

**ФУНДАМЕНТАЛЬНЫЕ
ПРОБЛЕМЫ
СОВРЕМЕННОГО
МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЯ**

Научный журнал
Издается с января 2004 г.

Том 21

Декабрь 2024 г.

№ 4

Фундаментальные проблемы современного материаловедения

том 21 №4 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): д.ф.-м.н., доцент Бебихов Ю.В.

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


E-mail: bebikhov.yura@mail.ru

Технический редактор: д.ф.-м.н., доцент Бебихов Ю.В.

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

E-mail: bebikhov.yura@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)
- Плотников В.А.** (д.ф.-м.н., профессор, зав. кафедрой общей и экспериментальной физики АлтГУ, г. Барнаул, Россия)
- Потекаев А.И.** (д.ф.-м.н., профессор, директор СФТИ, главный редактор журнала «Известия вузов. Физика», г. Томск, Россия)
- Пышнограй Г.В.** (д.ф.-м.н., профессор АлтГТУ, г. Барнаул, Россия)
- Рубаник В.В.** (д.т.н., член-корреспондент Национальной академии наук Беларуси, директор ГНУ "ИТА НАН Беларуси", г. Витебск, Беларусь)
- Старенченко В.А.** (д.ф.-м.н., профессор, декан общеобразовательного факультета ТГАСУ, г. Томск, Россия)
- Семенов А.С.** (д.ф.-м.н., директор Политехнического института (филиал) Северо-Восточного федерального университета им. М.К. Аммосова в г. Мирном, Россия)
- Бибихов Ю.В.** (д.ф.-м.н., доцент, зав. кафедрой электроэнергетики и автоматизации промышленного производства Политехнического института (филиал) Северо-Восточного федерального университета им. М.К. Аммосова в г. Мирном, Россия)
- Лыгденов Б.Д.** (д.т.н., профессор ВСГУТУ, г. Улан-Удэ, Россия)
- Дмитриев С.В.** (д.ф.-м.н., доцент, зав. лабораторией ИПСМ РАН, г. Уфа, Россия)
- Атучин В.В.** (к.ф.-м.н., доцент, руководитель лаборатории «Оптические материалы и структуры» ИФП СО РАН, г. Новосибирск, Россия)

Fundamental'nye problemy sovremennogo materialovedenia (Basic Problems of Material Science (BPMS) Vol. 21 No.4 (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, Hab. Bebikhov Yu.V.

Тел.: +7 (385) 229-08-52 Fax: +7 (385) 236-78-64
E-mail: bebikhov.yura@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
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
Pyshnograï 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 Mimny Polytechnic Institute (branch) of North-Eastern Federal University named after M. K. Ammosov, Russia
Bebikhov Yu.V., PhD, Hab., Head of Department, Mimny 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, Hab. Bebikhov Yu.V.

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

СОДЕРЖАНИЕ

РАЗДЕЛ 1. ФИЗИКА КОНДЕНСИРОВАННОГО СОСТОЯНИЯ

- А.В. Маркидонов, М.Д. Старостенков, А.Н. Гостевская,
Д.А. Лубяной, П.В. Захаров*
Молекулярно-динамическое моделирование образования областей разориентации
в деформированном кристалле железа при воздействии лазерного импульса.....413
- В.Е. Громов, С.В. Коновалов, А.Б. Юрьев, М.О. Ефимов*
Пути модифицирования свойств и применения высокоэнтропийных канторовских сплавов.....422
- Е.Г. Астафурова, Д.О. Астапов, Е.А. Загибалова, С.В. Астафуров, Е.А. Колубаев*
Анизотропия механических свойств интерметаллида системы Ni–Cr–Al,
полученного методом двухпроволочного аддитивного производства.....428
- О.В. Бачурина*
Влияние линейных дискретных брызгов на макроскопические свойства ГЦК кристаллов.....440
- В.А. Плотников, А.В. Гусева, А.С. Грязнов*
Исследование гистерезиса при проведении термоупругих мартенситных превращений
в сплаве $Ti_{50}Ni_{49,9}Mo_{0,1}$ в условиях механического нагружения.....448
- В.В. Почетуха, А.Д. Филяков, Д.А. Романов, Е.С. Ващук, В.Е. Громов*
Структура и фазовый состав покрытий системы TiB_2 –Ag, нанесенных электровзрывным
методом и модифицированных электронно-пучковой обработкой.....456
- В.В. Решетняк, А.В. Аборкин, А.В. Филиппов*
Давление газа в наноразмерных порах.....467
- В.В. Железнов, Д.П. Опра, Н.С. Саенко, С.А. Сарин, А.А. Соколов, В.Г. Курявый,
А.Ю. Устинов, А.Г. Завидная, И.В. Лукьянчук, С.В. Гнеденков*
Композиционный материал на основе твердого углерода и дисульфида молибдена
для отрицательного электрода натрий-ионных аккумуляторов.....475
- Н.М. Кащенко, Е.А. Корзникова, М.П. Кащенко, В.Г. Чащина*
Динамическая теория формирования мартенсита в виде стопы кристаллов.....488
- С.Г. Мамылов, И.О. Ломовский, О.И. Ломовский*
Взаимодействие кварцетина с серотонином. Термодинамическая оценка.....497

И.Н. Сачков, О.М. Огородникова, И.И. Огородников

Компьютерное моделирование эффектов образования анизотропных структур при протекании тока через порошковые материалы.....502

РАЗДЕЛ 2. МЕТАЛЛОВЕДЕНИЕ И ТЕРМИЧЕСКАЯ ОБРАБОТКА МЕТАЛЛОВ И СПЛАВОВ

Е.В. Арышенский, И.А. Зорин, А.М. Дриц, С.В. Коновалов, М.А. Пимонов

Изучение влияния добавок гафния в сплаве 1570 на способность частиц Al_3Sc к торможению процессов рекристаллизации.....509

С.Г. Иванов, М.А. Гурьев, В.В. Романенко, М.Н. Зенин, А.М. Гурьев

Термическая обработка высокопрочного чугуна ВЧ 50 с целью улучшения его структуры.....519

CONTENTS

SECTION 1. CONDENSED MATTER PHYSICS

- A.V. Markidonov, M.D. Starostenkov, A.N. Gostevskaya,
D.A. Lubyanyoy, P.V. Zakharov*
Molecular dynamics modeling of the formation of misorientation regions in a deformed iron crystal under the influence of a laser pulse.....413
- V.E. Gromov, S.V. Konovalov, A.B. Yuryev, M.O. Efimov*
Ways to modify the properties and applications of high-entropy Cantor alloys.....422
- E.G. Astafurova, D.O. Astapov, E.A. Zagibalova, S.V. Astafurov, E.A. Kolubaev*
Anisotropy of mechanical properties of intermetallic Ni–Al–Cr produced by dual-wire electron-beam additive manufacturing.....428
- O.V. Bachurina*
Influence of linear discrete breathers on macroscopic properties of fcc crystals.....440
- V.A. Plotnikov, A.V. Guseva, A.S. Gryaznov*
Investigation of hysteresis during thermoelastic martensitic transformations in Ti₅₀Ni_{49.9}Mo_{0.1} alloy under mechanical loading conditions.....448
- V.V. Pochetukha, A.D. Filyakov, D.A. Romanov, E.S. Vashchuk, V.E. Gromov*
Structure and phase composition of the TiB₂–Ag coating sprayed by electrical explosion method and modified by electron beam treatment.....456
- V.V. Reshetniak, A.V. Aborkin, A.V. Filippov*
Gas pressure in nanoscale pores.....467
- V.V. Zheleznov, D.P. Opra, N.S. Saenko, S.A. Sarin, A.A. Sokolov, V.G. Kuryavy,
A.Yu. Ustinov, A.G. Zavidnaya, I.V. Lukiyanchuk, S.V. Gnedenkov*
Composite material based on hard carbon and molybdenum disulfide as a negative electrode for sodium-ion batteries.....475
- N.M. Kashchenko, E.A. Korznikova, M.P. Kashchenko, V.G. Chashchina*
Dynamic theory of martensite formation in the form of a stack of crystals of the same orientation.....488
- S.G. Mamylov, I.O. Lomovsky, O.I. Lomovsky*
Interaction of quercetin with serotonin. Thermodynamic evaluation.....497

I.N. Sachkov, O.M. Ogorodnikova, I.I. Ogorodnikov

Computer simulation of the formation of anisotropic structures in powder materials
under the influence of electric current.....502

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

E.V. Aryshenskii, I.A. Zorin, A.M. Drits, S.V. Kononov, M.A. Pimonov

Study of the effect of hafnium additives in alloy 1570 on the ability of Al₃Sc particles
to inhibit recrystallization processes.....509

S.G. Ivanov, M.A. Guryev, V.V. Romanenko, M.N. Zenin, A.M. Guryev

Heat treatment of high-strength cast iron VCh 50 to improve its structure.....519

РАЗДЕЛ 1. ФИЗИКА КОНДЕНСИРОВАННОГО СОСТОЯНИЯ

Научная статья

1.3.8. Физика конденсированного состояния (физико-математические науки)

УДК 538.911

doi: 10.25712/ASTU.1811-1416.2024.04.001

МОЛЕКУЛЯРНО-ДИНАМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ОБРАЗОВАНИЯ ОБЛАСТЕЙ РАЗОРИЕНТАЦИИ В ДЕФОРМИРОВАННОМ КРИСТАЛЛЕ ЖЕЛЕЗА ПРИ ВОЗДЕЙСТВИИ ЛАЗЕРНОГО ИМПУЛЬСА

Артем Владимирович Маркидонов^{1†}, Михаил Дмитриевич Старостенков²,
Анастасия Николаевна Гостевская³, Дмитрий Анатольевич Лубяной⁴,
Павел Васильевич Захаров⁵

¹ Кузбасский гуманитарно-педагогический институт Кемеровского государственного университета, ул. Циолковского, 23, 654041, Новокузнецк, Россия

² Алтайский государственный технический университет им. И.И. Ползунова, пр. Ленина, 46, 656038, Барнаул, Россия

^{1,3} Сибирский государственный индустриальный университет, ул. Кирова, 42, 654006, Новокузнецк, Россия

⁴ Филиал Кузбасского государственного технического университета им. Т.Ф. Горбачева в г. Прокопьевске, ул. Ноградская, 19А, 653039, Прокопьевск, Россия

⁵ Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого, ул. Политехническая, 29, 195251, Санкт-Петербург, Россия

¹ markidonov_artem@mail.ru[†], <https://orcid.org/0000-0002-4566-528X>

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

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

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

⁵ zakharovpv1@rambler.ru, <https://orcid.org/0000-0002-6410-1594>

Аннотация. Известно, что воздействие лазерных импульсов на поверхность металла сопровождается такими процессами как локальный нагрев, плавление и даже испарение металла, что приводит к различным структурным изменениям поверхности. Очевидно, что в связи с широким применением лазера в качестве инструмента обработки материалов исследование процессов, сопутствующих его воздействию, является актуальной задачей, которую, впрочем, не всегда удается решить исключительно экспериментальным путем и в данном случае требуется применение дополнительных методов исследования. В представленной работе методом молекулярной динамики изучаются структурные изменения, происходящие в монокристалле железа, подвергнутому относительной деформации различной величины, при моделируемом воздействии лазерного импульса. Предполагается, что подобное воздействие сопровождается лишь разогревом облученного материала до достаточно высоких температур. Показано, что в результате последующей структурной релаксации в кристалле образуются дислокации, являющиеся откликом на внешнее воздействие, а по мере роста величины деформации формируются области разориентации. При этом для разориентации в данном случае не требуются большие деформации, а необходимо наличие жидкой фазы, а также избыточный свободный объем. Высказывается предположение, что возникновению областей разориентации также способствуют касательные напряжения, создаваемые межфазной границей.

Ключевые слова: модель, кристалл, поверхность, деформация, разориентация.

Благодарности: Исследования проводились в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования Российской Федерации № 075-00087-2401.

Для цитирования: Маркидонов А.В., Старостенков М.Д., Гостевская А.Н., Лубяной Д.А., Захаров П.В. Молекулярно-динамическое моделирование образования областей разориентации в деформированном кристалле железа при воздействии лазерного импульса // Фундаментальные проблемы современного материаловедения. 2024. Т. 21, № 4. С. 413–421. doi: 10.25712/ASTU.1811-1416.2024.04.001.

