanderka, N. (2014). Vysokoentropiynnye ekvatomnyye splavy AlCrFeCoNiCu: gipotezy i eksperimental'nyye fakty. *ZHTF*, 84, 57–69. (In Russ.).
  10. Yeh, J.-W. (2015). Physical metallurgy of high-entropy alloys. *JOM*, 67(10), 2254–2261.
  11. Tsai, M.-H. & Yeh, J.-W. (2014). High-entropy alloys: a critical review. *Mater. Res. Lett.*, 2:3(3), 107–123.
  12. Alaneme, K. K., Bodunrin, M. O. & Oke, S. R. (2016). Processing, alloy composition and phase transition effect on the mechanical and corrosion properties of high entropy alloys: a review. *J. Mater. Res. Technol.*, 5(4), 384–393.
  13. Murty, B. S., Yeh, J. W., Ranganathan S. & Bhattacharjee, P. P. (2019). High-Entropy Alloys. Second edition. Amsterdam: Elsevier, P. 374.
  14. Zhang, Y. (2019). High-Entropy Materials. A brief introduction. Singapore: Springer Nature. P. 159.
  15. Gromov, V. E., Konovalov, S. V., Ivanov, Yu. F. & Osintsev, K. A. (2021). Structure and properties of High entropy alloys. *Advanced structure materials*. Springer. V. 107. P. 110.
  16. Gromov, V. E., Ivanov, Yu. F., Osintsev, K. A., Shlyarova, Yu. A. & Panchenko, I. A. (2022). High entropy alloys: Structure and properties. RuScience. Moscow. P. 202.
  17. Jo, Y. H., Doh, K.-Y., Kim, D. G., Lee, K. & Kim, D. W. et al. (2019). Cryogenic-temperature fracture toughness analysis of non-equiatomeric  $V_{10}Cr_{10}Fe_{45}Co_{20}Ni_{15}$  high-entropy alloy. *J. Alloys Compnd.*, 809, 1–9.
  18. Zhao, R.-F., Ren, B., Zhang, G.-P., Liu, Z.-X. & Cai, B. et al. (2019).  $CoCr_xCuFeMnNi$  high-entropy alloy powders with superior soft magnetic properties. *J. Magn. Magn. Mater.*, 491, 1–8.
  19. Tian, F., Zhao, H., Wang, Y. & Chen, N. (2019). Investigating effect of ordering on magnetic-elastic property of FeNiCoCr medium-entropy alloy. *Scripta Mater.*, 166, 164–167.
  20. Zuo, T., Gao, M. C., Ouyang, L., Yang, X. & Cheng, Y. et al. (2017). Tailoring magnetic behavior of  $CoFeMnNiX$  ( $X$  1/4 Al, Cr, Ga, and Sn) high entropy alloys by metal doping. *Acta Mater.*, 130, 10–18.
  21. Mishra, R. K. & Shahi, R. (2020). A systematic approach for enhancing magnetic properties of CoCrFeNiTi-based high entropy alloys via stoichiometric variation and annealing. *J. Alloys Compnd.*, 821, 153534.
  22. Kalpajians, S. & Schmid, S. (2013). Manufacturing Engineering and technology. 7<sup>th</sup> edition Publisher: Pearson Publications, Singapore. P. 1216.
  23. Yeh, J. W. (2006). Recent progress in high entropy alloys. *European Journal of Control*, 31(6), 633–648.
  24. Lin, R. Ch., Lee, T. H., Wu, D. H. & Li, Y. Ch., (2015). Study of thin film resistors prepared using NiCrSiLeTa High entropy alloys. *Advanced in material science and engineering*, 2, 1–7.
  25. Chen, Y. (2021). High metallic glasses: glass formation crystallization and properties. *J. Alloys and Compounds*, 866, 158852.
  26. Zhang, M., Gong, P., Li, N., Zheng, G. & Deng, L. et al. (2019). Oxidation behavior of a  $Ti_{16.7}Zr_{16.7}Hf_{16.7}Cu_{16.7}Ni_{16.7}Be_{16.7}$  high-entropy bulk metallic glass. *Materials Letters*, 234, 135–138.
  27. Gong, P., Li, F., Deng, L., Wang, X. & Jin, J. (2020). Research on nano-scratching behavior of  $TiZrHfBeCu(Ni)$  high entropy bulk metallic glasses. *Journal of Alloys and Compounds*, 817, 153240.
  28. Zhang, L. T., Duan, Y. J. & Wada, T. et al. (2021). Dynamic mechanical relaxation behavior of  $Zr_{35}Hf_{17.5}Ti_{5.5}Al_{12.5}Co_{7.5}Ni_{12}Cu_{10}$  high entropy bulk metallic glass. *Journal of Materials Science & Technology*, 83, 248–255.
  29. Li, M., Guan, H., Yang, S., Ma, X. & Li, Q. et al. (2021). Minor Cr alloyed Fe–Co–Ni–P–B high entropy bulk metallic glass with excellent mechanical properties. *Materials Science and Engineering: A*, 805, 140542.
  30. Li, N., Shixing, W., Ouyang, D., Jianji, Z. & Liu, L. et al. (2020). Fe-based metallic glass re-

inforced FeCoCrNiMn high entropy alloy through selective laser melting. *Journal of Alloys and Compounds*, 822, 153695.

31. Pang, C. M., Yuan, C. C., Chen, L., Xu, H. & Guo, K. et al. (2020). Effect of Yttrium addition on magnetocaloric properties of Gd-Co-Al-Ho high entropy metallic glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 549, 120354.

32. Zhao, Y., Zhao, P., Li, W., Kou, S. & Jiang, J. et al. (2019). The microalloying effect of Ce on the mechanical properties of medium entropy bulk metallic glass composites. *Crystals*, 9(9), 483.

33. Yang, Y. & Liu, C. T. (2012). Size effect on stability of shear-band propagation in bulk metallic glasses: an overview. *Journal of Materials Science*, 47(1), 55–67.

34. Rashidi, R., Malekan, M. & Gholamipour, R. (2018). Crystallization kinetics of Cu<sub>47</sub>Zr<sub>47</sub>Al<sub>6</sub> and (Cu<sub>47</sub>Zr<sub>47</sub>Al<sub>6</sub>)<sub>99</sub>Sn<sub>1</sub> bulk metallic glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 498, 272–280.

35. Shao, L., Xue, L., Wang, Q., Ma, K. & Huang, J. et al. (2021). Effects of Si addition on glass-forming ability and crystallization behavior of DyCoAl bulk metallic glass. *Journal of Alloys and Compounds*, 874, 159964.

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

Статья поступила в редакцию 08.07.2024; одобрена после рецензирования 16.08.2024; принята к публикации 26.08.2024.

The article was received by the editorial board on 08 July 24; approved after reviewing 16 Aug. 24; accepted for publication 26 Aug. 24.

### Information about the authors

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

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

A. P. Semin – Candidate of Technical Sciences, Associate Professor, Head of Laboratory, Siberian State Industrial University.

S. V. Borovsky – Applicant for the Department of Engineering Structures, Construction Technologies and Materials, Siberian State Industrial University.

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

P. Zhang – Doctor, Professor, School of Materials Science and Engineering, Shanghai Joint Innovation Center for Advanced Laser Manufacturing Technology.

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

Научная статья  
1.3.8. Физика конденсированного состояния (физико-математические науки)  
УДК 004  
doi: 10.25712/ASTU.1811-1416.2024.03.006

## ИССЛЕДОВАНИЕ ЭФФЕКТИВНОСТИ РАЗЛИЧНЫХ МОДЕЛЕЙ МАШИННОГО ОБУЧЕНИЯ В ЗАДАЧЕ ПРЕДСКАЗАНИЯ СВОЙСТВ ЭКЗОГЕННЫХ ФЛУОРОФОРОВ

Михаил Андреевич Зарудских<sup>1</sup>, Сергей Александрович Безносюк<sup>2†</sup>

<sup>1,2</sup> Алтайский государственный университет, пр. Ленина, 61, 656049, Барнаул, Россия

<sup>1</sup> zarudskih@yandex.ru, <https://orcid.org/0009-0007-5224-1665>

<sup>2</sup> bsa1953@mail.ru<sup>†</sup>, <https://orcid.org/0000-0002-4945-7197>

**Аннотация.** В статье проанализирована эффективность использования различных моделей машинного обучения для предсказания спектральных свойств экзогенных флуорофоров, ключевых в диагностике онкозаболеваний. Исследуется применение алгоритмов ИИ для быстрого и экономически эффективного поиска новых флуорофоров, способствующих раннему выявлению рака. В статье оценивается эффективность различных моделей машинного обучения в предсказании свойств экзогенных флуорофоров, используемых в диагностике онкологических заболеваний. В работе исследуется применение алгоритмов искусственного интеллекта для быстрого поиска новых флуорофоров, способствующих раннему обнаружению рака. Особое внимание уделено оптической биопсии как неинвазивному методу исследования тканей для ранней диагностики патологий. В статье обобщаются данные из базы данных PubChem и GeoMcNamara и анализируются молекулярные свойства флуорофоров и их спектральные характеристики. Используя модели машинного обучения, такие как линейная регрессия, метод опорных векторов, случайный лес и XGBoost, получены результаты предсказания длины волны излучения для образцов флуорофоров. Результаты обучения и тестирования моделей свидетельствуют о высокой точности работы XGBoost и Random Forest. Исследование подчеркивает важность разработки эффективных флуорофоров для ранней диагностики рака и представляет модели машинного обучения в качестве инструментов для обработки и анализа данных в этой области, что позволяет акцентировать внимание на перспективности и применимости прогрессивных методов исследования в онкологии и медицинской химии.

**Ключевые слова:** компьютерное моделирование, машинное обучение, искусственный интеллект, экзогенные флуорофоры, медицинская химия, экзогенные флуорофоры.

**Для цитирования:** Зарудских М.А., Безносюк С.А. Исследование эффективности различных моделей машинного обучения в задаче предсказания свойств экзогенных флуорофоров // Фундаментальные проблемы современного материаловедения. 2024. Т. 21, № 3. С. 325–330. doi: 10.25712/ASTU.1811-1416.2024.03.006.

Original article

## INVESTIGATION OF THE EFFECTIVENESS OF VARIOUS MACHINE LEARNING MODELS IN PREDICTING THE PROPERTIES OF EXOGENOUS FLUOROPHORES

Mikhail A. Zarudskikh<sup>1</sup>, Sergey A. Beznosyuk<sup>2†</sup>

<sup>1,2</sup> Altai State University, Lenina Pr., 61, Barnaul, 656049, Russia

<sup>1</sup> zarudskih@yandex.ru, <https://orcid.org/0009-0007-5224-1665>

<sup>2</sup> bsa1953@mail.ru<sup>†</sup>, <https://orcid.org/0000-0002-4945-7197>

**Abstract.** The article analyzes the effectiveness of using various machine learning models to predict the spectral properties of exogenous fluorophores, which are key in the diagnosis of cancer. The application of AI algorithms for the rapid and cost-effective search for new fluorophores contributing to the early detection of cancer is being investigated. The article evaluates the effectiveness of various machine learning models in predicting the properties of exogenous fluorophores used in the diagnosis of cancer. The paper explores the use of artificial intelligence algo-

rithms for the rapid search for new fluorophores that contribute to the early detection of cancer. Special attention is paid to optical biopsy as a non-invasive method of tissue examination for early diagnosis of pathologies. The article summarizes data from the PubChem and GeoMcNamara databases and analyzes the molecular properties of fluorophores and their spectral characteristics. Using machine learning models such as linear regression, the support vector machine method, random forest and XGBoost, the results of radiation wavelength prediction for fluorophore samples were obtained. The results of training and testing of models indicate the high accuracy of the work of XGBoost and Random Forest. The study highlights the importance of developing effective fluorophores for early cancer diagnosis and presents machine learning models as tools for processing and analyzing data in this area, which allows us to focus on the prospects and applicability of advanced research methods in oncology and medical chemistry.

**Keywords:** computer modeling, machine learning, artificial intelligence, exogenous fluorophores, medical chemistry, exogenous fluorophores.

**For citation:** Zarudskikh, M. A. & Beznosyuk, S. A. (2024). Investigation of the effectiveness of various machine learning models in predicting the properties of exogenous fluorophores. *Fundamental'nye problemy sovremennogo materialovedeniya (Basic Problems of Material Science (BPMS))*, 21(3), 325–330. (In Russ.). doi: 10.25712/ASTU.1811-1416.2024.03.006.

## Введение

В современном мире за последние десятилетия изменение экологической обстановки и образа жизни человека привели к распространению различных заболеваний, среди которых онкологические заболевания представляют основную угрозу для жизни и здоровья населения по нескольким причинам: агрессивность и непредсказуемый характер протекания болезни, трудности в диагностике и лечении, что делает актуальным поиск новых методов диагностики и терапии этой группы заболеваний.

Среди таких методов наиболее широкое применение в биомедицинских исследованиях живых тканей при контроле и эффективности терапии получают оптические методы, объединённые под общим названием «оптическая биопсия» [1-3]. Одним из ключевых преимуществ оптической биопсии является ее неинвазивный характер, позволяющий проводить исследования без причинения ущерба организму. Это открывает возможность быстро и в режиме реального времени изучать метаболические процессы внутри живых тканей, выявлять микроморфологические и биохимические изменения. Такой подход позволяет не только диагностировать патологии, но и отслеживать их динамику на ранних стадиях развития, что существенно повышает эффективность лечения. Во всех патологиях имеются определенные изменения в тканях, которые отличаются от здоровых образцов.

Используя методы люминесцентного анализа в оптической биопсии, специалисты могут выявить эти различия и провести диагностику заболеваний еще на ранних стадиях, когда из-

менения еще не видны невооруженным глазом. Благодаря возможности неразрушающего контроля состояния биологических объектов, люминесцентный анализ становится неопределимым инструментом как для научных исследований, так и для медицинской практики [4].

В области визуализации патологических очагов с использованием люминесцентного анализа ключевую роль играют методы, основанные на выявлении различий в флуоресцентном излучении между патологическими очагами и окружающими нормальными тканями при освещении их светом определенной длины в УФ и видимом диапазонах спектра. Эти различия описываются термином "флуоресцентный контраст", который может иметь эндогенное, которое возникает при использовании эндогенных флуорофоров, или экзогенное происхождение, которое возникает при использовании экзогенных флуорофоров соответственно. Эндогенные флуорофоры – это биологические вещества тканей, способные к флуоресценции [5]. К экзогенным флуорофорам относятся экзогенные красители или флуоресцентные маркеры, которые обладают лучшими спектральными свойствами, по сравнению с природными макромолекулами.

Основными спектральными характеристиками экзогенных флуорофоров являются параметры флуоресценции: интенсивность флуоресценции, спектр излучения, спектр возбуждения, квантовый выход флуоресценции. Изменение этих параметров несет определенную взаимно дополнительную информацию об флуорофоре и его микроокружении [6].

Поиск эффективных экзогенных флуорофоров с заданными свойствами становится

важным направлением в современной онкологии. Обнаружение раковых заболеваний на ранних стадиях с помощью высокоспецифичных флуорофоров способствует своевременной диагностике и началу лечения, что повышает эффективность и успешный исход терапии.

Цель настоящего исследования сравнение эффективности различных моделей машинного обучения в предсказании спектральных свойств экзогенных флуорофоров на основании их молекулярных свойств.

### Методы машинного обучения

Быстрый поиск новых экзогенных флуорофоров с заданными свойствами, и минимальными финансовыми затратами представляется возможным благодаря современным возможностям цифровой индустрии, а именно развитию возможностей искусственного интеллекта (ИИ), и одного из его направлений – машинного обучения (МО) [7]. В настоящий момент методы машинного обучения находят широкое применение в экономике, производстве, медицине, и других областях жизнедеятельности человека, где необходима автоматизация процесса, и требуется работать с большими объемами данных [8-10]. Главная идея машинного обучения заключается в том, чтобы алгоритмы и модели МО могли обнаруживать закономерности и особенности в данных, и использовать эту информацию для принятия решения или предсказания будущих результатов. Основы и принципы работы МО включают следующие компоненты [11]:

1. Данные. МО – это область, где ключевую роль играют данные, на которых обучается модель. Данные включают в себя разнообразную информацию, будь то числовые значения, текст, изображения или звуковые данные. Качество и разнообразие данных имеют огромное значение для успешного обучения модели.

2. Алгоритмы и модели. МО использует различные алгоритмы и модели для обучения на данных для решения разнообразных задач, среди которых можно выделить задачи классификации и регрессии. Задачи классификации – это процесс поиска или выбор модели, которая помогает разделить данные на категориальные классы, то есть дискретные значения. Задачи регрессии – это поиск модели для разделения данных на непрерывные реальные значения вместо использования классов и дискретных

значений. Для решения задачи регрессии применяются различные модели машинного обучения, например, линейная регрессия (Linear Regression) – это один из самых основных и понятных методов в статистике и машинном обучении. Её преимущество заключается в простоте реализации и интерпретируемости результатов. Эта модель хорошо подходит для задач, где ожидается линейная зависимость между независимыми и зависимыми переменными. Модель линейной регрессии также используется как базовый стандарт при оценке производительности более сложных моделей; метод опорных векторов (Support Vector Machines) – это мощный алгоритм обучения, который можно использовать как для классификации, так и для регрессии. Основное преимущество SVM заключается в его способности обрабатывать даже небольшие и сложные наборы данных с большим разнообразием признаков за счёт использования разных ядер. SVM идеально подходит для задач, где необходима высокая точность и где данные являются разделимыми в многомерном пространстве; случайный лес (Random Forest) – это ансамблевый метод обучения, который строит множество деревьев решений и объединяет их, чтобы получить более стабильное и точное предсказание. Этот метод отличается высокой точностью и устойчивостью к переобучению, благодаря случайной выборке обучающих подмножеств и признаков. Случайный лес хорошо подходит для обработки больших данных с большим количеством признаков, он также позволяет оценить важность каждого признака для модели. XGBoost (eXtreme Gradient Boosting) – это один из видов алгоритма градиентного бустинга, который использован для работы с большими объемами данных и достижения высокой производительности предсказаний. XGBoost обеспечивает автоматическую обработку пропущенных значений, регуляризацию для избегания переобучения и эффективную масштабируемость, которая делает его одним из предпочтительных инструментов среди исследователей и практиков.

3. Обучение и обучающий набор данных. Для обеспечения высокого качества и надежности данных, используемых в процессе обучения моделей машинного обучения, требуется осуществить процесс сбора и подготовки соответствующих наборов данных. Этот процесс включает в себя несколько ключевых этапов. Во-первых, необходимо провести сбор данных

из различных источников, учитывая специфику проблемы, которую требуется решить моделью. Важно уделить внимание качеству и полноте данных, чтобы исключить искажения в процессе обучения. Во-вторых, подготовка данных является не менее важным этапом. Очистка данных от ошибок, пропусков и выбросов является необходимым условием для получения корректных результатов. Дополнительно, необходимо преобразовать данные в удобный формат, который может быть использован алгоритмами машинного обучения. Такое преобразование позволит эффективно работать с данными и извлечь из них максимальную информацию. Третий этап включает разделение данных на обучающую и тестовую выборки. Это позволяет оценить качество обученной модели на новых данных и избежать переобучения. Обучающая выборка используется для обучения модели, а тестовая – для оценки ее эффективности и обобщающей способности. Следует отметить, что качество данных имеет прямое влияние на результаты моделей машинного обучения. Поэтому весь процесс от сбора до подготовки данных является критически важным для успешного построения моделей и получения надежных результатов на практике.

4. Оценка и проверка модели. После завершения процесса обучения модели машинного обучения следует провести анализ ее производительности и убедиться в ее способности обобщать знания на новых данных. Для этого применяются разнообразные метрики оценки, которые позволяют количественно оценить эффективность работы модели. В случае решения задач регрессии применяются такие метрики, как среднеквадратичная ошибка (Mean Squared Error (MSE)), коэффициент детерминации (R2-Score), среднее абсолютное отклонение в процентах (Mean Absolute Percentage Error (MAPE)) и др. Также одной из широко используемых метрик является точность (accuracy), показывающая долю правильных предсказаний, сделанных моделью относительно общего числа предсказаний. Точность полезна в случае сбалансированных классов, но может оказаться недостаточной при несбалансированности классов. Выбор наиболее подходящих метрик оценки и методов проверки модели зависит от конкретной задачи и характеристик данных. Метрики оценки помогают понять, насколько эффективно работает модель, а проверка моде-

ли обеспечивает уверенность в ее способности обобщать знания на новые данные.

5. Применение и развертывание модели: Завершив обучение и оценку модели, она может быть интегрирована в рабочую среду или систему, чтобы модель могла генерировать прогнозы или принимать решения на новых данных. Этот этап является крайне важным, поскольку именно здесь модель начинает использоваться на практике для решения конкретных задач.

### Результаты и их обсуждение

В настоящей работе использованы данные из базы данных химических соединений и смесей PubChem [12]. PubChem содержит в себе информацию о разнообразных свойствах химических соединений, такие как молекулярный вес, коэффициент липофильности, количество атомов и т.д. В описываемом исследовании для предсказания длины волны излучения флуорофоров были отобраны следующие молекулярные свойства: заряд молекулы, количество атомов, количество доноров водородной связи, количество акцепторов водородной связи, молекулярный вес, топологическая плотность полярной поверхности.

Данные о длине волны излучения были получены из базы данных доктора философских наук Джорджа Макнамара – GeoMcNamara, которая содержит в себе данные оптических свойств различных светоактивных красителей (Alexa Fluor, ATTO, Brilliant, Chromeo, dye), группы аминокислот, которые обладают свойствами флуоресценции (триптофан, тирозин), а также бактериохлоринов. Используемые базы данных находятся в открытых источниках, и имеют свободный доступ.

Всего из 200 соединений, представленных в базе данных GeoMcNamara, после агрегации, и обработки, был получен набор данных из 119 соединений.

Для обучения выбраны следующие популярные и широко используемые модели машинного обучения: линейная регрессия (Linear Regression); метод опорных векторов (Support Vector Machines); случайный лес Random Forest и XGBoost.

Для оценки результатов использовалась метрика MSE. Результаты прогнозирования приведены на рисунке 1 и таблице 1.

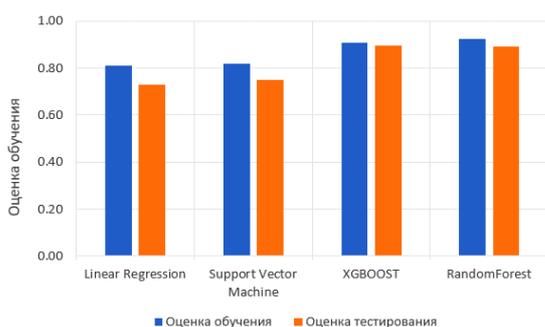


Рис.1. Результаты обучения и тестирования моделей машинного обучения

Fig.1. The results of training and testing of machine learning models

Таблица 1. Результат предсказания спектра излучения для разных моделей на основании метрики MSE

Table 1. The result of the prediction of the radiation spectrum for different models based on the MSE metric

Модель	Оценка обучения	Оценка тестирования
Linear Regression	0,81	0,73
Support Vector Machine	0,82	0,75
XGBoost	0,91	0,90
Random Forest	0,92	0,89

При анализе результатов машинного обучения на основе оценки обучения и тестирования видно, что XGBoost и Random Forest показывают достаточно хорошие результаты обучения и тестирования, что свидетельствует о том, что модели хорошо адаптируются к обучению, и способны эффективно извлекать закономерности из данных. Однако из-за малого размера набора данных результаты могут варьироваться при разных разбиениях на тренировочную и тестовую выборки.

### Выводы

Поиск экзогенных флуорофоров с заданными свойствами является одной из наиболее перспективных направлений исследования в области оптической диопсии и медицинской химии в целом. Развитие искусственного интеллекта и цифровой индустрии в настоящее время предоставляют достаточно возможностей и вычислительных мощностей для теоретических расчётов химических соединений с различными заданными свойствами.

Рассмотренные в данной работе модели машинного обучения могут быть использованы для предсказания свойств химических соедине-

ний, что позволит снизить затраты времени и ресурсов.

### Список литературы

1. Bigio I., Mourant J. Ultraviolet and visible spectroscopies for tissue diagnostics: fluorescence spectroscopy and elastic scattering spectroscopy // *Phys. Med. Biol.* 1997. N 42. P. 803–814.
2. Лощенов В.Б., Стратонников А.А. Физические основы флуоресцентной диагностики и фотодинамической терапии // В сб. трудов МИФИ. 2000. Т. 4. С. 53–54.
3. Лычковская Е.В., Вайс Е.Ф., Салмина А.Б., Салмин В.В. Оптическая биопсия с использованием экзогенных флуорофоров // *Сибирское медицинское обозрение.* 2015. Т. 92, № 2. С. 5–14.
4. Лисовский В.А., Щедрунов В.В., Барский И.Я. Люминесцентный анализ в гастроэнтерологии. Л.: Наука, 1984. 236 с.
5. Лакович Дж. Основы флуоресцентной спектроскопии. М.: Мир, 1986. 496 с.
6. Белков А.В., Скрипник А.В. Лазерные биомедицинские технологии. Спб.: СПбГУ ИТМО, 2008. 116 с.
7. Бритвина П.В. Тенденции развития машинного обучения и его влияние // *Вестник науки.* 2023. Т. 65, № 8. С. 101–103.
8. Еслямгалиева, А. М. Современные методы диагностики онкологических заболеваний слизистой полости рта // *Актуальные научные исследования в современном мире.* 2020. Т. 68, № 12–9. С. 53–57.
9. Романова Е.А. Машинное обучение в экономике и производстве // В сб. материалов научной конференции «XLIX Огарёвские чтения», Саранск, 07–13 декабря 2020 года. Часть 3. Саранск: Национальный исследовательский Мордовский государственный университет им. Н.П. Огарёва, 2021. С. 691–697.
10. Свищев А.В., Морошкин Н. А., Ефремова С. Г. Исследование целесообразности применения технологий искусственного интеллекта в промышленности // *Актуальные научные исследования в современном мире.* 2021. Т. 73, № 5–8. С. 245–251.
11. Бабкина Е.А., Гаев Л.В. Искусственный интеллект и машинное обучение // *Инновационные исследования: проблемы внедрения.* 2023. С. 155.
12. Kim S., Chen J., Cheng T., Gindulyte A., He J. et al. PubChem in 2021: new data content and improved web interfaces // *Nucleic acids research.* 2021. V. 49, N D1. P. D1388–D1395.

### Информация об авторах

М. А. Зарудских – аспирант кафедры физической и неорганической химии Алтайского государственного университета.

С. А. Безносюк – доктор физико-математических наук, профессор, заведующий кафедрой физической и неорганической химии Алтайского государственного университета.

### References

1. Bigio, I. & Mourant, J. (1997). Ultraviolet and visible spectroscopies for tissue diagnostics: fluorescence spectroscopy and elastic scattering spectroscopy. *Phys. Med. Biol.*, (42), 803–814.
2. Loshenov, V. B. & Stratonnikov, A. A. (2000). Physical foundations of fluorescent diagnostics and photodynamic therapy. *Proceedings of MEPhI*, 4, 53–54. (In Russ.).
3. Lychkovskaya, E. V., Weiss, E. F., Salmina, A. B. & Salmin, V. V. (2015). Optical biopsy using exogenous fluorophores. *Siberian Medical Review*, 92(2), 5–14. (In Russ.).
4. Lisovsky, V. A., Shchedrunov, V. V. & Barsky, I. Ya. (1984). Luminescent analysis in gastroenterology. L.: Nauka. P. 236. (In Russ.).
5. Lakovich, J. (1986). Fundamentals of fluorescence spectroscopy. M.: Mir. P. 496. (In Russ.).
6. Belkov, A. V. & Skripnik, A. V. (2008). Laser biomedical technologies. St. Petersburg: St. Petersburg State University Itmo. P. 116. (In Russ.).
7. Britvina, P. V. 2023. Trends in the development of machine learning and its impact. *Bulletin of Science*, 65(8), 101–103. (In Russ.).

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

Статья поступила в редакцию 08.06.2024; одобрена после рецензирования 17.07.2024; принята к публикации 01.08.2024.

The article was received by the editorial board on 08 June 24; approved after reviewing 17 July 24; accepted for publication 01 Aug. 24.

8. Eslyamgalieva, A. M. (2020). Modern methods of diagnosis of oncological diseases of the oral mucosa. *Current scientific research in the modern world*, 68(12–9), 53–57. (In Russ.).

9. Romanova, E. A. (2021). Machine learning in economics and production. Proceedings of the scientific conference «XLIX Ogarev Readings», Saransk, December 07–13, 2020. Part 3. Saransk: National Research Mordovian State University named after. N.P. Ogaryova, 691–697.

10. Svishchev, A. V., Moroshkin, N. A. & Efremova, S. G. (2021). Research into the feasibility of using artificial intelligence technologies in industry. *Current scientific research in the modern world*, 73(5–8), 245–251. (In Russ.).

11. Babkina, E. A. & Gaev, L. V. (2023). Artificial intelligence and machine learning. *Innovative research: problems of implementation*, 155. (In Russ.).

12. Kim, S., Chen, J., Cheng, T., Gindulyte, A. & He, J. et al. (2021). PubChem in 2021: new data content and improved web interfaces. *Nucleic acids research*, 49(1), D1388–D1395.

### Information about the authors

M. A. Zarudskikh – Postgraduate Student at the Department of Physical and Inorganic Chemistry of the Altai State University.

S. A. Beznosyuk – Doctor of Physical and Mathematical Sciences, Professor, Head of the Department of Physical and Inorganic Chemistry, Altai State University.

Научная статья

1.3.8. Физика конденсированного состояния (физико-математические науки)

УДК 544.3+544.18

doi: 10.25712/ASTU.1811-1416.2024.03.007

## КОНСТАНТЫ ДИССОЦИАЦИИ КВЕРЦЕТИНА. КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ

Сергей Геннадьевич Мамылов<sup>1†</sup>, Игорь Олегович Ломовский<sup>2</sup>, Олег Иванович Ломовский<sup>3</sup>

<sup>1, 2, 3</sup> Институт химии твердого тела и механохимии Сибирского отделения Российской академии наук, ул. Кутателадзе, 18, 630090, Новосибирск, Россия

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

<sup>2</sup> lomovsky@solid.nsc.ru, <https://orcid.org/0000-0001-8269-033X>

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

**Аннотация.** Диссоциативные свойства кверцетина интенсивно исследуются как экспериментальными, так и модельными методами. Интерес обусловлен различными причинами. С одной стороны, исходный флавоноид слабо растворим в воде (на уровне  $10^{-3}$  М). Перевод его в растворимую форму подразумевает взаимодействие с контрагентом, либо в среде растворителя, либо с выделением воды как продукта реакции. С другой стороны, актуальным остается вопрос максимального числа реагирующих групп: структурная формула кверцетина демонстрирует пять гидроксильных групп, способных вступать в реакции. Проведены квантово-химическое моделирование констант диссоциации кверцетина по пяти имеющимся в структуре гидроксильным группам и сравнение полученных констант с некоторыми обнаруженными экспериментально. Предложены маршруты диссоциации по возможным положениям (сайтам) гидроксильных групп в структурной формуле молекулы кверцетина. Квантово-химическое моделирование термодинамических параметров проводилось в программном пакете Гауссиан-09 (B3LYP/6-31+G\*\*, влияние среды растворителя – модель РСМ, SMD). Полученные результаты показывают, что более вероятными к диссоциации на начальном этапе (первая ступень) являются гидроксильные группы в положениях 5 и 7 структурной формулы кверцетина, что согласуется с литературными данными. Вторичная диссоциация гидроксигрупп вероятна из положений 5, 7 и 4' структурной формулы.

**Ключевые слова:** кверцетин, квантово-химическое моделирование констант диссоциации, маршруты диссоциации.

**Благодарности:** Работа выполнена в рамках ГосЗадания ИХТТМ СО РАН, проект № 121032500067-9. Работа выполнена с использованием ресурсов ЦКП Сибирский Суперкомпьютерный Центр ИВМиМГ СО РАН.

**Для цитирования:** Мамылов С.Г., Ломовский И.О., Ломовский О.И. Константы диссоциации кверцетина. Квантово-химическое моделирование // Фундаментальные проблемы современного материаловедения. 2024. Т. 21, № 3. С. 331–336. doi: 10.25712/ASTU.1811-1416.2024.03.007.

Original article

## DISSOCIATION CONSTANTS OF QUERCETIN. QUANTUM CHEMICAL MODELING

Sergey G. Mamylov<sup>1†</sup>, Igor O. Lomovsky<sup>2</sup>, Oleg I. Lomovsky<sup>3</sup>

<sup>1, 2, 3</sup> Institute of Solid State Chemistry and Mechanochemistry SB RAS, Kutateladze Str., 18, Novosibirsk, 630128, Russia

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

<sup>2</sup> lomovsky@solid.nsc.ru, <https://orcid.org/0000-0001-8269-033X>

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

**Abstract.** The dissociative properties of quercetin are intensively investigated by both experimental and model methods. Interest is due to various reasons. On the one hand, the starting flavonoid is slightly soluble in water (at a level of  $10^{-3}$  M). Converting it to soluble form implies interaction with the counterparty, either in the solvent me-

dium, or with the release of water as a reaction product. On the other hand, the question of the maximum number of reacting groups remains relevant: the structural formula of quercetin demonstrates five hydroxyl groups capable of reacting. Quantum chemical modeling of quercetin dissociation constants for five hydroxyl groups present in the structure and comparison of the obtained constants with some experimentally detected ones were carried out. Dissociation routes by possible positions (sites) of hydroxyl groups in the structural formula of the quercetin molecule are proposed. Quantum chemical modeling of thermodynamic parameters was carried out in the Gaussian-09 software package (B3LYP/6-31+G\*\*, influence of the solvent medium – PCM model, SMD). The results show that hydroxyl groups at positions 7 and 5 of the structural formula quercetin are more likely to dissociate at the initial stage (first step). The above thesis is quite consistent with the literature. Secondary dissociation of hydroxyl groups is probable from positions 5,7 and 4' of the structural formula.

**Keywords:** quercetin, quantum chemical modeling of dissociation constants, dissociation routes.

**Acknowledgements:** The work was supported by Project of ISSCM SB RAS No. 121032500067-9. The work was conducted using the resources of the General-Purpose Computing Center «Siberian Supercomputer Center», Institute of Computational Mathematics and Mathematical Geophysics SB RAS.

**For citation:** Mamylov, S. G., Lomovsky, I. O. & Lomovsky, O. I. (2024). Dissociation constants of quercetin. Quantum chemical modeling. *Fundamental'nye problemy sovremennogo materialovedeniya (Basic Problems of Material Science (BPMS))*, 21(3), 331–336. (In Russ.). doi: 10.25712/ASTU.1811-1416.2024.03.007.

## Введение

Природный флавоноид кверцетин обладает биологической активностью, но его применение ограничено низкой растворимостью в воде. Результативный метод повышения растворимости природных флавоноидов основан на взаимодействии со щелочами как в жидкой, так и в твердой фазе. В этом взаимодействии либо реагентом, либо продуктом реакции выступает вода. Поэтому вопрос гидролитического поведения кверцетина является актуальным.

В состав молекулы кверцетина входит пять гидроксильных групп. При этом возможна последовательная диссоциация всех пяти гидроксильных групп по мере роста щелочности среды.

Ранее [1] рассмотрены две первые константы диссоциации кверцетина, определенные потенциометрическим методом (титрованием) в водно-спиртовом растворе. Вопросу квантово-химического моделирования констант диссоциации кверцетина посвящено заметное количество работ [2-4].

Представляется полезным провести квантово-химическое моделирование констант диссоциации кверцетина и, в последующем, провести сравнительный анализ полученных констант с приведенными в [1]. Это позволит предложить маршруты диссоциации по возможным положениям (сайтам) гидроксильных групп в структурной формуле молекулы кверцетина.

Вопросу экспериментального определения констант диссоциации кверцетина в водной или водосодержащей среде рассмотрены в ряде работ [напр., 4-6]. В литературе чаще обсуждаются

диссоциация только по первой ступени. Ранее было показано определение двух констант диссоциации в водно-спиртовой среде в нейтральной атмосфере [1]:  $pK_1=8,64\pm 0,09$  и  $pK_2=11,09\pm 0,09$ . При этом отмечалось, что константы диссоциации более высокого порядка, скорее всего, невозможно определить в водосодержащей среде.

Перспективный метод определения всех последовательных констант диссоциации кверцетина – квантово-химическое моделирование.

*Цель* настоящей работы – квантово-химическое моделирование констант диссоциации кверцетина, описывающее диссоциацию в водных растворах.

## Методология

Квантово-химическому моделированию термодинамического параметра «константа диссоциации» слабых кислот, в т.ч., кверцетина, посвящен ряд работ [напр., 7-11]. В качестве метода контроля моделирования проводится сравнение расчетных и экспериментальных значений константы диссоциации. Достаточно удовлетворительные величины констант отмечены при расчете в пакете Гауссиан, методом DFT с применением гибридного функционала B3LYP и базисов 6-31G. После проведения сравнительных расчетов, квантово-химическое моделирование термодинамических параметров кверцетина и его анионов проводилось в программном пакете Гауссиан-09 (G09) [12], модель расчета B3LYP. Использовался базисный набор 6-31+G\*\*, диффузная компонента базиса учитывает заряд анионов. Наличие водной сре-

ды учитывалось моделью PCM SMD. В расчетной схеме заметную роль играет энергия Гиббса гидратированного протона  $G_{\text{hyd}}(\text{H}^+)$ . Согласно [9], принято значение  $G_{\text{hyd}}(\text{H}^+) = -1139,56$  кДж/моль.

Диссоциацию кислоты НА на гидратированный протон  $\text{H}^+$  и анион  $\text{A}^-$  можно описать как:



Равновесные концентрации форм кислоты описывается константой диссоциации:

$$K_d = [\text{H}^+][\text{A}^-]/[\text{HA}] \quad (2)$$

Энергия Гиббса процесса, продуктов и реагентов при диссоциации в водной среде (индекс hyd),

$$\Delta G_{\text{hyd}} = G_{\text{hyd}}(\text{A}^-) + G_{\text{hyd}}(\text{H}^+) - G_{\text{hyd}}(\text{HA}) \quad (3)$$

С другой стороны,

$$\Delta G_{\text{hyd}} = -RT \cdot \ln K_d \quad (4)$$

Рассчитывались величины  $G_{\text{hyd}}(\text{A}^-)$  и  $G_{\text{hyd}}(\text{HA})$ . При рассмотрении каждой отдельной стадии диссоциации «одна молекула продукта из одной молекулы реагента» корректирующая поправка смены стандартных условий от 1 атм на 1 моль/л не требуется. Определенная по (4) константа диссоциации  $K_d$  представлена в форме  $\text{p}K = -\lg(K_d)$ .

### Результаты и обсуждение

Объект исследования флавоноид кверцетин – 3,3',4',5,7-пентагидроксифлавоон (рис.1), брутто-формула  $\text{C}_{15}\text{H}_{10}\text{O}_7$ .

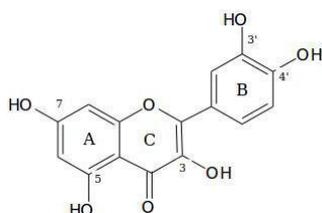


Рис.1. Структурная формула кверцетина

Fig.1. Structural formula of quercetin

Схема расчета констант диссоциации должна учитывать не только диссоциацию по приведенным пяти положениям (маршрутам), но и по всем возможным пяти стадиям отщепления (диссоциации) протона от гидроксильных групп.

Приведем условные обозначения возможных комбинаций ионов кверцетина:

- qrc – молекулярная форма (одна);
- qrc3a, qrc3sa, qrc4sa, qrc5a, qrc7a – однозарядные ионы кверцетина (qrc), после символа

a (anion) не указана величина заряда (что равносильно 1); диссоциация по положениям 3' и 4' обозначена как 3s и 4s; 5 возможных вариантов;

– соответственно, qrc33sa2 – двухзарядные (10 вариантов); qrc33s4sa3 – трехзарядные (10 вариантов), qrc33s4s5a4 – четырех (5 вариантов) и qrc33s4s57a5 – пятизарядный (один) ион(ы) кверцетина; обозначение во всех случаях начинается с меньшего индекса.

В таблице 1 приведены полученные в результате моделирования значения энергии Гиббса.

Таблица 1. Энергия Гиббса молекулярной и анионных форм кверцетина

Table 1. Gibbs energy of molecular and anionic forms of quercetin

Форма	Энергия Хартри
qrc	-1104,102210
qrc3a	-1103,640333
qrc3sa	-1103,641655
qrc4sa	-1103,647411
qrc5a	-1103,649029
qrc7a	-1103,650662
qrc33sa2	-1103,175585
qrc34sa2	-1103,179980
qrc35a2	-1103,181668
qrc37a2	-1103,183134
qrc3s4sa2	-1103,177834
qrc3s5a2	-1103,189792
qrc3s7a2	-1103,188078
qrc4s5a2	-1103,191924
qrc4s7a2	-1103,192821
qrc57a2	-1103,187846
qrc33s4sa3	-1102,706834
qrc33s5a3	-1102,717640
qrc33s7a3	-1102,719699
qrc34s5a3	-1102,719099
qrc34s7a3	-1102,721911
qrc357a3	-1102,718925
qrc3s4s5a3	-1102,720893
qrc3s4s7a3	-1102,721682
qrc3s57a3	-1102,726311
qrc4s57a3	-1102,728549
qrc33s4s5a4	-1101,774520
qrc33s4s7a4	-1102,245129
qrc33s57a4	-1102,250548
qrc34s57a4	-1102,255256
qrc3s4s57a4	-1102,256373
qrc33s4s57a5	-1101,774520

При анализе полученного массива результатов введены критерии отбора, позволяющие разумно ограничить этот массив:

– согласно [1], константы диссоциации  $pK_1$  и  $pK_2$  обнаружены при водном титровании. Из этого следует, что значения этих констант менее двенадцати: исключены два маршрута образования ионов  $qrc3a$  и  $qrc3sa$ ;

– вторая константа диссоциации примерно равна (в единицах  $pK$ ) первой. В рамках протекания этого маршрута вторая стадия диссоциации будет неотличима от первой. Кроме того, вторая константа диссоциации этого маршрута по другим сайтам составляет величину 15-16: исключен третий маршрут образования иона  $qrc4sa$ ;

– константы диссоциации в ходе дальнейшей диссоциации могут только возрастать по величине  $pK$ ;

– выбирается цепочка диссоциации, способная довести до конечного пятизарядного иона (гипотетически), и удовлетворяющая предыдущему критерию на всем протяжении;

– из возможных параллельных маршрутов выбираются пути с минимальным значением  $pK$ . Близкими и параллельными маршрутами могут быть те, значения  $pK$  которых разнятся не более чем на единицу.