Original article

MOLECULAR DYNAMICS SIMULATION OF THE FORMATION OF MISORIENTATION AREAS IN A DEFORMED IRON CRYSTAL UNDER INFLUENCE OF A LASER PULSE**Artem V. Markidonov^{1†}, Mikhail D. Starostenkov², Anastasia N. Gostevskaya³,
Dmitry A. Lubyanyoy⁴, Pavel V. Zakharov⁵**¹Kuzbass Humanitarian Pedagogical Institute, Kemerovo State University, Tsiolkovsky Str., 23, Novokuznetsk, 654041, Russia²I.I. Polzunov Altai State Technical University, Lenin Pr., 46, Barnaul, 656038, Russia^{1,3}Siberian State Industrial University, Kirova Str., 42, Novokuznetsk, 654006, Russia⁴Branch of the Kuzbass State Technical University named after T.F. Gorbachev in Prokopyevsk, Nogradskaya Str., 19A, Prokopyevsk, 653039, Russia⁵Peter the Great St. Petersburg Polytechnic University, Politekhnicheskaya Str., 29, St. Petersburg, 195251, Russia[†]markidonov_artem@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-4566-528X>²genphys@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-6326-7613>³lokoni296@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-7328-5444>⁴lubjanoy@yandex.ru, <https://orcid.org/0000-0001-9773-3558>⁵zakharovpvl@rambler.ru, <https://orcid.org/0000-0002-6410-1594>

Abstract. It is known that the effect of laser pulses on a metal surface is accompanied by processes such as local heating, melting and even evaporation of the metal, which leads to various structural changes in the surface. Obviously, due to the widespread use of lasers as a tool for processing materials, the study of processes accompanying its effects is an urgent task, which, however, cannot always be solved exclusively experimentally and in this case the use of additional research methods is required. In the presented work, the molecular dynamics method is used to study the structural changes occurring in an iron single crystal subjected to relative deformations of various magnitudes under simulated exposure to a laser pulse. It is assumed that such an effect is accompanied only by heating the irradiated material to sufficiently high temperatures. It is shown that as a result of subsequent structural relaxation, dislocations are formed in the crystal, which are a response to external influence, and as the magnitude of the deformation increases, regions of misorientation are formed. Moreover, for misorientation in this case, large deformations are not required, but the presence of a liquid phase, as well as excess free volume, is necessary. It is suggested that the appearance of misorientation regions is also facilitated by tangential stresses created by the interphase boundary.

Keywords: model, crystal, surface, deformation, misorientation.

Acknowledgements: The investigation was carried out within the framework of the state task of the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation No. 075-00087-2401.

For citation: Markidonov, A. V., Starostenkov, M. D., Gostevskaya, A. N., Lubyanyoy, D. A. & Zakharov, P. V. Molecular dynamics modeling of the formation of misorientation regions in a deformed iron crystal under the influence of a laser pulse. *Fundamental'nye problemy sovremennogo materialovedeniya (Basic Problems of Material Science (BPMS))*, 21(4), 413–421. (In Russ.). doi: 10.25712/ASTU.1811-1416.2024.04.001.

Введение

При импульсной лазерной обработке, когда длительность воздействия на поверхность обрабатываемого материала не превышает несколько миллисекунд, но при этом локальная температура достигает огромных значений, в материале возникают зоны температурных градиентов. В результате этого воздействие лазерного излучения на твердое тело инициирует протекание различных физико-химических процессов, приводящих к формированию уникальных микроструктур. В зависимости от свойств облучаемых материалов и параметров лазера могут возникать, в частности, локальные

деформации [1, 2], перекристаллизации, сопровождающиеся ротационным поворотом субзерен [3], а также микроискажения кристаллической решетки [4], что особенно заметно для материалов, не содержащих примеси [5]. Деформации и искажения решетки возникают из-за неравновесного нагрева и последующего анизотропного теплового расширения, что может способствовать понижению симметрии кристалла. Но обнаружение искажений кристалла экспериментальным путем, к примеру с помощью рентгеноструктурного анализа, является сложной задачей, так как прочие структурные дефекты, образующиеся при лазерном воздействии, вносят заметный вклад в рентгенограм-

му. Поэтому для изучения изменений, происходящих в структуре кристалла при облучении, с успехом могут применяться методы компьютерного моделирования. Актуальность данного направления исследований обусловлена тем, что без понимания сути физических процессов, лежащих в основе структурных изменений, происходящих в кристалле при высоких скоростях нагрева, невозможно широкое применение лазерных технологий при реализации перспективных технологических процессов.

Ранее авторами с помощью метода молекулярной динамики были рассмотрены процессы структурных изменений, происходящие в ОЦК-кристалле, при модельном воздействии лазерного импульса [6-8]. В основе построенной модели лежит допущение, что лазерное воздействие приводит лишь к термическому нагреву кристалла. Численные эксперименты показали, что процесс релаксации моделируемой системы после прекращения действия лазерного импульса можно разбить на этапы, которые сопровождаются различными структурными изменениями. Так на начальном этапе в жидкой фазе наблюдается образование пустот, которые по мере приближения межфазной границы заполняются веществом. Более поздний этап сопровождается образованием дислокаций в твердой фазе, источником которых является межфазная граница, создающая касательные напряжения. И если влияние деформации на релаксационные процессы начального этапа было исследовано в работе [7], то целью настоящей работы является исследование ее влияния на позднем этапе релаксации.

Материалы, методы и методики исследования

Молекулярно-динамическая модель Исследование структурных изменений, происходящих в ОЦК-кристалле при имитируемом лазерном воздействии и деформации, проводилось при помощи метода молекулярной динамики. В качестве объекта исследования использовался монокристалл чистого железа. Численные эксперименты проводились на прямоугольной расчетной ячейке, стороны которой соответствовали кристаллографическим плоскостям (111), $(1\bar{1}0)$ и $(11\bar{2})$ (перпендикулярные им оси координат обозначим как X , Y и Z соответственно). При этом вдоль осей X и Z использовались периодические граничные условия, а

вдоль оси Y – комбинация свободных и вязких, благодаря чему создавалась поверхность кристалла.

Для описания межчастичного взаимодействия в модели применялся EAM-потенциал, параметры которого указаны в работе [9].

Решение дифференциальных уравнений движения осуществлялось при помощи скоростного алгоритма Верле. Используемый временной шаг равнялся 1 фс.

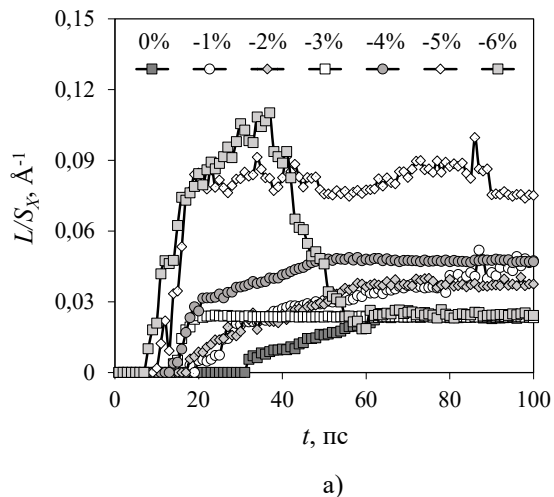
В исходном состоянии межатомное расстояние определяется равновесным параметром решетки a . Для создания одноосной деформации это расстояние уменьшалось вдоль одной из осей на задаваемую величину. После этого моделируемым частицам присваивалась кинетическая энергия, таким образом, чтобы ее среднее значение было пропорционально задаваемой температуре кристалла. Для того, чтобы поддерживать температуру в соответствии с требуемыми значениями использовалась процедура термостатирования Берендсена.

Вычисления проводились при помощи свободно распространяемого программного обеспечения для молекулярно-динамических расчетов XMD [10], а для визуализации моделируемой структуры применялся пакет OVITO [11].

Имитирование нагрева кристалла из-за лазерного воздействия осуществлялось путем неравномерного распределения кинетической энергии частиц, в результате которого вблизи поверхности кристалла температура задавалась выше средней, а по мере удаления от поверхности она снижалась. В результате этого распределение температуры в расчетной ячейке соответствовало решению тепловой задачи, в которую закладываются такие физические параметры моделируемого материала как поглощательная способность, теплопроводность, температуропроводность, а также характеристики облучения – длительность воздействия и плотность энергии q . Именно варьирование последней величины в численных экспериментах позволяет добиваться различных структурных изменений [6]. При этом начальный этап, включающий в себя нагрев расчетной ячейки моделирования (длительностью 10 пс модельного времени), сопровождается эжектированием частиц со свободной поверхности и образованием жидкой фазы, соседствующей с твердой. На втором этапе – этапе охлаждения (длительностью 90 пс модельного времени) – наблюдается процесс кристаллизации, сопровождающийся смещением межфазной границы и образованием дислокаций.

Результаты и их обсуждение

На начальном этапе исследования расчетная ячейка деформировалась вдоль оси X , соответствующей кристаллографическому направлению $[111]$. Известно, что для ОЦК-решетки это направление наиболее плотноупакованное и является направлением легчайшего скольжения. Поэтому в данном случае стоит ожидать наиболее заметных изменений структуры кристалла.



В ходе численного эксперимента выполнялись вычисления длины образующихся дислокационных линий. Для этого использовался метод, изложенный в работе [12]. Изменение приведенной длины дислокаций в течение численного эксперимента ($q = 4 \text{ МВт/см}^2$) при различной величине деформации представлено на рисунке 1а. Обоснование выбора в пользу использования приведенной величины будет представлено ниже.

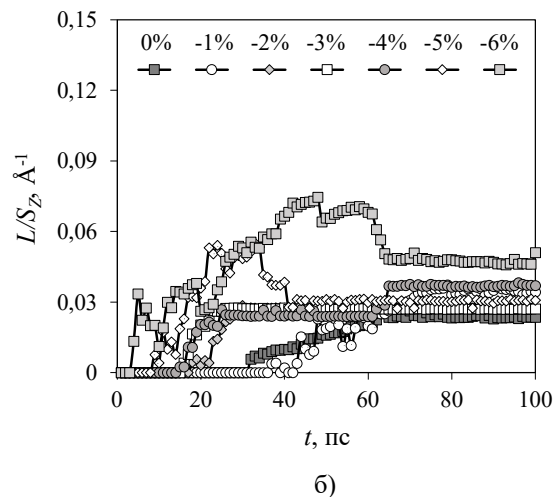


Рис.1. Изменение приведенной длины образующихся дислокаций в течение численного эксперимента при различной относительной деформации расчетной ячейки: а) сжатие вдоль оси X , б) вдоль оси Z

Fig.1. Change in the reduced length of the resulting dislocations during a numerical experiment at different relative deformations of the calculation cell: а) compression along the X axis, б) along the Z axis

При отсутствии деформации, а также при ее величине $\epsilon_x = -1\%$ и -2% , на межфазной границе зарождается одна или несколько полных дислокаций с вектором Бюргерса $\mathbf{b} = a/2 \langle 111 \rangle$, которые по мере движения границы петли растут, и либо смыкаются в петлю, либо объединяются с образованием дислокации $\mathbf{b} = a \langle 100 \rangle$. При создании деформации дислокации образуются раньше, а их общая протяженность увеличивается.

При $\epsilon_x = -3\%$ деформация расчетной ячейки начинает оказывать более значительное влияние на формирование дислокаций, и они начинают располагаться строго в плоскости (111) (см. рис.2). Поэтому для избежания влияния размера расчетной ячейки при построении зависимостей на рисунке 1 рассматривалась длина дислокаций L , отнесенная к площади грани расчетной ячейки S , по нормали к которой осуществлялась деформация.

При построении рисунка 2 визуализировались моделируемые частицы, в виде множества сфер, межфазная граница, как поверхность, по-

строенная с применением метода триангуляционной сетки, а также дислокационные линии (в данном случае $\mathbf{b} = a/2 \langle 111 \rangle$).