Схема стадий диссоциации и рассчитанные величины  $pK$  приведены в таблице 2.

Таблица 2. Стадии диссоциации кверцетина

Table 2. Stages of quercetin dissociation

Молек. форма	$pK_1$	Анион1	$pK_2$	Анион2	$pK_3$	Анион3	$pK_4$	Анион4	$pK_5$	Анион5
qrc	12,80 ->	qrc3a								
	12,20 ->	qrc3sa								
	9,55 ->	qrc4sa	9,86 ->	qrc4s5a2						
	8,80 ->	qrc5a	11,59 ->	qrc3s5a2	13,54 ->	qrc3s57a3	19,19 ->	qrc33s57a4	19,31 ->	qrc33s4s57a5
			10,61 ->	qrc4s5a2	13,49 ->		16,51 ->	qrc3s4s57a4	21,99 ->	
						qrc4s57a3	17,54 ->			
	8,05 ->	qrc7a	10,95 ->	qrc4s7a2	13,91 ->		18,05 ->	qrc34s57a4	21,48 ->	

Анализируя таблицу 2, можно отметить существование различных маршрутов диссоциации многоосновной слабой кислоты кверцетина. Критериям отбора в полной степени удовлетворяют маршруты из первоначальных положений 5 и 7.

В работе [2] приводятся результаты моделирования диссоциации кверцетина в водных растворах. Ограничение работы – приведены только значения энергии Гиббса (Хартри) для сравнительной оценки на первой стадии диссоциации гидроксильных групп по положениям 1-5. Первоначальная диссоциация, следуя [2], энергетически выгодна из положения 7. Отмечается принципиальная совместимость результатов [2] с табл.2.

Маршруты первоначальной диссоциации из положений 5 и 7 имеют близкие значения  $pK_1$  (8,80 и 8,05), при этом экспериментальная величина  $pK_1=8,64$  [1]. Особенности диссоциации органических поликислот с различных центров (сайтов) освещается в [13]. Подчеркивается, что в случае близких значений  $pK$  (разница менее 2 единиц), метод потенциометриче-

ского титрования не позволяет идентифицировать природу (происхождение) образующегося иона. Кривые титрования для различных центров параллельной диссоциации сливаются для родственных групп. Последнее, в нашем случае, может наблюдаться как промежуточное значение  $pK$ . Верифицировать гипотезу параллельной диссоциации и установления природы образующихся ионов можно проведением исследования диссоциации в условиях контроля, селективного к анионным формам, например, методом УФ-спектрометрии.

Из рис.1 следует, что гидроксильные группы ОН в молекуле кверцетина разбиваются на три группы: положение 3 (при 3 атоме углерода, кольцо С), в боковом кольце В (положения 3' и 4'), и в 5 и 7 положениях (кольцо А). Ранее [14] было показано моделированием, что в реакции взаимодействия кверцетина с оксидно-кремниевой частицей более устойчивыми будут продукты, образованные связями гидроксильных групп кверцетина положений 3' и 4' и активных центров оксиднокремниевой частицы. При взаимодействии кверцетина с углеводны-

ми соединениями (сахарами) более устойчивыми должны быть продукты, связанные гликозидным атомом углевода (например,  $\beta$ -D-глюкопиранозы) и гидроксильной группой в 3 положении кверцетина [15].

Таким образом, в реакциях диссоциации с участием растворителя, реакционная способность гидроксильных групп отличается от взаимодействия с кремневыми и углеводными реагентами.

### Выводы

1. Проведено квантово-химическое моделирование констант диссоциации кверцетина в воде по пяти имеющимся в структуре гидроксильным группам.

2. В результате моделирования определены значения энергии Гиббса анионов кверцетина для всех гидроксильных групп.

3. Предложены критерии отбора возможных маршрутов диссоциации, основанные на результатах моделирования и результатах экспериментального потенциометрического титрования кверцетина.

4. В соответствии с критериями выявлены два приоритетных маршрута начальной диссоциации кверцетина из положений (сайтов) гидроксильных групп при 5 и 7 атомах углерода структурной формулы кверцетина.

### Список литературы

1. Мамылов С.Г., Ломовский И.О., Ломовский О.И. Константы диссоциации кверцетина. Кривые титрования // *Фундаментальные проблемы современного материаловедения*. 2024. Т. 21, № 1. С. 44–49.

2. Мигачева Е.И., Кузнецов А.М. Расчеты методом функционала плотности ступенчатого депротонирования кверцетина в водных растворах // *Вестник технологического университета*. 2016. Т. 19, № 7. С. 29–31.

3. Біла Н.І., Білий О.В., Пронько Л.М., Попов О.А. Методика визначення констант дисоціації флавоноїдів // *Вісник Донецького Національного Університету, Сер. А: Природничі науки*. 2012. № 2. С. 110–114.

4. Георгиевский В.П., Рыбаченко А.И., Казаков А.Л. Физико-химические и аналитические характеристики флавоноидных соединений Ростов: Изд-во РГУ, 1988. 144 с.

5. Lomovsky O.I., Lomovskiy I.O., Orlov D.V. Mechanochemical solid acid/base reactions for obtaining biologically active preparations and

extracting plant materials // *Green Chem. Lett. Rev.* 2017. V. 10, Is. 4. P. 171–185.

6. Зенкевич И.Г., Гущина С.В. О причинах и устранении невоспроизводимости констант диссоциации кверцетина // *Успехи современного естествознания*. 2009. № 9. С. 10–14.

7. Zhang S., Baker J., Pulay P. A Reliable and Efficient First Principles-Based Method for Predicting pKa Values. 1. Methodology // *J. Phys. Chem. A*. 2010. V. 114. P. 425–431.

8. Liptak M.D., Shields G.C. Accurate pKa Calculations for Carboxylic Acids Using Complete Basis Set and Gaussian-n Models Combined with CPCM Continuum Solvation Methods // *J. Am. Chem. Soc.* 2001. V. 123. P. 7314–7319.

9. Alongi K.S., Shields G.C. Theoretical Calculations of Acid Dissociation Constants: A Review Article. // *Annual Reports in Computational Chemistry*. 2010. V. 6. P. 113–138.

10. Вигасина М.Ф., Орлов Р.Ю. Квантово-химический расчет некоторых термодинамических характеристик газофазных и гидротермальных систем // *Вестник Отделения наук о Земле РАН*. 2002. Т. 20, № 1.

11. Пожаров М.В., Захарова Т.В. Корреляционный анализ констант диссоциации некоторых гидроксibenзойных кислот // *Изв. Саратов. Ун-та. Нов. сер. Сер. Химия, Биология, Экология*. 2014. Т. 14, В. 2. С. 13–18.

12. Frisch M.J., Trucks G., Schlegel H.B., Scuseria G.E., Robb M.A. et al. Gaussian 09, Revision D.01, Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2013.

13. Танганов Б.Б. Взаимодействия в растворах электролитов: моделирование сольватационных процессов, равновесий в растворах полиэлектролитов и математическое прогнозирование свойств химических систем М.: Академия Естествознания, 2009. 141 с.

14. Мамылов С.Г., Ломовский О.И. Моделирование взаимодействия оксида кремния с дифенольными производными. Энергия системы // *Фундаментальные проблемы современного материаловедения*. 2017. Т. 14, № 1. С. 113–117.

15. Мамылов С.Г., Ломовский О.И. Моделирование энергии связывания в гликозидах кверцетина и аномера D-глюкопиранозы или L-рамнопиранозы // *Химия в интересах устойчивого развития*. 2019. Т. 27. С. 313–316.

### Информация об авторах

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

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

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

### References

1. Mamylov, S. G., Lomovsky, I. O. & Lomovsky, O. I. (2024). Dissociation constants of quercetin. Titration curves. *Fundamental'nye problemy sovremennoy materialovedeniya (Basic Problems of Material Science (BPMS))*, 21(1), 44–49. (In Russ.).
2. Migacheva, E. I. & Kuznetsov, A. M. (2016). Raschety metodom funktsionala plotnosti stupenchatogo deprotonirovaniya kvartsetina v vodnykh rastvorakh. *Herald of Technological University*, 19(7), 29–31. (In Russ.).
3. Bila, N. I., Bilyj, O. V., Pron'ko, L. M. & Popov, O. A. (2012). About the technique of determining of flavonoids dissociation constants. *Bulletin of Donetsk National University, Series A. Natural Sciences*, (2), 110–114. (In Russ.).
4. Georgievsky, V. P., Rybachenko, A. I. & Kazakov, A. L. (1988). Fiziko-khimicheskie i analiticheskie kharakteristiki flavonoidnykh soedineniy Rostov: Izd.RGU. P. 144. (In Russ.).
5. Lomovsky, O. I., Lomovskiy, I. O. & Orlov, D. V. (2017). Mechanochemical solid acid/base reactions for obtaining biologically active preparations and extracting plant materials. *Green Chem. Lett. Rev.*, 10(4), 171–185. (In Russ.).
6. Zenkevich, I. G. & Gushchina, S. V. (2009). On the reasons and removal of irreproducibility of dissociation constants of quercetin. *Uspehi sovremennoy estestvoznania*, (9), 10–14. (In Russ.).
7. Zhang, S., Baker, J. & Pulay, P. (2010). A Reliable and Efficient First Principles-Based Method for Predicting pKa Values. 1. *Methodology. J. Phys. Chem. A*, 114, 425–431. (In Russ.).
8. Liptak, M. D. & Shields, G. C. (2001). Accurate pKa Calculations for Carboxylic Acids Using Complete Basis Set and Gaussian-n Models Combined with CPCM Continuum Solvation Methods. *J. Am. Chem. Soc.*, 123, 7314–7319. (In Russ.).
9. Alongi, K. S. & Shields, G. C. (2010). Theoretical Calculations of Acid Dissociation Constants: A Review Article. *Annual Reports in Computational Chemistry*, 6, 113–138. (In Russ.).
10. Vigasina, M. F. & Orlov, R. Yu. (2002). Kvantovo-khimichesky rachat nekotorykh termodinamicheskikh kharakteristik. *Vestnik Otdelenia nauk o Zemle RAN*, 20(1). (In Russ.).
11. Pozharov, M. V. & Zakharova, T. V. (2014). Korrelyatsionny analiz constant dissiatsii nekotorykh. *Izvestiya of Saratov University. Chemistry. Biology. Ecology*, 14(2), 13–18. (In Russ.).
12. Frisch, M. J., Trucks, G., Schlegel, H. B., Scuseria, G. E. & Robb, M. A. et al. (2013). Gaussian 09, Revision D.01, Gaussian, Inc., Wallingford CT.
13. Tanganov, B. B. (2009). Vzaimodeystviya v rastvorakh elektrolitov: modelirovanie solvatsionnykh processov. M.: Akademiya Estastvoznaniya. P. 141. (In Russ.).
14. Mamylov, S. G. & Lomovsky, O. I. (2017). Modelirovanie vzaimodeystviya oksida kremniya s difenolnymi proizvodnymi. Energiya sistemy. *Fundamental'nye problemy sovremennoy materialovedeniya (Basic Problems of Material Science (BPMS))*, 14(1), 113–117. (In Russ.).
15. Mamylov, S. G. & Lomovsky, O. I. (2019). Modelling of Bonding Energy in the Glycosides of Quercetin and Anomers of D-Glucopyranose and L-Rhamnopyranose. *Chemistry for Sustainable Development*, 27, 279–282.

### Information about the authors

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

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

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

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

Статья поступила в редакцию 08.06.2024; одобрена после рецензирования 17.07.2024; принята к публикации 01.08.2024.

The article was received by the editorial board on 08 June 24; approved after reviewing 17 July 24; accepted for publication 01 Aug. 24.

Научная статья

1.3.8. Физика конденсированного состояния (физико-математические науки)

УДК 669.234:621.3

doi: 10.25712/ASTU.1811-1416.2024.03.008

## ДЕГРАДАЦИЯ КОНТАКТНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ Pd–Cu ПРИ ПРОТЕКАНИИ ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ТОКА

Игорь Николаевич Сачков<sup>1</sup>, Ольга Михайловна Огородникова<sup>2†</sup>,  
Илья Игоревич Огородников<sup>3</sup>

<sup>1,2</sup> Уральский федеральный университет, ул. Мира, 19, 620002, Екатеринбург, Россия

<sup>3</sup> Институт химии твердого тела УрО РАН, ул. Первомайская, 91, 620990, Екатеринбург, Россия

<sup>1</sup> I.N.Sachkov@urfu.ru, <https://orcid.org/0000-0003-2265-5860>

<sup>2</sup> Olga.Ogorodnikova@urfu.ru<sup>†</sup>, <https://orcid.org/0000-0002-0604-670X>

<sup>3</sup> I\_Ogorodnikov@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-0986-8805>

**Аннотация.** Поиск и расчетное обоснование новых материалов для ответственных элементов измерительных приборов ведется в современных условиях с применением методов компьютерного моделирования. В статье представлены результаты разработки компьютерной модели для оценки неравномерного температурного поля в поверхностном слое электрического контакта, возникающего из-за выделения Джоулева тепла в предположении неровной поверхности соприкосновения. Предложена концепция микроконтактных точек, пиковое повышение температуры в которых приводят к деградации контактных материалов за счет изменения фазового состава и эффектов упорядочения атомов в кристаллической решетке. Выполнены вычислительные эксперименты с использованием авторской программы, процессор которой использует метод конечных элементов.

**Ключевые слова:** сплавы Pd–Cu, атомное упорядочение, резистивные материалы, электрические контакты, компьютерное моделирование.

**Благодарности:** Работа поддержана грантом Российского научного фонда № 23-29-00411 по приоритетному направлению деятельности «Проведение фундаментальных научных исследований и поисковых научных исследований малыми отдельными научными группами».

**Для цитирования:** Сачков И.Н., Огородникова О.М., Огородников И.И. Деградация контактных материалов на основе Pd–Cu при протекании электрического тока // Фундаментальные проблемы современного материаловедения. 2024. Т. 21, № 3. С. 337–344. doi: 10.25712/ASTU.1811-1416.2024.03.008.

Original article

## DEGRADATION OF RESISTIVE Pd–Cu-BASED ALLOYS IN ELECTRICAL CONTACTS

Igor N. Sachkov<sup>1</sup>, Olga M. Ogorodnikova<sup>2†</sup>, Ilya I. Ogorodnikov<sup>3</sup>

<sup>1,2</sup> Ural Federal University, Mira St., 19, Ekaterinburg, 620002, Russia

<sup>3</sup> Institute of Solid State Chemistry of the Ural Branch of the Russian Academy of Sciences, Pervomaiskaya St., 91, Ekaterinburg, 620990, Russia

<sup>1</sup> I.N.Sachkov@urfu.ru, <https://orcid.org/0000-0003-2265-5860>

<sup>2</sup> Olga.Ogorodnikova@urfu.ru<sup>†</sup>, <https://orcid.org/0000-0002-0604-670X>

<sup>3</sup> I\_Ogorodnikov@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-0986-8805>

**Abstract.** Recently, computer modeling methods have been effectively used to explore and justify new materials for critical elements of measuring instruments. This paper presents the computer model developed by the authors and the results of its use to assess the uneven temperature field in the surface layer of an electrical contact. The non-uniform temperature distribution arises due to the release of Joule heat under the assumption that the contact surface is not geometrically smooth. The concept of microcontact points on the surface of electrical contacts is proposed. At such points, a peak temperature increase occurs, which leads to degradation of contact materials due to a change in

phase composition. In resistive alloys based on Pd–Cu, the effects of atomic ordering of the crystal lattice are also superimposed. Computational experiments were carried out using the author's program, the solver of which uses the finite element method.

**Keywords:** Pd–Cu alloys, atomic ordering, resistive materials, electrical contacts, computer modeling.

**Acknowledgements:** The work was supported by the Russian Science Foundation grant No. 23-29-00411 in the priority area of activity «Conducting fundamental scientific research and exploratory scientific research by small individual scientific groups».

**For citation:** Sachkov, I. N., Ogorodnikova, O. M. & Ogorodnikov, I. I. (2024) Degradation of resistive Pd–Cu-based alloys in electrical contacts. *Fundamental'nye problemy sovremennogo materialovedeniya (Basic Problems of Material Science (BPMS))*, 21(3), 337–344. (In Russ.). doi: 10.25712/ASTU.1811-1416.2024.03.008.

## Введение

В точном приборостроении большое значение имеют резистивные сплавы на основе переходных металлов платиновой группы с заданными техническими характеристиками и упорядоченной кристаллической структурой [1]. Из таких сплавов изготавливают электрические контакты для ответственных потенциометров с повышенными механическими свойствами и другие элементы контактных групп. Упрочнение контактного материала обеспечивается пластической деформацией и упорядочивающим отжигом [2].

В качестве относительно недорогих контактных материалов могут быть использованы сплавы Pd–Cu [3], которые претерпевают упорядочение решетки по типу В2 с образованием объемно-центрированной кубической (ОЦК) структуры при содержании меди 40 и 85 атомных % [4].

В настоящее время активно исследуется кинетика фазовых и структурных превращений в сплавах Pd–Cu в связи с их потенциальным использованием в энергетике [5] из-за малой величины удельного сопротивления и энергии активации диффузии водорода в упорядоченном состоянии [6].

Интерес для исследователей представляют сплавы со смещением состава относительно стехиометрии, что позволяет управлять служебными характеристиками в широком диапазоне значений за счет двухфазной структуры [7].

Важным требованием к контактным парам, предназначенным для передачи слабого электрического сигнала в приборах управления [8], является стабильность работы при включении и выключении. В переходных процессах контакты могут перегреваться и испытывают нагрузку, превышающую номинальное значение. Соответственно, детали контактной пары должны

иметь пониженную взаимную диффузию и сохранять постоянство контактного сопротивления. В процессе эксплуатации происходит деградация контактных поверхностей [9]. Так, перегрев электрических контактов является одной из важнейших причин отказов систем управления.

Традиционный анализ нагрева контактов в режиме эксплуатации предусматривает, что его источником является переходное электрическое сопротивление [10]. При этом не рассматривается микроструктура контактной поверхности. Между тем в реальности любой контакт твердых поверхностей осуществляется через посредство отдельных микроконтактов. И необходимо учитывать, что электрический контакт реализуется не по всей геометрически заданной поверхности, а лишь через конечное число контактных пятен, которые в свою очередь состоят из совокупности микроконтактных точек. Особенности нагрева микроконтактных точек при протекании через них электрического тока до настоящего времени остаются малоизученными.

Цель данной работы заключается в подготовке модели для компьютерного анализа явлений в контактах, выполненных из сплавов Pd–Cu, при протекании электрического тока.

## Методы и программные решения

Обоснование и усложнение компьютерной модели выполняется для уточнения и дальнейшего развития программного обеспечения, позволяющего прогнозировать перегрев и физическое состояние электрических контактов в процессе эксплуатации [11].

В численном решении уравнений математической модели для анализируемых процессов использован метод конечных элементов. Нестационарная задача теплопроводности решена в осесимметричной постановке с представлении-

ем уравнений в цилиндрической системе координат. Дискретизация расчетного пространства выполнена с применением симплекс-элементов.

Программный код авторской программы написан на императивном компилируемом языке FORTRAN и использует открытые библиотеки вычислительных процедур, в том числе – для матричных вычислений. Преимуществом выбранной среды программирования является совместимость с операционной системой Linux.

### Концепция микроконтактных точек электрических контактов

В обычных условиях эксплуатации при осуществлении механического и электрического контакта в контактной паре не происходит настолько тесное сближение двух твердых тел, при котором атомы на поверхности одного тела соединяются с атомами другого тела, образуя единое целое для прохождения тока по всей геометрически идеальной площади касания. Невозможность идеального касания объясняется тем, что даже тщательно обработанные поверхности имеют шероховатость, то есть неровности и выступы, размер которых значительно превышает размер атомов металлов. Другим фактором, препятствующим идеальному касанию, являются тонкие пленки на поверхности, поскольку в результате воздействия окружающей среды поверхности никогда не бывают абсолютно чистыми. На поверхности контактов адсорбируются молекулы кислорода и других газов, металлы вступают во взаимодействие с газами окружающей среды и образуют соединения, пленки со сложным химическим составом. Соответственно, для реализации электрического контакта необходимо механически, контактным нажатием продавить непроводящую пленку и обеспечить взаимную деформацию сближающихся выступов. При этом образуются микроконтакты, группы которых составляют пятна касания.

Рассматривая контакты с позиций геометрической модели, следует учесть, что поверхность твердого тела не может быть абсолютно гладкой. Даже скол по плоскости спайности монокристалла имеет выступы и впадины размерами до десятков и сотен ангстрем, что обусловлено нарушениями кристаллического строения. Из-за неровностей механическое соприкосновение контактов, выполненных из идеально твердого материала, произошло бы в нескольких точках. Реальный материал спосо-

бен деформироваться, соответственно, в локальной области точек касания образуются площадки микронных размеров.

Контакты изготавливаются из поликристаллических материалов, и неровность их рельефа имеет регулярные отклонения двух типов [12, 13]: «волны» и «микровыступы». Рисунок 1 иллюстрирует параметрическое представление профиля поверхности контактного элемента. Волны характеризуются высотой  $H_1$  (в диапазоне от 20 до 40 мкм) и длиной  $L_1$  (в диапазоне от 10 до 200 мкм). На волны накладываются выступы, которые характеризуются высотой  $H_2$  и длиной  $L_2$  с размером менее 1 мкм.

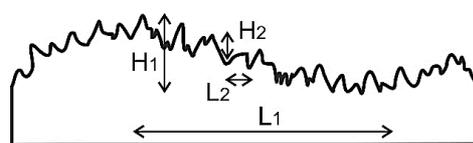


Рис.1. Параметрическое представление профиля поверхности металла

Fig.1. Parametric representation of the metal surface profile

Наличие контактных пятен приводит к перераспределению и концентрации линий электрического тока  $I$ , как показано на рис.2.

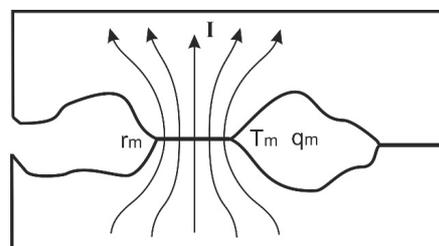


Рис.2. Параметрическое представление электрического микроконтакта

Fig.2. Parametric representation of an electrical microcontact

В параметрическом представлении тепловых процессов в области микроконтакта можно выделить радиус площадки контактирования  $r_m$ , плотность выделения Джоулева тепла  $q_m$ , температуру в зоне микроконтакта  $T_m$ , среднюю температуру контактной поверхности  $T_k$ .

Поверхность металлического контакта является главным источником электрического сопротивления всего контакта. При этом величина контактного сопротивления можно считать сопротивлением стягивания  $R_m$ , которое является следствием стягивания линий тока к малому

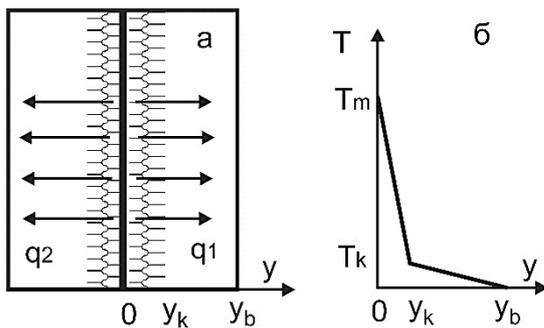
по площади проводящему пятну контакта. Величина сопротивления стягивания [14] определяется радиусом площадки  $r_m$  и удельным сопротивлением материала  $\rho$ :  $R_m = \rho / 2 \times r_m$ .

Можно ожидать, что температура микроконтакта значительно превышает среднюю температуру поверхности контакта. Такой локальный перегрев является важнейшим фактором деградации электрического контакта. Поэтому представляет интерес создание компьютерной модели для количественной оценки неоднородного распределения температуры в области микроконтактной точки.

### Модель тепловых процессов в области микроконтактной точки

Компьютерный анализ явлений в контактах при протекании электрического тока носит многодисциплинарный характер. Соответственно, в модели необходимо учесть механические, электрические и тепловые эффекты. Механическое нагружение определяет эффективную площадь контакта, от которой в свою очередь зависит температурное поле.

В идеализированной модели, которая предполагает касание контактных тел по всей геометрической поверхности, можно выделить две температурные зоны при движении от поверхности вглубь материала. Эти зоны характеризуются линейными участками с разной интенсивностью убывания на графике зависимости температуры от расстояния (рис.3).



**Рис.3.** Схема соединения двух контактных тел (а) и традиционно принятая зависимость изменения температуры (б); заштрихованы области переходного сопротивления,  $q$  – плотность потоков тепла,  $T$  – отклонение температуры от среднего значения

**Fig.3.** Connection diagram of two contact bodies (a) and the traditionally accepted dependence of temperature change (b); the areas of transition resistance are shaded,  $q$  is the heat flow density,  $T$  is the temperature deviation from the average value

При переходе к концепции микроконтактных точек изменяется физическая модель. В физической модели микроконтактных точек сделаны следующие допущения.

1) Микроконтакты представлены круглыми площадками  $S_m$ , плоскости которых параллельны рабочей плоскости  $S$ .

2) Контактные площадки характеризуются усредненным радиусом  $r_m$ .

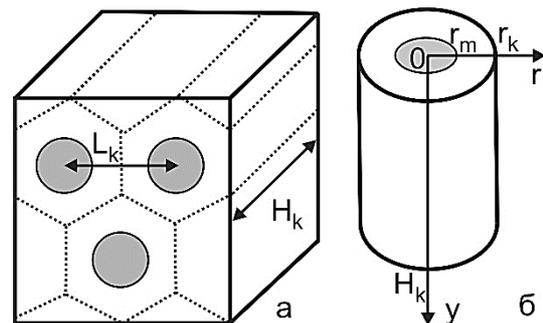
3) Центры микроконтактов расположены регулярно и образуют на рабочей поверхности  $S$  узлы гексагональной плотно упакованной структуры с периодом  $L_k$ .

4) Шестигранные плотноупакованные призмы можно эквивалентно заменить цилиндрами при условии равенства объемов призматической и цилиндрической ячеек (рис.4б).

5) Для цилиндрических ячеек вводится цилиндрическая система координат  $(r, y)$ , начало которой совпадает с центром микроконтактной площадки.

6) Джоулево тепло выделяется при протекании электрического тока в заштрихованной круглой области радиусом  $r_m$ , характеризуется плотностью  $q_m$ , распространяется по объему цилиндрической ячейки.

На рис.4 изображена схема части контактной поверхности в концепции микроконтактных точек. Пунктирными линиями представлены границы гексагональных элементарных ячеек, совокупность которых образует рассматриваемое контактное тело. Микроконтакты выделены серым цветом.



**Рис.4.** Параметрическое представление цилиндрических ячеек в концепции микроконтактных точек: плотноупакованные гексагональные ячейки (а) и эквивалентный цилиндр (б)

**Fig.4.** Parametric representation of cylindrical cells in the concept of microcontact points: close-packed hexagonal cells (a) and equivalent cylinder (b)

При переходе от физической модели к компьютерной модели заданы граничные условия,

графически представлены на рис.5. Линия, выделенная черным цветом ( $y=0, 0 \leq r \leq r_m$ ), соответствует граничным условиям второго рода,  $q = q_m$ . Серая линия ( $y = H_k$ ) устанавливает граничные условия первого рода,  $T = T_k$ . Пунктир отвечает условию равенства нулю потока через границу, то есть условию зеркальной симметрии и адиабатичности,  $q = 0$ . Тепловой поток показан стрелками.

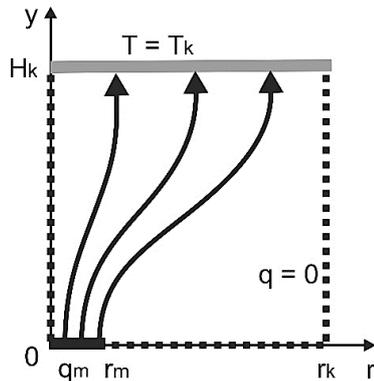


Рис.5. Схема граничных условий в расчетной области

Fig.5. Scheme of boundary conditions in the computational domain

В предложенной модели поток тепла создается на микроконтактной площадке и распространяется в глубину контактного тела, имеющего температуру  $T_k$ .

### Результаты расчета тепловыделений в области электрических микроконтактов

Проведены вычислительные эксперименты по исследованию геометрических особенностей температурных полей, реализующихся в окрестности электрических микроконтактов. Расчеты выполнены на сетках с плотностью разбиения в сечении  $200 \times 200$  элементов.

Погрешность расчета значений температуры оценивалась с помощью методик, представленных подробно в [3]. Далее во внимание принимались лишь те результаты, относительная погрешность которых не превышала 0,1 %.

Результаты расчетов выражены в относительных величинах. Параметр  $\theta = T / T_k$ , характеризует перегрев контакта относительно идеальной линейной зависимости, показанной на рис.3б. Безразмерная радиальная координата  $\delta = 2r / L_k$  в цилиндрической системе координат позволяет вывести на общем графике функции температуры для нескольких вариантов геомет-

рии,  $L_k$  – среднее расстояние между центрами микроконтактов. На рис.6 представлены характерные расчетные зависимости  $\theta(\delta)$  для варьируемых значений относительного радиуса контактной площадки,  $\delta_m$ .

Следует отметить, что расчетные зависимости  $\theta(\delta)$  имеют форму, подобную гауссовой, причем амплитуда кривой равна  $\theta_m$ , а дисперсия  $\delta_m$  близка к радиусу микроконтакта.

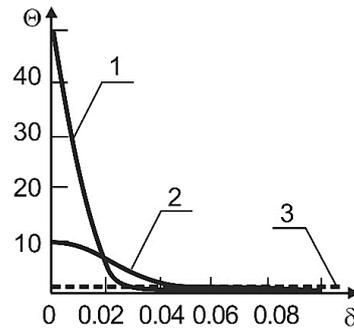


Рис.6. Зависимость относительного перегрева  $\theta$  от безразмерной радиальной координаты  $\delta$ ; 1, 2 – относительный радиус равен 0,05 и 0,1 соответственно; пунктир 3 – идеальный контакт

Fig.6. Dependence of relative overheating  $\theta$  on the dimensionless radial coordinate  $\delta$ ; 1, 2 – relative radius is 0.05 and 0.1, respectively; dotted line 3 – perfect contact

### Механизм деградации двухфазных сплавов Pd–Cu на поверхности контакта

Выделение Джоулева тепла в контактной паре при протекании электрического тока приводит к локальному нагреву материала в контактных точках. При нагреве бинарного сплава Pd–Cu происходит фазовое превращение в соответствии с диаграммой состояний (рис.7), которое может изменить структуру сплава в неоптимальном направлении. Например, в промышленном сплаве с содержанием палладия 47 ат. % ( $c_0$ ), нагретом до температуры  $T_0$ , образуется смесь неупорядоченной фазы A1 с концентрацией палладия  $c_{A1}$  и упорядоченной фазы B2 с концентрацией палладия  $c_{B2}$ .

Фаза A1 имеет ГЦК-решетку и удельное сопротивление  $0,37 \text{ мкОм}\cdot\text{м}$ . Упорядоченная фаза B2 обладает ОЦК-решеткой и значительно меньшим удельным сопротивлением, равным  $0,05 \text{ мкОм}\cdot\text{м}$ . Как правило, заданные резистивные характеристики сплава получают в двухфазном состоянии A1+B2 за счет двух факторов.

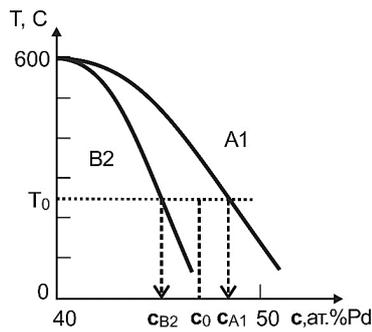


Рис.7. Схема фазовых превращений в сплаве 47 ат. % Pd–Cu при нагреве

Fig.7. Scheme of phase transformations in the 47 at. % Pd–Cu alloy upon heating

Первым фактором является режим термической обработки, который включает нагрев неупорядоченного сплава, регулируемый упорядочивающий отжиг и быстрое охлаждение до комнатной температуры (закалку). Степень упорядочения сплава, измеряемая рентгеновскими методами, и соответственно, содержание низкоомной фазы определяется временем выдержки при повышенной температуре в твердом состоянии.

Вторым фактором регулирования резистивных свойств является легирование сплава Pd–Cu никелем и халькофильными элементами. Легированием можно получить двухфазную смесь, в которой фазы A1 и B2 обладают противоположными значениями температурного коэффициента электрического сопротивления (ТКЭС). В случае успешной технологии синтеза структуры в изделии возникает уникальное состояние с малой суммарной величиной ТКЭС.

Из вычислительных экспериментов следует, что существует три возможных режима нагрева микроконтактных точек при протекании электрического тока, которые различным образом воздействуют на структуру и резистивные свойства сплава.

Низкотемпературный режим (рис.8, режим  $\alpha$ ) не приводит к выходу низкоомных областей структуры с фазой B2 за границы гомогенности. В таком случае контактный слой сохраняет свою стабильность.

Нагрев до более высоких температур (рис.8, режим  $\beta$ ) приводит к реализации режима  $\beta$ , при котором частицы фазы B2 вступают в диффузионное взаимодействие с соседними областями A1. При этом меняется содержание палладия и меди. Соответственно, после достаточно длительного перегрева контактное сопротивление материала меняется, но деграда-

ция эксплуатационных характеристик оказывается незначительной.

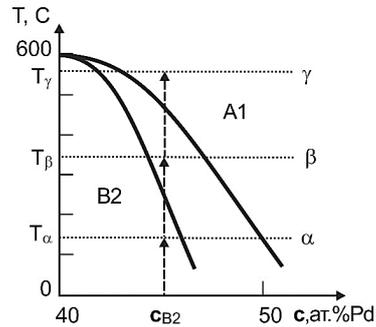


Рис.8. Возможные температурные режимы и локальные изменения фазового строения, возникающие при различных степенях нагрева частиц B2 за счет Джоулева тепла

Fig.8. Possible temperature regimes and local changes in phase structure that arise at different degrees of heating of B2 particles due to Joule heat

Дальнейшее повышение температуры (рис.8, режим  $\gamma$ ) приводит к необратимому превращению упорядоченной фазы B2 в неупорядоченное состояние A1. В таком неблагоприятном случае микроконтакт резко увеличивает свое сопротивление, что сопровождается его значительным перегревом.

Величину перегрева можно оценить с помощью приближенных расчетов. Для этого необходимо учесть, что величина нагрева микроконтакта  $T_m$  пропорциональна среднему нагреву поверхности  $T_s$  и коэффициенту концентрации  $k_m$  Джоулева тепла в области микроконтакта. Например, если эксплуатационная температура поверхности составляет 50 °C, а коэффициент  $k_m$  превышает величину 15 отн. ед., то микроконтакт гарантированно переходит в высокоомное состояние A1.

Необходимо отметить, что величина  $k_m$ , как следует из результатов компьютерного моделирования, пропорциональна среднему расстоянию  $L_k$  между микроконтактными точками. Если количество низкоомных микроконтактов уменьшается, и среднее расстояние между ними увеличивается, начинается лавинообразный процесс деградации контактного материала, который завершается аварийным состоянием отказа.

## Заключение

Высокий уровень развития современных аппаратно-программных средств компьютерного моделирования позволяет создавать специализированные программы для численного исследования процессов, протекающих в функ-

циональных материалах при различных внешних воздействиях. В данной работе авторская программа использована для исследования процессов деградации резистивного материала при протекании электрического тока через контактную поверхность. По результатам вычислительных экспериментов, выполненных для упорядочивающихся сплавов на основе Pd–Cu, можно сформулировать рекомендации по исследованию и эксплуатации контактных сплавов, склонных к образованию двухфазной структуры с разным уровнем теплового коэффициента электрического сопротивления структурных составляющих.

1. Метод конечных элементов с дискретизацией расчетной области на поверхности 2-мерными симплексами может быть использован для компьютерного анализа неидеальной контактной пары и прогнозирования локальных перегревов электрических контактов.

2. В вычислительных экспериментах с использованием метода конечных элементов показано, что одним из существенных механизмов деградации электрических контактов, выполненных из упорядочивающихся сплавов на основе Pd–Cu, является протекание твердофазных реакций, сопровождаемых ростом неупорядоченной высокоомной компоненты Al.

3. Возможно дальнейшее развитие разработанных в настоящей работе компьютерных методик для оценки вероятного времени перехода контактной пары в аварийное состояние отказа.

4. При анализе процессов деградации электрических контактов в процессе эксплуатации необходимо учитывать возможность реализации температурных режимов, вызывающих лавинообразное падение служебных характеристик из-за структурных изменений материала в микроконтактных точках.

5. В данной работе выполнено исследование на бинарных сплавах. Разработанные компьютерные модели могут быть применены к исследованию более сложных объектов, в частности, композитных резистивных материалов.

### Список литературы

1. Огородникова О.М., Литвинов В.С. Кинетика упорядочения сплавов платина-никель-медь по типу L1<sub>0</sub> // Физика металлов и металловедение. 1993. Т. 75, Вып. 6. С. 113–117.

2. Огородникова О.М., Огородников А.И. Компьютерное моделирование технологии изготовления проволоки из платиновых сплавов с повышенными механическими свойствами // Информационные технологии в проектировании и производстве. 2021. Т. 184, № 4. С. 3–6.

3. Сенченко А.А., Сачков И.Н., Зеленин Л.П., Башкатов А.Н., Котов А.П., Гельд П.В. Влияние температурного и фазового состояния на электрическое сопротивление сплавов Pd,Cu и Pd,Cu,In // Физика металлов и металловедение. 1989. Т. 67, Вып. 1. С. 122–128.

4. Subramanian P.R., Laughlin D.E. Cu–Pd (Copper-Palladium) // Phase Diagram Evaluations. 1991. V, 12, N 2. P. 231–243.

5. Бурханов Г.С., Горина Н.Б., Кольчугина Н.Б., Рошан Н.Р. Сплавы палладия для водородной энергетики // Российский химический журнал. 2006. Т. 1, № 4. С. 36–40.

6. Иевлев В.М., Максименко А.А., Канныкин С.В., Белоногов Е.К., Володина М.С., Рошан Н.Р. Структура и механические свойства конденсированной фольги твердого раствора Pd–Cu // Конденсированные среды и межфазные границы. 2016. Т. 18, № 4. С. 521–529.

7. Novikova O.S., Volkova E.G., Glukhov A.V., Antonova O.V., Kostina A.E. et al. Evolution of the microstructure, electrical resistivity and microhardness during atomic ordering of cryogenically deformed Cu 47 at. % Pd alloy // Journal of Alloys and Compounds. 2020. V. 838. AN 155591.

8. Сафонов В., Сафонов А. Упругие элементы контактных пар // Технологии в электронной промышленности. 2012. Т. 54, № 2. С. 47–56.

9. Zhong L., Fan X., Han K., Chen W., Qian P. A degradation model for separable electrical contacts based on the failure caused by surface oxide film // Microelectronics Reliability. 2022. V. 139. AN 114832.

10. Сачков И.Н., Куанышев В.Т., Кобелев А.М. Разработка компьютерных программ для прогнозирования перегрева и возгорания электрических контактов // Техносферная безопасность. 2023. Т. 41, № 4. С. 60–70.

11. Свидетельство о регистрации программы для ЭВМ RU 2023615613, 16.03.2023. Программа на языке Фортран расчета плотности выделений Джоулева тепла двухфазных двумерных матричных систем, содержащих круглые включения, различающиеся проводимостью и размером, JOUFR / Сачков И.Н., Турыгина В.Ф. Заявка № 2023613931 от 06.03.2023.

12. Демкин Н.Б. Контактное шероховатых поверхностей. М.: Наука, 1970. 334 с.

13. Левин А.П. Контакты электрических соединителей радиоэлектронной аппаратуры. М.: Сов. Радио, 1972. 216 с.

14. Хольм Р.В. Электрические контакты. М.: Изд-во иностранной литературы, 1961. 464 с.

### Информация об авторах

И. Н. Сачков – доктор физико-математических наук, профессор, профессор кафедры «Анализ систем и принятие решений» Уральского федерального университета.

О. М. Огородникова – доктор технических наук, доцент, профессор кафедры «Электронное машиностроение» Уральского федерального университета.

И. И. Огородников – кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник лаборатории «Квантовая химия и спектроскопия» Института химии твердого тела УрО РАН.

### References

- Ogorodnikova, O. M. & Litvinov, V. S. (1993). Kinetika uporyadocheniya splavov platina-nikel'-med' po tipu L1<sub>0</sub>. *Fizika metallov i metallovedeniye*, 75(6), 113–117. (In Russ.).
- Ogorodnikova, O. M. & Ogorodnikov, A. I. (2021). Komp'yuternoye modelirovaniye tekhnologii izgotovleniya provoloki iz platinovykh splavov s povyshennymi mekhanicheskimi svoystvami. *Informatsionnyye tekhnologii v proyektirovanii i proizvodstve*, 184(4), 3–6. (In Russ.).
- Senchenko, A. A., Sachkov, I. N., Zelenin, L. P., Bashkatov, A. N., Kotov, A. P. & Gel'd, P. V. (1989). Vliyaniye temperaturnogo i fazovogo sostoyaniya na elektricheskoye soprotivleniye splavov Pd,Cu i Pd,Cu,In. *Fizika metallov i metallovedeniye*, 67(1), 122–128. (In Russ.).
- Subramanian, P. R. & Laughlin, D. E. (1991). Cu–Pd (Copper–Palladium). *Phase Diagram Evaluations*, 12(2), 231–243.
- Burkhanov, G. S., Gorina, N. B., Kol'chugina, N. B. & Roshan, N. R. (2006). Splavy palladiya dlya vodorodnoy energetiki. *Rossiyskiy khimicheskii zhurnal*, 1(4), 36–40. (In Russ.).
- Iyevlev, V. M., Maksimenko, A. A., Kannykin, S. V., Belonogov, E. K., Volodina, M. S. & Roshan, N. R. (2016). Struktura i mekhanicheskiye svoystva kondensirovannoy fol'gi tverdogo rastvora Pd–Cu. *Kondensirovannyye sredy i mezhfaznyye granitsy*, 18(4), 521–529. (In Russ.).
- Novikova, O. S., Volkova, E. G., Glukhov, A. V., Antonova, O. V. & Kostina, A. E. et al. (2020). Evolution of the microstructure, electrical resistivity and microhardness during atomic order-

ing of cryogenically deformed Cu 47 at. % Pd alloy. *Journal of Alloys and Compounds*, 838, AN 155591.

8. Safonov, V. & Safonov, A. (2012). Uprugiy elementy kontaktnykh par. *Tekhnologii v elektronnoy promyshlennosti*, 54(2), 47–56. (In Russ.).

9. Zhong, L., Fan, X., Han, K., Chen, W. & Qian, P. (2022). A degradation model for separable electrical contacts based on the failure caused by surface oxide film. *Microelectronics Reliability*, 139, AN 114832.

10. Sachkov, I. N., Kuanyshev, V. T. & Kobelev, A. M. (2023). Razrabotka komp'yuternykh programm dlya prognozirovaniya peregrevy i vozgoraniya elektricheskikh kontaktov. *Tekhnosfernaya bezopasnost'*, 41(4), 60–70. (In Russ.).

11. Svidetel'stvo o registratsii programmy dlya EVM RU 2023615613, 16.03.2023. Programma na yazyke Fortran rascheta plotnosti vydeleniy Dzhouleva tepla dvukhfaznykh dvumernykh matrichnykh sistem, soderzhashchikh kruglyye vklyucheniya, razlichayushchiyesya provodimost'yu i razmerom, JOUFR / Sachkov I.N., Turygina V.F. Zayavka No. 2023613931 ot 06.03.2023. (In Russ.).

12. Demkin, N. B. (1970). Kontaktirovaniye sherokhovatykh poverkhnostey. M.: Nauka. P. 334. (In Russ.).

13. Levin, A. P. (1972). Kontakty elektricheskikh soyediniteley radioelektronnoy apparatury. M.: Sov. Radio. P. 216. (In Russ.).

14. Khol'm, R. V. (1961). Elektricheskkiye kontakty. M.: Izd-vo inostrannoy literatury. P. 464. (In Russ.).

### Information about the authors

I. N. Sachkov – Doctor of Physical and Mathematical Sciences, Professor, Professor of the Department of «Systems Analysis and Decision Making», Ural Federal University.

O. M. Ogorodnikova – Doctor of Technical Sciences, Associate Professor, Professor of the Department of «Electronic Engineering», Ural Federal University.

I. I. Ogorodnikov – Candidate of Physical and Mathematical Sciences, Senior Researcher of the Laboratory of «Quantum Chemistry and Spectroscopy», Institute of Solid State Chemistry of the Ural Branch of the Russian Academy of Sciences.

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

Статья поступила в редакцию 08.04.2024; одобрена после рецензирования 07.06.2024; принята к публикации 01.08.2024.

The article was received by the editorial board on 08 Apr. 24; approved after reviewing 07 June 24; accepted for publication 01 Aug. 24.

Научная статья

1.3.8. Физика конденсированного состояния (физико-математические науки)

УДК 621.791.92:669.018.25

doi: 10.25712/ASTU.1811-1416.2024.03.009

## ВЛИЯНИЕ НАПЛАВКИ ПОРОШКОВОЙ ПРОВОЛОКОЙ НА СТРУКТУРНО-ФАЗОВОЕ СОСТОЯНИЕ СТАЛИ 20

Александр Николаевич Смирнов<sup>1</sup>, Наталья Анатольевна Попова<sup>2†</sup>,  
Николай Викторович Абабков<sup>3</sup>, Елена Леонидовна Никоненко<sup>4</sup>,  
Виктор Леонидович Князьков<sup>5</sup>, Елена Евгеньевна Левашова<sup>6</sup>

<sup>1, 3, 5, 6</sup> Кузбасский государственный технический университет им. Т.Ф. Горбачева, ул. Весенняя, 28, 650000, Кемерово, Россия

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

<sup>1</sup> office@kcsk.group, <https://orcid.org/0000-0002-0342-3055>

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

<sup>3</sup> n.ababkov@rambler.ru, <https://orcid.org/0000-0003-0794-8040>

<sup>4</sup> vilatomsk@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-0396-9541>

<sup>5</sup> kcsk@naks.ru, <https://orcid.org/0000-0001-7008-4244>

<sup>6</sup> pee5152@dex.ru, <https://orcid.org/0009-0008-4551-9187>

**Аннотация.** Методами просвечивающей дифракционной электронной микроскопии на тонких фольгах проведены исследования влияния металла наплавки, выполненной сварочной проволокой типа 35Х5ГФНВМ, на структуру подложки из стали 20. Выполнен количественный анализ изменения тонкой структуры материалов подложки и наплавки на различном расстоянии (0,5 и 3,0 мм) от линии сплавления. Определены морфологические составляющие структуры, их объемная доля и фазовый состав. Установлено, что в исходном состоянии сталь 20 представлена пластинчатым перлитом и ферритом. Наплавка сварочной проволокой привела к существенному разрушению пластинчатого перлита, полной фрагментации феррита, выделению мелких частиц цементита на границах и в стыках фрагментов феррита, созданию упруго-напряженного состояния матрицы стали и упрочнению подложки в 1,5 раза.

**Ключевые слова:** просвечивающая электронная микроскопия, сталь, наплавка, структурно-фазовое состояние, дислокационная структура, кривизна-кручение кристаллической решетки, поля внутренних напряжений.

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

**Для цитирования:** Смирнов А.Н., Попова Н.А., Абабков Н.В., Никоненко Е.Л., Князьков В.Л., Левашова Е.Е. Влияние наплавки порошковой проволокой на структурно-фазовое состояние стали 20 // Фундаментальные проблемы современного материаловедения. 2024. Т. 21, № 3. С. 345–356. doi: 10.25712/ASTU.1811-1416.2024.03.009.

Original article

## INFLUENCE OF CLADDING WITH FLUX-CORED WIRE ON THE STRUCTURAL-PHASE STATE OF STEEL 20

Alexander N. Smirnov<sup>1</sup>, Natalia A. Popova<sup>2†</sup>, Nikolay V. Ababkov<sup>3</sup>, Elena L. Nikonenko<sup>4</sup>,  
Viktor L. Knyazkov<sup>5</sup>, Elena E. Levashova<sup>6</sup>

<sup>1, 3, 5, 6</sup> T.F. Gorbachev Kuzbass State Technical University, Vesenniyaya St., 28, Kemerovo, 650000, Russia

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

<sup>1</sup> office@kcsk.group, <https://orcid.org/0000-0002-0342-3055>

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

<sup>3</sup> n.ababkov@rambler.ru, <https://orcid.org/0000-0003-0794-8040>

<sup>4</sup> vilatomsk@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-0396-9541>

<sup>5</sup> kcsk@naks.ru, <https://orcid.org/0000-0001-7008-4244>

<sup>6</sup> pee5152@dex.ru, <https://orcid.org/0009-0008-4551-9187>

**Abstract.** Using transmission diffraction electron microscopy methods on thin foils, studies were carried out of the influence of surfacing metal made with welding wire type 35Kh5GNFVM on the structure of the substrate made of steel 20. A quantitative analysis of changes in the fine structure of the substrate and surfacing materials at different distances (0.5 and 3.0 mm) was carried out. from the fusion line. The morphological components of the structure, their volume fraction and phase composition were determined. It has been established that in the initial state, steel 20 is represented by lamellar pearlite and ferrite. Surfacing with welding wire led to significant destruction of lamellar pearlite, complete fragmentation of ferrite, release of small cementite particles at the boundaries and joints of ferrite fragments, creation of an elastically stressed state of the steel matrix and strengthening of the substrate by 1.5 times.

**Keywords:** transmission electron microscopy, steel, surfacing, structural-phase state, dislocation structure, curvature-torsion of the crystal lattice, internal stress fields.

**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:** Smirnov, A. N., Popova, N. A., Ababkov, N. V., Nikonenko, E. L., Knyazkov, V. L. & Levashova, E. E. (2024). Influence of cladding with flux-cored wire on the structural-phase state of steel 20. *Fundamental'nye problemy sovremennogo materialovedeniya (Basic Problems of Material Science (BPMS))*, 21(3), 345–356. (In Russ.). doi: 10.25712/ASTU.1811-1416.2024.03.009.

## Введение

Во всех странах существует постоянная необходимость увеличения срока службы узлов и оборудования, т.к. износ деталей приводит к большим убыткам в промышленности, в том числе и в горнодобывающей отрасли, потому что при остановках работы оборудования на ремонт, выпуск продукции на предприятии заметно снижается. В процессе эксплуатации изделия подвергаются многим видам износа.

Для противостояния износу рабочие поверхности необходимо упрочнять, это касается как отдельных деталей, так и узлов горнодобывающего оборудования (ГДО). Это добиваются различными способами и методами [1-16]. Один из наиболее эффективных способов упрочнения – наплавка [17-22]. Это недорогой метод продления срока службы металлических изделий нанесением на их поверхность защитного слоя. Он применяется не только для ремонта изношенных элементов конструкции, но и для придания особых свойств поверхностям новых изделий перед вводом их в эксплуатацию, в том числе и для ГДО.

Одним из видов наплавки – это наплавка порошковой проволокой [23-25]. Для получения высоких прочностных характеристик исследования в области наплавки порошковой проволокой продолжают.

Целью настоящей работы является исследование влияния наплавки, выполненной сварочной проволокой, на фазовый состав, структуру и внутренние напряжения металла подложки из стали 20.

## Материал и методика эксперимента

Для наплавки применяли порошковую проволоку типа ПП-Нп-35Х5ГФНВМ-Т-Г-2,0-1 (ГОСТ 28377–89), химический состав которой приведен в таблице 1. Наплавку выполняли на подложку из стали 20 (ГОСТ 1050–88), химический состав которой также приведен в таблице 1. Размеры образцов 300×300×20 мм. Наплавку выполняли на установке для механизированной плазменно-порошковой наплавки УПН-303 при следующем режиме: ток наплавки  $I_n = 160-190$  А; напряжение при наплавке  $U_p = 19-21$  В; скорость наплавки 12 м/ч.

**Таблица 1.** Химический состав (масс. %) стали 20 (№ 1) и проволоки 35Х5ГНФВМ (№ 2)

**Table 1.** Chemical composition (wt.%) of steel 20 (No. 1) and wire 35Kh5GNFVM (No. 2)

	C	Si	Mn	P	S	Cr	Mo	Ni	Cu	V	W
№ 1	0,17-0,24	0,17-0,37	0,35-0,65	< 0,035	< 0,04	< 0,25	–	< 0,3	< 0,3	–	–
№ 2	0,35	0,36	1,19	0,01	0,01	4,95	0,91	1,16	0,07	0,15	0,57

Исследование микроструктуры проводили стали 20 до наплавки (исходное состояние ста-

ли) и после наплавки на следующих расстояниях от линии сплавления: 1) 0,5 мм в стали;

2) 0,5 мм в металле наплавки; 3) 3,0 мм в металле наплавки.

Изучение выполняли как на качественном, так и на количественном уровне с помощью метода просвечивающей электронной дифракционной микроскопии (ПЭМ) на тонких фольгах на электронном микроскопе ЭМ-125 при ускоряющем напряжении 125 кВ. Рабочее увеличение в колонне микроскопа составляло 25000 крат. Все полученные данные обрабатывались статистически. По электронно-микроскопическим изображениям измеряли следующие параметры структуры стали: объемные доли морфологических составляющих матрицы стали ( $P_V$ ); ширина, длина и объемная доля прослоек  $\gamma$ -фазы; плотность распределения и объемные доли ( $\delta$ ) карбидных частиц; скалярная ( $\rho$ ) и избыточная ( $\rho_{\pm} = \rho_+ - \rho_-$ ) плотность дислокаций; амплитуда кривизны-кручения кристаллической решетки ( $\chi$ ) и амплитуды внутренних напряжений  $\sigma$ . При определении амплитуды внутренних напряжений было определено два вида напряжений: 1) напряжение сдвига, или «леса» дислокаций – это поля напряжений, создаваемые дислокационной структурой, 2) дальнедействующие напряжения – это моментные, или локальные, напряжения, возникающие в тех местах материала, в которых присутствует избыточная плотность дислокаций ( $\rho_{\pm}$ ). Все количественные параметры определяли по известным методикам [26, 27].

Размеры и объемные доли фаз определялись по изображениям, подтвержденным микродифракционными картинками и темнопольными изображениями, полученными в рефлексах соответствующих фаз. Идентификацию фаз проводили по схемам микродифракционных картин, рассчитанным по табличным значениям параметров кристаллических решеток. Для каждого исследуемого конкретного участка на образце была просмотрена большая площадь фольги и отснято до 30-40 микроснимков (светлопольных и темнопольных изображений) и микродифракционных картин к ним.

## Результаты и их обсуждение

### *Исходное состояние стали 20*

Проведенные исследования показали, что в исходном состоянии матрица стали 20 представляет собой  $\alpha$ -фазу, морфологическими составляющими которой являются пластинчатый перлит и феррит. Пластинчатый перлит присутствует в двух морфологических состояниях.

Во-первых, это пластинчатый не разрушенный перлит – конгломерат чередующихся параллельных (или почти параллельных) пластин феррита и цементита (рис.1а). Объемная доля его в материале составляет ~35 %. Во-вторых, разрушенный перлит – участки или колонии пластинчатого перлита с изогнутыми, разрезанными и измельченными пластинами цементита (рис.1б). Объемная доля его в материале мала и составляет лишь ~5 %.

Феррит также представлен в исходном состоянии стали 20 в двух морфологических состояниях: не фрагментированный (рис.1в) и фрагментированный (рис.1г). Фрагментированная структура – это субструктура, состоящая из дислокационных субграниц (стенок фрагментов) и внутреннего пространства, содержащего или не содержащего дислокации [28]. Объемная доля зерен не фрагментированного феррита составляет 30 %, фрагментированного – также 30 %.

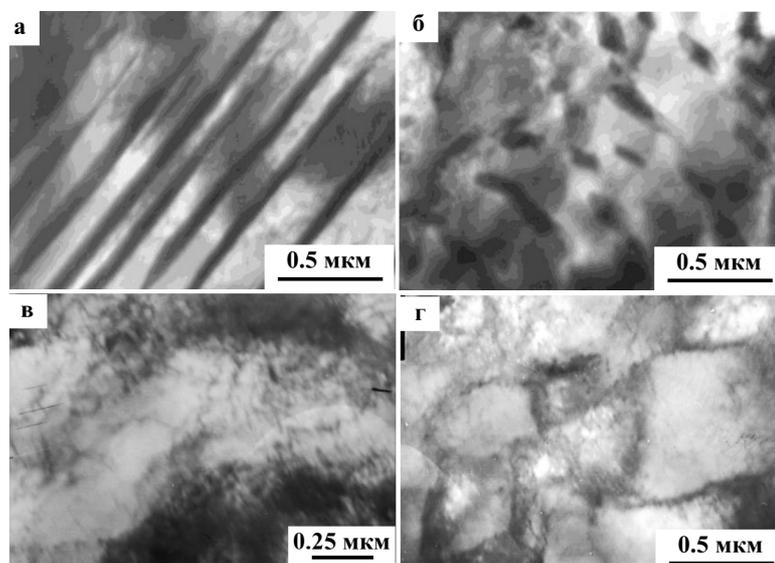
С помощью дифракционного анализа было установлено, что карбидная фаза (цементит) присутствует только в перлите (не разрушенном и разрушенном), в феррите цементита не обнаружено.

Дислокационная структура во всех морфологических составляющих представлена, в основном, плотными дислокационными сетками. Величина скалярной плотности дислокаций как в не разрушенном, так и в разрушенном перлите практически одинакова (см. таблицу 2). Феррит обладает более высоким значением  $\rho$ , причем в не фрагментированном феррите величина  $\rho$  несколько выше, чем во фрагментированном. Это хорошо согласуется с литературными данными, а именно, фрагментация материала приводит к снижению  $\rho$  в теле образованных фрагментов [28].

Дислокационная структура во всех морфологических составляющих поляризована, на что указывает наличие в них изгибных экстинкционных контуров [27]. Установлено, что изгибные экстинкционные контуры в пластинчатом не разрушенном перлите присутствуют внутри пластин  $\alpha$ -фазы преимущественно в направлении, перпендикулярном (или почти перпендикулярном) границам  $\alpha$ -пластин. Это свидетельствует о том, что межфазные границы «феррит – цементит» в перлитной составляющей стали и являются основными источниками кривизны-кручения её кристаллической решетки. В разрушенном перлите источниками контуров яв-

ляются границы перлитных зерен и отдельные частицы (осколки) цементита. Во фрагментированном феррите основные источники – это гра-

ницы фрагментов и дислокационная структура внутри фрагментов, в нефрагментированном феррите – только дислокационная структура.



**Рис.1.** ПЭМ-изображения морфологических составляющих стали 20 в исходном состоянии: а – пластинчатый не разрушенный перлит; б – разрушенный перлит; в – не фрагментированный феррит; г – фрагментированный феррит

**Fig.1.** TEM images of morphological components of steel 20 in the initial state: a – lamellar non-fractured pearlite; b – fractured pearlite; c – non-fragmented ferrite; d – fragmented ferrite

**Таблица 2.** Количественные параметры тонкой структуры в стали 20 в исходном состоянии

**Table 2.** Quantitative parameters of fine structure in steel 20 in the initial state

Параметры	Перлит		Феррит		В материале
	не разрушенный	разрушенный	не фрагментированный	фрагментированный	
Сталь 20 – исходное состояние					
Об. доля, $P_V$	35 %	5 %	30 %	30 %	100 %
$\rho \cdot 10^{10}, \text{см}^{-2}$	1,9	1,9	2,6	2,2	2,2
$\rho_{\pm} \cdot 10^{10}, \text{см}^{-2}$	1,8	1,7	1,5	2,2	1,8
$\chi, \text{см}^{-1}$	460	435	370	545	460
$\sigma_{\perp}, \text{МПа}$	275	275	320	295	295
$\sigma_{\parallel}, \text{МПа}$	270	265	245	295	270
Сталь 20 – после наплавки (0,5 мм от линии сплавления)					
Об. доля, $P_V$	5 %	35 %	0	60 %	100 %
$\rho \cdot 10^{10}, \text{см}^{-2}$	1,7	2,7	–	1,8	2,1
$\rho_{\pm} \cdot 10^{10}, \text{см}^{-2}$	1,6	2,0	–	1,8	1,9
$\chi = \chi_{\text{пл}} + \chi_{\text{внр}}, \text{см}^{-1}$	410 + 0	490 + 0	–	440 + 225	455 + 140
$\sigma_{\perp}, \text{МПа}$	260	330	–	265	285
$\sigma_{\parallel} = \sigma_{\parallel}^{\text{пл}} + \sigma_{\parallel}^{\text{внр}}, \text{МПа}$	255 + 0	280 + 0	–	265 + 305	270 + 190

Проведенные измерения показали, что в  $\alpha$ -фазе всех морфологических составляющих кривизна-кручение кристаллической решетки носит пластический характер [27]. Средняя амплитуда кривизны-кручения кристаллической

решетки  $\chi$ , а также избыточная плотность дислокаций  $\rho_{\pm}$  представлены в таблице 2. Сравнение величин  $\rho_{\pm}$  с величинами  $\rho$  в каждой морфологической составляющей показывает, что

дислокационная структура во фрагментированном феррите поляризована полностью ( $\rho = \rho_{\pm}$ ), в перлите (не разрушенном и разрушенном) – в основном поляризована ( $\rho$  и  $\rho_{\pm}$  сопоставимы), в не фрагментированном феррите – поляризована лишь частично ( $\rho > \rho_{\pm}$ ).

Амплитуды внутренних напряжений  $\sigma_l$ , создаваемых дислокационной структурой, и  $\sigma_d$ , создаваемых избыточной плотностью дислокаций, во всех морфологических составляющих, как следует из таблицы 2, близки, но, тем не менее, неравенство  $\sigma_l > \sigma_d$  сохраняется.

Таким образом, в исходном состоянии (перед наплавкой) во всех морфологических составляющих, а также в среднем по материалу выполняются условия:  $\chi = \chi_{nl}$ ,  $\rho > \rho_{\pm}$ ,  $\sigma_l > \sigma_d$  (см. таблицу 2), т.е. во всех морфологических составляющих кривизна-кручение кристаллической решетки носит чисто пластический характер.

#### *Влияние наплавки на структуру подложки*

Наплавка порошковой проволокой на сталь 20, являющейся подложкой, привела к тому, что на расстоянии 0,5 мм от линии сплавления структура стали 20 изменилась, причем не только количественно, но и качественно. А именно, практически весь перлит оказался разрушенным (доля не разрушенного перлита составляет лишь ~5 % от всего объема материала), а феррит – полностью фрагментированным (см. таблицу 2). Дислокационная структура во всем материале по-прежнему представлена плотными дислокационными сетками. Величина скалярной плотности дислокаций в не разрушенном перлите практически не изменилась, в разрушенном – увеличилась, в феррите – несколько уменьшилась, но, тем не менее, в среднем по материалу значение  $\rho$  осталось практически на прежнем уровне (см. таблицу 2).

Как и в исходном состоянии дислокационная структура во всем материале поляризована, о чем свидетельствует наличие изгибных экстинкционных контуров во всех морфологических составляющих. В перлитной составляющей дислокационная структура поляризована практически полностью ( $\rho \approx \rho_{\pm}$ ). Поляризация дислокационной структуры (избыточная плотность дислокаций  $\rho_{\pm}$ ) вызывает значительные внутренние напряжения. Однако как в не разрушенном, так и в разрушенном перлите продолжают выполняться условия:  $\rho > \rho_{\pm}$  и  $\sigma_l > \sigma_d$ , а это свидетельствует о пластическом изгибе

кристаллической решетки  $\alpha$ -фазы в перлитной составляющей стали, т.е.  $\chi = \chi_{nl}$  (см. таблицу 2).

Во фрагментированном феррите, объемная доля которого составляет 60 %, величина скалярной плотности дислокаций  $\rho$ , как уже отмечалось выше, по сравнению с исходным состоянием несколько уменьшилась. Однако амплитуда кривизны-кручения кристаллической решетки увеличилась практически в 1,3 раза (см. таблицу 2). Поэтому величина  $\rho_{\pm}$ , рассчитанная согласно формулы:  $\rho_{\pm} = \chi/b$  [27] (где  $b$  – вектор Бюргерса  $\alpha$ -фазы), оказалась выше величины  $\rho$ , т.е.  $\rho_{\pm} > \rho$ . Т.к. в реальных условиях избыточная плотность дислокаций  $\rho_{\pm}$  никогда не может быть больше скалярной плотности дислокаций  $\rho$ , то в этом случае величину  $\rho_{\pm}$  необходимо рассматривать как условную, а изгиб-кручение кристаллической решетки  $\alpha$ -фазы делится на пластическую компоненту, для которой  $\rho = \rho'_{\pm}$  (именно это значение  $\rho_{\pm}$  и приведено в таблице 2), и упругую, для которой  $\rho'_{\pm} = \rho - \rho'_{\pm}$ , где  $\rho_{\pm}$  – рассчитанная величина согласно формулы, приведенной выше. Поэтому  $\chi = \chi_{nl} + \chi_{упр}$ , где величина  $\chi$  рассчитывается из ширины экстинкционного контура в  $\alpha$ -фазе, а  $\chi_{nl}$  обеспечивается избыточной плотностью дислокаций  $\rho'_{\pm} = \rho$  и равна  $\chi_{nl} = b\rho'_{\pm} = b\rho$ , а  $\chi_{упр} = \chi - \chi_{nl}$ . Таким образом, во фрагментированном феррите, а также в целом по материалу на расстоянии 0,5 мм от линии сплавления в стали 20  $\rho < \rho_{\pm}$  и  $\sigma_l < \sigma_d$ , т.е. имеет место упругопластический характер кристаллической решетки  $\alpha$ -фазы и  $\chi = \chi_{nl} + \chi_{упр}$  (см. таблицу 2).

Было установлено, что в отличие от исходного состояния в структуре подложки на расстоянии 0,5 мм от линии сплавления частицы цемента присутствуют не только в перлитной составляющей стали, но и на границах и в стыках фрагментов фрагментированного феррита. Частицы обладают округлой формой, не зависимо от места расположения их средний размер составляет 15 нм. Выделившиеся частицы на границах и в стыках фрагментов – это новые источники изгибных экстинкционных контуров (внутренних локальных напряжений). Ранее было установлено, что чем меньше размер частицы, расположенной на границе или в стыке любых образований (зерен, фрагментов, субзерен), тем уже экстинкционный контур и тем больше амплитуда внутренних локальных напряжений, причем контур от частиц округлой формы уже, чем от частиц, обладающих пластинчатой формой [27]. Выделение частиц це-

ментита во фрагментированном феррите привело к формированию  $\sigma_{\delta}^{ymp}$ . Хотя объемная доля частиц цементита во фрагментированном феррите составляет лишь 0,2 %, амплитуда  $\sigma_{\delta}^{ymp}$  оказалась больше  $\sigma_{\delta}^{nl}$  (см. таблицу 2). Это означает, что наплавка на подложку из стали 20 привела к дополнительному упрочнению стали. А именно, если в исходном состоянии стали вклад внутренних напряжений в предел текучести, рассчитанный согласно [26], во фрагментированном феррите составлял 415 МПа, то после наплавки на расстоянии 0,5 мм от линии сплавления – уже 630 МПа.

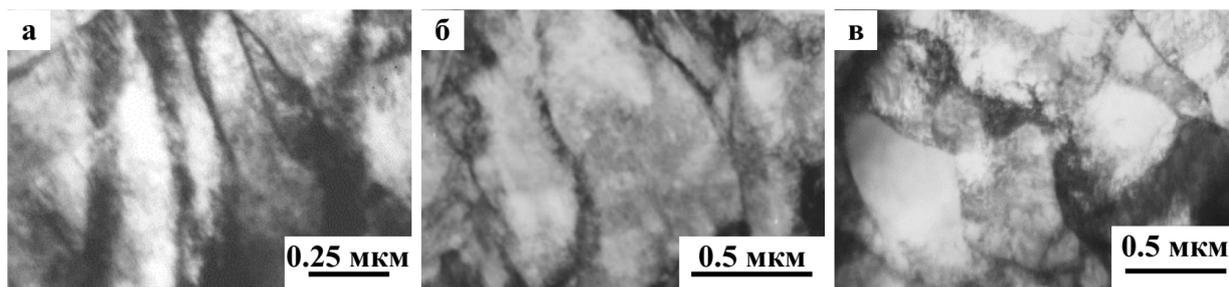
Кроме того, присутствие частиц на границах и в стыках фрагментов также является упрочняющим фактором, а именно, упрочнением дисперсными частицами (упрочнение по механизму Орована  $\Delta\sigma_{op}$ ). Как отмечалось выше, в исходном состоянии стали цементит в феррите полностью отсутствовал. Поэтому  $\Delta\sigma_{op} = 0$ . Проведенные согласно [26] расчеты показали, что после наплавки во фрагментированном феррите  $\Delta\sigma_{op} = 195$  МПа. А так как фрагментированный феррит в стали после наплавки зани-

мает основную долю материала (60 %), то упрочнение за счет внутренних напряжений и упрочнения дисперсными частицами относительно исходного состояния стали 20 в целом по материалу увеличилось практически в 1,5 раза.

#### *Структура наплавки на расстоянии 0,5 мм от линии сплавления*

Кристаллическая структура матрицы наплавки представляет смесь  $\alpha$ - и  $\gamma$ -твердых растворов:  $\alpha$ -фаза – это смесь пакетно-пластинчатого мартенсита и фрагментированного феррита,  $\gamma$ -фаза – остаточный аустенит, представляющий собой длинные тонкие прослойки, расположенные по границам мартенситных кристаллов (реек и пластин).

Пакетный (или реечный) мартенсит – это набор приблизительно параллельных мартенситных кристаллов (реек), объединенных в пакеты (рис.2а). Средняя ширина реек составляет ~0,2 мкм. Объемная доля пакетного мартенсита в исследуемой стали – ~45 %.



**Рис.2.** ПЭМ-изображения морфологических составляющих наплавки на расстоянии 0,5 мм от линии сплавления: а – реечный мартенсит; б – пластинчатый мартенсит; в – фрагментированный феррит

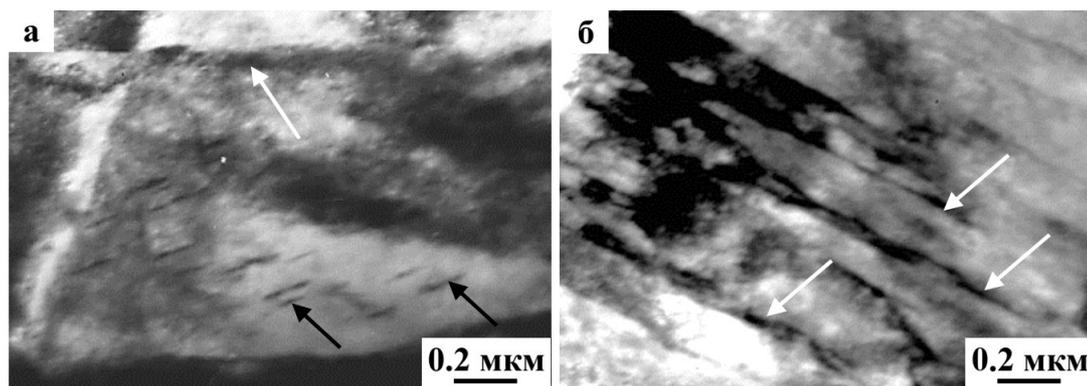
**Fig.2.** TEM images of morphological components of cladding at a distance of 0.5 mm from the fusion line: a – lath martensite; b – lamellar martensite; c – fragmented ferrite

Пластинчатый мартенсит – это второй самостоятельный морфологический тип мартенсита исследуемой стали. Особенностью этого типа мартенсита является то, что он представляет собой отдельно расположенные кристаллы мартенсита – пластины, как правило, не образующие параллельных пачек, которые наблюдаются в пакетном мартенсите (рис.2б). Поперечный размер пластин больше поперечного размера отдельной реки и составляет величину, равную 1,2 мкм. Объемная доля пластинчатого мартенсита – ~40 %, т.е. практически равна объемной доли пакетного мартенсита.

Фрагментированный феррит – это третья морфологическая составляющая  $\alpha$ -матрицы. Большинство границ фрагментов представляют

собой специфические дислокационные образования. В исследуемой стали выявлены изотропные и анизотропные фрагменты (рис.2в). У изотропных фрагментов линейные размеры во всех направлениях одинаковы, у анизотропных длина фрагментов существенно превышает его ширину. Объемная доля фрагментированного феррита – 15 %.

Объемная доля  $\gamma$ -фазы, присутствующей в виде остаточного аустенита по границам мартенситных кристаллов в виде длинных тонких прослоек (рис.3), средняя ширина которых равна ~40 нм, в пакетном мартенсите составляет 3 %, в пластинчатом несколько ниже (1,8 %).



**Рис.3.** ПЭМ-изображения пластинчатого (а) и пакетного (б) мартенсита в структуре наплавки на расстоянии 0,5 мм от линии сплавления. Белыми стрелками отмечены примеры прослоек  $\gamma$ -фазы по границам мартенситных кристаллов, черными – выделения частиц цементита внутри кристаллов

**Fig.3.** TEM images of lamellar (a) and batch (b) martensite in the cladding structure at a distance of 0.5 mm from the fusion line. White arrows indicate examples of  $\gamma$ -phase interlayers at the boundaries of martensite crystals, black arrows indicate the separation of cementite particles inside the crystals

Во всех морфологических составляющих  $\alpha$ -матрицы присутствует карбидная фаза – легированный цементит. Цементит имеет сложное строение с растворенным в нем Cr, V, Mn, W, Ni, Mo. В пакетном и пластинчатом мартенсите частицы цементита находятся внутри мартенситных кристаллов и имеют пластинчатую форму (рис.3а). Однако размеры карбидных частиц, плотность распределения и объемная доля в пакетном и пластинчатом мартенсите различны. Размеры частиц цементита в мартенситных пластинах крупнее, чем в пакетном. Средний размер частиц в мартенситных рейках составляет величину 12 нм  $\times$  80 нм, в пластинах – 28 нм  $\times$  120 нм. Объемная доля цементита в пакетном мартенсите – 0,8 %, в пластинчатом – 1,7 %. Во фрагментированном феррите частицы цементита присутствуют в стыках, на границах и внутри фрагментов (на дислокациях). Они имеют округлую форму. Их средний размер, независимо от мест расположения, ~50 нм. Суммарная объемная доля ~0,5 %.

Проведенные исследования показали, что каждый кристалл  $\alpha$ -матрицы характеризуется наличием плотной дислокационной сетки. Кроме того установлено, что дислокационная структура не связана с распределением карбидной фазы.

Детальное изучение внутренней (дислокационной) структуры показало наличие размытого контраста на дислокациях. Такой контраст возникает из-за осаждения на дислокациях атомов углерода и образовавшихся при этом атмосфер Коттрелла и Максвелла и свидетельствует с одной стороны о высокой плотности дислокаций, а с другой – о высоких внутренних напря-

жениях. Это подтверждают и результаты, полученные в работе: величины  $\rho$  как в пакетном, так и в пластинчатом мартенсите характеризуются довольно высокими и практически равными значениями (см. таблицу 3).

Во фрагментированном феррите наблюдается иная картина. Контраст на дислокациях внутри фрагментов более четкий. А это означает, что атомов углерода на дислокациях во фрагментированном феррите гораздо меньше. Отсюда и величина скалярной плотности дислокаций значительно меньше, чем в пакетно-пластинчатом мартенсите (практически в 2 раза), что и видно из таблицы 3.

Величина избыточной плотности дислокаций как в пакетном, так и в пластинчатом мартенсите существенно меньше, чем скалярная плотность дислокаций (см. таблицу 3). Это означает, что дислокационная структура в пакетно-пластинчатом мартенсите слабо поляризована.

Во фрагментированном феррите оказалось, что рассчитанное согласно приведенной выше формулы  $\rho_{\pm} > \rho$ . Это означает, что дислокационная структура внутри фрагментов полностью поляризована, т.е. все присутствующие во фрагментах дислокации – избыточные. Формирование в стали такой структуры привело к полной аннигиляции дислокаций разного знака внутри каждого фрагмента, сохранив при этом избыточную плотность дислокаций. Внутренние напряжения в этом случае обусловлены заряженной дислокационной структурой. Однако, как следует из таблицы 3, упругая составляющая  $\sigma_d^{уп}$  во фрагментированном феррите в 1,6 раза меньше пластической  $\sigma_d^{пл}$ , поэтому веро-

ятность формирования трещин во фрагментированной структуре практически отсутствует. Это подтверждают и детальные изучения ПЭМ-

изображений тонкой структуры наплавки на расстоянии 0,5 мм от линии сплавления.

**Таблица 3.** Количественные параметры тонкой структуры металла наплавки на различных расстояниях от линии сплавления

**Table 3.** Quantitative parameters of cladding metal fine structure at different distances from the fusion line

Параметры	Мартенсит		Фрагментированный феррит	В материале
	реечный	пластинчатый		
0,5 мм от линии сплавления				
Об. доля, $P_V$	45 %	40 %	15 %	100 %
$\rho \cdot 10^{10}$ , $\text{см}^{-2}$	5,3	5,4	2,7	5,0
$\rho_{\pm} \cdot 10^{10}$ , $\text{см}^{-2}$	2,2	1,8	2,7	2,1
$\chi = \chi_{nl} + \chi_{ymp}$ , $\text{см}^{-1}$	560 + 0	455 + 0	680 + 150	535 + 20
$\sigma_n$ , МПа	460	465	330	440
$\sigma_{\delta} = \sigma_{\delta}^{nl} + \sigma_{\delta}^{ymp}$ , МПа	295	270	330 + 205	290 + 30
3,0 мм от линии сплавления				
Об. доля, $P_V$	60 %	40 %	0	100 %
$\rho \cdot 10^{10}$ , $\text{см}^{-2}$	4,2	2,9	–	3,7
$\rho_{\pm} \cdot 10^{10}$ , $\text{см}^{-2}$	2,6	2,9	–	2,7
$\chi = \chi_{nl} + \chi_{ymp}$ , $\text{см}^{-1}$	640 + 0	720 + 130	–	670 + 50
$\sigma_n$ , МПа	410	340	–	380
$\sigma_{\delta} = \sigma_{\delta}^{nl} + \sigma_{\delta}^{ymp}$ , МПа	320 + 0	340 + 175	–	330 + 70

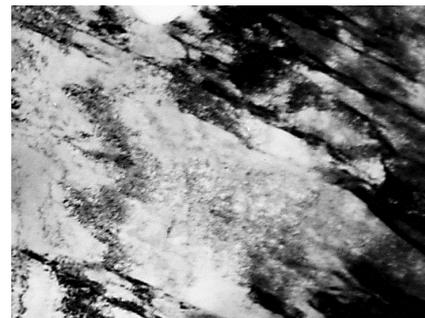
#### Структура наплавки на расстоянии 3,0 мм от линии сплавления

Кристаллическая структура матрицы наплавки на расстоянии 3,0 мм от линии сплавления, как и на расстоянии 0,5 мм, представляет смесь  $\alpha$ - и  $\gamma$ -твердых растворов. Однако, отличительной особенностью является то, что здесь  $\alpha$ -фаза представлена смесью только пакетно-пластинчатого мартенсита. Фрагментированный феррит в наплавке не обнаружен. Объемная доля пакетного мартенсита увеличилась до 60 %, объемная доля пластинчатого мартенсита осталась на прежнем уровне (40 %).

Еще одним отличием является расположение пластин в пакетно-пластинчатом мартенсите. А именно, на расстоянии 0,5 мм от линии сплавления пластинчатый мартенсит представлял отдельные пластины, не образующие пакеты (рис.3а). На расстоянии 3,0 мм от линии сплавления мартенситные пластины как бы встраиваются в пакетный мартенсит, т.е. границы пластин практически параллельны границам реек (рис.4). Кроме того, пластины в пакете могут быть как одиночные, так и образовывать группы.

$\gamma$ -фаза, по-прежнему, представляет собой остаточный аустенит, имеющий вид длинных тонких прослоек, расположенных по границам

мартенситных реек и пластин. Ширина прослоек  $\gamma$ -фазы в мартенситных рейках уменьшилась и составляет 25 нм, уменьшилась и объемная доля  $\gamma$ -фазы (до 2,5 %). В мартенситных пластинах ширина прослоек  $\gamma$ -фазы осталась на прежнем уровне (40 нм), объемная доля  $\gamma$ -фазы также практически не изменилась (1,5 %).



**Рис.4.** ПЭМ-изображение пакетно-пластинчатого мартенсита наплавки на расстоянии 3 мм от линии сплавления

**Fig.4.** SEM image of packet-plate martensite of cladding at a distance of 3 mm from the fusion line

Карбидная фаза, как и ранее, представлена легированным цементитом. Частицы цементита находятся и в пакетном, и в пластинчатом мартенсите и также обладают пластинчатой формой, однако размер их уменьшился (в пакетном мар-

тенсите  $8 \times 60$  нм, в пластинчатом  $12 \times 120$  нм). Объемная доля цементита также уменьшилась (соответственно 0,5 %, и 1,2 %).

Дислокационная структура как в мартенситных рейках, так и в мартенситных пластинах представлена плотными дислокационными сетками. Средняя скалярная плотность дислокаций уменьшилась (см. таблицу 3), причем в пластинчатом мартенсите уменьшение величины  $\rho$  наиболее значительное.