На рисунке 1а график зависимости при $\epsilon_x = -6\%$ демонстрирует резкое уменьшение приведенной длины дислокаций (почти в три раза) с 37 по 59 пс модельного времени. Визуальный анализ показал, что в данный момент в расчетной ячейке происходит изменение кристаллографической ориентации атомных рядов (см. рис.3). На рисунке заметны две области, имеющие ориентацию, отличную от исходной. Нижняя область разориентации, имеющая вектор разориентации $\theta = 2^\circ \left([\bar{1}] \bar{1} 2 \right]$, сформировалась еще на этапе нагрева и обусловлена деформацией решетки. Для оценки вектора разориентации выполнялись аффинные преобразования координат множества частиц, в результате которых их ориентация в расчетной ячейке возвращалась к исходной. Вторая область, разориентацию которой можно задать векторами $\theta_1 = 2^\circ \left([\bar{1}] \bar{1} 2 \right]$ и $\theta_2 = 1,2^\circ \left[1 \bar{1} 0 \right]$, образовалась

уже на этапе охлаждения и является откликом моделируемой системы на внешнее воздействие. В данном случае процесс разориентации способствует устранению дислокаций в кри-

сталле, что приводит к энергетическому выигрышу в системе. Кроме того, наблюдается значительное искривление атомных рядов.

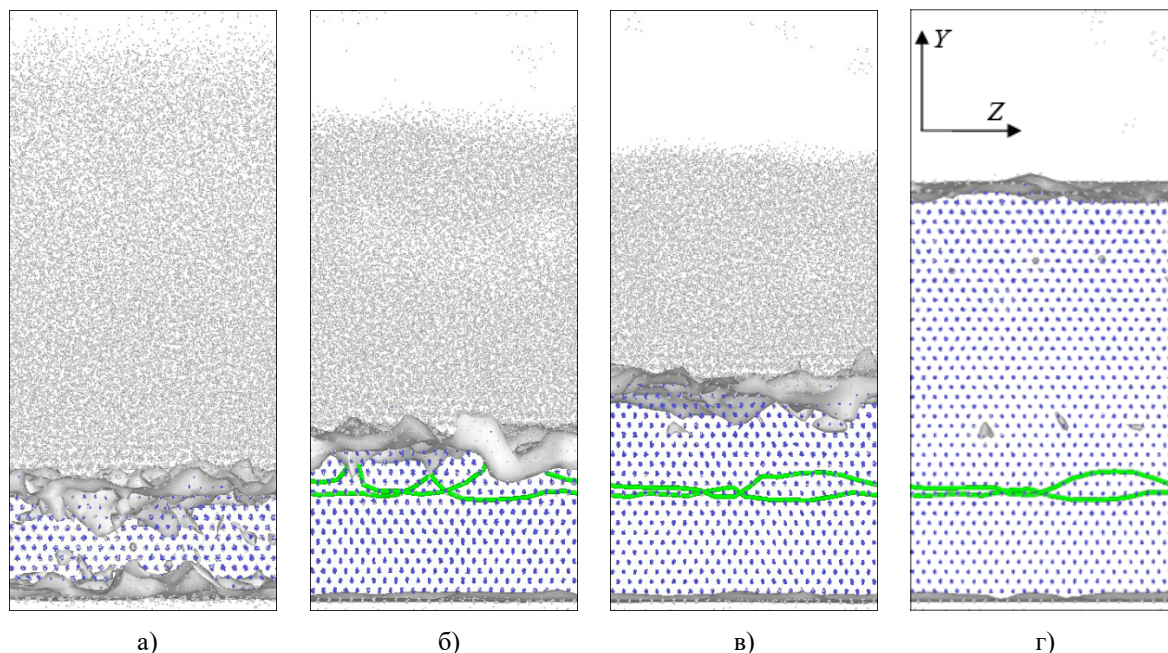


Рис.2. Фрагменты расчетной ячейки при относительной деформации $\epsilon_x = -3\%$ в различные моменты численного эксперимента: а) 10 пс, б) 20 пс, в) 30 пс и г) 100 пс модельного времени

Fig.2. Fragments of the computational cell with relative deformation $\epsilon_x = -3\%$ at different moments of the numerical experiment: a) 10 ps, b) 20 ps, c) 30 ps and d) 100 ps of model time

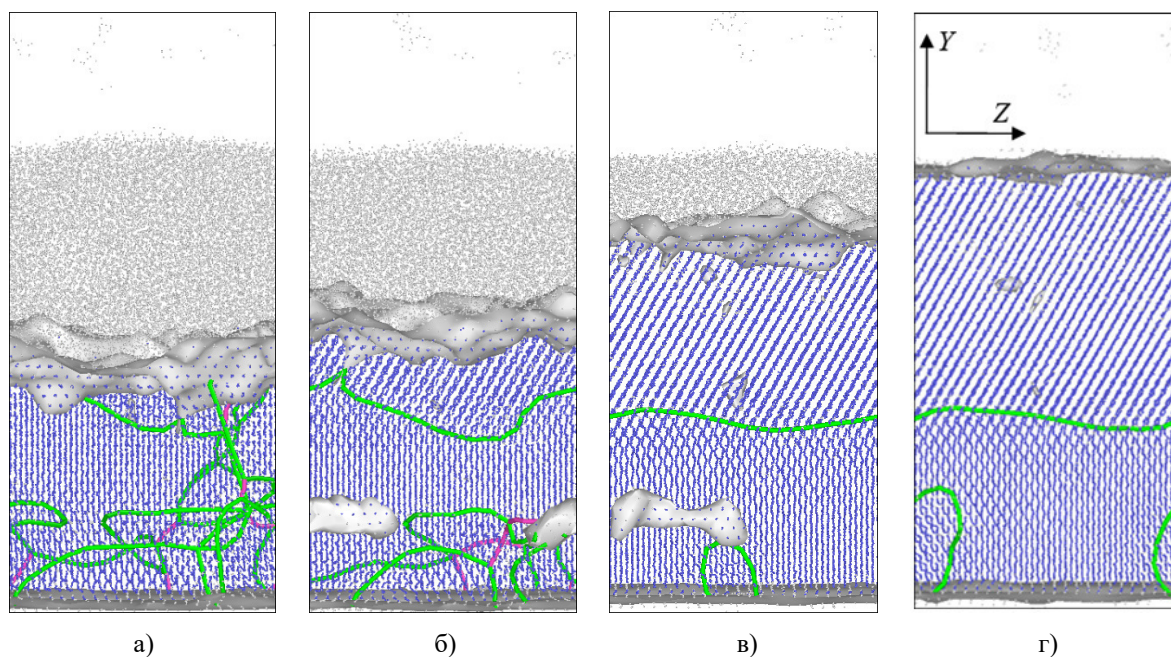


Рис.3. Фрагменты расчетной ячейки при относительной деформации $\epsilon_x = -6\%$ в различные моменты численного эксперимента: а) 37 пс, б) 43 пс, в) 59 пс и г) 100 пс модельного времени

Fig.3. Fragments of the computational cell with relative deformation $\epsilon_x = -6\%$ at different moments of the numerical experiment: a) 37 ps, b) 43 ps, c) 59 ps and d) 100 ps of model time

Нужно отметить, что, несмотря на, казалось бы, незначительную величину угла разориентации, такие области могут оказывать значительное влияние на механические свойства материала. Так в работе [13] приводятся данные, согласно которым в сильнодеформированных металлах, границы ячеек имеют среднюю разориентацию $2-3^\circ$, и оказывают сопротивление движению дислокаций по типу сопротивлений дислокаций «леса».

При сжатии расчетной ячейки вдоль оси Z , соответствующей кристаллографическому направлению, имеющему меньшую плотность упаковки по сравнению с предыдущим случаем, приведенная длина образующихся дислокаций значительно меньше (см. рис.1б). При малой величине деформации характерно образование области разориентации для той части расчетной ячейки, в которой пребывала жидкая фаза (см. рис.4). Оценки показывают для данной области $\theta = 1,3^\circ [1\bar{1}0]$.

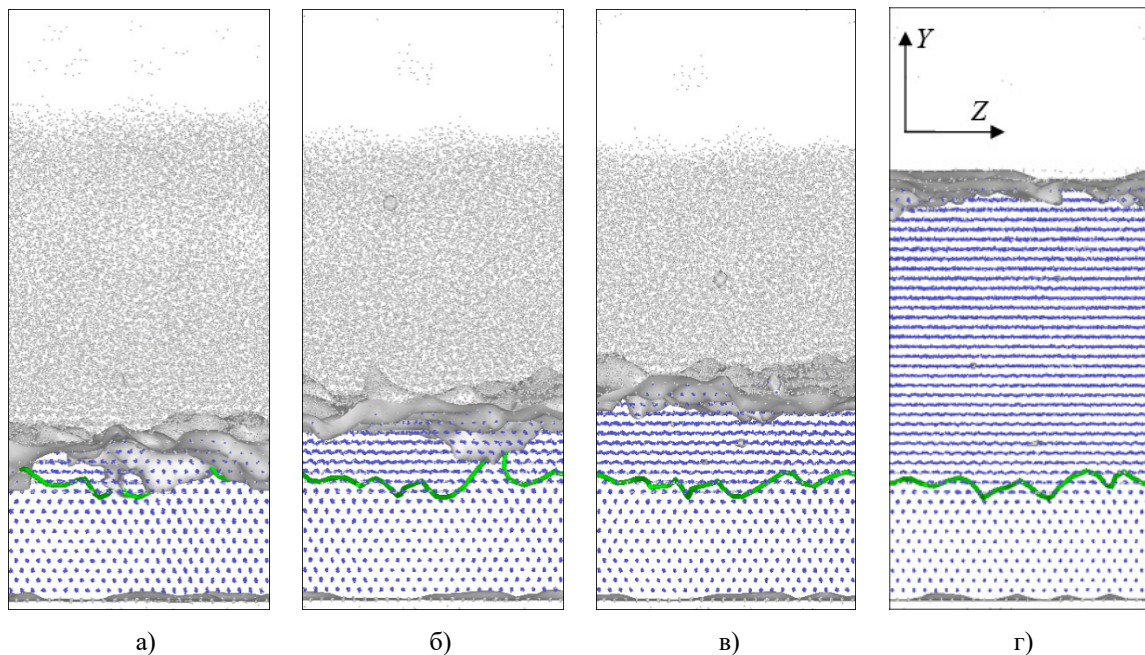


Рис.4. Фрагменты расчетной ячейки при относительной деформации $\varepsilon_z = -3\%$ в различные моменты численного эксперимента: а) 20 пс, б) 26 пс, в) 29 пс и г) 100 пс модельного времени

Fig.4. Fragments of the computational cell with relative deformation $\varepsilon_z = -3\%$ at different moments: а) 20 ps, б) 26 ps, в) 29 ps and д) 100 ps model time

По мере увеличения сжатия наблюдается образование устойчивых конфигураций дислокаций с $\mathbf{b} = a/2 \langle 111 \rangle$ и $\mathbf{b} = a \langle 100 \rangle$ (см. рис.5, на котором дислокации $\mathbf{b} = a \langle 100 \rangle$ имеют цвет, отличный от цвета дислокаций $\mathbf{b} = a/2 \langle 111 \rangle$). Кроме того, для данного случая характерно образование в процессе структурных трансформаций нескольких областей разориентации, с последующим их объединением. Так разориентация между атомными рядами на рисунке 5б достигает 30° . В результате последующей релаксации к концу численного эксперимента область разориентации имеет $\theta_1 = 1,3^\circ [11\bar{2}]$ и $\theta_2 = 0,5^\circ [1\bar{1}0]$.

Численные эксперименты, проводимые при растяжении расчетной ячейки вдоль осей X и Z , показали, что при таком виде деформации об-

разование дислокаций в модели не наблюдается вплоть до $\varepsilon = 6\%$. Дальнейшие эксперименты проводились до $\varepsilon = 9\%$, и они показали, что также имеет место разориентация кристаллической решетки.

Кроме того, дополнительно были проведены численные эксперименты при различной плотности энергии q моделируемого лазерного воздействия, меняющейся в пределах $3-4,5$ МВт/см². Оказалось, что и величина q оказывает влияние на происходящие структурные изменения. Так, например, создавая деформацию $\varepsilon_x = -5\%$ и моделируя лазерное воздействие с $q = 3$ и $3,5$ МВт/см² области разориентации в расчетной ячейке не наблюдаются, а при увеличении q до 4 и $4,5$ МВт/см² – разориентация возникает.