Удаление от линии сплавления до 3,0 мм привело к тому, что изгибные экстинкционные контуры в мартенситных кристаллах стали более четкими, их плотность возросла, ширина контуров уменьшилась, и амплитуда кривизны-кручения кристаллической решетки  $\alpha$ -фазы существенно увеличилась (см. таблицу 3). Проведенный анализ показал, что средняя ширина экстинкционного контура в пакетном мартенсите больше, чем в пластинчатом. Повидимому, это связано с тем, что, как отмечалось выше, мартенситные пластины встроены в пакеты реек и их ширина практически на порядок выше. Поэтому, если в пакетном мартенсите упругие поля напряжений полностью компенсируются внутри пакета, то в пластине, вследствие её большого размера, упругие поля напряжений не успевают компенсироваться внутри пластины и достигают своего максимума на ее границах. Поэтому и средняя ширина экстинкционного контура в пластине оказывается меньше, а значит внутреннее напряжение будет больше. Средняя избыточная плотность дислокаций в пакетном мартенсите оказалась  $\rho > \rho_{\pm}$ . Это означает, что, хотя дислокационная структура в пакетном мартенсите и поляризована, однако изгиб-кручение кристаллической решетки пакетного мартенсита остается пластическим. В пластинчатом мартенсите  $\rho_{\pm} > \rho$ , а это означает, что дислокационная структура поляризована полностью, а изгиб-кручение кристаллической решетки носит упругопластический характер. При этом амплитуда внутренних напряжений в пакетном мартенсите  $\sigma_l > \sigma_d$ . В пластинчатом мартенсите  $\sigma_l < \sigma_d$  почти в 1,5 раза (см. таблицу 3). А это означает, что в пластинчатом мартенсите должна существовать опасность образования микротрещин, зародышами которых могут явиться границы пластин. Но так как на границах пластин присутствуют широкие прослойки  $\gamma$ -фазы, пластичность которой существенно выше по сравнению с  $\alpha$ -фазой, и объемная доля пластинчатого мартенсита в 1,5 раза меньше, чем пакетного, то вероятность образования микротрещин сводится к минимуму.

Изменение средних по материалу параметров тонкой структуры в наплавке по мере удаления от линии сплавления (по мере приближения к поверхности образца) приведено в таблице 3. Из таблицы следует, что по мере приближения к поверхности образца амплитуда напряжений сдвига (напряжений, создаваемых дислокационной структурой)  $\sigma_l$ , уменьшается, а амплитуда моментных (или локальных) напряжений  $\sigma_d$ , возникающих в тех местах материала, в которых присутствует избыточная плотность дислокаций, интенсивно увеличивается. В результате оказывается  $\sigma_d > \sigma_l$ , а это означает, что  $\sigma_d = \sigma_d^{nl} + \sigma_d^{yp}$ , т.е. материал оказывается упруго напряженным. Однако, как видно из таблицы 3, величина  $\sigma_d^{yp} < \sigma_d^{nl}$  практически в 3 раза. При этом в самых упруго напряженных участках (в пластинчатом мартенсите) среднее значение  $\sigma_d^{yp} < \sigma_d^{nl}$  практически в 2 раза. Поэтому появление упругой составляющей не может привести к разрушению материала. Необходимо отметить, что как показали проведенные согласно [26] расчеты, удаление на 3 мм от линии сплавления практически не изменило величину упрочнения материала наплавки.

## Выводы

В результате исследований, проведенных методом просвечивающей электронной дифракционной микроскопии, установлено, что в исходном состоянии сталь 20 представляет пластинчатый перлит и феррит. Наплавка, выполненная сварочной проволокой типа 35Х5ГФНВМ, привела: 1) к существенному разрушению пластинчатого перлита и полной фрагментации феррита; 2) к выделению мелких частиц цементита округлой формы на границах и в стыках фрагментов феррита, явившихся источниками внутренних локальных напряжений, и созданию упруго-напряженного состояния матрицы стали; 3) к увеличению упрочнения за счет внутренних напряжений и выделения дисперсных частиц в целом по материалу практически в 1,5 раза.

## Список литературы

1. Платонова Е.С. Повышение коррозионной стойкости деталей машиностроения // Вестник ПНИПУ. Машиностроение, материаловедение. 2015. Т. 17, № 3. С. 41–47.
2. Холодников Ю.В., Таугер В.М. Повышение эксплуатационной надежности горношахтного оборудования путем внедрения ком-

- позитов // Горный информационно-аналитический бюллетень. 2016. № 7. С. 117–130.
3. Тюрин С.И. Повышение эффективности эксплуатации горного оборудования за счет внедрения новых технологий ремонта // Горный информационно-аналитический бюллетень. 2016. № 5. С. 136–148.
4. Волежанин И.А., Макаров В.Н., Холодников Ю.В. Аддитивные технологии использования композитов при производстве горных машин // Горный информационно-аналитический бюллетень. 2017. № 6. С. 32–38.
5. Горленко А.О., Шевцов М.Ю. Повышение качества поверхностного слоя методом комбинированной электромеханической обработки // Современные материалы, техника и технологии. 2018. Т. 20, № 5. С. 1–14.
6. Zhang J., Hassan Saeed M., Li S. Recent progress in development of high-performance tungsten carbide-based composites // Advances in Ceramic Matrix Composites. 2018. P. 307–329.
7. Навроцкий В.Е., Садырева Ю.А. Поверхностное упрочнение деталей // Молодежная наука в развитии регионов. 2019. Т. 1. С. 217–220.
8. Bołoz Ł. Directions for increasing conical picks' durability // New Trends in Production Engineering. 2019. V. 2, N 1. P. 277–287.
9. Евстратов В.А., Воронова Э.Ю., Апачанов А.С., Григорьев В.И., Сухарникова В.А., Бреславцева И.В. Повышение эффективности шнековых модулей горных машин // Горное оборудование и электромеханика. 2021. Т. 154, № 2. С. 42–47.
10. Сериков Д.Ю. Совершенствование конструкций опорных узлов шарошечного бурового инструмента // Сфера. Нефть и Газ. 2022. Т. 85, № 2. С. 40–44.
11. Песин М.В., Макаров В.Ф., Макаренко Е.С., Сахаутдинов Т.И. Актуальные решения в упрочнении высоконагруженных поверхностей деталей бурового и нефтепромышленного оборудования // Сфера. Нефть и Газ. 2022. Т. 85, № 2. С. 56–60.
12. Исафилов Р.Г., Шигин А.О. Модернизация узлов крепления ковшей к органам тяги ковшовых элеваторов // Горное оборудование и электромеханика. 2022. Т. 183, № 5. С. 17–22.
13. Комиссаров А.П., Маслеников О.А., Набиуллин Р.Ш. Инновационные технические решения в экскаваторостроении // Горное оборудование и электромеханика. 2022. Т. 164, № 6. С. 3–9.
14. Андреева Л.И., Абрамов С.В. Полимерные материалы как альтернатива цветным металлам и сплавам при ремонте горной техники // Горное оборудование и электромеханика. 2022. Т. 164, № 6. С. 26–32.
15. Андреева Л.И., Данилкин А.А. Оценка факторов, оказывающих влияние на работоспособность техники, работающей в условиях развития горнотехнических систем // Горное оборудование и электромеханика. 2023. Т. 168, № 4. С. 20–27.
16. Cheluska P., Mikuła S., Mikuła J. Theoretical consideration of fatigue strengthening of conical picks for rock cutting // Tunnelling and Underground Space Technology. 2022. V. 125. P. 104481.
17. Vasilescu M., Dobrescu M. Hardfacing Corrosion and Wear Resistant Alloys. // Advanced Materials Research. 2015. P. 196–205.
18. Okechukwu C., Dahunsi O.A., Oke P.K., Oladele I.O., Dauda M. Review on hardfacing as method of improving the service life of critical components subjected to wear in service // Nigerian Journal of Technology. 2017. V. 36, N 4. P. 1095–1103.
19. Tavakoli Shoushtari M.R. Investigation on Composition and Microstructural Morphology of the Fe–B–C Hardfacing Layers // J. of Environmental Friendly Materials. 2019. V. 3, N 1. P. 1–7.
20. Fedorova L., Fedorov S., Ivanova Yu., Voronina M., Fomina L., Morozov A. Improving drill pipe durability by wear-resistant surfacing // Materialstoday: Proceedings. 2020. V. 30. Part 3. P. 398–403.
21. Taslicukur Ö.Z. Wear behavior and microstructure of Fe–C–Si–Cr–B–Ni hardfacing alloys // Materials Testing. 2021. V. 63. P. 231–234.
22. Tandon D., Li H., Pan Z., Yu D., Pang W. A Review on Hardfacing, Process Variables, Challenges, and Future Works // Metals. 2023. V. 13, N 9. P. 1512.
23. Pryszyzhnyuk P., Shlapak L., Ivanov O., Korniy S., Lutsak L., Burda M., Hnatenko I., Yurkiv V. In situ formation of molybdenum borides at hardfacing by arc welding with flux-cored wires containing a reaction mixture of B4C/Mo // Eastern-European Journal of Enterprise Technologies. 2020. V. 4, N 12. P. 46–51.
24. Sá de Sousa J.M., Lobato M.Q., Garcia D.N., Machado P.Co. Abrasion resistance of Fe–Cr–C coating deposited by FCAW welding process // Wear. 2021. V. 476, N 15. P. 203688.
25. Смирнов А.Н., Козлов Э.В., Радченко М.В., Князьков К.В., Князьков В.Л. Структурно-фазовое состояние покрытий системы Ni–Cr–B–Si–Fe / WC после плазменно-порошковой наплавки с применением нанопорошков // Изв. вузов. Черная металлургия. 2016. Т. 59, № 4. С. 245–250.

26. Гольдштейн М.И., Фарбер В.М. Дисперсионное упрочнение стали. М.: Metallurgia, 1979. 208 с.

27. Попова Н.А., Иванов Ю.Ф., Громов В.Е., Никоненко Е.Л., Соловьева Ю.В., Никоненко А.В., Шлярова Ю.А. Внутренние напряжения в поликристаллических материалах (уч. пособие). Новокузнецк: Полиграфист, 2023. 144 с.

28. Козлов Э.В., Попова Н.А., Конева Н.А. Фрагментированная субструктура, формирующаяся в ОЦК-сталях при деформации // Изв. РАН. Серия физическая. 2004. Т. 68, № 10. С. 1419–1427.

### Информация об авторах

А. Н. Смирнов – доктор технических наук, профессор, Кузбасский государственный технический университет имени Т.Ф. Горбачева.

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

Н. В. Абабков – кандидат технических наук, доцент, Кузбасский государственный технический университет имени Т.Ф. Горбачева.

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

В. Л. Князьков – кандидат технических наук, доцент, Кузбасский государственный технический университет имени Т.Ф. Горбачева.

Е. Е. Левашова – аспирант, Кузбасский государственный технический университет имени Т.Ф. Горбачева.

### References

1. Platonova, E. C. (2015). Increasing the corrosion resistance of mechanical engineering parts. *Vestnik PNIPU. Mashinostroenie, materialovedenie (Bulletin of PNRPU. Mechanical engineering, materials science)*, 17(3), 41–47. (In Russ.).

2. Kholodnikov, Yu. V. & Tauger, V. M. (2016). Improving the operational reliability of mining equipment by introducing composites. *Gornyj informacionno-analiticheskij byulleten' (Mining information and analytical bulletin)*, 7, 117–130. (In Russ.).

3. Tyurin, S. I. (2016). Improving the efficiency of mining equipment operation through the introduction of new repair technologies. *Gornyj informacionno-analiticheskij byulleten' (Mining in-*

*formation and analytical bulletin)*, 5, 136–148. (In Russ.).

4. Vylegzhanin, I. A., Makarov, V. N. & Kholodnikov Yu. V. (2017). Additive technologies for the use of composites in the production of mining machines. *Gornyj informacionno-analiticheskij byulleten' (Mining information and analytical bulletin)*, 6, 32–38. (In Russ.).

5. Gorlenko, A. O. & Shevtsov, M. Yu. (2018). Improving the quality of the surface layer by combined electromechanical processing. *Sovremennye materialy, tekhnika i tekhnologii (Modern materials, equipment and technologies)*, 20(5), 1–14. (In Russ.).

6. Zhang, J., Hassan Saeed, M. & Li, S. (2018). Recent progress in development of high-performance tungsten carbide-based composites. *Advances in Ceramic Matrix Composites*, 307–329.

7. Navrotsky, V. E. & Sadyreva, Yu. A. (2019). Surface hardening of parts. *Molodezhnaya nauka v razvitii regionov (Youth science in the development of regions)*, 1, 217–220. (In Russ.).

8. Boloz, L. (2019). Directions for increasing conical picks' durability. *New Trends in Production Engineering*, 2(1), 277–287.

9. Evstratov, V. A., Voronova, E. Yu., Apachanov, A. S., Grigoriev, V. I., Sukharnikova, V. A. & Breslavtseva, I. V. (2021). Improving the efficiency of screw modules of mining machines. *Gornoe oborudovanie i elektromekhanika (Mining equipment and electromechanics)*, 2(154), 42–47. (In Russ.).

10. Serikov, D. Y. (2022). Improving the designs of the support units of the spherical drilling tool. *Sfera. Neft' i Gaz (Sphere. Oil and Gas)*, 2(85), 40–44. (In Russ.).

11. Pesen, M. V., Makarov, V. F., Makarenko, E. S. & Sakhautdinov, T. I. (2022). Current solutions in hardening of highly loaded surfaces of drilling and oilfield equipment parts. *Sfera. Neft' i Gaz (Sphere. Oil and Gas)*, 2(85), 56–60. (In Russ.).

12. Israfilov, R. G. & Shigin, A. O. (2022). Modernization of bucket attachment units to the traction organs of bucket elevators. *Gornoe oborudovanie i elektromekhanika (Mining equipment and electromechanics)*, 5(183), 17–22. (In Russ.).

13. Komissarov, A. P., Maslennikov, O. A. & Nabiullin, R. S. (2022). Innovative technical solutions in excavator construction. *Gornoe oborudovanie i elektromekhanika (Mining equipment and electromechanics)*, 6(164), 3–9. (In Russ.).

14. Andreeva, L. I. & Abramov, S. V. (2022). Polymer materials as an alternative to non-ferrous metals and alloys in the repair of mining equip-

ment. *Gornoe oborudovanie i elektromekhanika (Mining equipment and electromechanics)*, 6(164), 26–32. (In Russ.).

15. Andreeva, L. I. & Danilkin, A. A. (2023). Assessment of factors influencing the performance of equipment operating in the conditions of development of mining systems. *Gornoe oborudovanie i elektromekhanika (Mining equipment and electromechanics)*, 4(168), 20–27. (In Russ.).

16. Cheluszka, P., Mikuła, S. & Mikuła, J. (2022). Theoretical consideration of fatigue strengthening of conical picks for rock cutting. *Tunnelling and Underground Space Technology*, 125, 104481.

17. Vasilescu, M. & Dobrescu, M. (2015). Hardfacing Corrosion and Wear Resistant Alloys. *Advanced Materials Research*, 196–205.

18. Okechukwu, C., Dahunsi, O. A., Oke, P. K., Oladele, I. O. & Dauda, M. (2017). Review on hardfacing as method of improving the service life of critical components subjected to wear in service. *Nigerian Journal of Technology*, 36(4), 1095–1103.

19. Tavakoli, M. R. (2019). Shoushtari Investigation on Composition and Microstructural Morphology of the Fe–B–C Hardfacing Layers. *J. of Environmental Friendly Materials*, 3(1), 1–7.

20. Fedorova, L., Fedorov, S., Ivanova, Yu., Voronina, M., Fomina, L. & Morozov, A. (2020). Improving drill pipe durability by wear-resistant surfacing. *Materialstoday: Proceedings*, 30(3), 398–403.

21. Taslicukur, Ö. Z. (2021). Wear behavior and microstructure of Fe–C–Si–Cr–B–Ni hardfacing alloys. *Materials Testing*, 63, 231–234.

22. Tandon, D., Li, H., Pan, Z., Yu, D. & Pang, W. (2023). A Review on Hardfacing, Process Variables, Challenges, and Future Works. *Metals*, 13(9), 1512.

23. Prysyzhnyuk, P., Shlapak, L., Ivanov, O., Korniy, S., Lutsak, L., Burda, M., Hnatenko, I. & Yurkiv, V. (2020). In situ formation of molybdenum borides at hardfacing by arc welding with flux-cored wires containing a reaction mixture of B4C/Mo. *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*, 4(12), 46–51.

24. Sá de Sousa, J. M., Lobato, M. Q., Garcia, D. N. & Machado, P. Co. (2021). Abrasion resistance of Fe–Cr–C coating deposited by FCAW welding process. *Wear*, 476(15), 203688.

25. Smirnov, A. N., Kozlov, E. V., Radchenko, M. V., Knyazkov, K. V. & Knyazkov, V. L. (2016). Structural and phase state of coatings of the Ni–Cr–B–Si–Fe / WC system after plasma-powder surfacing using nanopowders. *Izvestiya vysshih uchebnyh zavedenij. Chernaya metallurgiya (News of higher educational institutions. Ferrous metallurgy)*, 59(4), 245–250. (In Russ.).

26. Goldstein, M. I. & Farber, V. M. (1979). Dispersion hardening of steel. *Metallurgiya*, Moscow. P. 208. (In Russ.).

27. Popova, N. A., Ivanov, Y. F., Gromov, V. E., Nikonenko, E. L., Solovieva, Y. V., Nikonenko, A. V. & Shlyarova, Y. A. (2023). Internal Stresses in Polycrystalline Materials (textbook). Polygraphist, Novokuznetsk. P. 144. (In Russ.).

28. Kozlov, E. V., Popova, N. A. & Koneva, N. A. (2004). Fragmented substructure formed in BCC steels at deformation. *Bulletin of the Russian Academy of Sciences: Physics*, 68(10), 1587–1560.

#### Information about the authors

A. N. Smirnov – Doctor of Technical Sciences, Professor, T.F. Gorbachev Kuzbass State Technical University.

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

H. V. Ababkov – Candidate of Technical Sciences, Associate Professor, T.F. Gorbachev Kuzbass State Technical University.

E. L. Nikonenko – Candidate of Physical and Mathematical Sciences, Associate Professor, Tomsk State University of Architecture and Civil Engineering.

B. L. Knyazkov – Candidate of Technical Sciences, Associate Professor, T.F. Gorbachev Kuzbass State Technical University.

E. E. Levashova – Postgraduate Student, T.F. Gorbachev Kuzbass State Technical University.

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

Статья поступила в редакцию 13.04.2024; одобрена после рецензирования 03.06.2024; принята к публикации 03.07.2024.

The article was received by the editorial board on 13 Apr. 24; approved after reviewing 03 June 24; accepted for publication 03 July 24.

Научная статья

1.3.8. Физика конденсированного состояния (физико-математические науки)

УДК 669.179:61

doi: 10.25712/ASTU.1811-1416.2024.03.010

## БИОРЕЗОРБИРУЕМЫЙ КОМПОЗИТНЫЙ МАТЕРИАЛ НА ОСНОВЕ ЖЕЛЕЗА С ДОБАВЛЕНИЕМ ГИДРОКСИАПАТИТА

Валентина Вадимовна Чебодаева<sup>1†</sup>, Никита Андреевич Лугинин<sup>2</sup>,  
Анастасия Евгеньевна Резванова<sup>3</sup>, Наталья Валентиновна Сваровская<sup>4</sup>

<sup>1, 2, 3, 4</sup> Институт физики прочности и материаловедения СО РАН, Академический проспект, 2/4, 634055, Томск, Россия

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

<sup>1</sup> vtina5@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-1980-3941>

<sup>2</sup> nikishek90@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0001-6504-8193>

<sup>3</sup> ranast@ispms.ru, <https://orcid.org/0000-0002-7067-7979>

<sup>4</sup> nvsv@ispms.ru, <https://orcid.org/0000-0002-1190-8909>

**Аннотация.** В работе были получены объемные композитные биоразлагаемые материалы из нанопорошка системы Fe–Cu и гидроксиапатита (ГА). Образцы производились методом аддитивного формирования на основе экструзии материалов. Варьирование порошковой и полимерных частей в фидстоке привело к изменению структурных и механических свойств полученных композитов. Повышение полимерной составляющей в исходном фидстоке от 50 до 60 масс. % способствует уменьшению пористости полученных композитов от 20,6 до 8,9 %. При этом образцы 45Fe–Cu–ГА характеризовались наиболее высокими механическими свойствами в испытании на растяжение: предел текучести  $\sigma_{0,2}$  = 110 МПа и предел прочности  $\sigma_b$  = 150 МПа. При этом модуль Юнга у всех образцов сплава близок к значению модуля кортикальной костной ткани ( $\approx$  15 ГПа). Исследование микротвердости показало превышение значений данного параметра чистого железа более чем в 2 раза. Коррозионные испытания продемонстрировали, что добавление минимального количества полимерной части (50Fe–Cu–ГА) показало самую высокую скорость коррозии, что делает его более привлекательным для его применения при изготовлении биоразлагаемого имплантата.

**Ключевые слова:** композит Fe–Cu–ГА, нанопорошок, электровзрыв проволоки, фидсток, биорезорбируемые материалы.

**Благодарности:** Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 22-73-00207, <https://rscf.ru/project/22-73-00207>. Исследования выполнены с использованием оборудования ЦКП «Нанотех» ИФПМ СО РАН.

**Для цитирования:** Чебодаева В.В., Лугинин Н.А., Резванова А.Е., Сваровская Н.В. Биорезорбируемый композитный материал на основе железа с добавлением гидроксиапатита // Фундаментальные проблемы современного материаловедения. 2024. Т. 21, № 3. С. 357–366. doi: 10.25712/ASTU.1811-1416.2024.03.010.

Original article

## BIORESORBABLE COMPOSITE MATERIAL BASED ON IRON WITH HYDROXYAPATITE ADDITION

Valentina V. Chebodaeva<sup>1†</sup>, Nikita A. Luginin<sup>2</sup>, Anastasiya E. Rezvanova<sup>3</sup>,  
Natalya V. Svarovskaya<sup>4</sup>

<sup>1, 2, 3, 4</sup> Institute of Strength Physics and Materials Science of Siberian Branch Russian Academy of Sciences, 2/4, Tomsk, 634055, Russia

<sup>2</sup> Tomsk polytechnic university, Lenin Pr., 30, Tomsk, 634050, Russia

<sup>1</sup> vtina5@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-1980-3941>

<sup>2</sup> nikishek90@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0001-6504-8193>

<sup>3</sup> ranast@ispms.ru, <https://orcid.org/0000-0002-7067-7979>

<sup>4</sup> nvsv@ispms.ru, <https://orcid.org/0000-0002-1190-8909>

**Abstract.** In this work, bulk composite biodegradable materials from nanopowder of Fe–Cu system and hydroxyapatite (HA) were obtained. The samples were produced by additive formation method based on material extrusion. Varying the powder and polymer parts in the feedstock led to changes in the structural and mechanical properties of the obtained composites. Increase of polymer component in the initial feedstock from 50 to 60 wt. % promotes decrease of porosity of the obtained composites from 20.6 to 8.9 %. Thus, samples 45Fe–Cu–HA were characterized by the highest mechanical properties in tensile tests: yield strength  $\sigma_{0.2}=110$  MPa and tensile strength  $\sigma_b=150$  MPa. Thus, Young's modulus of all alloy samples is close to the value of cortical bone tissue modulus ( $\approx 15$  GPa). The study of microhardness showed that the values of this parameter exceeded the values of pure iron more than 2 times. The corrosion tests demonstrated that the addition of a minimal amount of polymer part (50Fe–Cu–HA) showed the highest corrosion rate, which makes it more attractive for its application in the fabrication of a biodegradable implant.

**Keywords:** Fe–Cu–HA composite, nanopowder, electrical wire explosion, feedstock, bioresorbable materials.

**Acknowledgements:** This work was financially supported by the Russian Science Foundation, No. 22-73-00207, <https://rscf.ru/project/22-73-00207/>. The research was carried out using the equipment of the Nanotech Central Complex of the Institute of Physical Problems of the Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences.

**For citation:** Chebodaeva, V. V., Luginin, N. A., Rezvanova, A. E. & Svarovskaya, N. V. (2024). Bioresorbable composite material based on iron with hydroxyapatite addition. *Fundamental'nye problemy sovremennogo materialovedeniya (Basic Problems of Material Science (BPMS))*, 21(3), 357–366. (In Russ.). doi: 10.25712/ASTU.1811-1416.2024.03.010.

## Введение

Разработка биоматериалов с необходимой прочностью и биосовместимыми свойствами для замещения костных тканей, по-прежнему, остается актуальной задачей в ортопедической хирургии. Использование временных биоразлагаемых материалов является перспективным методом лечения костных дефектов, так как требуется однократное хирургическое вмешательство, после чего материал растворяется и выводится организмом самостоятельно. Таким образом, отсутствует необходимость повторной операции по извлечению металлических имплантатов из организма после заживления. Наиболее применяемые в качестве биоразлагаемых металлов являются железо, магний, цинк. Однако, перечисленные материалы имеют ряд недостатков, затрудняющих их использование в качестве биодеградируемых имплантатов.

Скорость коррозии магния и его сплавов слишком высока для обеспечения заживления. Кроме того, известно, что реакция магния с водными растворами приводит к образованию газообразного водорода, и, если коррозия происходит слишком быстро, этот газ не может абсорбироваться и образует подкожные газовые карманы [1]. Цинковые сплавы медленно деградируют в биологической среде и недостаточно прочны для поддержания окружающей костной ткани в течение минимально необходимого времени заживления. Железо же обла-

дает медленной скоростью коррозии, которая ограничивает его применение как биоразлагаемого материала. Но при этом прочность данного металла достаточна для его использования в местах, подверженных нагрузке. Кроме того, продукты разложения железа не оказывают токсического эффекта на организм [2, 3]. Известно, что ионы железа участвуют во многих важных физиологических процессах, синтез ДНК и активность окислительно-восстановительных ферментов таких как связывание кислорода [2, 3]. Для того чтобы увеличить скорость биодеградации материалов на основе Fe, многие ученые модифицируют состав сплава на основе железа другими элементами. Например, в работах [4-6] исследователи разработали сплав Fe–Mn, который демонстрировал повышенную скорость деградации по сравнению с чистым железом. Тем не менее, по сравнению с магниевыми сплавами, скорость деградации Fe–35Mn все еще значительно медленнее.

Создание материала на основе железа с помощью аддитивных технологий открывает новые перспективы варьирования свойствами полученного изделия. Применение 3d технологий позволит создавать пористую структуру, что может способствовать ускорению растворения материала.

Использование двухкомпонентного нанопорошка в качестве сырья для получения композитного материала позволит расширить его функциональные свойства. Например, легиро-

вание железа медью позволяет повысить скорость резорбции за счет создания гальванической пары Fe–Cu и обеспечить антибактериальность имплантируемого в организм материала [7, 8]. Проблему отсутствия биоактивных свойств железа можно решить путем его модификации кальций-фосфатами, близкими по составу с костной тканью человека. Гидроксиапатит (ГА) со стехиометрическим составом широко используется в области медицинского материаловедения в качестве биоактивного заменителя костной ткани, благодаря своей превосходной биосовместимости и химическому сходству с минеральной фазой человеческой кости [9, 10]. Другие авторы уже модифицировали металлические материалы с помощью гидроксиапатита [11, 12] для улучшения биоактивности этих материалов и применения в медицине. Полученные композиты с введенными кальций-фосфатами Fe–HA и Fe–TCP [13] продемонстрировали увеличение скорости деградации. При этом такие материалы показали повышение клеточной активности по сравнению с чистым железом.

Таким образом, целью данной работы является создание биоразлагаемого композитного материала на основе системы Fe–Cu с добавлением гидроксиапатита и исследование его свойств.

### Объект и методы исследования

Для создания композитов в эксперименте использовали бикомпонентный нанопорошок системы железо-медь (Fe–Cu). Массовые соотношения нанопорошка были следующие: Fe – 90 мас. %, Cu – 10 мас. % (Fe–Cu). Нанопорошок Fe–Cu был получен методом совместного электровзрыва железной (СТ1) и медной (М1) проволоки [14, 15]. Электровзрыв проволоки (ЭВП) производился в атмосфере аргона при следующих параметрах процесса: давление 3 атм., разряд конденсатора 2,4 мкФ и напряжение 19 кВ. К пассивированному нанопорошку Fe–Cu было добавлено 5 мас. % порошка стехиометрического ГА  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_6$  (ИХТТМ СО РАН, Новосибирск, Россия) [16]. Сначала смешивали порошки Fe–Cu и ГА и добавляли в смесь полимерную составляющую, состоящую из следующих компонентов: 75 мас. % – канифоль, 15 мас. % – 1,6 гександиол, 10 мас. % – этиленвинилацетат.

В работе варьировали количество порошковой смеси (Fe–Cu и ГА) в следующих соот-

ношениях: 50 к 50 (50Fe–Cu–ГА), 45 к 55 (45Fe–Cu–ГА), 40 к 60 мас. % (40Fe–Cu–ГА), соответственно. Затем, для усиления однородности фидстоков, полученных в результате смешивания порошковой и полимерной частей, смеси были подвергнуты ультразвуковому диспергированию в УЗ ванне (Ферропласт ВУ-09-«Я-ФП»-03, Ярославль, Россия) в течение 30 мин. После этого фидстоки нагревали совместно с растворителем бутилацетатом до 90 °С. После этого, полученный материал подвергали экструдированию с постепенным уменьшением диаметром сопла от 2,0 до 0,6 мм. Печать производилась на 3-d принтере Prusa i3 (Prusa Research, Прага, Чехия), с доработанной системой подачи проволоки для печати порошками с полимерной составляющей. Образцы печатали в виде цилиндра с диаметром 20 мм и высотой 2,5 мм.

Для удаления полимерной составляющей изделие было подвергнуто растворному дебиндигу в ацетоне в течение 48 часов. Спекание производилось в вакуумной печи Nabertherm. Исследования структуры материалов проводились методами: оптической микроскопии (Альтами МЕТ 1С (Альтами, Санкт-Петербург, Россия)), растровой электронной микроскопии (Apreo S LoVac (Thermo Fisher Scientific, Уолтем, США), LEO EVO 50 (Zeiss, Йена, Германия), просвечивающей электронной микроскопии (JEOL JEM-2100 (Tokyo Voeiki Ltd, Токио, Япония)). Фазовый состав образцов был идентифицирован методом рентгенофазового анализа (ДРОН 8Н (Буревестник, Санкт-Петербург, Россия)). Распределение частиц порошка Fe90-Cu10 было исследовано методом седиментационного анализа на центрифуге CPS DC24000 UHR (Analytik Ltd., Кембридж, Великобритания). Для характеристики механических свойств композита был выбран метод измерения микротвердости по Виккерсу (Affri DM8 (Affri, Варезе, Италия)) при нагрузке 9,8 Н с временем выдержки 10 секунд.

Оценку механических свойств материала производили по следующим параметрам: твердость по Виккерсу (микротвердомер Duramin-5; Struers, Баллерап, Дания), предел текучести ( $\sigma_{0,2}$ ), предел прочности ( $\sigma_b$ ) и относительное удлинение ( $\delta$ ). Данные параметры определялись исходя из результатов испытаний на растяжение на универсальной испытательной машине УТС-110М-100 (Test-Systems, Иваново, Россия). Для испытаний механических свойств образцов на растяжение на использовали пло-

ские образцы в форме «лопатки» (размеры центральной части: толщина – 2,0 мм, ширина – 2,7 мм, длина – 9,0 мм). Общий вид лопатки представлен на рисунке 1. Образцы для испытаний вырезали из более крупных образцов композита с помощью электроэрозионной резки с последующей абразивной обработкой поверхности наждачной бумагой с зернистостью Р600. Также по упругому участку кривой деформации была произведена оценка модуля Юнга.

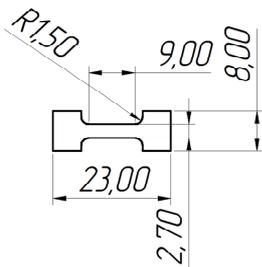


Рис.1. Схема-чертеж лопатки для испытаний на растяжение

Fig.1. Schematic drawing of the blade for tensile testing

Для оценки коррозионной стойкости композита использовали метод погружения в раствор фосфатно-солевой буфер (ФСБ) при температуре 37 °С. Каждый образец был предварительно очищен в ультразвуковой ванне с использованием дистиллированной воды. Для каждого состояния сплава было отобрано по три образца. Массу образцов измеряли каждые 168 часов на аналитических весах Vibra XFR-125E (Shinko Denshi, Токио, Япония) с последующей регистрацией состояния поверхности. Раствор в ячейках также заменялся каждые 168 часов, общее время эксперимента составило 384 часа. Скорость коррозии рассчитывали по уравнению (1):

$$CR = \frac{\Delta m \cdot K}{\rho \cdot A \cdot t}, \quad (1)$$

где CR – скорость коррозии (мм/год);  $\Delta m$  – изменение масс (г); K – константа (87600);  $\rho$  – расчетная плотность композита (г/см<sup>3</sup>); A – площадь поверхности (см<sup>2</sup>); t – длительность эксперимента (час).

Электрохимические измерения проводились с помощью потенциостата-гальваностата Р-40Х, с модулем частотного анализатора FRA-24 (Electrochemical instruments, Черноголовка, Россия). Все эксперименты проводились в трехэлектродной ячейке Э-7СФ (Electrochemical instruments, Черноголовка,

Россия) при комнатной температуре. Для эксперимента был использован раствор ФСБ, с графитовым противэлектродом и 4,2 М хлор-серебряным электродом сравнения. Ячейка имела фиксированное окно для контакта, обеспечивающее постоянную площадь 1 см<sup>2</sup> с поверхностью образца. Токосъемником служил позолоченный текстолит. Потенциодинамические кривые были построены при развертке 10 мВ/с  $\pm 250$  мВ от потенциала разомкнутой цепи (ОСР) для каждого образца. Перед началом эксперимента каждый образец выдерживался в ячейке в течение 60 мин для стабилизации всех процессов на границе раздела «электролит–материал». Для определения коррозионных характеристик использовалось ПО ES8 (Electrochemical instruments, Черноголовка, Россия), после обработки которого были построены тафелевские наклоны с коэффициентом корреляции не менее 0,95 (0,05 В от значения  $E_{\text{corr}}$ ) и допустимой погрешностью по потенциалу не более 1 мВ. Поляризационное сопротивление ( $R_p$ ) рассчитывали с использованием уравнения Штерна-Гири (2):

$$R_p = \frac{\beta_a \cdot \beta_k}{2,3 j_{\text{corr}} \cdot (\beta_a + \beta_k)}, \quad (2)$$

где  $R_p$  – поляризационное сопротивление, Ом;  $\beta_a$  – наклон анодной прямой, В/дек;  $\beta_k$  – наклон катодной прямой, В/дек;  $j_{\text{corr}}$  – вычисленное значение плотности тока коррозии, А/см<sup>2</sup>.

## Результаты и обсуждение

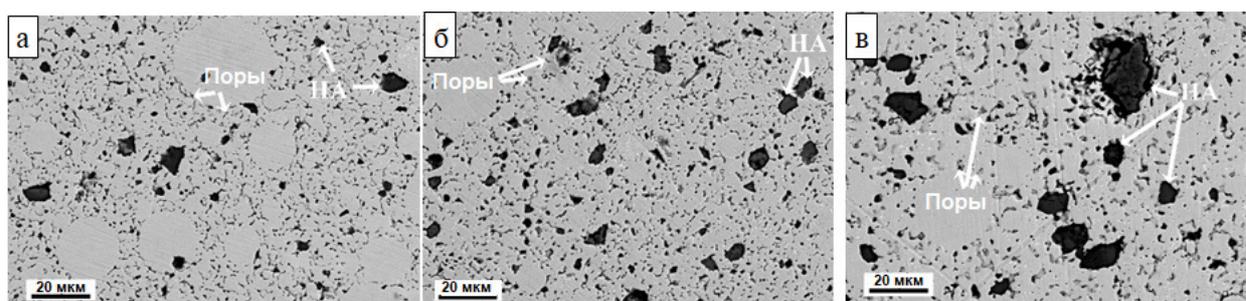
В таблице 1 приведены результаты измерений открытой пористости ( $\Pi_{\text{отк}}$ ) и кажущейся плотности ( $\rho_{\text{каж}}$ ) полученных композитов на основе порошков Fe–Cu–ГА. Из таблицы 1 видно, что увеличение полимерной составляющей фидстока от 40 до 60 масс. % позволяет снизить пористость композита при последующем спекании от 20,6 до 8,9 %. Однако даже максимальная концентрация не обеспечивает полную теоретическую плотность, которая составляет 7,45 г/см<sup>3</sup> для системы 90Fe–10Cu с добавлением 5 мас. % гидроксипатита. Максимальная плотность материала достигается при добавлении 60 мас % полимерной компоненты и составляет 6,51 г/см<sup>3</sup> (табл.1).

На рисунке 2 приведена серия РЭМ изображений поверхности образцов из порошков Fe–Cu–НА с разной массовой долей порошковой и полимерной составляющих. Видно, что на поверхности представлены крупные частицы ГА и более мелкие поры.

**Таблица 1.** Общая пористость и плотность композитов Fe–Cu–ГА

**Table 1.** Total porosity and density of Fe–Cu–HA composites

Образец	П <sub>отк</sub> , %	ρ <sub>каж</sub> , г/см <sup>3</sup>
Теоретическое расчетное значение	0	7,45
50Fe–Cu–ГА	20,6	5,49
45Fe–Cu–ГА	13,1	6,35
40Fe–Cu–ГА	8,9	6,51


**Рис.2.** РЭМ-изображения, показывающие фазу гидроксиапатита, диспергированную в матрице железа (Fe): а – 50Fe–Cu–ГА, б – 45Fe–Cu–ГА, в – 40Fe–Cu–ГА (белыми стрелками указаны поры и частицы ГА)

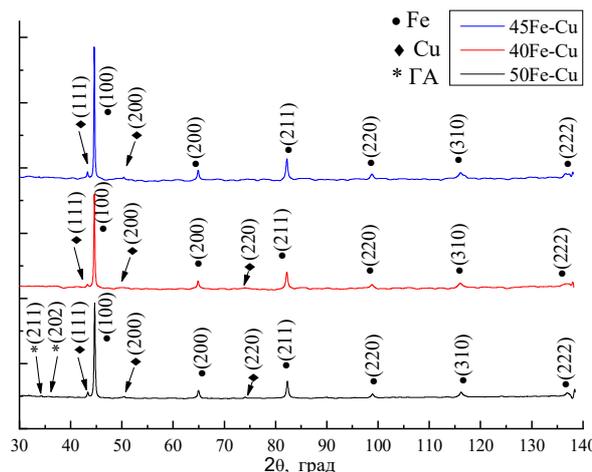
**Fig.2.** SEM images showing the hydroxyapatite phase dispersed in the iron (Fe) matrix: а – 50Fe–Cu–HA, б – 45Fe–Cu–HA, с – 40Fe–Cu–HA (white arrows indicate pores and HA particles)

При этом наиболее крупные частицы ГА присутствуют на образцах с максимальным количеством полимерной части в фидстоке. В микроструктуре образцов выявлено отличие в характере распределения частиц ГА и их размера в железной матрице. С повышением доли полимерной части фидстоков от 50 до 60 масс. % частицы порошка ГА образуют более крупные агломераты, средний размер которых увеличивается от 6 до 15 мкм (рис.3). При этом в образцах Fe–Cu–ГА, характеризующимся наиболее пористой структурой, виден неравномерный разброс частиц ГА и сферических частиц железа, что могло сформировать большее количество микропустот вокруг них.

Рентгенограммы композитов Fe–Cu–ГА представлены на рисунке 3. Типичные пики железа и меди были обнаружены во всех образцах. Фазу гидроксиапатита детектировать не удалось в силу небольшого содержания в составе фидстока.

На рисунке 4 показаны кривые деформации по результатам статических испытаний композитных образцов системы Fe–Cu–ГА на растяжение. В таблице 2 представлены механические характеристики композитов системы Fe–Cu–ГА. Испытания показали, что композиты с добавлением 50 мас. % полимерной части демонстрирует следующие механические свойства: предел текучести ( $\sigma_{0,2}$ ) 80 МПа и предел прочности при растяжении ( $\sigma_b$ ) 110 МПа при

пластичности 0,6 %. Добавление дополнительно 5 мас. % полимерной части приводит к увеличению значений  $\sigma_{0,2}$  до 110 МПа, а  $\sigma_b$  до 150 МПа при сохранении уровня пластичности. Однако повышение полимерной части в композите до 60 мас. %, наоборот, снижает уровень механических свойств по сравнению с образцом 50Fe–Cu–ГА, при этом уровень пластичности также остается неизменным.


**Рис.3.** Рентгенограммы образцов Fe–Cu–ГА(50Fe–Cu–ГА, 45Fe–Cu–ГА, 40Fe–Cu–ГА)

**Fig.3.** X-ray diffraction patterns of the Fe–Cu–HA composites (50Fe–Cu–HA, 45Fe–Cu–HA, 40Fe–Cu–HA)

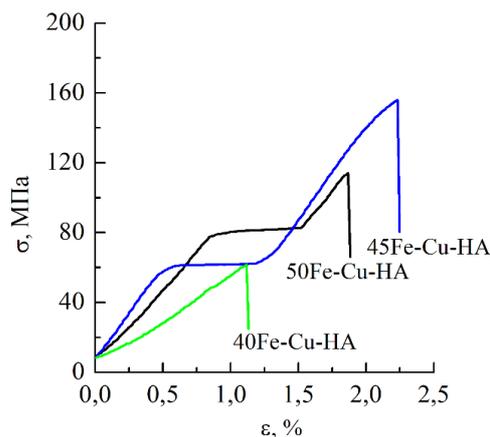


Рис.4. Кривые растяжения композитов системы Fe–Cu–ГА

Fig.4. Tensile engineering curves for Fe–Cu–HA composites

Таблица 2. Механические характеристики образцов композита

Table 2. Mechanical characteristics of composite samples

Образец	$\sigma_{0,2}$ , МПа	$\sigma_b$ , МПа	$\delta$ , %	E, ГПа	HV, МПа
50Fe–Cu–ГА	80	110	0,6	9,2	1067±131
45Fe–Cu–ГА	60	150	0,8	12,7	1196±50
40Fe–Cu–ГА	55	60	0,2	5,5	1226±154

Следует отметить, что все образцы практически не деформируются пластически и в кривых деформации присутствует преимущественно упругая часть, особенно это характерно для образца 40Fe–Cu–ГА. Данная особенность характерна для многих материалов, полученных аддитивным методом на основе экструзии [13]. Однако, в данном случае дополнительное воздействие может оказывать добавление частиц ГА в металлическую матрицу, которые являются концентраторами напряжений и препятствуют развитию пластической деформации, что согласуется с другими исследованиями композитов на примере системы Fe–HA [13]. Следует отметить, что все конструкционные материалы используются в областях напряжений до предела текучести. При этом модуль Юнга у всех образцов сплава примерно равен (или меньше) значению модуля кортикальной костной ткани ( $\approx 15$  ГПа), что положительно повлияет на совместимость данного сплава с костным материалом.