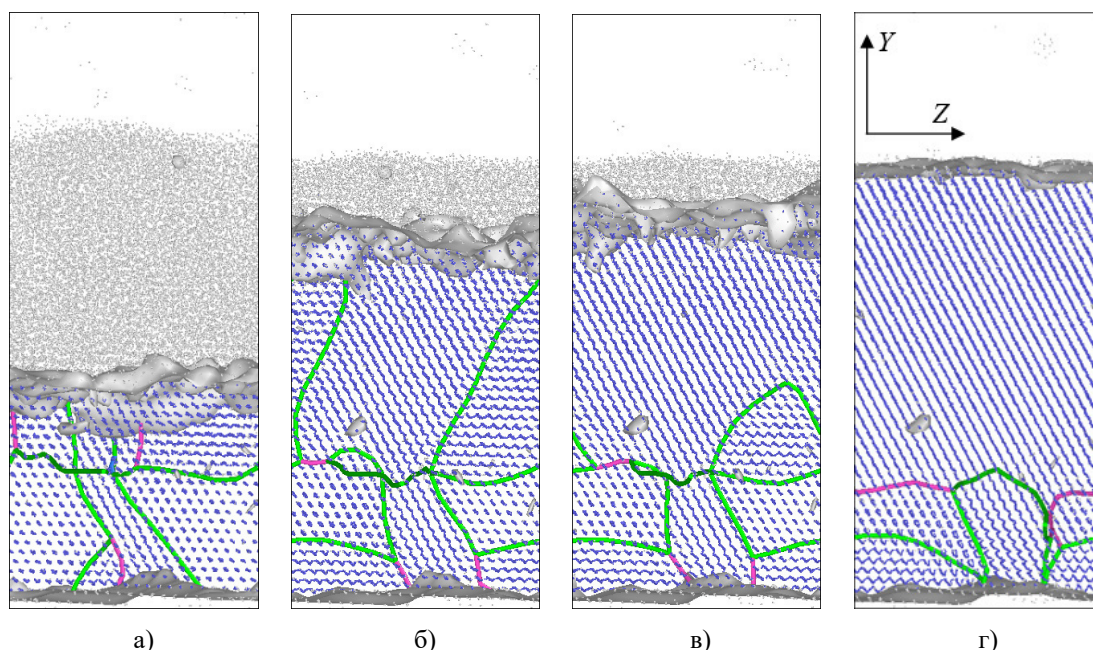


Рис.5. Изменение меры кривизны межфазной границы вдоль оси X в момент окончания этапа нагрева расчетной ячейки

Fig.5. Change in the measure of curvature of the interface along the X axis at the end of the heating stage of the computational cell

Нужно отметить следующее. Проведение сравнительных численных экспериментов при деформации расчетной ячейки и ее равномерном нагреве до 1500 К показало, что приведенная длина образующихся дислокаций сопоставима со значениями, полученными в экспериментах, приведенных выше, но при этом не наблюдаются строго выраженные области разориентации. Поэтому можно сделать вывод, что образование таких областей становится возможным только в результате образования в расчетной ячейке жидкой фазы. При последующей кристаллизации атомные ряды формируются с наиболее энергетически выгодной ориентацией. При этом увеличение q приводит к большему числу эжектированных с поверхности кристалла частиц и, как следствие, увеличению свободного объема в системе, благодаря чему процесс разориентации упрощается. Разориентация же тех областей, которые остаются в твердом состоянии, по-видимому, становится возможным благодаря межфазной границе, кривизна которой, как показали наши предыдущие исследования, создает дополнительные касательные напряжения.

Заключение

Проведенное исследование показало, что в результате модельного комбинирования тепло-

вого и силового внешнего воздействия на кристалл, в нем возможны структурные изменения, заключающиеся в образовании областей различной разориентации. При этом для формирования подобных областей не требуются большие величины деформации, но необходимы такие условия как наличие жидкой фазы, существование избыточного свободного объема и дополнительные касательные напряжения, создаваемые кривизной межфазной границы.

Список литературы

1. Бровер А.В. Комплекс механизмов упрочнения металлических материалов при импульсной лазерной обработке // Перспективные материалы. 2008. № 1. С. 63–69.
2. Малинский Т.В., Роголин В.Е., Ямщиков В.А. Пластическая деформация меди и ее сплавов при воздействии наносекундным ультрафиолетовым лазерным импульсом // Физика металлов и металловедение. 2022. Т. 123, № 2. С. 192–199.
3. Бровер А.В., Бровер Г.И. О протекании процесса рекристаллизации в быстрорежущих сталях при импульсном лазерном облучении // Вестник Донского государственного технического университета. 2011. Т. 11, № 9(60). С. 1601–1610.

4. Васильев С.В., Иванов А.Ю., Лиопо В.А. Изменения кристаллической структуры металлов под воздействием лазерного излучения // Инженерно-физический журнал. 2007. Т. 80, № 5. С. 12–18.

5. Тарасова Е.Ю., Кузнецов С.И. Гомологическое искажение кристаллической структуры алюминия при воздействии лазерного излучения // Краткие сообщения по физике ФИАН. 2008. № 10. С. 3–10.

6. Гостевская А.Н., Маркидонов А.В. Выявление преобразования структурных изменений в ОЦК кристалле при лазерном воздействии методом молекулярной динамики // Вестник Сибирского государственного индустриального университета. 2022. Т. 42, № 4. С. 11–18.

7. Маркидонов А.В., Гостевская А.Н., Громов В.Е., Старостенков М.Д., Зыков П.А. Моделирование структурных изменений в поверхностном слое деформированного ОЦК-кристалла при кратковременном внешнем высокоинтенсивном воздействии // Деформация и разрушение материалов. 2022. № 8. С. 2–8.

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

9. Mendelev M.I., Han S., Srolovitz D.J., Ackland G.J., Sun D.Y., Asta M. Development of new interatomic potentials appropriate for crystalline and liquid iron // Philosophical Magazine. 2003. V. 83, N 35. P. 3977–3994.

10. XMD – Molecular Dynamics Program: [Электронный ресурс] – Режим доступа <https://xmd.sourceforge.net>. Дата обращения: 08.06.2024.

11. Stukowski A. Visualization and analysis of atomistic simulation data with OVITO – the Open Visualization Tool // Modeling and Simulation Materials Science and Engineering. 2010. V. 18, N 1. 015012.

12. Stukowski A., Albe K. Extracting dislocations and non-dislocation crystal defects from atomistic simulation data // Modeling and Simulation in Materials Science and Engineering. 2010. V. 18, N 8. 085001.

13. Полухин П.И., Горелик С.С., Воронцов В.К. Физические основы пластической деформации. М.: «Металлургия», 1982. 584 с.

Информация об авторах

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

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

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

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

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

References

1. Brover, A. V. (2008). Complex of mechanisms for strengthening metal materials during pulsed laser processing. *Perspective materials*, (1), 63–69. (In Russ.).

2. Malinsky, T. V., Rogalin, V. E. & Yamshchikov, V. A. (2022). Plastic deformation of copper and its alloys when exposed to a nanosecond ultraviolet laser pulse. *Physics of metals and metal science*, 123(2), 192–199. (In Russ.).

3. Brover, A. V. & Brover, G. I. (2011). On the course of the recrystallization process in high-speed steels under pulsed laser irradiation. *Bulletin of the Don State Technical University*, 11(9(60)), 1601–1610. (In Russ.).

4. Vasiliev, S. V., Ivanov, A. Yu. & Liopo, V. A. (2007). Changes in the crystal structure of metals under the influence of laser radiation. *Engineering and Physical Journal*, 80(5), 12–18. (In Russ.).

5. Tarasova, E. Yu. & Kuznetsov, S. I. (2008). Homological distortion of the crystal structure of

aluminum under the influence of laser radiation. *Brief communications on physics of the Lebedev Physical Institute*, (10), 3–10. (In Russ.).

6. Gostevskaya, A. N. & Markidonov, A. V. (2022). Revealing the transformation of structural changes in a BCC crystal dynamics under laser exposure by the method of molecular. *Bulletin of the Siberian State Industrial University*, 42(4), 11–18. (In Russ.).

7. Markidonov, A. V., Gostevskaya, A. N., Gromov, V. E., Starostenkov, M. D. & Zykov, P. A. (2022). Modeling of structural changes in the surface layer of a deformed BCC crystal under short-term external high-intensity influence. *Deformation and destruction of materials*, (8), 2–8. (In Russ.).

8. Markidonov, A. V., Starostenkov, M. D., Gostevskaya, A. N., Lubyanyoy, D. A. & Zakharov, P. V. (2023). Molecular dynamics modeling of the reduction in the porosity of the surface layer of a BCC crystal caused by the action of laser pulses. *Fundamental'nye problemy sovremennogo materialovedeniya (Basic Problems of Material Science (BPMS))*, 20(2), 168–175. (In Russ.).

9. Mendeleev, M. I., Han, S., Srolovitz, D. J., Ackland, G. J., Sun, D. Y. & Asta, M. (2003). Development of new interatomic potentials appropriate for crystalline and liquid iron. *Philosophical Magazine*, 83(35), 3977–3994.

10. XMD – Molecular Dynamics Program: [Electronic resource] – Access mode <https://xmd.sourceforge.net>. Date of the application: 08.06.2024.

11. Stukowski, A. (2010). Visualization and analysis of atomistic simulation data with OVITO – the Open Visualization Tool. *Modeling and*

Simulation Materials Science and Engineering, 18(1), 015012.

12. Stukowski, A. & Albe, K. (2010). Extracting dislocations and non-dislocation crystal defects from atomistic simulation data. *Modeling and Simulation in Materials Science and Engineering*, 18(8), 085001.

13. Polukhin, P. I., Gorelik, S. S. & Vorontsov, V. K. (1982). Physical basis of plastic deformation. M.: «Metallurgy». P. 584. (In Russ.).

Information about the authors

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

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

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

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

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

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

Статья поступила в редакцию 09.09.2024; одобрена после рецензирования 17.10.2024; принята к публикации 02.12.2024.

The article was received by the editorial board on 09 Sept. 2024; approved after reviewing 17 Oct. 2024; accepted for publication 02 Dec. 2024.

Научная статья
1.3.8. Физика конденсированного состояния (физико-математические науки)
УДК 536.425:539.25:539:351
doi: 10.25712/ASTU.1811-1416.2024.04.002

ПУТИ МОДИФИЦИРОВАНИЯ СВОЙСТВ И ПРИМЕНЕНИЯ ВЫСОКОЭНТРОПИЙНЫХ КАНТОРОВСКИХ СПЛАВОВ

**Виктор Евгеньевич Громов^{1†}, Сергей Валерьевич Коновалов²,
Алексей Борисович Юрьев³, Михаил Олегович Ефимов⁴**

^{1, 2, 3, 4} Сибирский государственный индустриальный университет, ул. Кирова, 42, 654007, Новокузнецк, Россия

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

² konovalov@sibsiu.ru, <https://orcid.org/0000-0003-4809-8660>

³ rector@sibsiu.ru, <https://orcid.org/0000-0002-9932-4755>

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

Аннотация. Пятикомпонентные высокоэнтропийные сплавы ВЭС типа сплава CoCrFeNiMn Кантора, обладающие хорошим сочетанием прочностных и пластических свойств и имеющие благоприятные перспективы практического использования, вот уже более четверти века активно исследуются во всем мире. В статье представлен краткий обзор публикаций в основном зарубежных исследователей по поиску направлений изменения, (улучшения) свойств этих сплавов и их практическому применению. Проанализированы теоретические и экспериментальные работы, свидетельствующие о возможности электронных структур в формировании свойств высокоэнтропийных сплавов. Изучение магнитных свойств ВЭС, может дать важную дополнительную информацию об их электронной структуре. На примере ВЭС (CoCrFeMn)_{1-x}Ni_x, содержащих пять ферромагнитных элементов, прослежена эволюция магнитной природы с изменением температуры. Обращено внимание на необходимость ускорения масштабного практического применения ВЭС. Показаны трудности и сдерживающие факторы практического использования ВЭС и пути их преодоления. В этом направлении проведен анализ публикаций в зарубежной печати о путях создания ВЭС из отходов (лома) машиностроительной и металлургической промышленности. Выполнено сравнение структурно-фазовых состояний и механических свойств ВЭС, изготовленных из чистых составляющих элементов и отходов, содержащих нержавеющую сталь, никром, кобальтовые сплавы.

Ключевые слова: модифицирование, высокоэнтропийные сплавы, применение, свойства, структура, фазовый состав.