При этом значения микротвердости всех композитов выше, чем у чистого железа более чем в 2 раза [17], предположительно благодаря присутствию частиц гидроксиапатита в составе образцов (таблица 2). Самым высоким средним значением микротвёрдости обладает композит

40Fe–Cu–ГА, однако он же обладает самыми варьирующимися значениями по поверхности, что может говорить о неравномерности распределения частиц гидроксиапатита. Образец композита 45Fe–Cu–ГА обладает меньшей величиной микротвердости, но при этом значения показывают меньший разброс.

Композиты 50Fe–Cu–ГА обладают самым малым значением микротвёрдости и большим разбросом значений. С точки зрения однородности величины микротвердости по поверхности образцов наиболее изотропным является образец 45Fe–Cu–ГА при удовлетворительном среднем значении.

На рисунке 5 приведены потенциодинамические кривые для композитов Fe–Cu–ГА. В таблице 3 приведены расчетные электрохимические характеристики. По результатам электрохимических исследований были определены токи коррозии для композитных образцов с различным добавлением полимерной составляющей. Образцы 50Fe–Cu–ГА показывают значение расчетного коррозионного тока ( $I_{\text{corr}}$ )  $18,1 \pm 0,6$  мкА/см<sup>2</sup> при поляризационном сопротивлении  $2,56$  кОм·см<sup>2</sup>. Увеличение полимерной части до 55 масс. % снижает значение тока коррозии и ведет к увеличению поляризационного сопротивления.

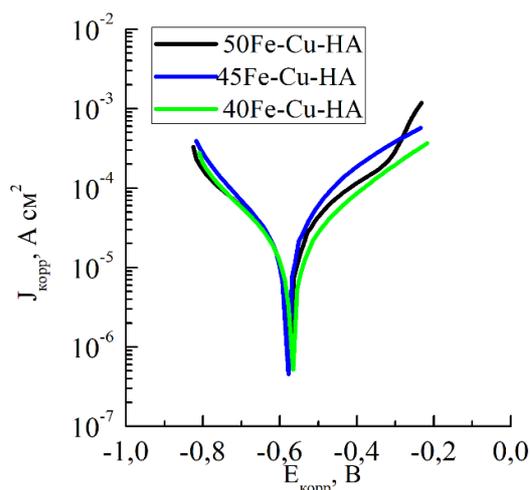


Рис.5. Потенциодинамические кривые композитных образцов Fe–Cu–ГА

Fig.5. Potentiodynamic curves of Fe–Cu–HA composite samples

Таблица 3. Электрохимические характеристики композитных образцов Fe–Cu–ГА

Table 3. Electrochemical characteristics of Fe–Cu–HA composite samples

Образец	$E_{ocp}$ , В	$E_{corr}$ , В	$I_{corr}$ , мкА/см <sup>2</sup>	$\beta_a$ , В/дек	$\beta_k$ , В/дек	$R_p$ , кОм·см <sup>2</sup>
50Fe–Cu–ГА	-0,53±0,02	-0,57±0,02	18,1±0,6	0,24	0,19	2,56
45Fe–Cu–ГА	-0,51±0,02	-0,58±0,03	14,9±0,4	0,23	0,16	2,74
40Fe–Cu–ГА	-0,53±0,01	-0,56±0,02	13,0±0,8	0,21	0,19	3,34

Результаты иммерсионного метода оценки коррозионной устойчивости подтверждают данные электрохимического анализа. На рисунке 6 представлен график зависимости потери массы от времени нахождения образцов в растворе ФСБ.

На графиках можно выделить 2 участка: прирост массы, на котором происходит пересаживание продуктов коррозии на поверхность композита и потери массы, на котором продукты коррозии, как и сам объем материала, начинают отделяться от основной массы материала. Данный эффект наиболее заметен на образцах 50Fe–Cu–ГА, поскольку по длительности данный период составляет 21 сутки, в течение которых образец получает относительный прирост массы более 2,5 %. В случае же образцов с более высоким содержанием полимерной части данный период составляет менее 21 суток, при этом на образцы осаждается меньшая относительная масса продуктов коррозии композита. По итогам эксперимента самым коррозионно-устойчивым является образец с наибольшей добавкой полимерной части 40Fe–Cu–ГА, его скорость коррозии составляет 0,005 мм/год. При уменьшении полимерной составляющей на

5 мас. %, скорость коррозии увеличивается до 0,011 мм/год. Образцы с самым малым содержанием полимерной составляющей 50Fe–Cu–ГА демонстрирует самую высокую скорость коррозии 0,032 мм/год.

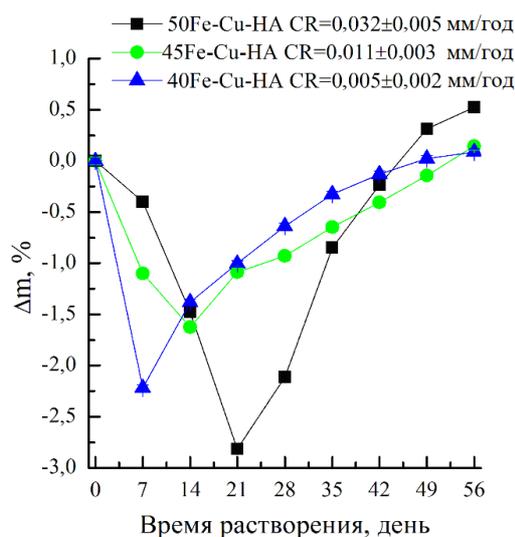


Рис.6. График потери массы образцов композита Fe–Cu–ГА в растворе ФСБ

Fig.6. Graph of mass loss of Fe–Cu–HA composite samples in FSB solution

### Заключение и выводы

В результате выполненного исследования были получены три группы композитных материалов с разным соотношением массовых долей порошков системы железо-медь и гидроксиапатита и полимерной составляющей.

Было выявлено, что уменьшение доли порошка в исходном фидстоке от 50 до 40 масс. % способствует уменьшению пористости полученных композитов от 20 до 9 %. При этом, группа образцов 45Fe–Cu–ГА характеризуется более однородным распределением частиц ГА. Группа образцов 45Fe–Cu–ГА также продемонстрировала лучшие результаты в испытании на растяжение: предел текучести ( $\sigma_{0,2}$ ) материала составил 110 МПа, а предел прочности  $\sigma_{в}=150$  МПа. При этом модуль Юнга у всех образцов сплава близок к значению модуля кортикальной костной ткани ( $\approx 15$  ГПа), что способствует повышению биосовместимости полученных композитов. Исследование микротвердости показало превышение значений микротвердости чистого железа более чем в 2 раза, при этом образцы 45Fe–Cu–ГА обладают наиболее стабильным значением микротвердости ( $1196 \pm 50$  МПа) по всей поверхности образцов.

Коррозионные испытания продемонстрировали, что уменьшение порошковой части фидстока приводит к увеличению скорости коррозии полученных объемных образцов. Образцы, полученные с использованием 50 масс. % порошка Fe–Cu–ГА, показали самую высокую скорость коррозии, что делает его более привлекательным для применения при изготовлении биоразлагаемых имплантатов.

Таким образом, композиты на основе системы железо-медь с добавлением ГА имеют высокий потенциал для использования их в качестве материала для изготовления биоразлагаемых костных имплантатов.

### Список литературы

- Hermawan H. Degradable metallic biomaterials: Design and development of Fe–Mn alloys for stents // *J. Biomed. Mater. Res. A*. 2010. V. 93. P. 1–11.
- Vitalii A. Bioceramics – Yesterday, Today, Tomorrow // *Powder Metallurgy and Metal Ceramics*. 2000. V. 39. P. 381–394.
- Witte F., Hort N., Vogt C. Degradable biomaterials based on magnesium corrosion // *Current Opinion in Solid State and Materials Science*. 2008. V. 12. P. 63–72.
- Lin X., Tan L., Zhang Q. The in vitro degradation process and biocompatibility of a ZK60 magnesium alloy with a forsterite-containing micro-arc oxidation coating // *Acta Biomaterialia*. 2013. V. 9. P. 8631–8642.
- Zheng Y.F., Gu X.N., Witte F. Biodegradable metals // *Materials Science and Engineering: R: Reports*. 2014. V. 77. P. 1–34.
- Atwell L.D., Barnett R.M. Extrusion limits of magnesium alloys // *Metall. Mater. Trans. A*. 2007. V. 38. P. 3032–3041.
- Zeng Z.R., Nie J.F., Xu S.W. Superformable pure magnesium at room temperature // *Nat. Commun*. 2017. V. 8. P. 986.
- Кулясова О.Б., Чернейкина Я.В., Исламгалиев Р.К. УМЗ структура и механические свойства магниевое сплава Mg-1 % Ca // *Вестник УГАТУ*. 2016. Т. 20, № 3. С. 25–30.
- Walker J., Shadanbaz S., Woodfield T.B. Magnesium biomaterials for orthopedic application: A review from a biological perspective // *Mater. Res. B Appl. Biomater*. 2014. V. 102. P. 1316–1331.
- Bohlen J., Yi S., Letzig D. Effect of rare earth elements on the microstructure and texture development in magnesium–manganese alloys during extrusion // *Mater. Sci. Eng. A*. 2010. V. 527. P. 7092–7098.
- ASTM E1382-97 (2010), Standard Test Methods for Determining Average Grain Size Using Semiautomatic and Automatic Image Analysis. ASTM International West Conshohocken, Pennsylvania, USA.
- Pereira G.S., Koga G.Y., Avila J.A. Corrosion resistance of WE43 Mg alloy in sodium chloride solution // *Materials Chemistry and Physics*. 2021. V. 272. P. 129930.
- Рейнор Г.В. *Металловедение магния и его сплавов*. Москва: Металлургия, 1964. 486 с.
- Zecevic M., Beyerlein I.J., Knezevic M. Activity of pyramidal I and II  $\langle c+a \rangle$  slip in Mg alloys as revealed by texture development // *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*. 2018. V. 111. P. 290–307.
- Li J., Pan H., Ren Yu., Zeng Z. Effect of extrusion speed on microstructure and mechanical properties of the Mg–Ca binary alloy // *Journal of Magnesium and Alloys*. 2020. V. 9. P. 1297–1303.

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

17. Setiawan J., Riyanto S., Banawa S.G. Characteristics of surface roughness and microhardness of nitrided pure iron // FLYWHEEL : Jurnal Teknik Mesin Untirta. 2021. P. 7.

### Информация об авторах

В. В. Чебодаева – кандидат технических наук, научный сотрудник лаборатории нанобиоинженерии Института физики прочности и материаловедения СО РАН.

Н. А. Лугинин – аспирант Томского политехнического университета; инженер лаборатории физики наноструктурных биокмполитов Института физики прочности и материаловедения СО РАН.

А. Е. Резванова – аспирант, младший научный сотрудник лаборатории молекулярного имиджинга и фотоакустики Института физики прочности и материаловедения СО РАН.

Н. В. Сваровская – старший научный сотрудник лаборатории физикохимии высокодисперсных материалов Института физики прочности и материаловедения СО РАН.

### References

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

2. Vitalii, A. (2000). Bioceramics – Yesterday, Today, Tomorrow. *Powder Metallurgy and Metal Ceramics*, 39, 381–394.

3. Witte, F., Hort, N. & Vogt, C. (2008). Degradable biomaterials based on magnesium corrosion. *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, 12, 63–72.

4. Lin, X., Tan, L. & Zhang, Q. (2013). The in vitro degradation process and biocompatibility of a ZK60 magnesium alloy with a forsterite-containing micro-arc oxidation coating. *Acta Biomaterialia*, 9, 8631–8642.

5. Zheng, Y. F., Gu, X. N. & Witte, F. (2014). Biodegradable metals. *Materials Science and Engineering: R: Reports*, 77, 1–34.

6. Atwell, L. D. & Barnett, R. M. (2007). Extrusion limits of magnesium alloys. *Metall. Mater. Trans. A*, 38, 3032–3041.

7. Zeng, Z. R., Nie, J. F. & Xu, S. W. (2017). Super-formable pure magnesium at room temperature. *Nat. Commun.*, 8, 986.

8. Kulyasova, O. B., Cherneykina, Ya. V. & Islamgaliyev, R. K. (2016). UMZ struktura i mekhanicheskiye svoystva magniyevogo splava Mg-1% Ca. *Vestnik UGATU*, 20(3), 25–30. (In Russ.).

9. Walker, J., Shadanbaz, S. & Woodfield, T. B. (2014). Magnesium biomaterials for orthopedic application: A review from a biological perspective. *Mater. Res. B Appl. Biomater.*, 102, 1316–1331.

10. Bohlen, J., Yi, S. & Letzig, D. (2010). Effect of rare earth elements on the microstructure and texture development in magnesium–manganese alloys during extrusion. *Mater. Sci. Eng. A*, 527, 7092–7098.

11. ASTM E1382-97 (2010), Standard Test Methods for Determining Average Grain Size Using Semiautomatic and Automatic Image Analysis. ASTM International West Conshohocken, Pennsylvania, USA.

12. Pereira, G. S., Koga, G. Y. & Avila, J. A. (2021). Corrosion resistance of WE43 Mg alloy in sodium chloride solution. *Materials Chemistry and Physics*, 272, 129930.

13. Reynor, G. V. (1964). Metallovedeniye magniya i yego spлавov. Moskva: Metallurgiya. P. 486. (In Russ.).

14. Zecevic, M., Beyerlein, I. J. & Knezevic, M. (2018). Activity of pyramidal I and II <c+ a> slip in Mg alloys as revealed by texture development. *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, 111, 290–307.

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

16. Kozulin, A. A., Skripnyak, V. A. & Krasnoveykin, V. A. (2014). Issledovaniye fiziko-mekhanicheskikh svoystv ul'tramelkozernistykh magniyevykh spлавov. *Izvestiya Vuzov. Fizika*, (9), 98–104. (In Russ.).

17. Setiawan, J., Riyanto, S. & Banawa, S. G. (2021). Characteristics of surface roughness and microhardness of nitrided pure iron. *FLYWHEEL : Jurnal Teknik Mesin Untirta*, 7.

**Information about the authors**

*V. V. Chebodaeva – Candidate of Technical Sciences, Researcher at the Laboratory of Nanobioengineering, Institute of Strength Physics and Materials Science SB RAS.*

*N. A. Luginin – Postgraduate Student at Tomsk Polytechnic University; engineer at the laboratory of physics of nanostructured biocomposites, Institute of Strength Physics and Materials Science SB RAS.*

*A. E. Rezvanova – Postgraduate Student, junior researcher at the laboratory of molecular imaging and photoacoustics, Institute of Strength Physics and Materials Science SB RAS.*

*N. V. Svarovskaya – Candidate of Chemical Sciences, Senior Researcher at the Laboratory of Physical Chemistry of Ultrafine Materials, Institute of Strength Physics and Materials Science SB RAS.*

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

Статья поступила в редакцию 13.04.2024; одобрена после рецензирования 03.06.2024; принята к публикации 03.07.2024.

The article was received by the editorial board on 13 Apr. 24; approved after reviewing 03 June 24; accepted for publication 03 July 24.

Научная статья

1.3.8. Физика конденсированного состояния (физико-математические науки)

УДК 548.12

doi: 10.25712/ASTU.1811-1416.2024.03.011

## КРИСТАЛЛОГЕОМЕТРИЯ ЗАПОЛНЕНИЯ КООРДИНАЦИОННЫХ СФЕР В НАНОЧАСТИЦАХ СПЛАВА СОСТАВА $A_3B$ , ФОРМИРУЮЩЕГО СВЕРХСТРУКТУРУ $D0_3$

Михаил Дмитриевич Старостенков<sup>1†</sup>, Цзян Би<sup>2</sup>, Чжоюнь Ян<sup>3</sup>, Гоцзян Донг<sup>4</sup>,  
Суهايб Латиф Садаа<sup>5</sup>, Наталья Михайловна Гурова<sup>6</sup>, Сергей Леонидович Кустов<sup>7</sup>

<sup>1, 5, 6, 7</sup> Алтайский государственный технический университет им. И.И. Ползунова, пр. Ленина, 46, 656038, Барнаул, Россия

<sup>2, 3, 4</sup> Яньшанский университет, Западный проспект Хэбэй № 438, 066004, Циньхуандао, Китай

<sup>1</sup> genphys@mail.ru<sup>†</sup>, <https://orcid.org/0000-0002-6326-7613>

<sup>2</sup> bijiang198905@163.com

<sup>3</sup> yzy@ysu.edu.cn

<sup>4</sup> dgj@ysu.edu.cn, <https://orcid.org/0000-0001-9123-8599>

<sup>5</sup> suhayb.baghdad@gmail.com

<sup>6</sup> gurova.nmg@yandex.ru

<sup>7</sup> ksl72@inbox.ru

**Аннотация.** В кристаллической структуре высокоэнтропийных многокомпонентных сплавов в качестве составляющих компонентов наблюдаются наночастицы интерметаллидов и упорядочивающихся сплавов. Среди возможных интерметаллических фаз на основе ОЦК решетки можно выделить четыре типа сверхструктур –  $B2$  (состав  $AB$ ),  $B32$  (состав  $AB$ ),  $D0_3$  (состав  $A_3B$ ) и  $C11_b$  (состав  $A_2B$ , тетрагональная упаковка). В настоящей работе предлагается простой метод упаковки зародышей интерметаллической фазы сверхструктуры  $D0_3$ , формирующихся в первых 21 координационных сферах. Методика позволяет конструировать идеальную кристаллогеометрию зародышей сверхструктуры в последовательности координационных сфер. Очевидно, что в реальности, особенно при очень малых размерах, идеальная упаковка оказывается нестабильной, и при переходе к равновесию будут возникать упаковки с некристаллическими осями симметрии пятого и седьмого порядка. Однако предлагаемая процедура позволяет построить идеальную кристаллогеометрию зародышей сверхструктуры. Реальная конфигурация наночастиц может быть достигнута подключением последующей процедуры релаксации материала с использованием методов молекулярной динамики. В работе используется представление о семи правильных многогранниках: куб, кубооктаэдр, усеченный куб, усеченный кубооктаэдр, ромбокубооктаэдр, октаэдр, усеченный октаэдр.

**Ключевые слова:** кристаллическая структура, сверхструктура, наночастица, координационная сфера, упаковка.

**Для цитирования:** Старостенков М.Д., Би Ц., Ян Ч., Донг Г., Суهايб Латиф Садаа, Гурова Н.М., Кустов С.Л. Кристаллогеометрия заполнения координационных сфер в наночастицах сплава состава  $A_3B$ , формирующего сверхструктуру  $D0_3$  // Фундаментальные проблемы современного материаловедения. 2024. Т. 21, № 3. С. 367–378. doi: 10.25712/ASTU.1811-1416.2024.03.011.

Original article

## CRYSTALLOGEOMETRY OF FILLING COORDINATION SPHERES IN NANOPARTICLES OF AN ALLOY OF COMPOSITION $A_3B$ FORMING THE $D0_3$ SUPERSTRUCTURE

Mikhail D. Starostenkov<sup>1†</sup>, Jiang Bi<sup>2</sup>, Zhuoyun Yang<sup>3</sup>, Guojiang Dong<sup>4</sup>, Suhayb Lateef Sadaa<sup>5</sup>,  
Natalia M. Gurova<sup>6</sup>, Sergey L. Kustov<sup>7</sup>

<sup>1, 5, 6, 7</sup> I.I. Polzunov Altai State Technical University, Lenin Pr., 46, Barnaul, 656038, Russia

<sup>2, 3, 4</sup> Yanshan University, West Hebei Avenue No. 438, Qinhuangdao, 066004, China

<sup>1</sup> genphys@mail.ru<sup>†</sup>, <https://orcid.org/0000-0002-6326-7613>

<sup>2</sup> bijiang198905@163.com

<sup>3</sup> yzy@ysu.edu.cn<sup>4</sup> dgj@ysu.edu.cn, <https://orcid.org/0000-0001-9123-8599><sup>5</sup> suhayb.baghdad@gmail.com<sup>6</sup> gurova.nmg@yandex.ru<sup>7</sup> ksl72@inbox.ru

**Abstract.** In the crystal structure of high-entropy multicomponent alloys, nanoparticles of intermetallic compounds and ordering alloys are observed as constituent components. Among the possible intermetallic phases based on the bcc lattice, four types of superstructures can be distinguished: B2 (composition AB), B32 (composition AB), D0<sub>3</sub> (composition A<sub>3</sub>B) and C11<sub>b</sub> (composition A<sub>2</sub>B, tetragonal packing). In this work, we propose a simple method for packing nuclei of the intermetallic phase of the D0<sub>3</sub> superstructure, which are formed in the first 21 coordination spheres. The technique makes it possible to construct the ideal crystal geometry of superstructure nuclei in a sequence of coordination spheres. It is obvious that in reality, especially at very small sizes, the ideal packing turns out to be unstable, and during the transition to equilibrium, packings with non-crystalline symmetry axes of the fifth and seventh order will appear. However, the proposed procedure makes it possible to construct the ideal crystal geometry of superstructure nuclei. The actual configuration of nanoparticles can be achieved by connecting a subsequent material relaxation procedure using molecular dynamics methods. The work uses the idea of seven regular polyhedra: cube, cuboctahedron, truncated cube, truncated cuboctahedron, rhombicuboctahedron, octahedron, truncated octahedron.

**Keywords:** crystal structure, superstructure, nanoparticle, coordination sphere, packaging.

**For citation:** Starostenkov, M. D., Bi, J., Yang, Z., Dong, G., Suhayb Lateef Sadaa, Gurova, N. M. & Kustov, S. L. (2024). Crystallogometry of filling coordination spheres in nanoparticles of an alloy of composition A<sub>3</sub>B forming the D0<sub>3</sub> superstructure. *Fundamental'nye problemy sovremennogo materialovedenia (Basic Problems of Material Science (BPMS))*, 21(3), 367–378. (In Russ.). doi: 10.25712/ASTU.1811-1416.2024.03.011.

## Введение

В многокомпонентных сплавах и соединениях при определенном порядке заполнения координационных сфер возникает многообразие свойств таких материалов, в отличие от чистых однокомпонентных и многокомпонентных неупорядоченных материалов. Такие системы обладают определенным набором свойств, таких как пластичность, прочность, коррозионная или радиационная стойкость, жаропрочность и другие. Только на основе двухкомпонентных систем могут быть созданы десятки тысяч различных типов структур. С увеличением числа компонентов возможные наборы сверхструктур растут в геометрической прогрессии [1, 2].

Одним из основных факторов вызывающих возникновение фаз со сверхструктурой является симметрия, определяющая кристаллографию сверхструктур, возможные смещения атомов в элементарной ячейке, искажения самих элементарных ячеек, механизмы взаимопревращений и разрушений сверхструктур [3]. В последнее время появилось множество работ посвященных многокомпонентным высокоэнтропийным сплавам [4]. В таких сплавах обнаруживаются наночастицы различных типов сверхструктур [5].

Представляется интересным проследить эволюцию кристаллогеометрии зародышей сверхструктур и выяснить их стабильность в

зависимости от размеров, релаксации при изменении температуры, изменения сверхструктуры при релаксации.

При этом предполагается, что стартовая конфигурация создается в модели идеальной кристаллогеометрической сверхструктуры. В случае формирования сверхструктур на основе ОЦК решетки наиболее характерными сверхструктурами являются четыре варианта упорядоченных фаз – сверхструктура B2, установленная в системе Cu–Zn эквиатомного состава; сверхструктура B32 (элементарная ячейка имеет по сравнению с ОЦК решеткой объем увеличенный в 8 раз); сверхструктура типа C11<sub>b</sub> – представляется стопкой из трех элементарных ячеек в направлении оси Z; сверхструктура D0<sub>3</sub> – элементарная ячейка удвоена по всем координационным направлениям. Объемные центры заняты только атомами сорта B.

В работах [6, 7] был представлен простой алгоритм определения заполнения координационных сфер кристаллических решеток на основе простой кубической решетки, решетки ОЦК и ГЦК; тетрагональной решетки. Для конкретных сверхструктур на основе системы B2, B32 были представлены методики в работах [8, 9].

В настоящей работе предложенный механизм применяется для конструирования сверхструктуры D0<sub>3</sub>. В металлических сплавах данную сверхструктуру обнаружили Хассел и Нильсен (в Fe<sub>3</sub>Al) и Брэдли с соавторами (в Fe<sub>3</sub>Si). Предполагается, что такие фазы могут

наблюдаться в системах Li – (Be, Mg, Ca, Sr), (Be, Mg, Ca, Si) – (La, Ce, Dr, Nb, Se), Cu – (Si, Ge) [3].

### Методика представления алгоритма конструирования заполнения координационных сфер в зародышах сверхструктуры $D0_3$

В серии работ была представлена простая процедур определения заполнения координационных сфер для кристаллических решеток кубической симметрии – простой кубической решетки (ПК), объемно – кубической решетки (ОЦК), гранецентрированной кубической решетки (ГЦК).

В сверхструктуре  $D0_3$  заполняется различный набор компонентов относительно центров в узлах А и В (состав  $A_3B$ ). Упаковки узлов в ячейках с параметрами  $(2a, 2a, 2a)$  приводится на рис.1.

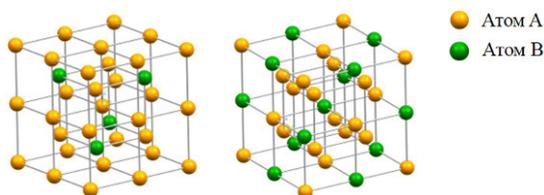


Рис.1. Упаковка узлов с компонентами сплава А и В в сверхструктуре  $D0_3$

Fig.1. Packing of units with alloy components A and B in the  $D0_3$  superstructure

В таблицах 1 и 2 представлены заполнения атомами компонентов относительно узлов А и В.

### Кристаллография зародышевой наночастицы сверхструктуры $D0_3$

Согласно определениям, данным в [6, 7], распределение узлов в любой координационной сфере может быть представлено в виде одного из двух правильных многогранников Платона (октаэдр – О, куб – К) или пяти полуправильных фигур Архимеда (кубооктаэдр – КО, усеченный октаэдр – УО, ромбокубооктаэдр – РКО, усеченный куб – УК и усеченный кубооктаэдр – УКО), а также комбинациями вложенных и повернутых на некоторый угол данных многогранников. Каждому «простому» пространственному многограннику соответствует координационное число по числу вершин, определяемое в индексах Миллера ( $h, k, l$ ) по схеме: октаэдр ( $h \neq k = l = 0$ , число узлов – 6), кубооктаэдр ( $h = k \neq l = 0$ , число узлов – 12), куб ( $h = k = l = 0$ , число узлов – 8), усеченный октаэдр ( $h \neq k \neq l = 0$ , число узлов – 24), ромбокубооктаэдр ( $h > k = l \neq 0$ , число узлов – 24), усеченный куб ( $h < k = l \neq 0$ , число узлов – 24), усеченный кубооктаэдр ( $h \neq k \neq l = 0$ , число узлов – 48).

Алгоритм, позволяющий описать распределения узлов по координационным сферам, был представлен в [10, 11]. Радиус координационной сферы связан с ее номером  $n_i$  в случае простой кубической решетки соотношением

$$Z_i = a_{nk} \cdot (n_i)^{1/2}, \quad (1)$$

где  $a_{nk}$  – параметр решетки,  $R_i = Z_i / a_{nk}$ .

Все значения  $R_i^2$  являются натуральными числами, образующими множество координационных индексов. Некоторые натуральные числа не представимы суммой квадратов трех координационных чисел. Такие числа принято называть «нулевыми» координационными сферами. Общее правило нахождения таких номеров удовлетворяет формуле

$$N = (8\mu - 1)4\nu, \quad (2)$$

где  $\mu, \nu \in N$  – множество натуральных чисел. Реальный номер координационной сферы связан с  $R^2$  соотношением

$$n_i = R^2 - f_i \{ (8\mu - 1) \}, \quad (3)$$

здесь  $R^2$  – включает число пропущенных «нулевых» координационных сфер. Цифра 8 соответствует числу узлов примитивной ячейки ПК.

Порядок заполнения классов представляется схемой [12, 13]:

$$\begin{aligned} f(8\mu - 7) : & \begin{cases} (2l \pm 1, 0, 0) \rightarrow \text{О} \\ (2l \pm 1, 4p, 0) \rightarrow \text{УО} \\ (2l \pm 1, 2p, 2k) \rightarrow \text{УК, УКО, РКО} \end{cases} \\ f(8\mu - 6) : & \begin{cases} (2l \pm 1, 2p \pm 1, 0) \rightarrow \text{КО, УО} \\ (4l, 2p \pm 1, 2k \pm 1) \rightarrow \text{УКО, УО} \end{cases} \\ f(8\mu - 5) : & \{ (2l \pm 1, 2p \pm 1, 2k \pm 1) \rightarrow \text{РКО, УК, УКО, К} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 f(8\mu-4) &: \begin{cases} (2l, 0, 0) \rightarrow O \\ (2l, 2p, 0) \rightarrow KO \\ (2l, 2p, 2k) \rightarrow K, PKO, UK, UKO \\ (4l, 4p, 2k) \rightarrow UK, PKO, UKO \end{cases} \\
 f(8\mu-3) &: \begin{cases} (2l, 2p \pm 1, 0) \rightarrow YO \\ (2l, 2p \pm 1, 2k) \rightarrow UKO, UK, PKO \end{cases} \\
 f(8\mu-2) &: \{(2l, 2p \pm 1, 2k \pm 1) \rightarrow PKO, UK, UKO\} \\
 f(8\mu-0) &: \begin{cases} (2l, 2p, 0) \rightarrow KO, YO \\ (4l, 0, 0) \rightarrow O \\ (4l, 4p, 4k) \rightarrow K, PKO, UK, UKO \\ (4l, 2p, 2k) \rightarrow UK, PKO, UKO, \end{cases}
 \end{aligned}$$

где  $l, p, k = 1, 2, 3, \dots$

Как видно из схемы, любая координационная сфера представляется одним или комбинациями базовых многогранников.

Для решетки ОЦК схема заполнения имеет вид:  $f(8\mu-5)$ ,  $f(8\mu-4)$ ,  $f(8\mu-0)$  с тем же набором многогранников.

В таблице 1 представлена связь номера координационной сферы с параметром  $R^2$ , индексами координат, типом связи, числом узлов и типом многогранников.

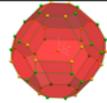
**Таблица 1.** Связь номера координационной сферы с параметром  $R^2$ , индексами координат, типом связи, числом узлов, типом многогранников

**Table 1.** Relationship between the number of the coordination sphere and the parameter  $R^2$ , coordinate indices, type of connection, number of nodes, type of polyhedra

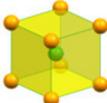
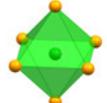
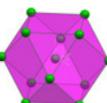
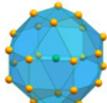
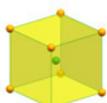
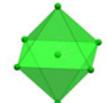
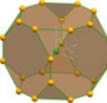
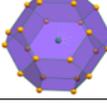
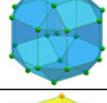
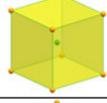
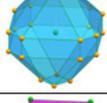
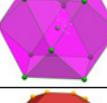
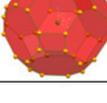
**Атом А находится в центре**

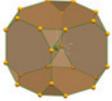
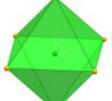
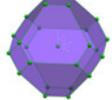
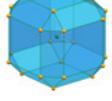
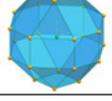
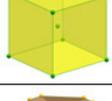
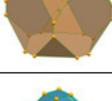
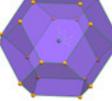
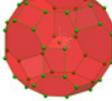
№	Индексы узлов	$R^2$	Тип связей	Число узлов	Тип многогранников
1	(1/2, 1/2, 1/2)	3/4	A-A A-B	4 4	
2	(1, 0, 0)	1	A-A	6	
3	(1, 1, 0)	2	A-A	12	
4	(3/2, 1/2, 1/2)	11/4	A-A A-B	12 12	
5	(1, 1, 1)	3	A-A	8	
6	(2, 0, 0)	4	A-A	6	
7	(3/2, 3/2, 1/2)	19/4	A-A A-B	12 12	
8	(2, 1, 0)	5	A-A	24	

9	(2, 1, 1)	6	A-A	24	
10	(3/2, 3/2, 3/2)	27/4	A-A A-B	4 4	
	(5/2, 1/2, 1/2)	27/4	A-A A-B	12 12	
11	(2, 2, 0)	8	A-A	12	
12	(5/2, 3/2, 1/2)	35/4	A-A A-B	24 24	
13	(2, 2, 1)	9	A-A	24	
	(3, 0, 0)	9	A-A	6	
14	(3, 1, 0)	10	A-A	24	
15	(5/2, 3/2, 3/2)	43/4	A-A A-B	12 12	
16	(3, 1, 1)	11	A-A	24	
17	(2, 2, 2)	12	A-A	8	
18	(5/2, 5/2, 1/2)	51/4	A-A A-B	12 12	
	(7/2, 1/2, 1/2) (latest addition)	51/4	A-A A-B	12 12	
19	(3, 2, 0)	13	A-A	24	
20	(3, 2, 1)	14	A-A	48	
21	(5/2, 5/2, 3/2)	59/4	A-A A-B	12 12	

	$(7/2, 3/2, 1/2)$ (latest addition)	$59/4$	A–A A–B	24 24	
--	--	--------	------------	----------	---

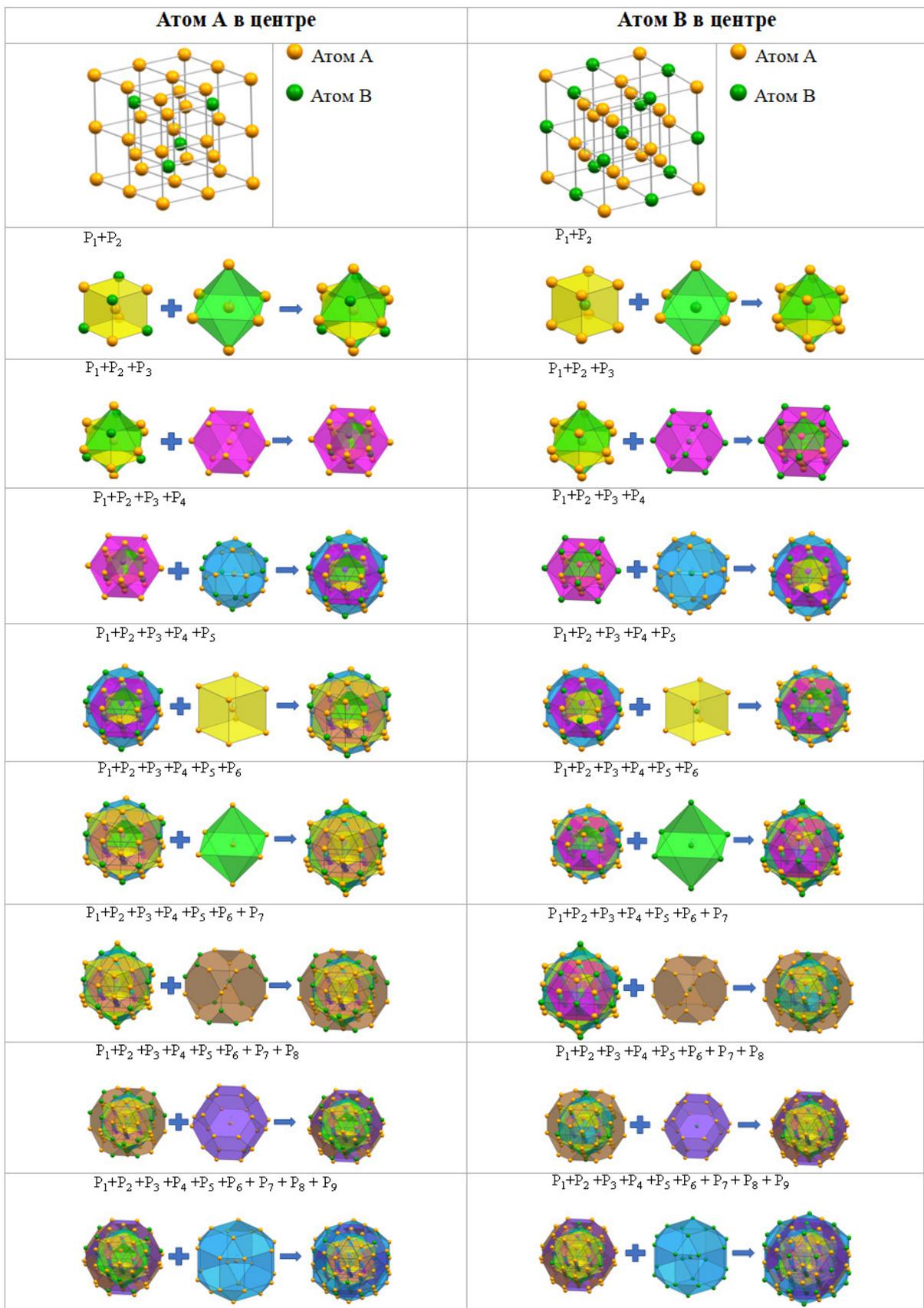
Атом В находится в центре

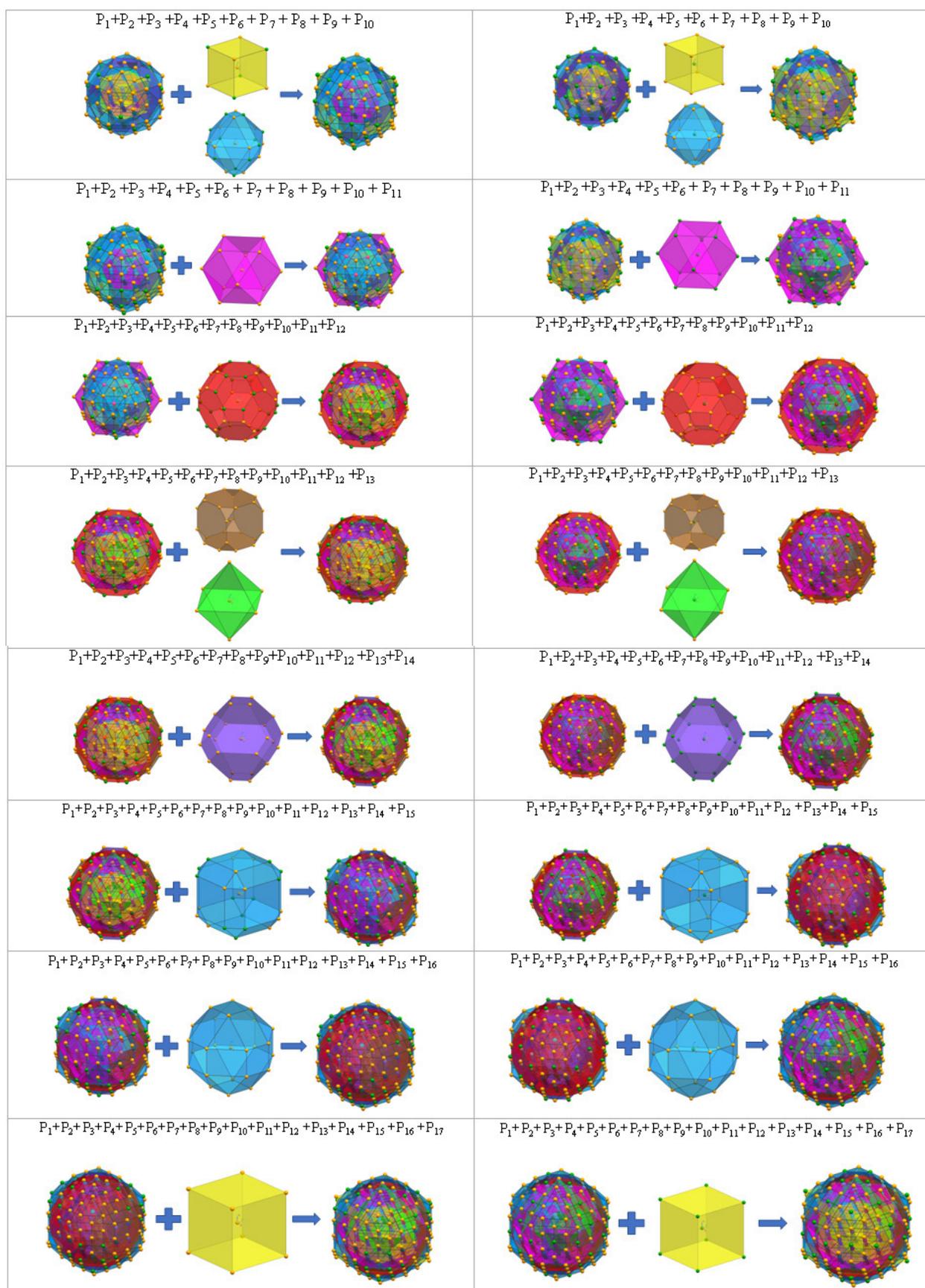
№	Индексы узлов	$R^2$	Тип связей	Число узлов	Тип многогранников
1	$(1/2, 1/2, 1/2)$	$3/4$	B–A	8	
2	$(1, 0, 0)$	1	B–A	6	
3	$(1, 1, 0)$	2	B–B	12	
4	$(3/2, 1/2, 1/2)$	$11/4$	B–A	24	
5	$(1, 1, 1)$	3	B–A	8	
6	$(2, 0, 0)$	4	B–B	6	
7	$(3/2, 3/2, 1/2)$	$19/4$	B–A	24	
8	$(2, 1, 0)$	5	B–A	24	
9	$(2, 1, 1)$	6	B–B	24	
10	$(3/2, 3/2, 3/2)$	$27/4$	B–A	8	
	$(5/2, 1/2, 1/2)$	$27/4$	B–A	24	
11	$(2, 2, 0)$	8	B–B	12	
12	$(5/2, 3/2, 1/2)$	$35/4$	B–A	48	

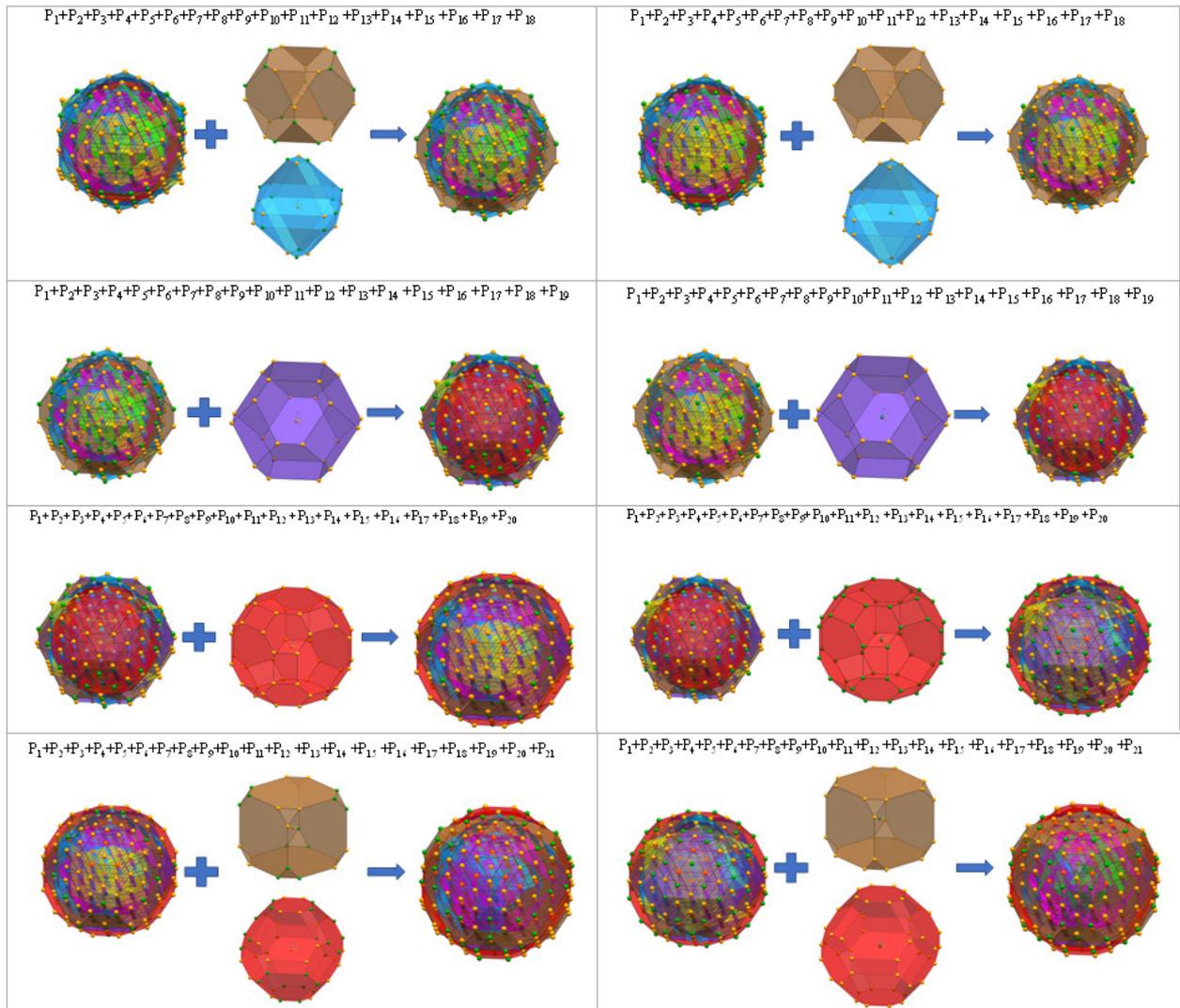
13	(2, 2, 1)	9	B-A	24	
	(3, 0, 0)	9	B-A	6	
14	(3, 1, 0)	10	B-B	24	
15	(5/2, 3/2, 3/2)	43/4	B-A	24	
16	(3, 1, 1)	11	B-A	24	
17	(2, 2, 2)	12	B-B	8	
18	(5/2, 5/2, 1/2)	51/4	B-A	24	
	(7/2, 1/2, 1/2) (latest addition)	51/4	B-A	24	
19	(3, 2, 0)	13	B-A	24	
20	(3, 2, 1)	14	B-B	48	
21	(5/2, 5/2, 3/2)	59/4	B-A	24	
	(7/2, 3/2, 1/2) (latest addition)	59/4	B-A	48	

Последовательности упаковок координационных сфер и структуры наночастиц сверхструктуры  $D0_3$  представлены на рисунке 2.

Здесь  $P_1$ ,  $P_2$ ,  $P_3$  и т.д. – упаковка соответствующей сферы.



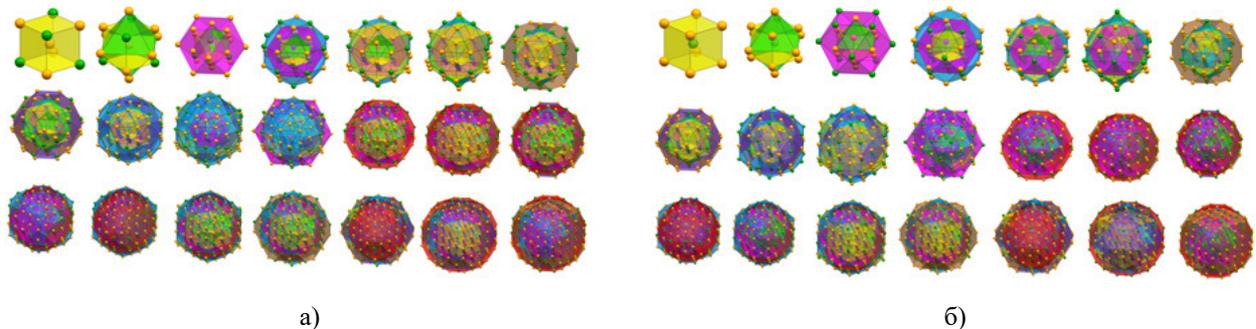




**Рис.2.** Последовательности упаковки координационных сфер и структур наночастиц сверхструктуры  $D0_3$

**Fig.2.** Sequences of packing of coordination spheres and structures of nanoparticles of the  $D0_3$  superstructure

Итоговые конфигурации показаны на рисунке 3 а,б.



**Рис.3.** Конфигурации заполнения атомными узлами координационных сфер относительно центрального узла А (а) и В (б)

**Fig.3.** Configurations of filling coordination spheres with atomic sites relative to the central site A (a) and B (b)

## Заключение

На примере упаковок атомными узлами сплава сверхструктуры  $D0_3$  состава  $A_3B$  на основе ОЦК решетки продемонстрированы правила заполнения координационных сфер для последовательности упаковки первых 21 сферы. Показано, что для центральных узлов А и В упаковки компонентами существенно различаются. Построенные кристаллогеометрические структуры являются идеальными и при последующем включении процессов релаксации по методу молекулярной динамики их симметрия должна нарушаться с появлением некристаллических осей симметрии пятого порядка [14]. Кроме того следует разрушение сверхструктурного порядка с ростом температуры. Данные эффекты должны наблюдаться для малых наночастиц, по крайней мере, в 10-15 сферных упаковок наночастиц. С увеличением размеров наночастиц подобные эффекты должны ослабевать. Однако, представленная в статье упаковка наночастиц сплава сверхструктур  $D0_3$  может быть полезной в задачах конструирования наноматериалов с использованием методик компьютерного моделирования.

## Список литературы

1. Pearson W.B. Handbook of Spacing Lattice and Structures of Metals and Alloys. V.1. London, N.Y.: Pergamon Press, 1958. 939 p.
2. Pearson W.B. Handbook of Spacing Lattice and Structures of Metals and Alloys. V.2. London, N.Y.: Pergamon Press, 1967. 1446 p.
3. Козлов Э.В., Дементьев В.М., Кормин Н.М., Штерн Д.М. Структуры и стабильность упорядоченных фаз. Томск: Изд-во Том. ун-та, 1994. 248 с.
4. Иванов Ю.Ф., Громов В.Е., Коновалов С.В., Ефимов М.О., Шлярова Ю.А. и др. Структурно-фазовые состояния покрытия ВЭС Al-Fe-Co-Cr-Ni, сформированного на сплаве 5083 // *Фундаментальные проблемы современного материаловедения*. 2023. Т. 20, № 1. С. 41–51.
5. Bi J., Wu L., Liu Z., Wang H., Yia X. et al. Formability, surface quality and compressive Fracture behavior of Al, Mg, Sc, Zr alloy lattice structure fabricated by selective laser melting // *Journal of Materials Research and Technology*. 2022. V. 19. P. 391–403.
6. Старостенков М.Д. Пространственное распределение атомов по координационным сферам в кристаллах кубической симметрии // *Кристаллография*. 1992. Т. 37, Вып. 3. С. 717–723.

7. Старостенков М.Д. Метод расчета заполнения координационных сфер в кристаллах с ГЦК решеткой. Томск, 1986, 27с/Деп. в ВИНИТИ, 31.03.86, №2968-2-B86.

8. Starostenkov M.D., Zhdanov A.N., Starostenkova O.H. Spatial distribution of atoms and interstitial sites over coordination spheres in cubic crystals // *Crystallography Reports*. 1999. V. 44, N 3. P. 366–72.

9. Starostenkov M.D., Dmitriev S.V. Spatial distribution of polyhedral over the coordination spheres in the BCC lattice // *J. Structural Chemistry*. 1993. V. 34, N 4. P. 107–111.

10. Starostenkov M., Tabakov P., Romanenko V., Chernykh E. Regularities of coordination spheres in the crystal lattice of the cubic symmetry // *Procedia IUTAM*. 2017. V. 23. P. 167–176.

11. Starostenkov M.D., Zhdanov A.N., Starostenkova O.H. Order in atomic distribution of coordination spheres in perovskite-related oxides // *Solid State Ionics*. 1998. V. 108. P. 137–40.

12. Старостенков М.Д., Лощина И.В. Простое правило заполнения координационных сфер кристаллической решетки типа алмаза // В сб. материалов конференции «XVII Петербургские чтения по проблемам прочности». Санкт-Петербург, 10-12 апреля 2007 г. СПб., 2007. С. 92–95.

13. Лощина И.В., Старостенков М.Д. Правило заполнения координационных сфер в кристаллической решетке алмаза // *Фундаментальные проблемы современного материаловедения*. 2006. Т. 3, № 3. С. 94–100.

14. Starostenkov M.D., Zakharov P.V., Markidonov A.V., Tabakov P.Ya. Nonlinear Effects in Model Lattices of Metals. *Materials Research Forum LLC*. USA, V. 156. 2024. 129 p.

## Информация об авторах

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

Ц. Би – доктор наук Яньшанского университета.

Ч. Ян – преподаватель Яньшанского университета.

Г. Донг – профессор Яньшанского университета.

Сухаиб Латиф Садаа – аспирант Алтайского государственного технического университета им. И.И. Ползунова.

Н. М. Гурова – кандидат физико-математических наук, доцент Алтайского госу-

дарственного технического университета им. И.И. Ползунова.

С. Л. Кустов – кандидат физико-математических наук, декан, заведующий кафедрой, доцент Алтайского государственного технического университета им. И.И. Ползунова.

### References

- Pearson, W. B. (1958). Handbook of Spacing Lattice and Structures of Metals and Allous. V.1. London, N.Y.: Pergamon Press. P. 939.
- Pearson, W. B. (1967). Handbook of Spacing Lattice and Structures of Metals and Allous. V.2. London, N.Y.: Pergamon Press. P. 1446.
- Kozlov, E. V., Dement'yev, V. M., Kormin, N. M. & Shtern, D. M. (1994). Структуры и стабильность устойчиво легированных фаз. Томск: Изд-во Том. ун-та. P. 248. (In Russ.).
- Ivanov, Yu. F., Gromov, V. E., Konovalov, S. V., Yefimov, M. O. & Shlyarova, Yu. A. i dr. (2023). Структурно-фазовые состояния покрытия VES Al-Fe-Co-Cr-Ni, сформированного на сплаве 5083. *Fundamental'nye problemy sovremennogo materialovedenia (Basic Problems of Material Science (BPMS))*, 20(1), 41–51. (In Russ.).
- Bi, J., Wu, L., Liu, Z., Wang, H. & Yia, X. et al. (2022). Formability, surface quality and compressive Fracture behavior of Al, Mg, Sc, Zr alloy lattice structure fabricated by selective laser melting. *Journal of Materials Research and Technology*, 19, 391–403.
- Starostenkov, M. D. (1992). Prostranstvennoye raspredeleniye atomov po koordinatsionnym sferam v kristallakh kubicheskoy simmetrii. *Kristallografiya*, 37(3), 717–723. (In Russ.).
- Starostenkov, M. D. (1986). Metod rascheta zapolneniya koordinatsionnykh sfer v kristallakh s GTSK reshetkoy. Томск, 27s/Dep. v VINITI, 31.03.86, N 2968-2-V86. (In Russ.).
- Starostenkov, M. D., Zhdanov, A. N. & Starostenkova, O. H. (1999). Spatial distribution of atoms and interstitial sites over coordination spheres in cubic crystals. *Crystallography Reports*, 44(3), 366–72.
- Starostenkov, M. D. & Dmitriev, S. V. (1993). Spatial distribution of polyhedral over the coordination spheres in the BCC lattice. *J. Structural Chemistry*, 34(4), 107–111.
- Starostenkov, M., Tabakov, P., Romanenko, V. & Chernykh, E. (2017). Regularities of coordination spheres in the crystal lattice of the cubic symmetry. *Procedia IUTAM*, 23, 167–176.
- Starostenkov, M. D., Zhdanov, A. N. & Starostenkova, O. H. (1998). Order in atomic distribution of coordination spheres in perovskite-related oxides. *Solid State Ionics*, 108, 137–40.
- Starostenkov, M. D. & Loshchina, I. V. (2007). Prostoye pravilo zapolneniya koordinatsionnykh sfer kristallicheskoy reshetki tipa almaza. V sb. materialov konferentsii «XVII Peterburgskiyecheniya po problemam prochnosti». Sankt-Peterburg, 10-12 aprelya 2007. SPb., 92–95. (In Russ.).
- Loshchina, I. V. & Starostenkov, M. D. (2006). Pravilo zapolneniya koordinatsionnykh sfer v kristallicheskoy reshetke almaza. *Fundamental'nye problemy sovremennogo materialovedenia (Basic Problems of Material Science (BPMS))*, 3(3), 94–100. (In Russ.).
- Starostenkov, M. D., Zakharov, P. V., Markidonov, A. V. & Tabakov, P. Ya. (2024). Nonlinear Effects in Model Lattices of Metals. *Materials Research Forum LLC. USA. V. 156. P. 129.*

### Information about the authors

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

J. Bi – Ph.D., Yanshan University.

Z. Yang – Lecturer, Yanshan University.

G. Dong – Professor, Yanshan University.

Suhayb Lateef Sadaa – Graduate Student, I.I. Polzunov Altai State Technical University.

N. M. Gurova – Candidate of Physical and Mathematical Sciences, Assistant Professor, I.I. Polzunov Altai State Technical University.

S. L. Kustov – Candidate of Physical and Mathematical Sciences, Dean, Head of Department, Assistant Professor, I.I. Polzunov Altai State Technical University.

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

Статья поступила в редакцию 08.06.2024; одобрена после рецензирования 17.07.2024; принята к публикации 01.08.2024.

The article was received by the editorial board on 08 June 24; approved after reviewing 17 July 24; accepted for publication 01 Aug. 24.

## 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.1811-1416.2024.03.012

### АНАЛИЗ МИКРОСТРУКТУРЫ И ПОВЕРХНОСТИ РАЗРУШЕНИЯ ТВЕРДОФАЗНЫХ СОЕДИНЕНИЙ ИЗ НИКЕЛЕВЫХ СПЛАВОВ ЭК61 И ЭП975 ПОСЛЕ СВАРКИ ДАВЛЕНИЕМ И ТЕРМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ

Эльвина Венеровна Галиева<sup>1</sup>, Екатерина Юрьевна Классман<sup>2†</sup>, Венер Анварович Валитов<sup>3</sup>,  
Егор Михайлович Степухов<sup>4</sup>, Радим Рифкатович Габбасов<sup>5</sup>, Азалия Азаматовна Тагирова<sup>6</sup>

<sup>1, 2, 3, 4, 5, 6</sup> Институт проблем сверхпластичности металлов РАН, ул. Степана Халтурина, 39, 450001 Уфа, Россия

<sup>3, 4, 6</sup> Уфимский университет науки и технологий, ул. Заки Валиди, 32, 450076, Уфа, Россия

<sup>5</sup> Уфимский государственный нефтяной технический университет, ул. Космонавтов, 1, 450064, Уфа, Россия

<sup>1</sup> galieva\_elvina\_v@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-1074-6274>

<sup>2</sup> klassman@mail.ru<sup>†</sup>, <https://orcid.org/0000-0003-1984-5137>

<sup>3</sup> valitov\_va@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-1349-6047>

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

<sup>5</sup> awesome.radim@yandex.ru

<sup>6</sup> azaliya\_tagirova72@mail.ru

**Аннотация.** В работе представлены результаты анализа изменений микроструктуры твердофазных соединений (ТФС) из высоколегированных никелевых сплавов ЭК61(Ni<sub>3</sub>Nb) и ЭП975 {(Ni<sub>3</sub>(Al,Ti))} с различным типом упрочняющей фазы после сварки давлением и термической обработки. Также изучены особенности строения поверхности разрушения в сварных образцах после механических испытаний на растяжение при комнатной температуре и 650 °С. Сварку давлением цилиндрических образцов в сочетании сплавов ЭК61//ЭП975 проводили в вакууме в интервале температур (850÷925) °С, который соответствует интервалу проявления сверхпластичности сплава ЭК61 с ультрамелкозернистой структурой. Последующая термическая обработка (ТО) сварных образцов включала закалку и старение, которые применяются для сплава ЭК61. Показано, что в сварных образцах, полученных при T=850 °С, малоугловые границы обнаруживаются как в сплаве ЭК61, так и в сплаве ЭП975. С ростом температуры сварки доля малоугловых границ в сплаве ЭК61 снижается, а в сварных образцах, полученных при T=925 °С, они практически не наблюдаются. Термическая обработка приводит к появлению двойников отжига и росту зерен в сплаве ЭК61. Фрактографический анализ поверхности разрушения сварных образцов показал, что характер разрушения в значительной степени обусловлен строением зоны ТФС сплавов ЭК61//ЭП975. Несмотря на то, что разрушение во всех случаях произошло по зоне твердофазного соединения, вид поверхности излома свидетельствует о преимущественном вязком характере разрушения.

**Ключевые слова:** никелевые сплавы, 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). 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., Степухов Е.М., Габбасов Р.Р., Тагирова А.А. Анализ микроструктуры и поверхности разрушения твердофазных соединений из никелевых сплавов ЭК61 и ЭП975 после сварки давлением и термической обработки // Фундаментальные проблемы современного материаловедения. 2024. Т. 21, № 3. С. 379–388. doi: 10.25712/ASTU.1811-1416.2024.03.012.

Original article

**ANALYSIS OF MICROSTRUCTURE AND FRACTURE SURFACE OF SOLID-STATE JOINTS OF NICKEL SUPERALLOYS EK61 AND EP975 AFTER PRESSURE WELDING AND HEAT TREATMENT****Elvina V. Galieva<sup>1</sup>, Ekaterina Yu. Klassman<sup>2†</sup>, Vener A. Valitov<sup>3</sup>, Egor M. Stepukhov<sup>4</sup>, Radim R. Gabbasov<sup>5</sup>, Azaliya A. Tagirova<sup>6</sup>**<sup>1, 2, 3, 4, 5, 6</sup> Institute for Metals Superplasticity Problems of Russian Academy of Sciences, Khalturina St., 39, Ufa, 450001, Russia<sup>3, 4, 6</sup> Ufa University of Science and Technology, Zaki Validi St., 32, Ufa, 450076, Russia<sup>5</sup> Ufa State Petroleum Technological University, Kosmonavtov St., 1, Ufa, 450064, Russia<sup>1</sup> galieva\_elvina\_v@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-1074-6274><sup>2</sup> klassman@mail.ru<sup>†</sup>, <https://orcid.org/0000-0003-1984-5137><sup>3</sup> valitov\_va@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-1349-6047><sup>4</sup> egorstepukhov@mail.ru<sup>5</sup> awesome.radim@yandex.ru<sup>6</sup> azaliya\_tagirova72@mail.ru

**Abstract.** The paper presents the results of the analysis of changes in the microstructure solid-state joints (SSJ) from high-alloyed nickel-based EK61 (Ni<sub>3</sub>Nb) and EP975 {(Ni<sub>3</sub>(Al,Ti))} superalloys with different type of hardening phase after welding and heat treatment. pressure welding and heat treatment (HT). The fracture surface structure of welded specimens after mechanical tensile tests at room and 650 °C temperatures were studied. Pressure welding of cylindrical specimens in EC61//EP975 alloy combination was carried out in vacuum in the temperature range of 850-925 °C, which corresponds to the superplasticity of EK61 superalloy with ultrafine grain structure. Subsequent heat treatment of welded specimens included hardening and aging, which is applied to EK61 superalloy. As the welding temperature increases, the proportion of small angle boundaries decreases in the EK61 superalloy and they are practically not observed in the welded specimens obtained at T=925 °C. Thermal treatment leads to the appearance of annealing twins and grain growth in the EK61 superalloy. Fractographic analysis of the fracture surface of the welded specimens shows that the nature of the fracture is largely due to the structure of the SSJ zone of the EK61//EP975 superalloys. Despite the fact that in all cases the fracture occurred in the solid phase joining zone, the appearance of the fracture surface indicates the predominantly ductile nature of the fracture.

**Keywords:** nickel-based superalloys, pressure welding, solid-state joint, heat treatment.

**Acknowledgements:** The study of pressure welding of EP975//EK61 alloys was supported financially by the Grants Council of the President of the Russian Federation (Presidential Scholarship for Young Scientists and Post-graduates SP-4002.2022.1). Microstructural studies and assessment of mechanical properties were carried out on the basis of the Center for Collective Use of IMSP RAS «Structural and physical-mechanical studies of materials».

**For citation:** Galieva, E. V., Klassman, E. Yu., Valitov, V. A., Stepukhov, E. M., Gabbasov, R. R. & Tagirova, A. A. (2024). Analysis of microstructure and fracture surface of solid-state joints of nickel superalloys EK61 and EP975 after pressure welding and heat treatment. *Fundamental'nye problemy sovremennogo materialovedeniya (Basic Problems of Material Science (BPMS))*, 21(3), 379–388. (In Russ.). doi: 10.25712/ASTU.1811-1416.2024.03.012.

**Введение**

Жаропрочные никелевые сплавы (ЖНС) применяются для изготовления широкой номенклатуры деталей, применяемых в авиационных газотурбинных двигателях (ГТД) и аналогичных энергетических установках [1-4]. В настоящее время для дальнейшего повышения экономической эффективности ГТД все большее значение приобретают новые технические решения, направленные на разработку и применение в новых конструкциях ГТД биметаллических деталей, например, типа «блиск» и

«диск-вал» [4, 5]. При создании технологий получения таких биметаллических деталей одной из важнейших является задача, направленная на разработку оптимальных режимов получения качественного неразъемного твердофазного соединения из 2 жаропрочных никелевых сплавов, выбор которых по прочностным и жаропрочным свойствам должен быть обусловлен реальными температурными условиями работы биметаллической детали. Как известно [5-7], в процессе эксплуатации вал ГТД нагревается до температуры не выше 400-500°, в то время как

диск, особенно зона обода может нагреваться до температур 650-750°.

В настоящее время при производстве деталей авиационных двигателей в качестве передовых технологий сварки широко используются сварка трением, лазерная сварка, вакуумная электронно-лучевая сварка (VEBW) и т.д. [8-18]. Широкое распространение получил метод диффузионной сварки, который позволяет соединять не только жаропрочные никелевые сплавы, но и множество других сплавов [8, 16, 17]. В работах [19-21] был предложен метод сварки давлением в вакууме в условиях сверхпластичности. При таком методе сохраняется структурная однородность, отсутствует градиент по температуре, а также возможно снизить температуру сварки на 200 °С и более градусов. Кроме того, данным методом можно получить соединение жаропрочных сплавов на основе Ni, которые содержат высокую объемную долю  $\gamma'$  ( $\geq 40\%$ ) и считаются “не поддающимися сварке” при использовании обычной сварки плавлением [21].

Классическая диффузионная сварка, осуществляемая при температуре, близкой к  $0,8T_{пл}$  кристаллического сплава, под действием напряжений ниже напряжения течения и без осуществления макро пластической деформации фактически является структурно-неконтролируемым технологическим процессом. Это обстоятельство часто приводит к невозможности достижения гарантированного качества твердофазного соединения после диффузионной сварки. Кардинальное решение проблемы обеспечения высокого качества твердофазного соединения достижимо при использовании эффекта структурной сверхпластичности хотя бы в одном из соединяемых сплавов [20-22].

В ранее проведенном исследовании [21] было проанализировано влияние температуры сварки давлением (СД) и термической обработки (ТО) на структуру и свойства твердофазного соединения деформируемых гетерофазных никелевых сплавов в сочетании ЭП975//ЭК61. В этой работе было показано, что температура СД и последующая ТО влияют на ширину зоны диффузионного взаимодействия легирующих элементов соединяемых сплавов ЭП975 и ЭК61, а также значения механических свойств сварных образцов. Однако, для более глубокого понимания взаимосвязи структуры и свойств сварных образцов в сочетании ЭП975//ЭК61

необходимо проведение дополнительных исследований структуры твердофазных соединений ЭП975//ЭК61, например, современным методом EBSD-анализа, а также изучения механизма разрушения сварных образцов.

Данная работа является продолжением исследований, описанных в работе [21] и включает в себя анализ микроструктуры после СД и СД+ТО методом EBSD анализа, а также детальные фрактографические исследования изломов образцов после механических испытаний.

### 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).

Исходная микроструктура в сплаве ЭК61 представляет собой УМЗ структуру смешанного типа, в которой УМЗ составляющая по морфологии и размеру близка к субмикродуплексному типу: 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 размером до 2 мкм, доля которых составляет  $V_\delta=5\%$ .

В сплаве ЭП975 исходная микроструктура 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.

Эксперименты по сварке давлением в вакууме образцов из сплавов ЭК61 и ЭП975 проводили с использованием оригинальной установки для высокотемпературной сварки давлением (УВСД-1), включающей высокотемпературную печь, бойки из интерметаллидного сплава типа ВКНА, а также оборудование (форвакуумный + диффузионный насосы) для создания вакуума в процессе деформационной обработки соединяемых материалов. Подготов-

ленные образцы помещали в герметичный контейнер из нержавеющей стали. Внутри контейнера с образцами обеспечивался вакуум, сохраняемый в течение всего процесса СД. Деформация образцов вместе с контейнером проводилась по схеме одноосного сжатия на установке фирмы Schenck Trebel при температурах 850, 900 и 925 °С и начальной скорости деформации  $10^{-4} \text{ с}^{-1}$ . Термическую обработку осуществляли в электропечи по стандартному режиму для сплава ЭК61: закалка с температуры 980 °С и последующее старение при температуре 730 °С.

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). EBSD-анализ с шагом сканирования 0,1 мкм проводили с помощью программы CHANNEL 5. Границы зерен с разориентировкой менее 2° исключались из рассмотрения, учитывая точность измерения. Высокоугловыми границами считали границы с углом разориентировки более 15°.

## Результаты и обсуждение

### *Влияние сварки давлением и последующей термической обработки на микроструктуру твердофазных соединений никелевых сплавов в сочетании ЭК61//ЭП975*

На рисунке 1 представлены микроструктуры соединяемых сплавов и зоны ТФС после сварки давлением (СД) 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.

Анализ микроструктуры сварных образцов из разноименных никелевых сплавов в сочетании ЭК61//ЭП975 показал, что в зоне ТФС, обозначенного стрелками на рисунке 1, видна четкая линия, которая является границей раздела двух сплавов. При низкой температуре указанная линия принимает криволинейный вид, а с ростом температуры ее криволинейность снижается вследствие того, что удельные уси-

лия уменьшаются. При анализе микроструктуры после СД и последующей термической обработки установлено, что УМЗ структура сплава ЭК61 трансформируется в КЗ структуру. Микроструктура сплава ЭП975 термически стабильна, никаких существенных микроструктурных изменений как в процессе СД, так и последующей термической обработки не произошло.

Следует отметить, что методом EBSD не представляется возможным разделить  $\gamma$  и  $\gamma'$  фазы в сплаве ЭП975, поскольку они имеют один и тот же тип решетки и близкие параметры. По результатам EBSD анализа установлено, что в сварных образцах, полученных при  $T=850 \text{ °C}$  малоугловые границы обнаруживаются как в сплаве ЭК61, так и в сплаве ЭП975. С ростом температуры сварки доля малоугловых границ в сплаве ЭК61 снижается, а в сварных образцах, полученных при  $T=925 \text{ °C}$  они практически не наблюдаются. По-видимому, это обуславливается тем, что при температуре  $T=850 \text{ °C}$  усилия выше, чем при 925 °С, что оказывает существенное влияние на напряженно-деформированное состояние и возникновение субструктуры с соединяемых сплавов. Повышение температуры сварки позволяет снизить усилия, активировать диффузионные процессы и снизить долю малоугловых границ.

По результатам EBSD анализа также установлено, что в сварных образцах после СД+ТО малоугловых границ не выявляется, в отличие от сварных образцов без ТО. Вероятно, в процессе термической обработки произошла релаксация напряжений и перераспределение дислокаций. Термическая обработка, включающая закалку и старение, не оказала существенного влияния на микроструктуру сплава ЭП975. Структура оставалась мелкозернистой. В отличие от этого в структуре сплава ЭК61 при ТО произошли следующие изменения: при высокотемпературном нагреве (закалочной температуре) произошло полное растворение  $\delta$ -фазы, зерно  $\gamma$ -фазы в результате собирательной рекристаллизации становится крупнее более чем в 10 раз по сравнению с исходным состоянием. В структуре сплава ЭК61 выявлены двойники отжига, что особенно хорошо видно по EBSD-картам. Граница между двумя сплавами имеет прямую линию. Что касается сплава ЭК61, то в нем после термической обработки микроструктура представляет собой крупные зерна  $\gamma$ -фазы.

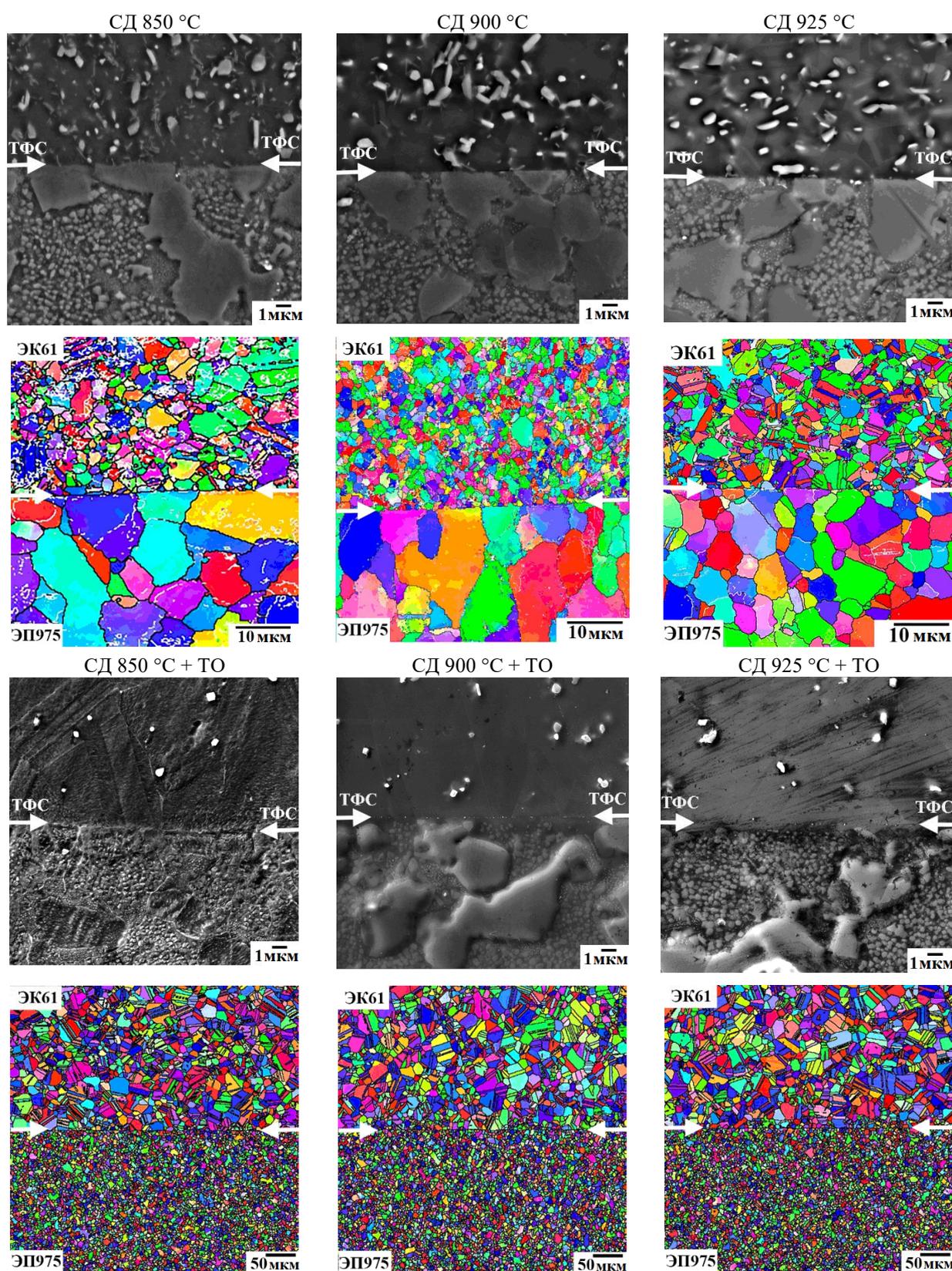


Рис.1. Микроструктура сварных образцов сплавов в сочетании ЭК61//ЭП975 после СД, а также с последующей термической обработкой (СД+ТО)

Fig.1. Microstructure of welded samples in combination of EK61//EP975 after pressure welding (PW) and after pressure welding with subsequent heat treatment (PW+HT)

### **Механические свойства сварных образцов никелевых сплавов в сочетании ЭК61//ЭП975 после сварки давлением и термической обработки**

Результаты механических испытаний сварных образцов по схеме одноосного растяжения представлены в работе [21].

#### ***Испытания при комнатной температуре.***

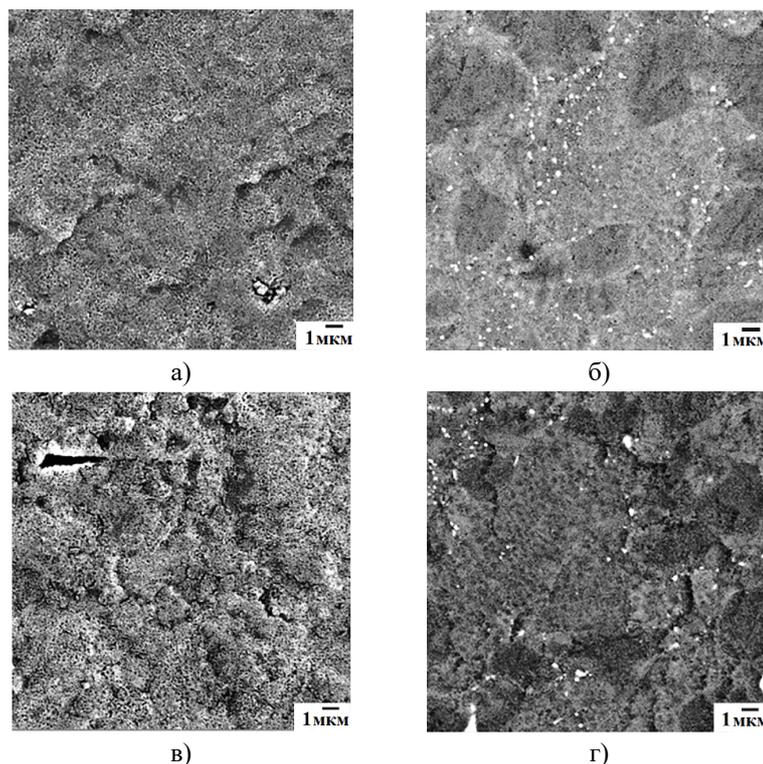
Установлено, что максимальная прочность наблюдается в образцах, полученных сваркой при  $T=850\text{ }^{\circ}\text{C}$  и составляет 0,8 от прочности сплава ЭК61, а минимальная прочность достигается в образцах, полученных при температуре  $925\text{ }^{\circ}\text{C}$  [21]. Вероятно, это связано с тем, что в сплаве ЭК61 после СД при  $T=925\text{ }^{\circ}\text{C}$  вследствие частичного растворения  $\delta$ -фазы, произошло упрочнение сплава ЭК61, а также зоны соединения.

***Испытания при температуре  $650\text{ }^{\circ}\text{C}$ .*** Максимальная прочность (0,51 от прочности сплава ЭК61) наблюдается в сварных образцах, полученных СД при  $T=925\text{ }^{\circ}\text{C}$ . По-видимому, в про-

цессе эксперимента при  $650\text{ }^{\circ}\text{C}$  в сплаве ЭК61, а также в зоне твердофазного соединения, 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.

### **Фрактографический анализ поверхности разрушения сварных образцов никелевых сплавов в сочетании ЭК61//ЭП975 после сварки давлением и термической обработки**

Исследование поверхности излома образцов показало, что вид поверхности излома сварных образцов, разрушенных при разных температурах существенно не отличается. Поэтому на рисунке 2 представлены изломы для сварных образцов, полученных сваркой давлением при температуре  $925\text{ }^{\circ}\text{C}$ , которые отражают типичную картину и позволяют определить характер разрушения.



**Рис.2.** Вид поверхности излома сварных образцов сплавов в сочетании ЭК61//ЭП975 после СД ( $T=925\text{ }^{\circ}\text{C}$ ):  $T$  испытаний =  $20\text{ }^{\circ}\text{C}$  а – ЭК61; б – ЭП975;  $T$  испытаний  $650\text{ }^{\circ}\text{C}$  в – ЭК61; г – ЭП975

**Fig.2.** View of the fracture surface of welded alloy of samples in combination of EK61//EP975 after pressure welding (PW) ( $T=925\text{ }^{\circ}\text{C}$ ):  $T$  test =  $20\text{ }^{\circ}\text{C}$  a – EK61; b – EP975;  $T$  test  $650\text{ }^{\circ}\text{C}$ ; c – EK61; d – EP975

Изучение особенностей микрорельефа каждой зоны с помощью растровой электронной микроскопии показало, что на поверхности

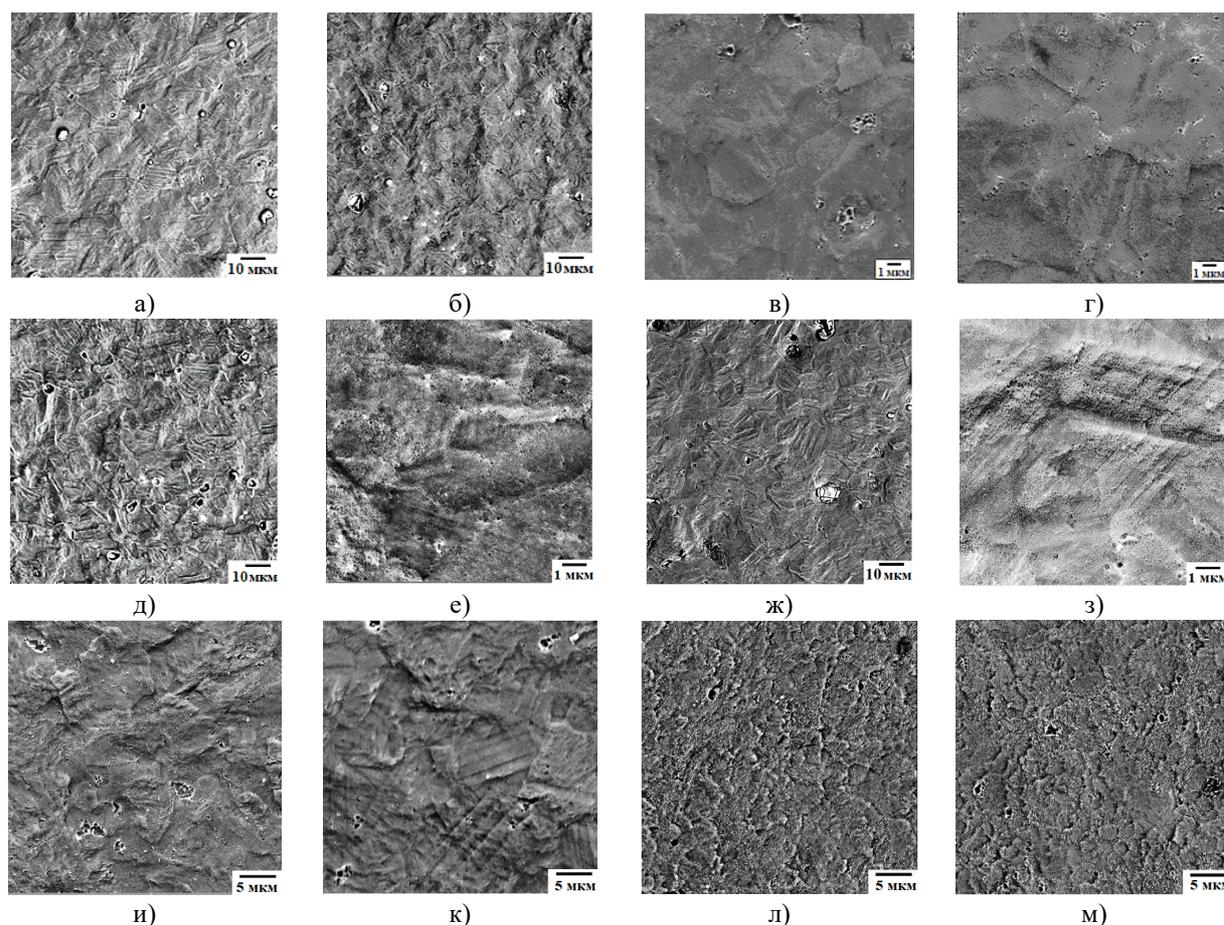
разрушения выявляются отдельные глубокие вторичные трещины вытянутой или неправильной формы, вероятно образованные вблизи

карбидных частиц. На рисунке 2 показано, что на обеих половинках видны следы границ зерен, которые по размеру соответствуют размеру зерен  $\gamma$ -фазы сплава ЭП975. На той, половине, которая относится к свариваемому сплаву ЭК61, виден отпечаток этой границы. Внутри мелких зерен наблюдается микрорельеф в виде округлых ямок равноосной формы расположенных перпендикулярно к поверхности излома, параметры которых сопоставимы с размером внутризеренных частиц  $\gamma'$ -фазы сплава ЭП975 размером 0,1-0,2 мкм. Выявляются элементы вязкого разрушения, характеризующегося наличием микрорельефа в виде ямок и гребней. Обнаруживаются такие элементы рельефа, как гребни отрыва и ручьиственный узор.