Благодарности: Исследование выполнено при поддержке гранта РНФ № 23-49-00015, <https://rscf.ru/project/23-49-0015>.

Для цитирования: Громов В.Е., Коновалов С.В., Юрьев А.Б., Ефимов М.О. Пути модифицирования свойств и применения высокоэнтропийных канторовских сплавов // Фундаментальные проблемы современного материаловедения. 2024. Т. 21, № 4. С. 422–427. doi: 10.25712/ASTU.1811-1416.2024.04.002.

Original article

WAYS TO MODIFY THE PROPERTIES AND APPLICATIONS OF HIGH-ENTROPY CANTOR ALLOYS

Viktor E. Gromov^{1†}, Sergey V. Kononov², Alexey B. Yuryev³, Mikhail O. Efimov⁴

^{1, 2, 3, 4} Siberian State Industrial University, Kirova Str., 42, Novokuznetsk, 654006, Russia

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

² konovalov@sibsiu.ru, <https://orcid.org/0000-0003-4809-8660>

³ rector@sibsiu.ru, <https://orcid.org/0000-0002-9932-4755>

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

Abstract. Five-component high-entropy WPP alloys such as Cantor's CoCrFeNiMn alloy, which have a good combination of strength and plastic properties and have favorable prospects for practical use, have been actively studied all over the world for more than a quarter of a century. The article provides a brief overview of publications

mainly by foreign researchers on the search for directions for changing (improving) the properties of these alloys and their practical application. Theoretical and experimental work has been analyzed, indicating the possibility of electronic structures in the formation of properties of high-entropy alloys. Studying the magnetic properties of wind turbines can provide important additional information about their electronic structure. Using the example of the WPP (CoCrFeMn)_{1-x}Ni_x, containing five ferromagnetic elements, the evolution of the magnetic nature with a change in temperature is traced. Attention is drawn to the need to accelerate the large-scale practical application of WPP. The difficulties and constraints of the practical use of wind farms and ways to overcome them are shown. In this direction, an analysis of publications in the foreign press on ways to create a wind farm from waste (scrap) of the machine-building and metallurgical industries has been carried out. The structural and phase states and mechanical properties of wind turbines made of pure constituent elements and products containing stainless steel, nichrome, and cobalt alloys are compared.

Keywords: modification, high-entropy alloys, application, properties, structure, phase composition.

Acknowledgements: The study was supported by the RGNF grant No. 23-49-00015, <https://rscf.ru/project/23-49-0015>.

For citation: Gromov, V. E., Kononov, S. V., Yuryev, A. B. & Efimov, M. O. (2024). Ways to modify the properties and applications of high-entropy Cantor alloys. *Fundamental'nye problemy sovremennogo materialovedeniya (Basic Problems of Material Science (BPMS))*, 21(4), 422–427. (In Russ.). doi: 10.25712/ASTU.1811-1416.2024.04.002.

Введение

Традиционный подход к созданию новых сплавов с определенным комплексом свойств на основе одного базового элемента в последние десятилетия становится все менее успешным. В конце прошлого и начале этого века в экономически развитых странах на базе пяти и более элементов были созданы так называемые высокоэнтропийные сплавы (ВЭС) [1], обладающие целым рядом высоких функциональных свойств, таких как коррозионная и радиационная стойкость, крио и жаропрочность, высокий уровень механических свойств и др.

Исследования структуры, стабильности и свойств ВЭС стали авангардными в физическом материаловедении [2]. Среди более, чем 30 000 статей, опубликованных за последнюю четверть века (по данным базы Scopus), особое место занимают публикации по сплаву Кантора CoCrFeNiMn, обладающему превосходными механическими свойствами при низких и высоких температурах [3]. Возможные области практического применения ВЭС вызвали необходимость тщательного исследования различных аспектов ВЭС от способов их создания до структурно-фазовых состояний и свойств, отраженных в обзорных статьях и монографиях [4, 5]. Применительно к сплаву Кантора проблема улучшения его физико-механических свойств находится в центре внимания исследователей в области физики металлов и материаловедения. В наших статьях [6,7] предложены и проанализированы направления решения этой задачи путем создания градиентных и нанокристаллических структурно-фазовых состояний и использования внешних энергетических воз-

действий. Другие направления улучшения свойств этого сплава связаны с легированием [8], термообработкой [9] и использованием фазовых диаграмм Calphad [10].

В статье [11] отмечено, что легирование Zr приводит к более низкой температуре плавления из-за образования эвтектики со всеми элементами сплава Кантора. Легирование атомами Nb в диапазоне 0-16 (ат. %) обеспечивает образование объемной доли фаз Лавеса и σ фазы до 42 %, что в свою очередь ответственно за пятикратное увеличение предела текучести от 202 МПа до 1010 МПа. Проанализированы работы по совместному легированию сплава Кантора системами Zr+Ti+Y₂O₃; Nb+C; Nb+V [12]. Показан значительный эффект улучшения механических свойств при комплексном легировании, раскрыты и обсуждены физические механизмы упрочнения. Микролегирование 0,2 % Nb сплава с 1,3 % C обеспечивает превосходное сочетание предела текучести ~ 1096 МПа и относительного удлинения ~12 % после отжига при 700 °С.

Новая парадигма разработки ВЭС Кантора низкой стоимости предложена в работе [9]. Рассмотрена стратегия проектирования сверхпрочных и пластичных многокомпонентных ГЦК сплавов путем введения так называемого «локального химического порядка», управляемого междуузлиями и создаваемого посредством простой термомеханической обработки. В опытном многокомпонентном сплаве CoCrFeMnNi, обработанном методом частичного рекристаллизационного отжига, преобладает высокая плотность тонких реек, содержащих домены ближнего и среднего порядка.

Комплекс программ термодинамических расчетов Calphad может быть весьма полезным для разработки новых ВЭС CoCrFeNiMn с повышенной прочностью. Компьютерное термодинамическое прогнозирование фазовых равновесий является при этом основой, поскольку механические свойства во многом определяются фазовым составом сплавов. Сама по себе эта задача представляется достаточно сложной ввиду неполноты описания тройных систем, в частности [10].

Вышеизложенные основные направления повышения свойств сплава Кантора, проанализированные в [4, 6, 7], не исчерпывают многообразия возможных подходов к решению этой проблемы, в связи с чем возникает необходимость анализа новых подходов и перспективных направлений создания канторовских ВЭС с высокими функциональными свойствами, что и явилось целью настоящей работы.

Результаты и их обсуждение

В последние годы в зарубежной печати появились немногочисленные публикации экспериментальных и теоретических исследований роли электронных структур в формировании свойств ВЭС [13]. Детальное знание электронных структур необходимо для понимания свойств материалов и дизайна новых ВЭС с требуемыми свойствами. Такие данные могут ответить на дискутируемый в научной печати вопрос, насколько ВЭС превосходят обычные сплавы (и превосходят ли) [14]?

В статье [14] были экспериментально проанализированы концентрационные зависимости параметров сплавов канторовского состава $(\text{CrMnFeCo})_{1-x}\text{Ni}_x$ и $(\text{CrMnCoNi})_{1-x}\text{Fe}_x$, приготовленных из компонентов высокой чистоты ($> 99,95\%$). Кроме традиционных методов физического материаловедения (рентгеновская дифрактометрия, сканирующая электронная микроскопия, наноиנדентирование) были проведены дифференциальная сканирующая калориметрия, измерения магнитной восприимчивости, намагниченности, фотоэмиссионных спектров. Ранее предсказание фазообразования на основе разработанных критериев, учитывающих термофизические параметры, отличие атомных размеров, концентрацию валентных электронов (КВЭ), электроотрицательность и др., было осуществлено в работе [5]. Концентрация валентных электронов, как показывает анализ концентрационных зависимостей параметров и свойств сплавов канторовского типа

[14], является основной характеристикой. При КВЭ $> 7,8$ стабильной будет ГЦК фаза [14].

Разные значения величин межатомного взаимодействия составляющих элементов канторовских сплавов будут обеспечивать неоднородное распределение элементов внутри этих ВЭС. А поскольку в составе сплава Кантора присутствуют ферромагнитные элементы, то и магнитные свойства будут во многом определяться их распределением. Катрирование в исследованных канторовских сплавах показало неоднородное распределение элементов на микроуровне.

Термический анализ ВЭС очень часто не проводится, что вносит значительные погрешности в оценке параметров [14]. Выполненные методами дифференциальной сканирующей калориметрии исследования показали существование различных фаз при разных значениях x . Важно отметить, что полученная при высоких температурах часть фазовой диаграммы (при $x \geq 0,2$) качественно и количественно совпала с Calphad расчетами [15]. Сравнение этих данных с результатами для обычных сплавов позволило утверждать, что термическая стабильность последних (при $x \geq 0,35$) выше, чем у ВЭС, а, следовательно, использование ВЭС при повышенных температурах нецелесообразно.

При пониженных температурах фазовая диаграмма ВЭС канторовского типа становится более сложной из-за наличия различных фаз в различных температурных и концентрационных интервалах. Продолжительный отжиг этих первоначальных ВЭС при $T < 900\text{ K}$ приводит к выделению вторых фаз, лимитирующих использование ВЭС при повышенных температурах. Выполненный в [14] анализ фотоэмиссионных спектров канторовских ВЭС с разной концентрацией Fe и Ni позволил провести сравнение со спектрами составляющих элементов, их зонной структурой и магнитными параметрами. Вид спектров сильно изменяется с изменением x , особенно для сплава $(\text{CoCrMnNi})_{1-x}\text{Fe}_x$.

Знание магнитного состояния ВЭС может дать важную дополнительную информацию о его электронной структуре. В ряде ВЭС, содержащих ферромагнетики, обнаружен новый механизм упрочнения – магнитное упрочнение [16, 17]. Это важное направление дальнейшего изучения канторовских сплавов, тем более что в литературе имеется значительные расхождения по значениям температуры Кюри и магнитным атомным моментам. Последнее, скорее всего, связано с тем, что канторовские ВЭС содержат пять ферромагнитных элементов с ши-

роким распределением обменных взаимодействий составляющих атомов и ориентаций их магнитных моментов. Изотермы намагниченности ВЭС $(\text{CoCrFeMn})_{1-x}\text{Ni}_x$ с малым содержанием Ni при 2 К свидетельствуют о его неферромагнитной природе. Отмеченный многочисленными исследователями ферромагнетизм, скорее всего, обусловлен наличием ферромагнитных кластеров в неполностью гомогенизированном материале. Моделирование методом Монте Карло подтверждает, что канторовский сплав при 10 К имеет неферромагнитную природу.

Сделанные в работе [14] выводы отличаются от уже устоявшихся представлений для ВЭС. В частности, показано, что свойства ВЭС Кантора не обязательно должны превосходить их производные с более низкой конфигурационной энтропией. Таким образом, теоретический и экспериментальный анализ электронной структуры и магнитных свойств является новым перспективным вектором в поиске путей улучшения свойств ВЭС канторовского типа.

Несмотря на достигнутые успехи в разработке, создании и исследовании различных канторовских и других пятикомпонентных ВЭС пока еще рано говорить об их реальном масштабном внедрении в каких-либо отраслях промышленности. Идет процесс накопления и осмысления информации о структуре, дефектной субструктуре и различных свойствах ВЭС [2]. Исследования ВЭС с улучшенным комплексом эксплуатационных свойств в основном проводятся в лабораторных условиях с использованием технически чистых порошковых заготовок. По сравнению с обычными сплавами решающим фактором, сдерживающим практическое применение изделий из ВЭС, может явиться стоимость сырья и затрат на его обработку (переработку). Последние операции (извлечение чистых элементов) из руд или отработанных сплавов приводит к нарушению экологии из-за выбросов парниковых газов и оксидов углерода, что также является сдерживающим фактором на практическом пути коммерческого внедрения ВЭС. В работе [18] продемонстрировано получение ВЭС эквиатомного состава из отходов (нержавеющая сталь, нихром, медная проволока), который имел микроструктуру, аналогичную той, что получилась из чистых элементов. Опасность создания ВЭС из отходов (лома) металлургического и машиностроительного производств заключается в повышенном уровне примесей, способных привести к выделению хрупких фаз, таких как фазы Лавеса, карбиды σ -фазы.