Следует отметить, что характер разрушения сварных образцов, по-видимому, в значительной степени обусловлен строением зоны ТФС сплавов ЭК61//ЭП975. Изученный температурный интервал (850-925 °С) оптимален для

сплава ЭК61, но низок для сплава ЭП975. При этом внутри зерен  $\gamma$ -фазы сплава ЭП975 присутствуют прочные когерентные выделения  $\gamma'$ -фазы, которые вероятно, затрудняют пластическую деформацию сплава ЭП975 и при сварке давлением они внедряются в менее твердый сплав ЭК61, который сверхпластически деформируется, что приводит к образованию углублений – «отпечатков»  $\gamma'$ -фазы на поверхности разрушения со стороны сплава ЭК61.

Исследование особенностей микрорельефа каждой зоны с помощью сканирующей электронной микроскопии показало, что на поверхности излома выявляются отдельные глубокие вторичные трещины вытянутой или неправильной формы, образовавшиеся, вероятно, вблизи карбидных частиц. На рисунке 3 видно, что на обеих половинах видны следы границ зерен, которые по размеру соответствуют размеру зерен  $\gamma$ -фазы суперсплава ЭП975.



**Рис.3.** Вид поверхности излома сварных образцов сплавов в сочетании ЭК61//ЭП975 после СД+ТО: комнатная температура испытаний а, б – СД 850 °С+ТО; в, г – СД 900 °С+ТО; д, е, ж, з – СД 925 °С+ТО; Т испытаний 650 °С: и, к – СД 850 °С+ТО; л, м – СД 900 °С+ТО

**Fig.3.** View of the fracture surface of welded alloy of samples in combination of EK61//EP975 after pressure welding with subsequent heat treatment (PW+HT): T test 20 °C a, б – PW 850 °C + HT; c, d – PW 900 °C + HT; e, f, g, h – PW 925 °C+HT; T test 650 °C: i, j – PW 850 °C+HT; l, m – PW 900 °C+HT

На той половине, которая принадлежит свариваемому сплаву ЭК61, видны отпечатки таких границ. Внутри мелких зерен наблюдается микрорельеф в виде округлых впадин равноосной формы, расположенных перпендикулярно поверхности излома, параметры которого сравнимы с размерами внутриверных частиц  $\gamma'$ -первичной фазы суперсплав ЭП975 размером 0,1-0,2 мкм.

Выявлены элементы пластического разрушения, характеризующиеся наличием микрорельефа в виде впадин и гребней. Вероятно, после термообработки характер разрушения носит межкристаллитный характер. На поверхности излома видны границы зерен, размер которых составляет около 5-7 мкм, что сопоставимо с размером границ зерен жаропрочного сплава ЭП975. По-видимому, внутри зерен наблюдаются полосы скольжения, прерываемые границами зерен. Этот факт позволяет предположить, что разрушения произошли вдоль и поперёк.

### 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 сварных образцах, полученных при  $T=850$  °С, малоугловые границы обнаруживаются как в сплаве ЭК61, так и в сплаве ЭП975. С ростом температуры сварки доля малоугловых границ в сплаве ЭК61 снижается, а в сварных образцах, полученных при  $T=925$  °С, они практически не наблюдаются. Прочность в сварных образцах, полученных СД при  $T=925$  °С подвергнутых термообработке составляет 0,51 от прочности сплава ЭК61. Термическая обработка приводит к появлению двойников отжига и росту зерен в сплаве ЭК61. Фрактографический анализ поверхности разрушения сварных образцов показал, что характер разрушения в значительной степени обусловлен строением зоны ТФС сплавов ЭК61//ЭП975, а вид поверхности излома свидетельствует о преимущественном вязком характере разрушения.

### 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. Xia W., Zhao X., Yue L., Zhang Z. A review of composition evolution in Ni-based single

crystal superalloys // Journal of Materials Science & Technology. 2020. V. 44. P. 76–95.

3. Perrut M., Caron P., Thomas M., Couret A. High temperature materials for aerospace applications: Ni-based superalloys and  $\gamma$ -TiAl alloys // Comptes Rendus Physique. 2018. V. 19, Is. 8. P. 657–671.

4. Логунов А.В. Жаропрочные никелевые сплавы для лопаток и дисков газовых турбин. М.: ООО «Издательский дом «Газотурбинные технологии», 2017. 854 с.

5. Magerramova L.A. Achievement of bimetallic blisks integrated dissimilar alloys for promising high temperature aviation gas turbine engines. 28th International congress of the aeronautical sciences. 2012 [Электронный ресурс] – Режим доступа [http://www.icas.org/ICAS\\_ARCHIVE/ICAS2012/PAPERS/224.PDF](http://www.icas.org/ICAS_ARCHIVE/ICAS2012/PAPERS/224.PDF). Дата обращения: 06.05.2024.

6. Кузменко М.Л., Чигрин В.С., Белова С.Е. Статическая прочность рабочих лопаток и дисков компрессоров и турбин ГТД. Рыбинск: РГТА, 2005. 74 с.

7. Горобец Г.В. К расчету распределения температуры на дисках осевых компрессоров газотурбинных двигателей // Промышленная теплотехника. 2004. Т. 26, № 5. С. 37–40.

8. Люшинский А.В., Николич Е.В., Жлоба А.А., Харьковский С.В. Диффузионная сварка жаропрочных сплавов на никелевой основе // Сварочное производство. 2014. № 5. С. 25–28.

9. Peng J., Wu R., Zhang J., Cai H. High-temperature mechanical properties and microstructure of welded joint in GH4169/IC10 dissimilar nickel-based superalloys by vacuum electron beam welding // Materials Science and Engineering: A. 2023. V. 884. 145561.

10. Geng P., Ma H., Wang M., Qin G., Zhou J. et al. Dissimilar linear friction welding of Ni-based superalloys // International Journal of Machine Tools and Manufacture. 2023. V. 191. 104062.

11. Ye R.R., Li H.Y., Ding R.G., Doel T.J.A., Bray S. et al. Microstructure and microhardness of dissimilar weldment of Ni-based superalloys IN718-IN713LC // Materials Science and Engineering: A. 2020. V. 774. 138894.

12. Mary C., Jahazi M. Multi-Scale Analysis of IN-718 Microstructure Evolution During Linear Friction Welding // Advanced Engineering Materials. 2008. V. 10, Is. 6. P. 573–578.

13. Winowlin Jappes J.T., Ajithram A., Adamkhan M., Reena D. et al. Welding on Ni based super alloys – A review // Materials today: Proceedings. 2022. V. 60, Part 3. P. 1656–1659.

14. Nandan R., DebRoy T., Bhadeshia H.K.D.H. Recent advances in friction-stir welding

– Process, weldment structure and properties // *Progress in Materials Science*. 2008. V. 53, Is. 6. P. 980–1023.

15. Shayakhmetova E.R., Mukhametgalina A.A., Murzinova M.A., Nazarov A.A. Structure and shear strength of ultrasonically welded nickel joints // *Letters on materials*. 2023. V. 13, N 4s, P. 456–461.

16. Lavrishchev A.V., Prokopen S.V., Tynchenko V.S., Myrugina A.V., Kukartsev V.V. et al. Investigation of the Solid-Phase Joint of VT-14 Titanium Alloy with 12KH18N10T Stainless Steel Obtained by Diffusion Welding through Intermediate Layers // *Metals*. 2021. V. 11, N 8. 1325.

17. Khomich Y., Yamshchikov V. The Effect of Preliminary Laser Surface Treatment on the Mechanical Properties of a Solid-Phase Compound of an Iron-Nickel Alloy in Diffusion Welding. *Springer Proceedings in Materials*. 2020. V. 6. Springer, Cham.

18. Catchpole-Smith S., Aboulkhair N., Parry L., Tuck C., Ashcroft I.A. et al. Fractal scan strategies for selective laser melting of ‘unweldable’ nickel superalloys // *Additive Manufacturing*. 2017. V. 15. P. 113–122.

19. Валитова Э.В., Ахунова А.Х., Валитов В.А., Лутфуллин Р.Я., Дмитриев С.В., Мухаметрахимов М.Х. Моделирование процесса сварки давлением жаропрочного никелевого сплава с использованием ультрамелкозернистой прокладки // *Письма о материалах*. 2014. Т. 4, № 3. С. 190–194.

20. Лутфуллин Р.Я. Влияние сверхпластичности на твердофазную свариваемость кристаллических материалов // *Фундаментальные проблемы современного материаловедения*. 2023. Т. 20, № 1. С. 132–138.

21. 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.

22. 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)*. 2018. V. 1. P. 42–50.

#### 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.

Е. М. Степухов – студент Уфимского университета науки и технологий.

Р. Р. Габбасов – магистрант Уфимского государственного нефтяного технического университета.

А. А. Тагирова – магистрант Уфимского университета науки и технологий.

#### References

1. Kishkin, S. T. (2006). *Sozdaniye, issledovaniye i primeneniye zharoprochnykh splavov: Izbrannyye trudy (K 100-letiyu so dnya rozhdeniya)*. M.: Nauka. P. 407. (In Russ.).

2. Xia, W., Zhao, X., Yue, L. & Zhang, Z. (2020). A review of composition evolution in Ni-based single crystal superalloys. *Journal of Materials Science & Technology*, 44, 76–95.

3. Perrut, M., Caron, P., Thomas, M. & Couret, A. (2018). High temperature materials for aerospace applications: Ni-based superalloys and  $\gamma$ -TiAl alloys. *Comptes Rendus Physique*, 19(8), 657–671.

4. Logunov, A. V. (2017). *Zharoprochnyye nikelovyye splavy dlya lopatok i diskov gazovykh turbin*. M.: ООО «Izdatel'skiy dom «Gazoturbinnyye tekhnologii»». P. 854. (In Russ.).

5. Magerramova, L. A. (2012). Achievement of bimetallic blisks integrated dissimilar alloys for promising high temperature aviation gas turbine engines. 28th International congress of the aeronautical sciences. [Electronic resource] – Access mode [http://www.icas.org/ICAS\\_ARCHIVE/ICAS2012/PAPERS/224.PDF](http://www.icas.org/ICAS_ARCHIVE/ICAS2012/PAPERS/224.PDF). Date of the application: 06.05.2024.

6. Kuzmenko, M. L., Chigrin, V. S. & Belova, S. E. (2005). *Statischechnaya prochnost' rabochikh lopatok i diskov kompressorov i turbin GTD*. Rybinsk: RGATA. P. 74. (In Russ.).

7. Gorobets, G. V. (2004). K raschetu raspredeleniya temperatury na diskakh osevykh kompressorov gazoturbinnykh dvigateley. *Promyshlennaya teplotekhnika*, 26(5), 37–40. (In Russ.).

8. Lyushinskiy, A. V., Nikolich, E. V., Zhloba, A. A. & Khar'kovskiy, S. V. (2014). Diffuzionnaya svarka zharoprochnykh splavov na nikelovoy osnove. *Svarochnoye proizvodstvo*, (5), 25–28. (In Russ.).

9. Peng, J., Wu, R., Zhang, J. & Cai, H. (2023). High-temperature mechanical properties and microstructure of welded joint in

- GH4169/IC10 dissimilar nickel-based superalloys by vacuum electron beam welding. *Materials Science and Engineering: A*, 884, 145561.
10. Geng, P., Ma, H., Wang, M., Qin, G. & Zhou, J. et al. (2023). Dissimilar linear friction welding of Ni-based superalloys. *International Journal of Machine Tools and Manufacture*, 191, 104062.
11. Ye, R. R., Li, H. Y., Ding, R. G., Doel, T. J. A. & Bray, S. et al. (2020). Microstructure and microhardness of dissimilar weldment of Ni-based superalloys IN718-IN713LC. *Materials Science and Engineering: A*, 774, 138894.
12. Mary, C. & Jahazi, M. (2008). Multi-Scale Analysis of IN-718 Microstructure Evolution During Linear Friction Welding. *Advanced Engineering Materials*, 10(6), 573–578.
13. Winowlin Jappes, J. T., Ajithram, A., Adamkhan, M. & Reena, D. et al. (2022). Welding on Ni based super alloys – A review. *Materials today: Proceedings*, 60, 3, 1656–1659.
14. Nandan, R., DebRoy, T. & Bhadeshia, H. K. D. H. (2008). Recent advances in friction-stir welding – Process, weldment structure and properties. *Progress in Materials Science*, 53(6), 980–1023.
15. Shayakhmetova, E. R., Mukhametgalina, A. A., Murzinova, M. A. & Nazarov, A. A. (2023). Structure and shear strength of ultrasonically welded nickel joints. *Letters on materials*, 13(4s), 456–461.
16. Lavrishchev, A. V., Prokopen, S. V. & Tynchenko, V. S., Myrugin, A. V., Kukartsev, V. V. et al. (2021). Investigation of the Solid-Phase Joint of VT-14 Titanium Alloy with 12KH18N10T Stainless Steel Obtained by Diffusion Welding through Intermediate Layers. *Metals*, 11(8), 1325.
17. Khomich, Y. & Yamshchikov, V. (2020). The Effect of Preliminary Laser Surface Treatment on the Mechanical Properties of a Solid-Phase Compound of an Iron-Nickel Alloy in Diffusion Welding. *Springer Proceedings in Materials*, 6, Springer, Cham.
18. Catchpole-Smith, S., Aboulkhair, N., Parry, L., Tuck, C. & Ashcroft, I. A. et al. (2017). Clare Fractal scan strategies for selective laser melting of ‘unweldable’ nickel superalloys. *Additive Manufacturing*, 15, 113–122.
19. Valitova, E. V., Akhunova, A. Kh., Valitov, V. A., Lutfullin, R. Ya., Dmitriyev, S. V. & Mukhametrakhimov, M. Kh. (2014). Modelirovaniye protsessa svarki davleniyem zharoprochnogo nikelvogo splava s ispol'zovaniyem ul'tramelkozernistoy prokladki. *Pis'ma o materialakh*, 4(3), 190–194. (In Russ.).
20. Lutfullin, R. Ya. (2023). Vliyaniye sverkhplastinosti na tverdogfaznyuyu svarivayemost' kristallicheskikh materialov. *Fundamental'nye problemy sovremennogo materialovedeniya (Basic Problems of Material Science (BPMS))*, 20(1), 132–138. (In Russ.).
21. Galieva, E. V., Klassman, E. Yu. & Valitov, V. A. (2023). Vliyaniye temperatury svarki davleniyem i posleduyushchey termicheskoy obrabotki na strukturu i svoystva tverdogfaznykh soyedineniy iz nikelvykh splavov EP975 i EK61. *Fundamental'nye problemy sovremennogo materialovedeniya (Basic Problems of Material Science (BPMS))*, 20(4), 533–545. (In Russ.).
22. 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)*, 1, 42–50.

#### Information about the authors

*E. V. Galieva – Candidate of Technical Sciences, Researcher of the Institute for Metals Superplasticity Problems of the Russian Academy of Sciences.*

*E. Yu. Klassman – Postgraduate Student, Engineer of the Institute for Metals Superplasticity Problems of the Russian Academy of Sciences.*

*V. A. Valitov – Doctor of Technical Sciences, Leading Researcher of the Institute for Metals Superplasticity Problems of the Russian Academy of Sciences.*

*E. M. Stepukhov – Student of the Ufa University of Science and Technology.*

*R. R. Gabbasov – Master Student of Ufa State Petroleum Technological University.*

*A. A. Tagirova – Master Student 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 06.05.2024; одобрена после рецензирования 10.06.2024; принята к публикации 12.08.2024.

The article was received by the editorial board on 06 May 24; approved after reviewing 10 June 24; accepted for publication 12 Aug. 24.

Научная статья

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

УДК 537.611.44,537.611.45

doi: 10.25712/ASTU.1811-1416.2024.03.013

## ВЛИЯНИЕ ТЕКСТУРЫ НА ФОРМИРОВАНИЕ ТВЕРДОФАЗНОГО СОЕДИНЕНИЯ ТИТАНОВОГО СПЛАВА VT6 В УСЛОВИЯХ СВЕРХПЛАСТИЧНОСТИ

Миннауль Хидиятович Мухаметрахимов

Институт проблем сверхпластичности металлов РАН, ул. Степана Халтурина, 39, 450001 Уфа, Россия  
msia@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-5079-7420>

**Аннотация.** Приведены результаты экспериментального исследования твердофазной свариваемости титанового сплава VT6 при температуре 900 °С в условиях сверхпластичности. В проведенных экспериментах по сварке изучены условия достижения качественного твердофазного соединения в различных структурных состояниях. При соединении образцов с микрокристаллическими и крупнокристаллическими структурами на качество сварных соединений оказывает влияние текстура материала. Известно, что анизотропия напряжений течения, обусловленная наличием металлографической текстуры, является отрицательным фактором при изготовлении и эксплуатации изделий. Металлографические исследования показали, что протяженность пор относительно межфазных границ в зоне соединения с увеличением угла наклона кристаллитов относительно направления деформации уменьшается. Если кристаллиты ориентированы перпендикулярно действующей нагрузке, формоизменение при образовании физического контакта осуществляется главным образом, за счет внутризернового скольжения. Для обеспечения активизации контактирующих поверхностей кристаллы следует ориентировать с учетом действующих систем скольжения. С повышением угла разворота  $\alpha$ -пластин относительно направления деформации в одинаковых условиях сверхпластической деформации повышается качество сварного соединения путем заполнения и деления пластичной  $\beta$ -фазой.

**Ключевые слова:** титановый сплав, сварка давлением, твердофазное соединение, сверхпластичность, механические свойства.

**Благодарности:** Работа выполнена в рамках государственного задания ИПСМ РАН, № НИОКТР 124022900007–9.

**Для цитирования:** Мухаметрахимов М.Х. Влияние текстуры на формирование твердофазного соединения титанового сплава VT6 в условиях сверхпластичности // Фундаментальные проблемы современного материаловедения. 2024. Т. 21, № 3. С. 389–395. doi: 10.25712/ASTU.1811-1416.2024.03.013.

Original article

## THE INFLUENCE OF TEXTURE ON THE FORMATION OF A SOLID-PHASE COMPOUND OF TITANIUM ALLOY VT6 UNDER CONDITIONS OF SUPERPLASTICITY

Minnaul Kh. Mukhametrakhimov

Institute for Metals Superplasticity Problems of Russian Academy of Sciences, Khalturina St., 39, Ufa, 450001, Russia  
msia@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-5079-7420>

**Abstract.** Results of experimental study of solid-phase weldability of titanium alloy VT6 at temperature 900 °C under conditions of superplasticity are given. Welding experiments have studied the conditions for achieving a high-quality solid-phase joint in various structural states. When connecting samples with microcrystalline and large crystal structures, the quality of welded joints is influenced by the texture of the material. It is known, the anisotropy of flow stresses due to the presence of metallographic texture is a negative factor in the manufacture and operation of products. Metallographic studies have shown, the extent of the pores relative to the interfacial boundaries in the junction zone decreases. The greater the angle of inclination of the crystallite relative to the direction of deformation, the smaller the pore length. When the crystallites are oriented perpendicularly to the acting load, the shape

change in the formation of physical contact is carried out due to internal sliding. To ensure the activation of the contact surfaces, the crystals should be oriented taking into account the existing sliding systems. As angle of turn of  $\alpha$ -plates increases relative to direction of deformation under similar conditions of superplastic deformation, quality of welded joint increases. The quality of the welded joint is improved by filling and dividing the plastic  $\beta$ -phase.

**Keywords:** titanium alloy, pressure welding, solidphase joining, superplasticity, mechanical properties.

**Acknowledgements:** The work was carried out within the framework of the state assignment of the IPSP RAS, No. NIOKTR 124022900007–9.

**For citation:** Mukhametrakhimov, M. Kh. (2024). The influence of texture on the formation of a solid-phase compound of titanium alloy VT6 under conditions of superplasticity. *Fundamental'nye problemy sovremennogo materialovedeniya (Basic Problems of Material Science (BPMS))*, 21(3), 389–395. (In Russ.). doi: 10.25712/ASTU.1811-1416.2024.03.013.

## Введение

Титан и его сплавы занимают одно из ведущих мест среди конструкционных материалов наряду со сплавами на основе алюминия и железа. Уникальное сочетание высокой удельной прочности и вязкости разрушения, коррозионной стойкости, немагнитности и высокой температуры плавления определило их широкое применение в различных областях энергетического машиностроения [1]. Значительные внутренние напряжения в титановых сплавах возникают при металлургическом переделе, под влиянием термических и механических воздействий (при горячей прокатке, ковке, штамповке, в сварочном цикле). При этом особый интерес представляет изучение зарождения дефектов и пластического отеснения материала при нагружении отдельных структурных элементов сплава, поскольку они в значительной степени определяют механическое поведение материала в целом [2-5]. В силу низкой теплопроводности и значительной анизотропии термического расширения титана, а также из-за высокого химического сродства к кислороду в процессе горячей деформации и теплосмен по сечению титановых заготовок возникает повышенная склонность металла к деформационной и температурной неоднородности. Данное явление способствует образованию значительной неоднородности как распределения концентрации легирующих элементов, так и протекания структурных и фазовых превращений. В результате в объеме деформированных титановых заготовок формируются неравновесные твердые растворы со структурной и многокомпонентной кристаллографической текстурованностью, которые приводят к усилению анизотропии механических свойств, к разбросу результатов механических испытаний и снижению их уровня, особенно вязко-пластических свойств крупногабаритных деформированных заготовок [6].

С учетом изложенного выше проблема повышения стабильности механических свойств является актуальной для крупногабаритных титановых полуфабрикатов, предназначенных для конструкционных изделий [7, 8].

Одним из важнейших свойств титановых сплавов, предназначенных для сварных конструкций, является свариваемость. Проблемы свариваемости титановых сплавов несколько отличаются от проблем свариваемости других конструкционных материалов (сталей, алюминиевых и магниевых сплавов).

Известно, [9], что для получения твердофазных соединений (ТФС) металлов и сплавов в различных изделиях используются различные методы получения неразъемных соединений: сварка давлением (СД), сварка трением, сварка плавлением и др. Наиболее перспективным методом получения качественных соединений является СД [10]. СД в вакууме обладает целым рядом достоинств: она не требует дорогостоящих припоев, электродов, флюсов, защитных газов. При нагреве и принудительном давлении в вакууме и из-за способности титана растворять кислород происходит очищение от оксидных пленок на поверхности. А главное достоинство – СД может соединять материалы, которые практически невозможно соединить сваркой плавлением, более того, термический цикл СД способен не только соединять материалы, но и проводить термическую обработку на заданные или требуемые свойства соединения [11].

Основная проблема свариваемости титановых сплавов - получение сварных соединений с хорошей пластичностью, зависящей от качества защиты, чувствительности металла и термическому циклу и заметное насыщение металла шва кислородом, азотом и водородом. Это резко снижает пластичность и длительную прочность сварных конструкций. Поэтому зона сварки при температурах выше 350 °С должна быть тщательно защищена от взаимодействия с

воздухом путем сварки в среде инертных защитных газов или в вакууме.

Еще одной из причин, сдерживающих широкое применение СД при изготовлении конструкций из титановых сплавов, является трудность получения качественного соединения при малой накопленной деформации свариваемых элементов. Факторами, влияющими на длительность стадии образования физического контакта и, как следствие этого, величины накопленной деформации свариваемых элементов является размер зерна, структура и геометрия микровыступов на контактных поверхностях [12, 13].

Значительный объем исследований позволил установить, что ускоренное образование ТФС происходит при деформационном соединении в состоянии сверхпластичности (СП) по сравнению с традиционной диффузионной сваркой [14, 15]. Однако использование результатов исследований для разработки прорывных ресурсосберегающих технологий изготовления

полых изделий СД для предприятий авиационного машиностроения сдерживает низкие эксплуатационные свойства и долговечность конструкционных материалов.

В связи с этим основной задачей работы являлась исследование влияние текстуры на формирование ТФС титанового сплава ВТ6 различных структурных состояниях при температуре 900 °С в условиях СП.

### Материал и методика исследования

Материалом для исследования был выбран широко используемый в авиакосмическом машиностроении промышленный двухфазный титановый сплав ВТ6 (производства ВСМПО-АВИСМА, г. Верхняя Салда) стандартного химического состава по ГОСТ 19807–91, являющийся аналогом не менее популярного за рубежом сплава Ti–6Al–4V. Химический состав исследуемого сплава ВТ6 приведен в таблице 1.

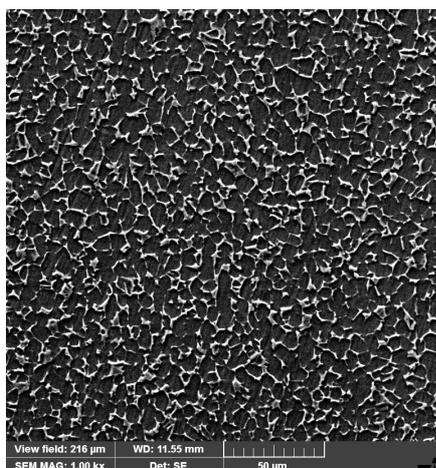
Таблица 1. Химический состав исследуемого сплава ВТ6

Table 1. Chemical composition of the studied VT6 alloy

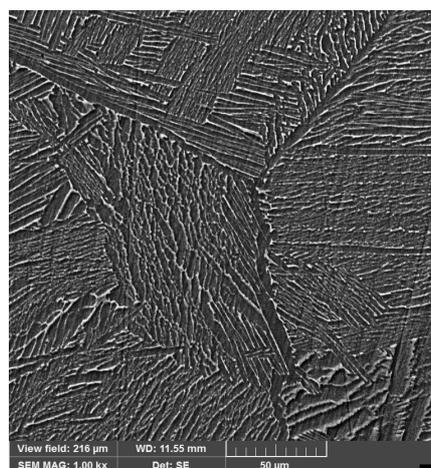
Марка	Химический состав, вес. %								
	Ti	Al	V	Zr	Fe	O	C	N	H
ВТ6	Основа	5,3÷6,5	3,5÷5,1	0,3	0,25÷0,3	0,15÷0,2	0,1	0,05	0,015

Исследуемые образцы имели микрокристаллическую (МК) глобулярную структуру и крупнокристаллическую (КК) пластинчатую структуру. МК структура со средним размером  $\alpha$ -фазы 3-5 мкм была получена отжигом в вакууме  $2 \times 10^{-3}$  Па в печи СНВЭ-1,3.1/16-ИЗ-

УХЛЧ.1 при температуре 900 °С (рис.1а), а КК структура со средним размером  $\beta$ -превращенных зерен более 300 мкм была получена вакуумным отжигом в  $\beta$ -области при температуре 1000 °С (рис.1б).



а)



б)

Рис.1. Микроструктура исходных состояний исследуемого сплава ВТ6: а) с МК; б) с КК структурой

Fig.1. Microstructure of the initial states of the studied VT6 alloy: а) with MC; б) with CC structure

Результаты проведенных механических испытаний при одноосном растяжении образцов из титанового сплава ВТ6 с различным типом структуры представлены в таблице 2.

**Таблица 2.** Механические свойства образцов исследуемого сплава ВТ6 в исходных состояниях при комнатной температуре

**Table 2.** Mechanical properties of samples of the studied VT6 alloy in initial states at room temperature

ВТ6	$\sigma_b$ , МПа	$\sigma_{0,2}$ , МПа	$\delta$ , %
МК	1083	1028	14
КК	953	910	9

Из таблицы видно, что значения характеристик прочности и пластичности сплава ВТ6 зависят типа структур. У образца с МК структурой предел прочности существенно выше ( $\sigma_b = 1083$  МПа), чем с КК структурой ( $\sigma_b = 953$  МПа).

Для определения СП проводили механические испытания на растяжение в интервале скоростей деформации  $10^{-5} \dots 10^{-3} \text{ с}^{-1}$  на универсальном динамометре фирмы «INSTRON-1185» при температуре 900 °С.

Коэффициент скоростной чувствительности напряжений течения  $m$  образца с МК структурой определяли методом ступенчатого переключения скоростей деформации  $m = d(\log \sigma) / d(\log \dot{\epsilon})$  и из наклона кривых  $\log \sigma - \log \dot{\epsilon}$  [16].

Наибольшая величина коэффициента скоростной чувствительности  $m$  для сплава ВТ6 с МК структурой отмечается при температуре 900 °С и скорости деформации  $\dot{\epsilon} = 1,2 \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}$ , а для КК –  $\dot{\epsilon} = 7,1 \cdot 10^{-5} \text{ с}^{-1}$ .

**Таблица 3.** Режим приготовления прицельных фольг

**Table 3.** Mode for preparing aiming foils

Толщина пластины, мм	Температура, °С	Напряжение, В	Сила тока, А	Напор струи электролита, единиц по шкале прибора
0,1-0,2	-35	25-30	40-55	3,4

Состав электролита: 300 мл метанола, 175 мл  $n$  – бутилового спирта и 30 мл хлорной кислоты ( $\rho = 1,56-1,60 \text{ г/см}^3$ ) [18, 19].

Тонкие прицельные фольги, приготовленные из сварных соединений сплава ВТ6, исследовали на просвечивающем электронном микроскопе (ПЭМ) – «JEM – 2000 EX» при ускоряющем напряжении микроскопа 120-160 кВ.

### Результаты и их обсуждение

Сварку в твердом состоянии титанового сплава ВТ6 с различными структурными состоя-

ниями осуществляли осадкой установленных друг на друга образцов на вакуумной установке ИМАШ 20 - 78 при температуре 900 °С в различных сочетаниях в условиях СП (для МК  $\dot{\epsilon} = 1,2 \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}$  и для КК  $\dot{\epsilon} = 7,1 \cdot 10^{-5} \text{ с}^{-1}$ ). Глубину вакуума в процессе эксперимента поддерживали не хуже  $2 \cdot 10^{-3}$  Па.

Металлографические исследования проводили с помощью растрового (сканирующего) электронного микроскопа (РЭМ) – «TESCAN MIRA3 LMU» и «JSM – 6400» по относительной объемной доле (протяженности) пор в поперечном сечении зоны соединения. Средний размер зерен определяли методом секущих [17].

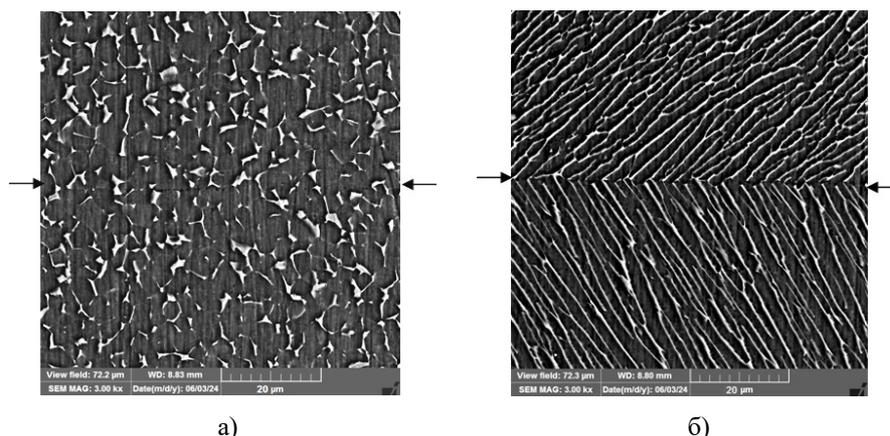
Механические испытания образцов проводили по схеме “растяжение” при комнатной температуре со скоростью деформирования 1 мм/мин на универсальном динамометре фирмы «INSTRON-1185». Зону сварного соединения располагали в центральной части испытываемого образца поперек оси растяжения.

Для исследования тонкой структуры были изготовлены прицельные фольги из сварных соединений. Приготовление фольг состояло из двух этапов: предварительное утонение заготовок в виде дисков до толщины приблизительно 0,1-0,2 мм и окончательное утонение заготовок методом струйной полировки на установке «Тепурол-2», пригодных для получения клиновидных участков вокруг дырок, прозрачных для электронов в микроскопе. Режим приготовления фольг приведен в таблице 3.

Сварку в твердом состоянии титанового сплава ВТ6 с различными структурными состоя-

ниями (между МК с МК и КК с КК) осуществляли при традиционной температуре проявления СП – 900 °С. На металлографических изображениях в зоне ТФС микроструктура соответствует исходному материалу, которая не претерпевает заметных изменений в процессе сварки давлением (рис.2а,б).

Протяженность пор относительно межфазных границ в зоне ТФС с увеличением степени СП деформации уменьшается от 18 до 1,5 %.



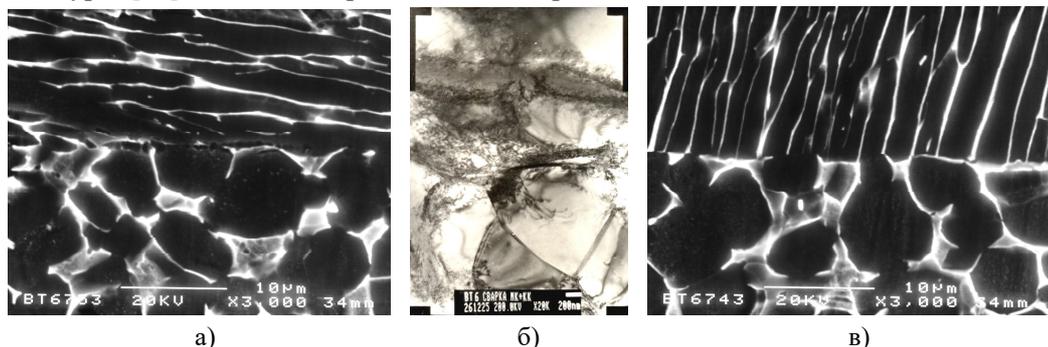
**Рис.2.** Микроструктура зоны ТФС: а) между МК и МК структурами; б) КК и КК структурами  
**Fig.2.** Microstructure of the TPS zone: a) between MC and MC structures; b) CC and CC structures

В этой связи интересными представляются результаты по сварке при температуре 900 °С сплава ВТ6 между МК и КК структурами. При соединении образцов с КК структурой на качество сварных соединений оказывает влияние текстура материала.

Известно, что анизотропия напряжений течения, обусловленная наличием металлографической текстуры [20], является отрицательным

фактором при изготовлении и эксплуатации изделий. Для обеспечения активизации контактирующих поверхностей кристаллы следует ориентировать с учетом действующих систем скольжения.

На рисунке 3 представлена микроструктура ТФС сплава ВТ6 после сварки давлением при температуре 900 °С между МК и КК структурами.



**Рис.3.** Микроструктура зоны ТФС после сварки давлением между МК и КК структурами: а) и в) РЭМ; б) ПЭМ (прицельная фольга)

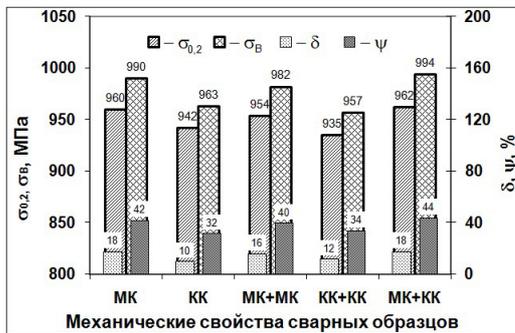
**Fig.3.** Microstructure of the TPS zone after pressure welding between MC and CC structures: a) and c) SEM; b) TEM (target foil)

В результате металлографических исследований соединенных в твердом состоянии образцов из ВТ6 с разными структурами (МК и КК) в зонах ТФС было выявлено наличие пор, однако с увеличением степени деформации меняется характер распределения пор и их общая протяженность. Если кристаллиты в крупнокристаллическом сплаве ориентированы перпендикулярно действующей нагрузке, формоизменение при образовании физического контакта осуществляется главным образом, за счет внутризеренного скольжения (рис.3а,б), что не обеспечивает эффективного «залечивания» остаточных микропор.

С повышением угла разворота  $\alpha$ -пластин относительно направления деформации в одинаковых условиях СП деформации повышается качество сварного соединения путем заполнения и деления пластичной  $\beta$ -фазой (рис.3в).

В начальном этапе деформируются наиболее благоприятно ориентированные зерна КК сплава т.е. зерна, плоскости скольжения в которых составляют с направлением усилия 45°. При этом протяженность пор относительно межфазных границ в зоне соединения с увеличением угла наклона кристаллита относительно направления деформации уменьшается.

Механические свойства ТФС образцов из сплава ВТ6 с различными структурами при комнатной температуре представлена на рис.4.



**Рис.4.** Механические свойства ТФС образцов из сплава ВТ6 с различными структурами \*МК и КК – образцы-свидетели, полученные в тех же условиях что сваренные образцы

**Fig.4.** Mechanical properties of TPS samples from VT6 alloy with different structures \*МК and КК are witness samples obtained under the same conditions as welded samples

Как мы видим из рисунка 4, использование сплава ВТ6 в различных структурных сочетаниях (МК и КК) позволяет обеспечить в сваренных образцах максимальные прочностные и пластические свойства. Особенностями ТФС в условиях СП деформации является незначительное снижение получаемого соединения при росте пластичности сваренных образцов, обусловленное ростом зерен.

Из проведенных экспериментов следует, что количество пор и их распределение в зоне ТФС титанового сплава ВТ6 зависит от типа структуры.

Полученные результаты могут использоваться при проектировании сварных конструкций, состоящих из деталей, изготовленных из отечественных материалов с различными типами структуры.

### Выводы

Экспериментально показана возможность получения качественного ТФС образцов из сплава ВТ6 с различными типами структуры при температуре 900 °С в условиях СП.

Микроструктурный анализ показал, что количество пор и их распределение в зоне ТФС титанового сплава ВТ6 зависит не только времени сварки, степени и скорости СП деформации, но и от структурного состояния материала.

Механические испытания на растяжения показали, что с увеличением степени СП деформации до 15 % при температуре 900 °С относительная протяженность составила менее 1,5 % и разрушение происходило по основному материалу.

### Список литературы

1. Колачев Б.А., Елисеев Ю.С., Братухин А.Г., Талалаев В.Д. Титановые сплавы в конструкциях и производстве авиадвигателей и авиационно-космической технике. М.: Изд-во МАИ, 2001. 416 с.
2. Кайбышев О.А., Валиев Р.З. Границы зерен и свойства металлов. М.: Metallurgy, 1987. 212 с.
3. Galieva E.V., Klassman E.Yu., Valitov V.A., Musabirov I.I. Pressure welding of heat-resistant EK61 and EP975 nickel-based superalloys at a temperature of 900 °C // Letters on Materials. 2023. V. 13, N 4. P. 347–352.
4. Скворцова С.В., Шалин А.В., Гвоздева О.Н., Степушин А.С., Гуртовая Г.В. Формирование пластинчатой структуры в ( $\alpha+\beta$ )-титановых сплавах // Деформация и разрушение материалов. 2023. № 7. С. 29–35.
5. Коллеров М Ю., Гусев Д.Е., Лукина Е.А., Шинаева Е.В. Влияние структуры на механизмы деформации титанового сплава ВТ 22 и при реализации эффекта памяти формы // Деформация и разрушение материалов. 2022. № 1. С. 11–18.
6. Sarkeeva A.A., Kruglov A.A. Characteristics of the mechanical behavior of a near-alpha multilayer laminate under impact loading // Letters on Materials. 2023. V. 13, N 4s. P. 488–492.
7. Соколов С.А., Тулин Д.Е. Влияние собственных остаточных напряжений на сопротивление сварного соединения хрупкому разрушению // Деформация и разрушение материалов. 2023. № 1. С. 2–10.
8. Круглов А.А., Лутфуллин Р.Я., Мухаметрахимов М.Х., Руденко О.А., Саркеева А.А., Сафиуллин Р.В. Роль противосварочного покрытия в трехслойных гофрированных конструкциях из титановых сплавов // Письма о материалах. 2021. Т. 11, В. 4. С. 457–461.
9. Кайбышев О.А. Пластичность и сверхпластичность металлов. М.: Metallurgy, 1975. 280 с.
10. Казаков Н.Ф. Диффузионная сварка материалов. М.: Машиностроение, 1976. 312 с.
11. Каракозов Э.С., Орлова Л.М., Пешков В.В., Григорьевский В.И. Диффузионная сварка титана. М.: Metallurgy, 1977. 272 с.
12. Лутфуллин Р.Я., Мухаметрахимов М.Х. Оксидный поверхностный слой и твердофазная свариваемость титановых сплавов // Письма о материалах. 2021. Т. 11, В. 3. С. 363–366.
13. Мухаметрахимов М.Х. Влияние термообработки на структуру и механические свойства твердофазного сварного соединения сплава ВТ6 с применением ультрамелкозернистой прослойки из сплава ВТ22 // Деформация и разрушение материалов. 2021. № 11. С. 23–27.
14. Гореликов В.Я., Сомов А.И. Применение профильных соединений различных видов и типоразмеров // Вестник машиностроения. 2020. № 10. С. 8–10.
15. Мовчан А.А., Казарина С.А., Сильченко А.Л. Экспериментальное определение напряже-

ния начала структурного перехода в никелиде титана после ориентированного превращения // Деформация и разрушение материалов. 2022. № 12. С. 2–9.

16. Грабский М.В. Структурная сверхпластичность металлов. М.: Metallurgia, 1975. 270 с.

17. Салтыков С.А. Стереометрическая металлография. М.: Metallurgia, 1976. 272 с.

18. Утевский Л.М. Дифракционная электронная микроскопия. М.: Metallurgia, 1973. 583 с.

19. Авдеев В.М., Кошелев В.М., Черненко В.С. // Заводская лаборатория. 1980. № 7. Р. 619.

20. Partridge P.G., McDermid D.S., Bowen A.W. // Acta Metall. 1985. V. 33, N 4. P. 571–577.

### Информация об авторах

М. Х. Мухаметрахимов – кандидат технических наук, научный сотрудник Института проблем сверхпластичности металлов РАН.

### References

1. Kolachev, B. A., Yeliseyev, Yu. S., Bratukhin, A. G. & Talalayev, V. D. (2001). Titanovyye splavy v konstruktsiyakh i proizvodstve aviadvigately i aviatsionno-kosmicheskoy tekhnike. M.: Izd-vo MAI. P. 416. (In Russ.).

2. Kaybyshev, O. A. & Valiyev, R. Z. (1987). Granitsy zeren i svoystva metallov. M.: Metallurgiya. P. 212. (In Russ.).

3. Galieva, E. V., Klassman, E. Yu., Valitov, V. A. & Musabirov, I. I. (2023). Pressure welding of heat-resistant EK61 and EP975 nickel-based superalloys at a temperature of 900 °C. *Letters on Materials*, 13(4), 347–352.

4. Skvortsova, S. V., Shalin, A. V., Gvozdeva, O. N., Stepushin, A. S. & Gurtovaya, G. V. (2023). Formirovaniye plastinchatoy struktury v ( $\alpha$ + $\beta$ )-titanovykh splavakh. *Deformatsiya i razrusheniye materialov*, (7), 29–35. (In Russ.).

5. Kollerov, M. Yu., Gusev, D. E., Lukina, E. A. & Shinayeva, E. V. (2022). Vliyaniye struktury na mekhanizmy deformatsii titanovogo splava VT 22 i pri realizatsii efekta pamyati formy. *Deformatsiya i razrusheniye materialov*, (1), 11–18. (In Russ.).

6. Sarkeeva, A. A. & Kruglov, A. A. (2023). Characteristics of the mechanical behavior of a near-alpha multilayer laminate under impact loading. *Letters on Materials*, 13(4s), 488–492.

7. Sokolov, S. A. & Tulin, D. E. (2023). Vliyaniye sobstvennykh ostatochnykh napryazheniy na soprotivleniye svarnogo soyedineniya khrupkomu razrusheniyu. *Deformatsiya i razrusheniye materialov*, (1), 2–10. (In Russ.).

8. Kruglov, A. A., Lutfullin, R. Ya., Mukhametrakhimov, M. Kh., Rudenko, O. A., Sarkeeva, A. A. & Safullin, R. V. (2021). Rol' protivosvarochnogo pokrytiya v trekhsloynnykh gofirovannykh konstruktsiyakh iz ti-tanovykh splavov. *Pis'ma o materialakh*, 11(4), 457–461. (In Russ.).

9. Kaybyshev, O. A. (1975). Plastichnost' i sverkhplastichnost' metallov. M.: Metallurgiya. P. 280. (In Russ.).

10. Kazakov, N. F. (1976). Diffuzionnaya svarka materialov. M.: Mashinostroyeniye. P. 312. (In Russ.).

11. Karakozov, E. S., Orlova, L. M., Peshkov, V. V. & Grigor'yevskiy, V. I. (1977). Diffuzionnaya svarka titana. M.: Metallurgiya. P. 272. (In Russ.).

12. Lutfullin, R. Ya. & Mukhametrakhimov, M. Kh. (2021). Oksidnyy poverkhnostnyy sloy i tverdo-faznaya svarivayemost' titanovykh splavov. *Pis'ma o materialakh*, 11(3), 363–366. (In Russ.).

13. Mukhametrakhimov, M. Kh. (2021). Metod termoobrabotki struktury i mekhanicheskikh svoystv tverdofaznogo svarnogo soyedineniya splava VT6 s primeneniye ul'tramelkozernistoy prosloyki iz splava VT22. *Deformatsiya i razrusheniye materialov*, (11), 23–27. (In Russ.).

14. Gorelikov, V. Ya. & Somov, A. I. (2020). Primeneniye profil'nykh soyedineniy razlichnykh vidov i tiporazmerov. *Vestnik mashinostroyeniya*, (10), 8–10. (In Russ.).

15. Movchan, A. A., Kazarina, S. A. & Sil'chenko, A. L. (2022). Eksperimental'noye opredeleniye napryazheniya nachala struktornogo perekhoda v nikelide titana posle oriyentirovannogo prevrashcheniya. *Deformatsiya i razrusheniye materialov*, (12), 2–9. (In Russ.).

16. Grabskiy, M. V. (1975). Strukturnaya sverkhplastichnost' metallov. M.: Metallurgiya. P. 270. (In Russ.).

17. Saltykov, S. A. (1976). Stereometricheskaya metallografiya. M.: Metallurgiya. P. 272. (In Russ.).

18. Utevskiy, L. M. (1973). Difraktsionnaya elektronnaya mikroskopiya. M.: Metallurgiya. P. 583. (In Russ.).

19. Avdeyev, V. M., Koshelev, V. M. & Chernenko, V. S. (1980). *Zavodskaya laboratoriya*, (7), 619. (In Russ.).

20. Partridge, P. G., McDermid, D. S. & Bowen, A. W. (1985). *Acta Metall.*, 33(4), 571–577.

### Information about the authors

M. Kh. Mukhametrakhimov – Candidate of Technical Sciences, Researcher of 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 06.05.2024; одобрена после рецензирования 10.06.2024; принята к публикации 12.08.2024.  
The article was received by the editorial board on 06 May 24; approved after reviewing 10 June 24; accepted for publication 12 Aug. 24.

Научная статья

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

УДК 532.71; 532.73–3

doi: 10.25712/ASTU.1811-1416.2024.03.014

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ТОЛЩИНЫ БУФЕРНОГО СЛОЯ НА ФОРМУ ЗАГОТОВОК ДЛЯ ЛИНЗОВАННЫХ ОПТИЧЕСКИХ ВОЛОКОН

Даниил Алексеевич Корнилин<sup>1</sup>, Роман Сергеевич Пономарев<sup>2</sup>,  
Виталий Анатольевич Демин<sup>3†</sup>

<sup>1, 2, 3</sup> Пермский государственный национальный исследовательский университет, ул. Букирева, 15, 614068, Пермь, Россия

<sup>1</sup> kornilin.daniil@mail.ru

<sup>2</sup> rsponomarev@gmail.com

<sup>3</sup> demin@psu.ru<sup>†</sup>

**Аннотация.** Экспериментально изучено влияние толщины буферного слоя ксилола на форму конической поверхности на конце оптического одномодового волокна при формировании аксионов методом химического травления в растворе плавиковой кислоты. Получены и проанализированы фотографии линзованных торцов волокна с различным знаком кривизны поверхности. Указанные кварцевые линзованные волокна предназначены для ввода оптического излучения в разные элементы фотонных интегральных схем. Определена зависимость формы конуса от толщины буферного слоя при заданных параметрах технологического процесса. Обнаружено, что при травлении оптических волокон образуется утоньшение оболочки в воздушной среде за счет образования капель раствора плавиковой кислоты из паров выше уровня границы раздела ксилол-воздух. Для уменьшения влияния данного эффекта требуется увеличение толщины буферного слоя, который должен предотвращать диффузию молекул плавиковой кислоты в воздушное пространство реактора. С другой стороны, уменьшение буферного слоя может использоваться для формирования перетяжек с регулируемой толщиной вытравленной области на участках волокна при удалении от линзованного торца. Подобные перетяжки могут применяться для конструирования оптических датчиков, в основе работы которых лежит контакт сердцевины волокна с исследуемой средой.

**Ключевые слова:** линзованные оптические волокна, химическое травление, буферный слой.

**Благодарности:** Работа выполнена в рамках государственного задания «Разработка элементной базы фотонных систем для задач телекоммуникаций и сенсорных применений» № 124050300016-0.

---

**Для цитирования:** Корнилин Д.А., Пономарев Р.С., Демин В.А. Экспериментальное исследование влияния толщины буферного слоя на форму заготовок для линзованных оптических волокон // Фундаментальные проблемы современного материаловедения. 2024. Т. 21, № 3. С. 396–403. doi: 10.25712/ASTU.1811-1416.2024.03.014.

---

Original article

## EXPERIMENTAL INVESTIGATION OF THE EFFECT OF BUFFER LAYER THICKNESS ON THE SHAPE OF LENSED OPTICAL FIBERS

Daniil A. Kornilin<sup>1</sup>, Roman S. Ponomarev<sup>2</sup>, Vitaly A. Demin<sup>3†</sup>

<sup>1, 2, 3</sup> Perm State National Research University, Bukirev St., 15, Perm, 614068, Russia

<sup>1</sup> kornilin.daniil@mail.ru

<sup>2</sup> rsponomarev@gmail.com

<sup>3</sup> demin@psu.ru<sup>†</sup>

**Abstract.** The effect of the thickness of a xylene buffer layer on the shape of conical surface at the end of a single-mode optical fiber during the formation of axicons by chemical etching in a hydrofluoric acid solution was studied experimentally. Photographs of lensed fiber ends with different signs of surface curvature were obtained and analyzed. These quartz lensed fibers are intended for inputting optical radiation into various elements of photonic in-

tegrated circuits. The dependence of the cone shape on the thickness of the buffer layer was determined for given parameters of the technological process. It was found that when optical fibers are etched, a thinning of the cladding is formed in an air environment due to the formation of droplets of a hydrofluoric acid solution from the vapor above the xylene-air interface. To reduce the influence of this effect, it is necessary to increase the thickness of the buffer layer, which should prevent the diffusion of hydrofluoric acid molecules into the air space of the reactor. On the other hand, reducing the buffer layer can be used to form waists with adjustable thickness of the etched area on sections of the fiber away from the lensed end. Such constrictions can be used to design optical sensors, the operation of which is based on the contact of the fiber core with the medium under study.

**Keywords:** lensed optic fibers, chemical etching, buffer layer.

**Acknowledgements:** The work was carried out within the framework of the state assignment «Development of the element base of photonic systems for telecommunications and sensor applications» No. 124050300016-0.

**For citation:** Kornilin, D. A., Ponomarev, R. S. & Demin, V. A. (2024). Experimental investigation of the effect of buffer layer thickness on the shape of lensed optical fibers. *Fundamental'nye problemy sovremennogo materialovedeniya (Basic Problems of Material Science (BPMS))*, 21(3), 396–403. (In Russ.). doi: 10.25712/ASTU.1811-1416.2024.03.014.

## Введение

Линзованные оптические волокна широко применяются в интегральной оптике для сборки фотонных интегральных схем [1-3]. Использование таких волокон позволяет сфокусировать излучение в пятно размером порядка 1-2 мкм, что дает возможность проводить стыковку оптического волокна и интегральной схемы через воздушную среду без использования оптического клея в области распространения света [4]. Существует множество методов формирования линзованных оптических волокон, например, формирование на конце волокна полимерной линзы [5], формирование линз с помощью фоторезиста [6], оплавлением кончика оптического волокна, а также создание линз для волоконной оптики при помощи аддитивных технологий [7, 8]. Одним из наиболее распространенных методов производства линзованных волокон является химическое травление, который используется для решения множества задач интегральной оптики [9-12]. Методы химического травления оптического волокна получили также довольно широкое распространение при создании датчиков, принцип работы которых основан на плазмонном резонансе, а также для создания тейперов [13-16]. При химическом травлении линзованных волокон весь процесс протекает в объеме водного раствора плавиковой кислоты на границе раздела с буферным слоем, располагающимся поверх слоя плавиковой кислоты [17]. Такой метод производства позволяет добиться потерь на стыке около 3 дБ [18, 19]. Варьируя геометрические параметры линзованных оптических волокон, можно значительно расширить область их применения, получая пучки с заданным распределением интенсивности излучения [20].

Хотя в процессе травления исследователи уделяют большое внимание концентрации кислоты, времени травления и некоторым другим факторам, практически без внимания остается влияние толщины буферного слоя на параметры конуса линзованных волокон [21-23].

Целью работы является выявление влияния изменения формы образцов оптических волокон в зависимости от толщины буферного слоя, а также феноменологическое описание эффектов, наблюдаемых при травлении и влияющих на конечный результат.

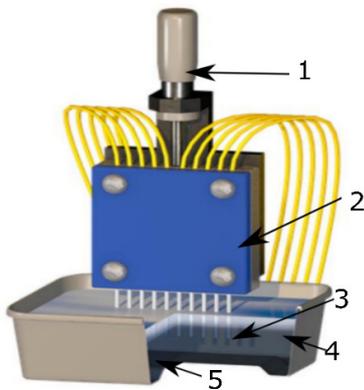
## Описание установки и методика эксперимента

Для получения линзованных оптических волокон методом химического травления использовалась установка, состоящая из ванночки, изготовленной из полипропилена, химически стойкого к плавиковой кислоте, фиксатора оптического волокна и механического микропозиционера. Волокно закреплялось в фиксаторе, а затем с помощью микропозиционера вводилось в травитель таким образом, что конец волокна погружался в раствор плавиковой кислоты на глубину 1-2 мм (рис.1). Подвижной механизм позволяет перемещать волокно с точностью до 10 мкм. Это соизмеримо с величиной мениска, который возникает вблизи поверхности волокна вследствие капиллярных сил. Таким образом, этот механизм позволяет контролировать положение волокна в кислоте с учетом краевых эффектов.

В качестве травителя использовался 40-процентный раствор плавиковой кислоты, а в качестве буферного слоя – ксилол, толщина которого менялась в интервале от 2 мм до 15 мм. Травление производилось на одномодовом

кварцевом волокне типа SMF-28. Эксперименты выполнялись при температуре 25 °С с контролируемой погрешностью  $\pm 1$  °С. Время травления для каждого образца составляло 1,5 часа.

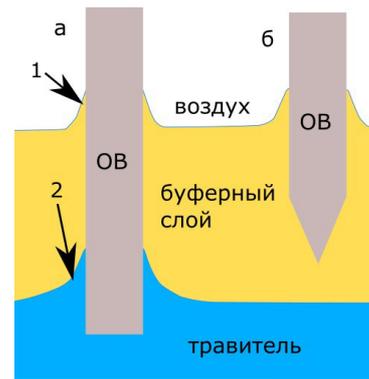
Прозрачные стенки кюветы давали возможность визуально наблюдать за процессом травления и фиксировать форму поверхности волокна методом фотосъемки. Частично процесс травления снимался на видеокамеру с объективом, дающим пятикратное увеличение. Для определения параметров конуса линзованных оптических волокон использовался оптический микроскоп с 10-ти или 20-ти кратным увеличением.



**Рис.1.** Схема установки для множественного травления оптических волокон: 1 – микропозиционер; 2 – фиксатор волокна; 3 – оптическое волокно; 4 – буферный слой; 5 – травитель

**Fig.1.** Schematic diagram of the installation for multiple etching of optical fibers: 1 – micropositioner; 2 – fiber clamp; 3 – optical fiber; 4 – buffer layer; 5 – etchant

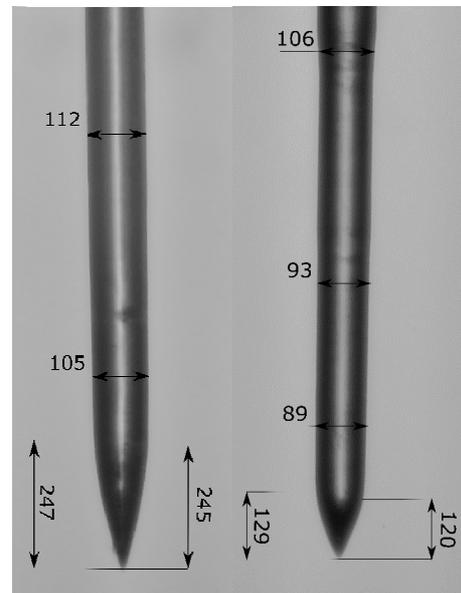
Картина травления схематически представлена на рис. 2. При вводе оптического волокна сначала в буферный слой, а затем в кислоту, на границе раздела сред образуются мениски. Поверхность волокна является гидрофильной как по отношению к плавиковой кислоте, так и к ксилолу. Таким образом, рис.2 качественно верно отображает структуру мениска. На границе раздела кислота-буферный слой оптическое волокно вытравливается таким образом, что на его конце образуется конус, находящийся выше границы раздела. Необходимо отметить, что в процессе травления наблюдалось явление, при котором область, находящаяся между границей раздела сред, вытравливалась с большей скоростью, в результате чего отпадал участок волокна, находящийся в объеме травителя (рис.2).



**Рис.2.** Процесс получения линзованных оптических волокон (ОВ); а) волокно в момент ввода, б) линзованное волокно после травления: 1 – мениск на границе раздела ксилол-воздух; 2 – мениск на границе раздела плавиковая кислота-ксилол

**Fig.2.** The process of obtaining lensed optical fibers (OF); a) fiber at the moment of input, b) lensed fiber after etching: 1 – meniscus at the xylene-air interface; 2 – meniscus at the hydrofluoric acid-xylene interface

В ходе экспериментов было выявлено, что длина конуса зависит от толщины буферного слоя, а именно, она растет при увеличении толщины этого слоя (рис.3).



**Рис.3.** Линзованные оптические волокна, полученные методом химического травления. Параметры волокна на фотографиях приведены в микрометрах. Слева – при толщине буферного слоя 15 мм, справа – 6 мм

**Fig.3.** Lensed optical fibers obtained by chemical etching. The fiber parameters in the photographs are given in micrometers. On the left – with a buffer layer thickness of 15 mm, on the right – 6 mm

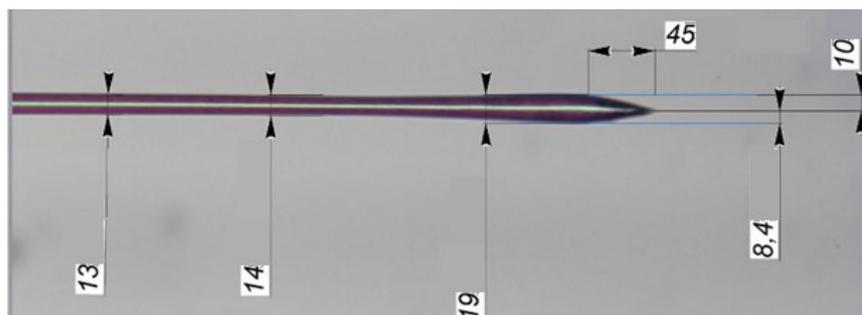
Подробное рассмотрение процесса травления с помощью системы технического зрения позволяет выделить для него несколько неочевидных особенностей. Визуально оценивая полученные линзованные оптические волокна, можно сделать вывод о том, что при более толстом буферном слое конус на конце оптического волокна имеет более правильную форму, а также меньшее количество дефектов, чем у образца, травление которого производилось в более тонком буферном слое.

Кроме того, эксперименты показывают, что процесс травления происходит значительно выше мениска на границе кислоты-ксилол. Толщина волокна в этом месте также уменьшается, причем, как видно из рис.3, при большей толщине буферного слоя этот процесс заметен в меньшей мере (90-100 мкм для слоя ксилола 6 мм и 105-110 мкм – для 15 мм соответственно). По-видимому, это связано с тем, что имеется значительный массопоток молекул плавиковой кислоты вверх вдоль поверхности волокна за счет поверхностной диффузии. Что каса-

ется формы конуса линзованных оптических волокон, то здесь требуется изготовить собирающую линзу, поэтому конус должен иметь выпуклую форму. Такой результат достигается при величине буферного слоя более 9 мм.

Если уменьшать толщину слоя ксилола, конус линзованного оптического волокна будет иметь прямую образующую.

Стоит отметить, что при толщине буферного слоя меньше 2 мм происходит значительное уменьшение толщины волокна с практически полным вытравливанием оболочки (рис.4). Данная структура наблюдается не только в буферном слое, но и выше его границы с воздухом. Как видно из рис.4, толщина стеклянной оболочки оптического волокна уменьшается со 125 мкм до 13.5 – 19 мкм (практически десятикратно), по сути, на этом участке практически полностью стравливается оболочка, оголяя сердцевину оптического волокна. Длина самого конуса при этом значительно меньше, чем могла бы быть при большей толщине буферного слоя.



**Рис.4.** Линзованное оптическое волокно, полученное путем химического травления при толщине буферного слоя 2 мм. Параметры волокна на фотографиях также приведены в микрометрах. При такой толщине буферного слоя в ходе травления фактически остается только сердцевина волокна

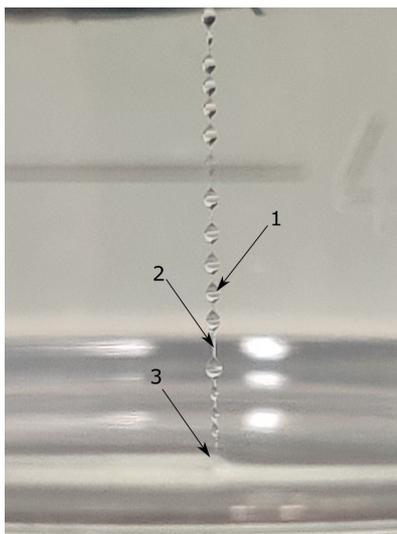
**Fig.4.** Lensed optical fiber obtained by chemical etching with a buffer layer thickness of 2 mm. The fiber parameters in the photographs are also given in micrometers. With such a buffer layer thickness, only the fiber core actually remains during etching

Также стоит отметить, что во время процесса травления выше буферного слоя на поверхности оптического волокна образуются капли (рис.5) предположительно плавиковой кислоты, в результате чего происходит уменьшение толщины оболочки в этой области (рис.6). Этот вывод подтверждается результатами рамановской спектроскопии. Полученные спектры показывают наличие пиков, характерных для плавиковой кислоты. Немаловажно то, что образование этих капель происходит только на поверхности голого оптического волокна, в то время как защитное упрочняющее покрытие, состоящее из полиамида, визуально остается

абсолютно сухим. В процессе видеосъемки эксперимента наблюдалось небольшое уменьшение объема ксилола и плавиковой кислоты в кювете, что, свидетельствует об испарении этих жидкостей.

Процесс образования капель происходил следующим образом: на участке оптического волокна, находящегося в воздушной среде, зарождались и начинали расти капли, находящиеся визуально на одинаковом расстоянии друг от друга (рис.5). Капли становятся видимыми на камеру уже через 3-5 мин после начала травления. Практически сразу за счет концентрационно-капиллярных сил они приходят в

движение, сопровождающееся их слиянием. В результате верхние капли, опускаясь, проходят чуть больший путь, а нижние капли поднимаются на чуть меньшее расстояние. Таким образом, центр образования крупных капель находится на расстоянии порядка  $1,5 \text{ мм} \pm 100 \text{ мкм}$  от поверхности ксилола. Система капель становится неустойчивой при достижении наибольшей каплей некоторого критического диаметра, после чего наступает момент ее обрушения.



**Рис.5.** Капли на поверхности оптического волокна в воздушной среде. Толщина буферного слоя 8 мм: 1 – капли раствора кислоты в воздушной среде на поверхности ОВ; 2 – ОВ; 3 – мениск на границе раздела ксилол-воздух

**Fig.5.** Droplets on the surface of an optical fiber in an air environment. The thickness of the buffer layer is 8 mm: 1 – drops of acid solution in an air environment on the surface of the optical fiber; 2 – optical fiber; 3 – meniscus at the xylene-air interface

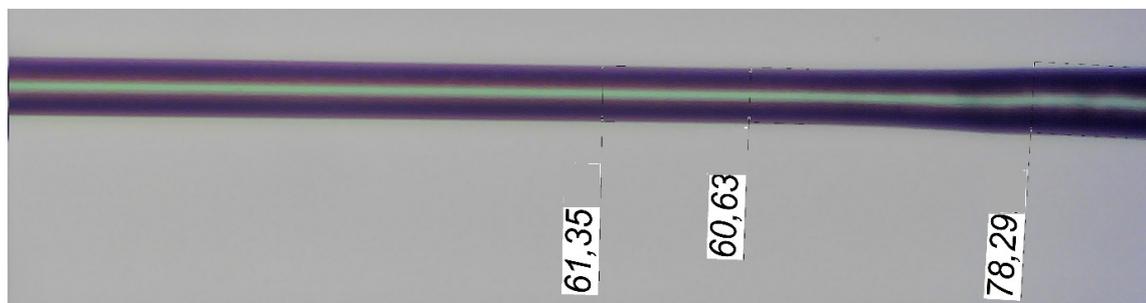
В сформированном виде продольные размеры капли составляют порядка 600 мкм, расстояние между центрами капель прибли-

тельно равно 800 мкм, с погрешностью  $\pm 30 \text{ мкм}$ . Как уже отмечалось, под действием поля тяжести происходит постепенное стекание капель к границе раздела воздух-ксилол и объединение их в капли с большим объемом. Примечательно, что движение этих больших капель, хоть и направлено вниз, тем не менее общая картина имеет, как уже отмечалось, более сложный возвратно-поступательный характер. При поглощении малых капель, что находятся выше на оптическом волокне, происходит поднятие большой капли, а при поглощении нижестоящих – опускание. Величина подъема при этом несколько меньше, чем величина опускания.

После того, как капля становится слишком большой и тяжелой, она стекает сначала в объем буферного слоя, а затем – в раствор кислоты.

Отдельного упоминания заслуживает грушевидная форма данных капель. Из-за действия силы тяжести центр их масс вполне закономерно смещен к нижней части тем сильнее, чем больше объем капли, что хорошо видно на рис.5.

Также важно упомянуть о том, что после травления области, находящейся в воздушной среде, поверхность оболочки имеет относительно гладкую форму, хотя капли травителя располагались на расстоянии друг от друга (рис.6). Можно предполагать, что в процессе травления происходит постоянное движение капель по длине волокна; причем влияет также образование перемычки в виде тонкого слоя раствора плавиковой кислоты на оболочке, в результате чего вытравленная область и получается такой гладкой.



**Рис.6.** Утончение участка волокна, находящегося в воздушной среде. Толщина буферного слоя ксилола – 6 мм

**Fig.6.** Thinning of a section of fiber in an air environment. The thickness of the xylene buffer layer is 6 mm

Предпринимались попытки решить проблему диффузии молекул плавиковой кислоты в окружающее пространство путем создания дополнительной прослойки парафина, а именно свечного воска, который располагался между ксилолом и плавиковой кислотой, уменьшая величину мениска. Главный недостаток использования парафина заключается в том, что при нормальной температуре он находится в твердом состоянии, поэтому для осуществления процесса необходимы температуры не ниже 60 °С, в действительности рабочая температура повышается до 80 °С. Также, в результате данного дисбаланса температур вытекает еще один недостаток – при остывании парафина на поверхности волокна возможно образование пленки, затрудняющей прохождение оптического излучения. Таким образом, использование ксилола пока остается наиболее приемлемым способом травления оптического волокна.

### Заключение

По результатам данного экспериментального исследования было выявлено непосредственное влияние толщины буферного слоя на форму линзованных оптических волокон. Величина буферного слоя влияет не только на длину, но и выпуклость конуса, получающегося на конце оптического волокна в процессе травления. Также, было замечено, что во время технологического процесса происходит вытравливание оболочки оптического волокна в воздушной среде, что носит, в целом, негативный характер и может влиять на прочностные характеристики конечного продукта.

Основываясь на результатах исследования, становится возможным создавать линзованные оптические волокна, конусы которых будут обладать различными геометрическими параметрами, зависящими от толщины буферного слоя.

### Список литературы

1. Grattan K.T.V., Sun T. Fiber optic sensor technology: An overview // *Sens Actuators A Phys.* 2000. V. 82, N 1. P. 40–61.
2. Udd E. Overview of fiber optic sensors // *Fiber Optic Sensors, Second Edition*, 2017.
3. Koshelev A., Calafiore G., Piña-Hernandez C., Allen F.I., Dhuey S. et al. High refractive index Fresnel lens on a fiber fabricated by nanoimprint

lithography for immersion applications // *Opt. Lett.* 2016. V. 41, N 15. P. 3423–3426.

4. Pawar D., Kale S.N. Correction to: A review on nanomaterial-modified optical fiber sensors for gases, vapors and ions // *Microchimica Acta.* 2019. V. 186. 253.

5. Плеханов А.И., Шелковников В.В. Оптические волокна с концевыми фотополимерными микролинзами // *Российские нанотехнологии.* 2006. Т. 1, № 1–2. С. 240–244.

6. Wu C.-C., Tseng Y.-D., Kuo S.-M., Lin C.-H. Fabrication of aspherical lensed optical fibers with an electro-static pulling of SU-8 photoresist // *Opt. Express.* 2011. V. 19, N 23. P. 22993–22998.

7. Blachowicz T., Ehrmann G., Ehrmann A. Optical elements from 3D printed polymers // *e-Polymers.* 2021. V. 21, N 1. P. 549–565.

8. Asadollahbaik A., Thiele S., Weber K., Kumar A., Drozella J. et al. Highly Efficient Dual-Fiber Optical Trapping with 3D Printed Diffractive Fresnel Lenses // *ACS Photonics.* 2020. V. 7, N 1. P. 88–97.

9. Судас Д.П., Кузнецов П.И., Голант К.М. Волоконный рефрактометр для мониторинга жизнедеятельности микроводорослей // *Радиотехника и электроника.* 2023. Т. 68, № 10. С. 1011–1014.

10. Судас Д.П., Кузнецов П.И. Покрyтия оксида олова (IV) с различной морфологией на поверхности утоненного кварцевого волоконного световода для применения в сенсорики // *Приборы и техника эксперимента.* 2023. № 5. С. 174–179.

11. Кузнецов П.И., Судас Д.П., Савельев Е.А. Формирование волоконных тейперов методом химического травления для применения в волоконных датчиках и лазерах // *Приборы и техника эксперимента.* 2020. № 4. С. 83–89.

12. Савельев Е.А., Кузнецов П.И., Судас Д.П., Якушева Г.Г. Сенсоры на основе химически травленного оптического волокна с покрытием из ZnTe // В сб. научных трудов X Международной конференции по фотонике и информационной оптике. Москва Москва, 27–29 января 2021 г. Национальный исследовательский ядерный университет «МИФИ», 2021. С. 147–148.

13. Chenari Z., Latifi H., Ghamari S., Hashemi R.S., Doroodmand F. Adiabatic tapered optical fiber fabrication in two step etching // *Opt. Laser Technol.* 2016. V. 76. P. 91–95.

14. Son G., Jung Y., Yu K. Tapered Optical Fiber Couplers Fabricated by Droplet-Based Chemical Etching // *IEEE Photonics J.* 2017. V. 9, N 5. P. 1–8.

15. Zhang E.J., Sacher W.D., Poon J.K.S. Hydrofluoric acid flow etching of low-loss subwavelength-diameter biconical fiber tapers // *Opt. Express.* 2010. V. 18, N 21. 22593.

16. Jafari J., Nouroozi R. Fabrication and Characterization of the Fiber Optical Taper for a Surface Plasmon Resonance Sensor // *International Journal of Optics and Photonics.* 2017. V. 11, N 1. P. 19–24.

17. Васильев М.Г., Васильев А.М., Голованов В.В., Изотов А.Д., Шелякин А.А. Метод ступенчатого травления оптического волокна // *Журнал неорганической химии.* 2016. Т. 61, № 9. С. 1218–1220.

18. Eisenstein G., Vitello D. Chemically Etched Conical Microlenses for Coupling Single Mode Lasers into Single Mode Fibers // *Applied Optics.* 1982. P. 3470–3474.

19. Minh P.N., Ono T., Haga Y., Inoue K., Sasaki M. et al. Batch fabrication of microlens at the end of optical fiber using self-photolithography and etching techniques // *Opt. Rev.* 2003. V. 10, N 3. P. 150–154.

20. Кумжичак А.А., Гурбатов С.О., Витрик О.Б., Кульчин Ю.Н. Технология создания волоконных микроаксионов для фокусировки лазерного излучения и генерации Бесселевых пучков // *Вестник ДВО РАН.* 2014. № 6. С. 123–131.

21. Meunier D., Schruyers J., Palla R.G., Mendoza C., Calberg C. et al. Controlled-chemical etching of the cladding in optical fibers for the design of analytical sensors // *Optical Fiber Technology.* 2023. V. 78. 103328.

22. Yuan Y., Wang L., Ding L., Wu C. Theory, experiment, and application of optical fiber etching // *Appl. Opt.* 2012. V. 51, N 24. P. 5845–5849.

23. Mononobe S., Ohtsu M. Fabrication of a pencil-shaped fiber probe for near-field optics by selective chemical etching // *Journal of Lightwave Technology.* 1996. V. 14, N 10. P. 2231–2235.

#### Информация об авторах

Д. А. Корнилин – аспирант Пермского государственного национального исследовательского университета.

Р. С. Пономарев – кандидат физико-математических наук, доцент кафедры нанотехнологий и микросистемной техники, заведующий молодежной лабораторией интегральной фотоники Пермского государственного национального исследовательского университета.

В. А. Демин – доктор физико-математических наук, профессор, заведующий кафедрой теоретической физики Пермского государственного национального исследовательского университета.

#### References

1. Grattan, K. T. V. & Sun, T. (2000). Fiber optic sensor technology: An overview. *Sens Actuators A Phys.*, 82(1), 40–61.

2. Udd, E. (2017). Overview of fiber optic sensors. *Fiber Optic Sensors, Second Edition.*

3. Koshelev, A., Calafiore, G., Piña-Hernandez, C., Allen, F. I. & Dhuey, S. et al. (2016). High refractive index Fresnel lens on a fiber fabricated by nanoimprint lithography for immersion applications. *Opt. Lett.*, 41(15), 3423–3426.

4. Pawar, D. & Kale, S. N. (2019). Correction to: A review on nanomaterial-modified optical fiber sensors for gases, vapors and ions. *Microchimica Acta.*, 186, 253.

5. Plekhanov, A. I. & Shelkovnikov, V. V. (2006). Opticheskiye volokna s kontsevyimi fotopolimernymi mikrolinzami. *Rossiyskiye nanotekhnologii*, 1(1–2), 240–244. (In Russ.).

6. Wu, C.-C., Tseng, Y.-D., Kuo, S.-M. & Lin, C.-H. (2011). Fabrication of aspherical lensed optical fibers with an electro-static pulling of SU-8 photoresist. *Opt. Express*, 19(23), 22993–22998.

7. Blachowicz, T., Ehrmann, G. & Ehrmann, A. (2021). Optical elements from 3D printed polymers. *e-Polymers*, 21(1), 549–565.

8. Asadollahbaik, A., Thiele, S., Weber, K., Kumar, A. & Drozella, J. et al. (2020). Highly Efficient Dual-Fiber Optical Trapping with 3D Printed Diffractive Fresnel Lenses. *ACS Photonics*, 7(1), 88–97.

9. Sudas, D. P., Kuznetsov, P. I. & Golant, K. M. (2023). Volokonnyy refraktometr dlya monitoringa zhiznedeyatel'nosti mikrovodorosley. *Radiotekhnika i elektronika*, 68(10), 1011–1014. (In Russ.).

10. Sudas, D. P. & Kuznetsov, P. I. (2023). Pokrytiya oksida olova (IV) s razlichnoy mor-

- fologiyey na poverkhnosti utonennoy kvartsevo-  
volokonnoy svetovoda dlya primeneniya v sen-  
sorike. *Pribory i tekhnika eksperimenta*, (5), 174–  
179. (In Russ.).
11. Kuznetsov, P. I., Sudas, D. P. & Savel'yev,  
E. A. (2020). Formirovaniye volokonnykh  
teyperov metodom khimicheskogo travleniya dlya  
primeneniya v volokonnykh datchikakh i lazerakh.  
*Pribory i tekhnika eksperimenta*, (4), 83–89. (In  
Russ.).
12. Savel'yev, E. A., Kuznetsov, P. I., Sudas,  
D. P. & Yakushcheva, G. G. (2021). Sensory na  
osnove khimicheskogo travleniya opticheskogo  
volokna s pokrytiyem iz ZnTe. *V sb. nauchnykh  
trudov X Mezhdunarodnoy konferentsii po fotonike  
i informatsionnoy optike. Natsional'nyy issle-  
dovatel'skiy yadernyy universitet «MIFI»*, 147–  
148. (In Russ.).
13. Chenari, Z., Latifi, H., Ghamari, S.,  
Hashemi, R. S. & Doroodmand, F. (2016). Adia-  
batic tapered optical fiber fabrication in two step  
etching. *Opt. Laser Technol.*, 76, 91–95.
14. Son, G., Jung, Y. & Yu, K. (2017). Tapered  
Optical Fiber Couplers Fabricated by Drop-  
let-Based Chemical Etching. *IEEE Photonics J.*,  
9(5), 1–8.
15. Zhang, E. J., Sacher, W. D. & Poon, J. K.  
S. (2010). Hydrofluoric acid flow etching of low-  
loss subwavelength-diameter biconical fiber tapers.  
*Opt. Express*, 18(21), 22593.
16. Jafari, J. & Nouroozi, R. (2017). Fabrica-  
tion and Characterization of the Fiber Optical Taper  
for a Surface Plasmon Resonance Sensor. *Inter-  
national Journal of Optics and Photonics*, 11(1),  
19–24.
17. Vasil'yev, M. G., Vasil'yev, A. M.,  
Golovanov, V. V., Izotov, A. D. & Shelyakin, A.  
A. (2016). Metod stupenchatogo travleniya  
opticheskogo volokna. *Zhurnal neorganicheskoy  
khimii*, 61(9), 1218–1220. (In Russ.).
18. Eisenstein, G. & Vitello, D. (1982).  
Chemically Etched Conical Microlenses for Cou-  
pling Single Mode Lasers into Single Mode Fibers.  
*Applied Optics*, 3470–3474.
19. Minh, P. N., Ono, T., Haga, Y., Inoue, K.  
& Sasaki, M. et al. (2003). Batch fabrication of mi-  
crolens at the end of optical fiber using self-  
photolithography and etching techniques. *Opt. Rev.*,  
10(3), 150–154.
20. Kumzhichak, A. A., Gurbatov, S. O.,  
Vitrik, O. B. & Kul'chin, Yu. N. (2014). Tekhnologiya  
sozdaniya volokonnykh mikroaksikonov dlya fokusirovki  
lazernogo izlucheniya i generatsii besselevykh puchkov.  
*Byulleten' DVO RAN*, (6), 123–131. (In Russ.).
21. Meunier, D., Schruyers, J., Palla, R. G.,  
Mendoza, C. & Calberg, C. et al. (2023). Con-  
trolled-chemical etching of the cladding in optical  
fibers for the design of analytical sensors. *Optical  
Fiber Technology*, 78, 103328.
22. Yuan, Y., Wang, L., Ding, L. & Wu, C.  
(2012). Theory, experiment, and application of op-  
tical fiber etching. *Appl. Opt.*, 51(24), 5845–5849.
23. Mononobe, S. & Ohtsu, M. (1996). Fabri-  
cation of a pencil-shaped fiber probe for near-field  
optics by selective chemical etching. *Journal of  
Lightwave Technology*, 14(10), 2231–2235.

#### Information about the authors

D. A. Kornilin – Graduate Student, Perm State  
University.

R. S. Ponomarev – Candidate of Physical and  
Mathematical Sciences, Associate Professor of the  
Micro and Nanotechnology Department, Head of  
the Laboratory of Integrated Photonics, Perm  
State University.

V. A. Demin – Doctor of Physical and Mathe-  
matical Sciences, Professor, Head of Theoretical  
Physics Department, Perm State University.

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

Статья поступила в редакцию 08.06.2024; одобрена после рецензирования 17.07.2024; принята к публикации  
01.08.2024.

The article was received by the editorial board on 08 June 24; approved after reviewing 17 July 24; accepted for publication  
01 Aug. 24.

---

Отпечатано в типографии АлтГТУ. Адрес: 656038, Алтайский край, г. Барнаул, пр. Ленина, д. 46

Сдано в набор 19.09.2024 г. Подписано в печать 25.09.2024 г. Дата выхода в свет 30.09.2024 г.  
Формат 60x84 1/8 Бумага офсет Гарнитура Таймс Печать цифровая  
Усл. печ. л. 14,88 / Тираж 250 экз. Заказ № 34