Обнадеживающие результаты при решении проблемы создания ВЭС продемонстрированы в работе [19], в которой проанализированы сплавы AlCoCrFeNi , изготовленные из чистых элементов и лома с содержанием примесей (до 20 легирующих элементов) (мас. %) 2 % и 9 %. Эти ВЭС исследовались в литом и гомогенизирующем состояниях (1100 °С в течение 24 часов). Однофазный сплав $\text{Al}_{0,3}\text{CoCrFeNi}$ имел ГЦК структуру, многофазный $\text{Al}_{0,6}\text{CoCrFeNi}$ имел ГЦК/ОЦК структуру, а $\text{Al}_{0,9}\text{CoCrFeNi}$ имел спинадальную ОЦК/ $B2$ структуру. Проведенные методами современного физического материаловедения исследования показали, что:

1. ВЭС с низким (~ 2 % масс.) содержанием примесей имели аналогичную микроструктуру и механические свойства, что и изготовленные из чистых элементов.

2. ВЭС с высоким содержанием примесей (~ 9 % масс.) обладал более высокими прочностными характеристиками (из-за фаз Лавеса и карбидов) и параметрами пластичности (из-за измельчения зеренной структуры).

3. Различные уровни примесей не оказали значительного влияния на микроструктуру $\text{Al}_{0,3}\text{CoCrFeNi}$ сплава в чистом и гомогенизированном состоянии.

4. Для ВЭС $\text{Al}_{0,6}\text{CoCrFeNi}$ роль примесей более заметна, отмечен переход крупноцентричной зеренной структуры (чистый $\text{Al}_{0,6}\text{CoCrFeNi}$) в равноосную при ~ 9 % масс и тонкую дендритную структуру при содержании примесей ~ 2 % масс. При этом высокий уровень примесей (~ 9 % масс.) приводил к сильному измельчению ГЦК фазы.

5. Для ВЭС $\text{Al}_{0,9}\text{CoCrFeNi}$ высокое содержание примесей препятствовало образованию ГЦК фазы и обеспечивало высокий предел текучести (~ 1,5 ГПа) и удовлетворительную пластичность.

Резюмируя вышеизложенные в [18, 19] результаты можно утверждать, что показан перспективный путь создания ВЭС для их практического применения.

Заключение

Представлен краткий обзор последних работ зарубежных и отечественных исследователей по разным направлениям модифицирования свойств высокоэнтропийных сплавов канторовского типа. Особое внимание обращено на анализ теоретических и экспериментальных работ о роли электронных структур в формировании свойств ВЭС. Проанализированы результаты исследований возможностей создания ВЭС из

отходов промышленных производств и их практического использования.

Список литературы

- Miracle D.B. High entropy alloys as a bold step forward in alloy development // *Nature Communications*. 2019. V. 10. P. 1805.
- Gromov V.E., Konovalov S.V., Ivanov Yu.F., Osintsev K.A. Structure and properties of high-entropy alloys. Springer. Advanced structured materials, 2021. 110 p.
- Gromov V.E., Ivanov Yu.F., Osintsev K.A., Shlyarova Yu.A., Panchenko I.A. Structure and properties of high-entropy alloys. Ru. Science Moscow, 2021. 203 p.
- George E.P., Raabe D., Ritchie R.O. High-entropy alloys // *Nat. Rev. Mater.* 2019. N 4. P. 515–534.
- Gao M.C., Yeh J.-W., Liaw P.K., Zhang Y. High Entropy Alloys; Springer International Publisher: Cham, Switzerland, 2016. 516 p.
- Иванов Ю.Ф., Громов В.Е., Ефимов М.О., Шлярова Ю.А., Панченко И.А. и др. Структура зоны контакта наплавка-подложка, подвергнутой электронно-пучковой обработке // *Письма в ЖТФ*. 2023. Т. 49, № 6. С. 26–31.
- Иванов Ю.Ф., Громов В.Е., Коновалов С.В., Шугуров В.В., Ефимов М.О. и др. Структура и свойства высокоэнтروпийного сплава, подвергнутого электронно-ионно-плазменной обработке // *Проблемы черной металлургии и материаловедения*. 2022. № 4. С. 102–116.
- Gao N., Lu D.H., Zhao Y.Y., Liu X.W., Liu G.H. et al. Strengthening of a CrMnFeCoNi high-entropy alloy by carbide precipitation // *Journal of Alloys and Compounds*. 2019. V. 792. P. 1028–1035.
- He Z., Guo Y., Sun L., Yan H.-L., Guan X. et al. Interstitial-driven local chemical order enables ultrastrong face-centered cubic multicomponent alloys // *Acta Materialia*. 2023. V. 243. 118495.
- Abrahams K., Zomorodpoosh S., Khorasgani A., Roslyakova I., Steinbach I. et al. Automated assessment of a kinetic database for fcc Co–Cr–Fe–Mn–Ni high entropy alloys // *Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering*. 2021. V. 29. 055007.
- Zeng Z., Xiang M., Dan Z., Shi J., Wang W. et al. Mechanical properties of Cantor alloys driven by additional elements: a review // *Journal of Materials Research and Technology*. 2021. V. 15. P. 192–1934.
- Peng S., Lu Z., Gao S., Li H. Improved microstructure and mechanical properties of ODS-CoCrFeNiMn high entropy alloys by different Ti, Zr and Y₂O₃ addition // *Journal of Alloys and Compounds*. 2023. V. 935. 168166.
- Biljaković K., Remenyi G., Figueroa I.A., Ristić R., Pajić D. et al. Electronic structure and properties of (TiZrNbCu)_{1-x}Ni_x high entropy amorphous alloys // *J. Alloys Compd.* 2017. V. 695. P. 2661–2668.
- Babić E., Drobac D., Figueroa I.A., Brocq M.L., Marohnić Z. et al. Transition from High-Entropy to Conventional Alloys: Which Are Better? // *Materials*. 2021. V. 14. P. 5824.
- Bracq G., Laurent-Brocq M., Perriere L., Pires R., Joubert J.-M. et al. The fcc solid solution stability in the Co–Cr–Fe–Mn–Ni multicomponent system // *Acta Mater.* 2017. V. 128. P. 327–336.
- Niu C., LaRosa C.R., Miao J., Mills M.J., Ghazisaeidi M. Magnetically-driven phase transformation strengthening in high entropy alloys // *Nat. Comm.* 2018. N 9. 1363.
- Yang Z., Sun J., Lu S., Vitos L. A comparative study of solid-solution strengthening in Cr–Co–Ni complex concentrated alloys: The effect of magnetism // *Comp. Mater. Sci.* 2021. V. 192. 110408.
- Hariharan K., Sivaprasad K. Sustainable Low-Cost Method for Production of High Entropy Alloys from Alloy Scraps // *J. Sustain. Metall.* 2022. V. 8. P. 625–631.
- Chao Q., Joseph J., Annasamy M., Hodgson P., Barnett M.R. et al. Al_xCoCrFeNi high entropy alloys from metal scrap: Microstructure and mechanical properties // *Journal of Alloys and Compounds*. 2024. V. 976. 173002.

Информация об авторах

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

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

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

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

References

- Miracle, D. B. (2019). High entropy alloys as a bold step forward in alloy development. *Nature Communications*, 10, 1805.

2. Gromov, V. E., Konovalov, S. V., Ivanov, Yu. F. & Osintsev, K. A. (2021). Structure and properties of high-entropy alloys. Springer. Advanced structured materials. P. 110.
3. Gromov, V. E., Ivanov, Yu. F., Osintsev, K. A., Shlyarova, Yu. A. & Panchenko, I. A. (2021). Structure and properties of high-entropy alloys. Ru. Science Moscow. P. 203.
4. George, E. P., Raabe, D. & Ritchie, R. O. (2019). High-entropy alloys. *Nat. Rev. Mater.*, (4), 515–534.
5. Gao, M. C., Yeh, J.-W., Liaw, P. K. & Zhang, Y. (2016). High Entropy Alloys; Springer International Publisher: Cham, Switzerland. P. 516.
6. Ivanov, Yu. F., Gromov, V. E., Efimov, M. O., Shlyarova, Yu. A. & Panchenko, I. A. i dr. (2023). Структура зоны контакта наплавка-подложка, подвергнутой электронно-пучковой обработке. *Pis'ma v ZHTF*, 49(6), 26–31. (In Russ.).
7. Ivanov, Yu. F., Gromov, V. E., Konovalov, S. V., Shugurov, V. V. & Efimov, M. O. i dr. (2022). Структура и свойства высокоэнтропийного сплава, подвергнутого электронно-ионно-плазменной обработке. *Problemy chernoy metallurgii i materialovedeniya*, (4), 102–116. (In Russ.).
8. Gao, N., Lu, D. H., Zhao, Y. Y., Liu, X. W. & Liu, G. H. et al. (2019). Strengthening of a CrMnFeCoNi high-entropy alloy by carbide precipitation. *Journal of Alloys and Compounds*, 792, 1028–1035.
9. He, Z., Guo, Y., Sun, L., Yan, H.-L. & Guan, X. et al. (2023). Interstitial-driven local chemical order enables ultrastrong face-centered cubic multicomponent alloys. *Acta Materialia*, 243, 118495.
10. Abrahams, K., Zomorodpoosh, S., Khorasgani, A., Roslyakova, I. & Steinbach, I. et al. (2021). Automated assessment of a kinetic database for fcc Co–Cr–Fe–Mn–Ni high entropy alloys. *Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering*, 29, 055007.
11. Zeng, Z., Xiang, M., Dan, Z., Shi, J. & Wang, W. et al. (2021). Mechanical properties of Cantor alloys driven by additional elements: a review. *Journal of Materials Research and Technology*, 15, 192–1934.
12. Peng, S., Lu, Z., Gao, S. & Li, H. (2023). Improved microstructure and mechanical properties of ODS-CoCrFeNiMn high entropy alloys by different Ti, Zr and Y₂O₃ addition. *Journal of Alloys and Compounds*, 935, 168166.
13. Biljaković, K., Remenyi, G., Figueroa, I. A., Ristić, R. & Pajić, D. et al. (2017). Electronic structure and properties of (TiZrNbCu)_{1-x}Ni_x high entropy amorphous alloys. *J. Alloys Compd.*, 695, 2661–2668.
14. Babić, E., Drobac, D., Figueroa, I. A., Brocq, M. L. & Marohnić, Z. et al. (2021). Transition from High-Entropy to Conventional Alloys: Which Are Better? *Materials*, 14, 5824.
15. Bracq, G., Laurent-Brocq, M., Perriere, L., Pires, R. & Joubert, J.-M. et al. (2017). The fcc solid solution stability in the Co–Cr–Fe–Mn–Ni multi-component system. *Acta Mater.*, 128, 327–336.
16. Niu, C., LaRosa, C. R., Miao, J., Mills, M. J. & Ghazisaeidi, M. (2018). Magnetically-driven phase transformation strengthening in high entropy alloys. *Nat. Comm.*, (9), 1363.
17. Yang, Z., Sun, J., Lu, S. & Vitos, L. (2021). A comparative study of solid-solution strengthening in Cr–Co–Ni complex concentrated alloys: The effect of magnetism. *Comp. Mater. Sci.*, 192, 110408.
18. Hariharan, K. & Sivaprasad, K. (2022). Sustainable Low-Cost Method for Production of High Entropy Alloys from Alloy Scraps. *J. Sustain. Metall.*, 8, 625–631.
19. Chao, Q., Joseph, J., Annasamy, M., Hodgson, P. & Barnett, M. R. et al. (2024). Al_xCoCrFeNi high entropy alloys from metal scrap: Microstructure and mechanical properties. *Journal of Alloys and Compounds*, 976, 173002.

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.

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

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

M. O. Efimov – PhD student, Department of Natural Sciences prof. V.M. Finkel, Siberian State Industrial University.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

The authors declare that there is no conflict of interest.

Статья поступила в редакцию 09.09.2024; одобрена после рецензирования 17.10.2024; принята к публикации 02.12.2024.

The article was received by the editorial board on 09 Sept. 2024; approved after reviewing 17 Oct. 2024; accepted for publication 02 Dec. 2024.

Научная статья

1.3.8. Физика конденсированного состояния (физико-математические науки)

УДК 620.172.521.2

doi: 10.25712/ASTU.1811-1416.2024.04.003

**АНИЗОТРОПИЯ МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ИНТЕРМЕТАЛЛИДА СИСТЕМЫ
Ni–Cr–Al, ПОЛУЧЕННОГО МЕТОДОМ ДВУХПРОВОЛОЧНОГО
АДДИТИВНОГО ПРОИЗВОДСТВА****Елена Геннадьевна Астафурова^{1†}, Денис Олегович Астапов², Елена Андреевна Загибалова³,
Сергей Владимирович Астафуров⁴, Евгений Александрович Колубаев⁵**

^{1, 2, 3, 4, 5} Институт физики прочности и материаловедения Сибирского отделения Российской академии наук, пр. Академический, 2/4, Томск, 634055, Россия

¹ elena.g.astafurova@ispms.ru[†], <https://orcid.org/0000-0002-1995-4205>

² denis.0612@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-1277-4180>

³ zagibalova.elena@ispms.ru, <https://orcid.org/0000-0002-2079-7198>

⁴ svastafurov@ispms.ru, <https://orcid.org/0000-0003-3532-3777>

⁵ eak@ispms.ru, <https://orcid.org/0000-0001-7288-3656>

Аннотация. В работе исследованы фазовый состав и механические свойства интерметаллического сплава системы Ni–Al–Cr, полученного с использованием двухпроволочного электронно-лучевого аддитивного производства. Заготовки сплава получали при одновременной подаче в ванну расплава промышленных проволок никромового сплава и алюминия. Показано, что полученный материал обладает неоднородной по фазовому составу дендритной микроструктурой, состоящей преимущественно из фаз на основе Ni₃Al и Ni₃Cr. При этом для полученного сплава характерна слабая анизотропия предела текучести и предела прочности на растяжение в интервале температур 300–1273 К и пластичности при температурах меньше 1073 К. При температурах механических испытаний более 1073 К образцы, ориентированные вдоль подложки, характеризуются большей пластичностью, чем те, ось растяжения которых совпадает с направлением роста, что связано с особенностями фазового состава и морфологии дендритов в аддитивно произведенном материале. Показано, что наилучшее сочетание прочности и пластичности в аддитивно произведенном сплаве системы Ni–Al–Cr наблюдается в интервале температур растяжения 673–873 К. Исследуемые интерметаллические сплавы разработаны для производства интерметаллических покрытий методом электронно-лучевого аддитивного производства.

Ключевые слова: электронно-лучевое аддитивное производство, сплав NiCr, Al, интерметаллид, механические свойства.

Благодарности: Исследования выполнены в рамках проекта государственного задания FWRW-2022-0005 с использованием оборудования ЦКП «Нанотех» ИФПМ СО РАН. Авторы выражают благодарность к.ф.-м.н. Рубцову В.Е. и к.ф.-м.н. Никонову С.Ю. за помощь в аддитивном производстве материала.

Для цитирования: Астафурова Е.Г., Астапов Д.О., Загибалова Е.А., Астафуров С.В., Колубаев Е.А. Анизотропия механических свойств интерметаллида системы Ni–Al–Cr, полученного методом двухпроволочного аддитивного производства // *Фундаментальные проблемы современного материаловедения*. 2024. Т. 21, № 4. С. 428–439. doi: 10.25712/ASTU.1811-1416.2024.04.003.

Original article

ANISOTROPY OF MECHANICAL PROPERTIES OF INTERMETALLIC Ni–Al–Cr PRODUCED BY DUAL-WIRE ELECTRON-BEAM ADDITIVE MANUFACTURING

Elena G. Astafurova^{1†}, Denis O. Astapov², Elena A. Zagibalova³, Sergey V. Astafurov⁴,
Evgenii A. Kolubaev⁵

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

¹ elena.g.astafurova@ispms.ru[†], <https://orcid.org/0000-0002-1995-4205>

² denis.0612@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-1277-4180>

³ zagibalova.elena@ispms.ru, <https://orcid.org/0000-0002-2079-7198>

⁴ svastafurov@ispms.ru, <https://orcid.org/0000-0003-3532-3777>

⁵ eak@ispms.ru, <https://orcid.org/0000-0001-7288-3656>

Abstract. We investigated the phase composition and mechanical properties of an intermetallic alloy of the Ni–Al–Cr system obtained using a dual-wire electron beam additive manufacturing. Alloy billets were obtained by simultaneously feeding industrial wires of nichrome alloy and aluminum into the melting pool. It was shown that the resulting material has a dendritic microstructure that is heterogeneous in phase composition, consisting mainly of phases based on Ni₃Al and Ni₃Cr. In this case, the resulting alloy is characterized by a weak anisotropy of an yield strength and an ultimate tensile strength in the temperature range 300–1273 K and plasticity at temperatures below 1073 K. At mechanical test temperatures higher than 1073 K, samples oriented along the deposition direction are characterized by greater plasticity than those whose tensile axis coincides with the building direction, which is associated with the peculiarities of the phase composition and morphology of dendrites in the additively produced material. It has been shown that the best combination of strength and ductility in additively produced alloy of the Ni–Al–Cr system is observed in the tensile temperature range of 673–873 K. The intermetallic alloys under study are designed for the production of intermetallic coatings using electron beam additive manufacturing.

Keywords: electron-beam additive manufacturing, NiCr alloy, Al, intermetallic, mechanical properties.

Acknowledgements: The investigation was funded by the Government research assignment for ISPMS SB RAS (project FWRW-2022-0005) and conducted using the equipment of the ISPMS SB RAS («Nanotech» center). The authors thank Dr. V. Rubtsov and Dr. S. Nikonov for their assistance with the additive manufacturing of the materials.

For citation: Astafurova, E. G., Astapov, D. O., Zagibalova, E. A., Astafurov, S. V. & Kolubaev, E. A. (2024). Anisotropy of mechanical properties of intermetallic Ni–Al–Cr produced by dual-wire electron-beam additive manufacturing. *Fundamental'nye problemy sovremennogo materialovedeniya (Basic Problems of Material Science (BPMS))*, 21(4), 428–439. (In Russ.). doi: 10.25712/ASTU.1811-1416.2024.04.003.

Введение

Интерметаллические сплавы широко применяются в промышленности и технике. Они обладают значительной твердостью, химической стойкостью, жаропрочностью и имеют более высокие температуры плавления, чем чистые металлы, входящие в их состав [1, 2]. Благодаря этому интерметаллиды, в частности интерметаллиды системы Ni–Al, стали одним из наиболее привлекательных материалов для эксплуатации при повышенных температурах [2–5]. Особый интерес представляет интерметаллический сплав Ni₃Al, который при сравнительно небольшой плотности обладает высокой жаростойкостью [6, 7]. Кристаллическая решетка этого интерметаллида является упорядо-

ченной сверхструктурой типа L1₂, в элементарной ячейке которой атомы алюминия занимают вершины куба, а атомы никеля – центры граней [8]. В отличие от сталей или чистых металлов механические свойства сплавов на основе Ni₃Al возрастают с увеличением температуры и достигают максимума в интервале 873–1273 K [9, 10], то есть наблюдается аномальная температурная зависимость прочностных характеристик, которая связана с особым механизмом движения дислокаций в упорядоченной γ' -фазе Ni₃Al [9, 10]. В частности, происходит образование «замороженных» комплексов, состоящих из сверхдислокаций, вышедших при деформации на новую плоскость скольжения, и дислокаций, оставшихся в первичной плоскости [10]. Предел текучести литого сплава Ni₃Al при ком-

натной температуре не превышает 110 МПа, а удлинение варьируется от 1,0 до 1,7 %, то есть его механические свойства при $T = 297$ К относительно невысокие [10]. На пике свойств при $T = 873$ - 1273 К предел текучести может достигать 600 МПа [9, 10].

Основные механизмы упрочнения сплава Ni_3Al связаны с формированием кристаллографической текстуры, твердорастворным упрочнением и созданием гетерофазной структуры с оптимальным значением несоответствия параметров кристаллических решеток γ - и γ' -фаз [11]. Наиболее эффективный способ повышения прочности интерметаллида Ni_3Al состоит в легировании различными элементами. Эффективность твердорастворного упрочнения определяется различием в электронном строении и размерах атомов алюминия или никеля и легирующих элементов [11]. Чем больше искажение структуры Ni_3Al , тем значительнее твердорастворное упрочнение при низких и умеренных температурах [11].

Широкие пределы легирования сплава Ni_3Al без нарушения фазовой стабильности позволяют использовать различные металлы в качестве легирующих добавок [12, 13]. Одним из таких металлов является Cr, размер атомов которого позволяет ему замещать оба компонента в соединении A_3B . Поэтому Cr, будучи введенным в сплав, способен повысить долю γ' -фазы в двухфазной $\gamma+\gamma'$ структуре сплавов системы Ni–Al [14].

Традиционные способы производства интерметаллических сплавов достаточно сложны и ресурсозатратны [15-17]. Кроме того, данные сплавы характеризуются плохой обрабатываемостью из-за высокой твердости и низкой пластичности. Поэтому перспективным методом получения конечных изделий из интерметаллических сплавов является 3D-печать (или аддитивное производство) [15]. Метод 3D-печати изделий заключается в послойном нанесении сырья (порошка или проволоки) и его плавлении с использованием электронного, электродугового или лазерного источника энергии, траектория движения которых задается системой автоматизированного проектирования [15-21]. Аддитивное производство по сравнению с традиционными методами (литьем, штамповкой и т.д.) позволяет создавать сложные по форме изделия различных размеров, в том числе крупногабаритные [15, 16].

С использованием метода проволочного электродугового аддитивного производства в работе [22] удалось получить заготовки интерметаллического сплава системы Ni–Al. По мере увеличения содержания Ni микроструктура получаемых заготовок изменялась в направлении роста от смеси NiAl/ Ni_3Al до более сложной композиции $Ni_3Al+\gamma-Ni/\gamma'-Ni_3Al$. При комнатной температуре предел текучести аддитивно выращенного интерметаллида Ni–Al достигал 100 МПа, предел прочности – 200 МПа. Эта работа показывает возможность получения интерметаллических сплавов методом аддитивного производства, причем свойства полученного материала мало уступают свойствам литого сплава Ni_3Al .

В работе [23] показана возможность получения интерметаллида системы Ni–Cr–Al методом электронно-лучевого аддитивного производства (ЭЛАП). Полученный сплав обладал гетерофазной структурой и представлял собой смесь фаз Ni_3Al и Ni_3Cr . Для данной системы в [23] установлена аномальная температурная зависимость прочностных свойств (предела текучести и предела прочности), максимальные значения которых получены при температуре 873 К – предел текучести 660 МПа, предел прочности – более 1000 МПа. Поскольку в процессе ЭЛАП возможно развитие процессов направленной кристаллизации и формирование столбчатых зерен [15], то остается актуальным вопрос об анизотропии механических свойств интерметаллических сплавов системы Ni–Cr–Al, полученных с помощью технологии электронно-лучевого аддитивного производства.

Цель работы – изучить механические свойства заготовок произведенного методом ЭЛАП сплава системы Ni–Cr–Al при одноосном статическом растяжении в интервале температур 297-1273 К в зависимости от ориентации образцов относительно направления роста.

Материалы и методы исследования

Заготовки интерметаллического сплава получали методом двухпроволочного электронно-лучевого аддитивного производства на лабораторной установке, разработанной в ИФПМ СО РАН (Томск, Россия) [24]. Они имели линейные размеры $30 \times 30 \times 40$ мм³.

Промышленные проволоки NiCr (сплав X20H80) и Al (сварочная проволока ESAB ОК Autrod 1070) подавались одновременно в ванну расплава и плавилась электронным пучком, при этом на подложку осаждалось 40 слоев сплава, каждый из которых формировался путем нанесения параллельных друг другу рядов материала (в плоскости параллельной подложки). Диаметр проволок составлял 1,2 мм, их химический состав приведен в таблице 1. Толщина одного слоя составляла 0,5-0,7 мм. Направление нанесения проволок не менялось в течение всего процесса 3D-печати. Соотношение скоростей подачи проволок NiCr:Al составляло 3:1. Далее по тексту полученный интерметаллидный сплав обозначен как «3NiCr+Al». Процесс аддитивного производства осуществлялся в вакуумной камере при ускоряющем напряжении 30 кВ и токе пучка 43 мА. В качестве подложки использовались пластины из стали 08Г2С. Для исключения ее влияния на состав получаемого сплава в процессе ЭЛАП на подложку предварительно осаждались пять барьерных слоев сплава NiCr.

Для исследования анизотропии механических свойств полученных методом ЭЛАП заготовок из их центральных частей вырезали две серии образцов в форме двойных лопаток с размерами рабочей части $12 \times 2,6 \times 1,4$ мм³ и осями растяжения, направленными вдоль направления роста (серия I на рис.1) и перпендикулярно им – параллельно подложке (серия II на рис.1). Все образцы были механически отшлифованы и отполированы с использованием наждачной бумаги и суспензии оксида алюминия.

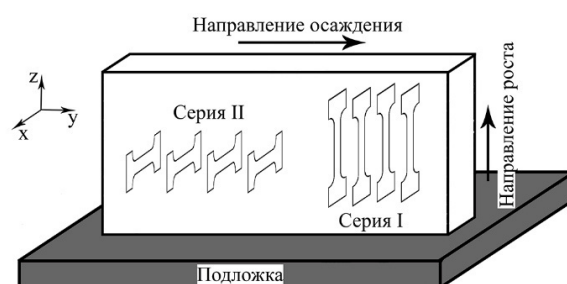


Рис.1. Схематическое изображение ориентации образцов на растяжение в аддитивно полученной заготовке

Fig.1. Scheme of the orientation of additive manufactured tensile samples

Изучение фазового состава проводилось для образцов, вырезанных в трех ортогональных плоскостях (XY, YZ и ZX, рис.1). Рентгеновский фазовый анализ проводился с использованием дифрактометра ДРОН 3М (Буревестник) с использованием Co-K α излучения в интервале углов $2\theta = 40\div 120^\circ$. Для проведения качественного фазового анализа полученные рентгенограммы расшифровывались с использованием программного обеспечения PowderCell с базой данных Powder Diffraction File (PDF). Исследование микроструктуры сплавов проводилось с использованием сканирующего электронного микроскопа (СЭМ, LEO EVO 50, Zeiss), оснащенного приставками для энергодисперсионной спектроскопии (ЭДС).

Механические испытания проводились на электромеханической машине LFM-125 (Walter + Bai AG, Швейцария) в интервале температур 297-1273 К с начальной скоростью деформации $5 \cdot 10^{-4}$ с⁻¹. При каждой температуре проводилось испытание не менее 5 образцов.

Таблица 1. Химический состав проволок (в мас. %), использованных в процессе ЭЛАП

Table 1. Chemical composition (in mass. %) of the wires used for the EBAM process

Проволока	Химический элемент										
	Ni	Cr	Al	Fe	C	Si	Mn	S	P	Ti	Cu
NiCr	73-79	20-23	≤ 0,2	≤ 1,5	≤ 0,1	0,9-1,5	≤ 0,7	≤ 0,02	≤ 0,03	≤ 0,3	–
Al	–	–	≥ 99,5	≤ 0,4	–	≤ 0,3	≤ 0,05	–	–	≤ 0,05	≤ 0,05

Результаты и их обсуждение

На рисунке 2 представлены результаты рентгеноструктурного анализа образцов сплава «3NiCr+Al», вырезанных в разных сечениях по отношению к направлению роста заготовки.

Исследуемый интерметаллический сплав является гетерофазным. Линии рентгеновской дифракции с наибольшей интенсивностью принадлежат фазам Ni₃Cr, Ni₃Al и Ni, при этом фазы Ni₃Cr и Ni₃Al могут быть дополнительно легированы химическими элементами, входящи-

ми в состав проволок (Cr и Al). Наряду с $Ni_3(Cr, Al)$ рентгеновские линии могут быть также отнесены к эквивалентной фазе $NiAl$ и чистым металлам Al, Cr. Однако эти фазы не могут быть определены с полной достоверностью из-за малой интенсивности и недостаточного для анализа количества рентгеновских максимумов.

Сопоставление рентгенограмм для образцов с различной ориентацией по отношению к направлению роста заготовки показало, что фазовый состав их одинаков, но интенсивность и отношение интенсивностей рентгеновских линий, соответствующим основным фазам, разная (рис.2). Так, на рентгенограмме 3 (плоскость XY, перпендикулярная направлению роста заготовки, рис. 1) по сравнению с рентгенограммами 1 и 2 (ортогональные плоскости YZ и ZX, ориентированные вдоль направления роста, рис.1) наибольшей интенсивностью обладает линия (200) $Ni_3(Al, Cr)$. Следовательно, в исследуемых образцах имеет место преимущественное отражение от плоскостей типа (100). Полученные результаты согласуются с выявленными ранее особенностями направленной кристаллизации при аддитивном изготовлении материала Ti-6Al-4V, в котором при 3D-печати формируется текстура $\langle 001 \rangle$ [15]. Это означает, что образцы для растяжения серии I (ориен-

тированные вдоль направления роста заготовки, рис.1) будут обладать ярко выраженной текстурой, а ось растяжения у таких образцов будет совпадать с направлением $\langle 001 \rangle$ в большинстве зерен.

На рисунке 3 приведены СЭМ-изображения микроструктуры исследуемых образцов в плоскости XZ (для других плоскостей структура аналогична). Анализ изображений показал, что в материале формируется дендритная микроструктура. Дендриты и междендритные области отличаются контрастом: светло-серые области на рисунке 3 являются дендритами, а темно-серые – междендритными участками. Часть межфазных границ «дендрит/междендрит» гладкая, а часть имеет «зубчатое» строение. Средняя ширина дендритной ламели составляет 10 мкм, но имеются участки с дендритами, поперечный размер ламелей которых не превышает 1 мкм (рис.3б,в). Стоит отметить, что из-за формирования такой дисперсной микроструктуры анизотропия механических свойств в данной системе может быть подавлена, поскольку свободный пробег дислокаций будет ограничен не границами столбчатых зерен, характерных для аддитивно произведенных образцов [15], а границами между дендритными и междендритными областями.

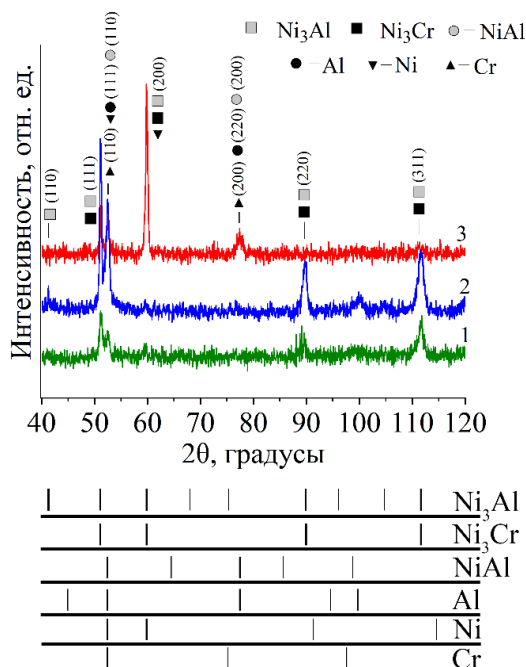


Рис.2. Рентгенограммы для образцов сплава $\langle 3NiCr+Al \rangle$, полученных в разных сечениях заготовки (1 – плоскость YZ, 2 – плоскость ZX, 3 – плоскость XY); ориентация координатных осей показана на рис. 1

Fig.2. XRD patterns of $\langle 3NiCr+Al \rangle$ alloy (1 – YZ plane, 2 – ZX plane, 3 – XY plane), the orientation of the coordinate axes is shown in Fig. 1

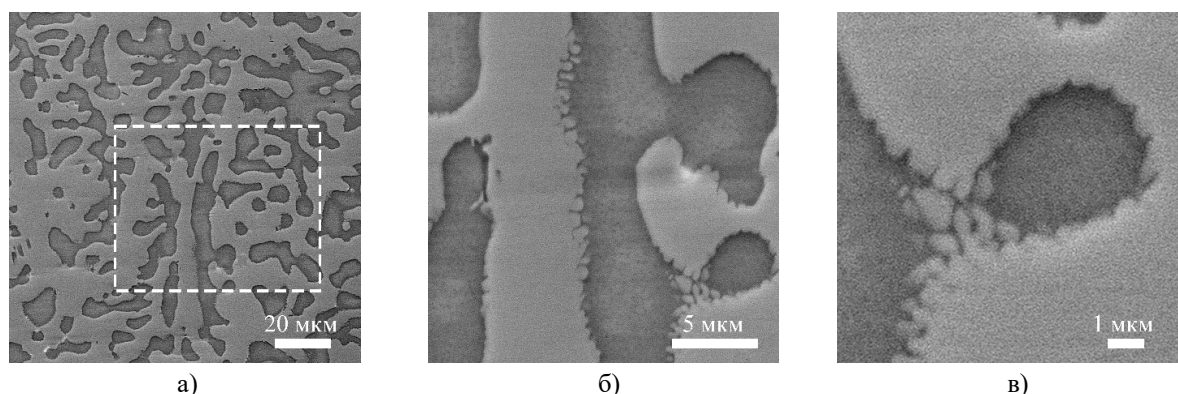


Рис.3. СЭМ-изображения микроструктуры образцов сплава «3NiCr+Al» (рис.1), полученные при разном увеличении (на изображении (а) пунктирной линией приведена область, приведенная на рис.4)

Fig.3. SEM images of the microstructure of the specimens of II series II of «3NiCr+Al» alloy, obtained with different magnification (at image (a) dotted line shows the area shown in Fig.4)

Данные ЭДС-анализа локальных участков микроструктуры исследуемых образцов представлены в таблице 2 и на рисунке 4. На СЭМ-изображениях поверхности образцов четко выделяются два типа областей с различным контрастом (рис.4а). Междендритные области обогащены по хрому: они вероятнее всего соответствуют фазе Ni_3Cr или смеси фаз $Ni_3(Cr, Al)$ + металл (Ni, Cr, Al). Слабый электроположительный хром занимает промежуточное положение по размеру изолированных атомов (атомный радиус $R_{Cr} = 0,128$ нм) между электроотрицательным Ni ($R_{Ni} = 0,124$ нм) и элек-

троположительным Al ($R_{Al} = 0,143$ нм) [25]. В связи с этим Cr в системе Ni–Al замещает преимущественно позиции Al (хотя есть данные о частичном замещении позиций Ni [14]). В Ni, Ni_3Al и NiAl обычно растворяется значительное количество хрома: по данным работы [25] – порядка 10 %. Причем в ГЦК ($L1_2$) решетке Ni_3Al растворимость хрома больше, чем, например, в ОЦК (B2) решетке NiAl, что может быть связано, как указывают авторы работы [25], со значительным влиянием не только размерного фактора (атомных радиусов), но и внутренних электронных оболочек.

Таблица 2. Результаты ЭДС-анализа локальных участков микроструктуры сплава «3NiCr+Al» (все фазы легированы компонентами сплава; возможно присутствие других фаз, но они не являются основными)

Table 2. Local areas EDS data of the «3NiCr+Al» alloy (all phases are alloyed with alloy components; the presence of other phases is possible, but they are not the main ones)

№ спектра	Ni, ат. %	Cr, ат. %	Al, ат. %	Основные предполагаемые фазы (ЭДС)	Фазы (PCA)
1	61,7	9,5	28,8	Смесь Ni + $Ni_3(Al, Cr)$	Ni_3Al, Ni_3Cr, Ni
2	61,1	28,4	10,5	$Ni_3(Cr, Al)$	

Дендритные области обогащены по алюминию, поэтому они могут быть идентифицированы как смесь фаз $Ni_3(Al, Cr)$ + Ni (с учетом ограничения измерения концентрации легких элементов ЭДС-методом) (рис.4а). ЭДС-карты распределения элементов (рис.4б,вг) демонстрируют, что Ni в образцах сплава «3NiCr+Al» распределен однородно по всей области сканирования, Cr сконцентрирован в междендритных областях, а Al – в дендритах. Таким образом, данные ЭДС-анализа хорошо коррелируют с результатами рентгенофазовых исследований и полученными в работе [23] данными.

На рисунках 5 и 6 приведены диаграммы растяжения в инженерных координатах и температурные зависимости механических свойств (удлинения до разрыва (δ), предела текучести ($\sigma_{0.2}$) и предела прочности (σ_B)) образцов сплава «3NiCr+Al» с разной ориентацией оси растяжения по отношению к направлению роста заготовки (серий I и II). На рисунке 6 данные для механических свойств усреднены по результатам растяжения пяти образцов для каждой температуры механических испытаний.

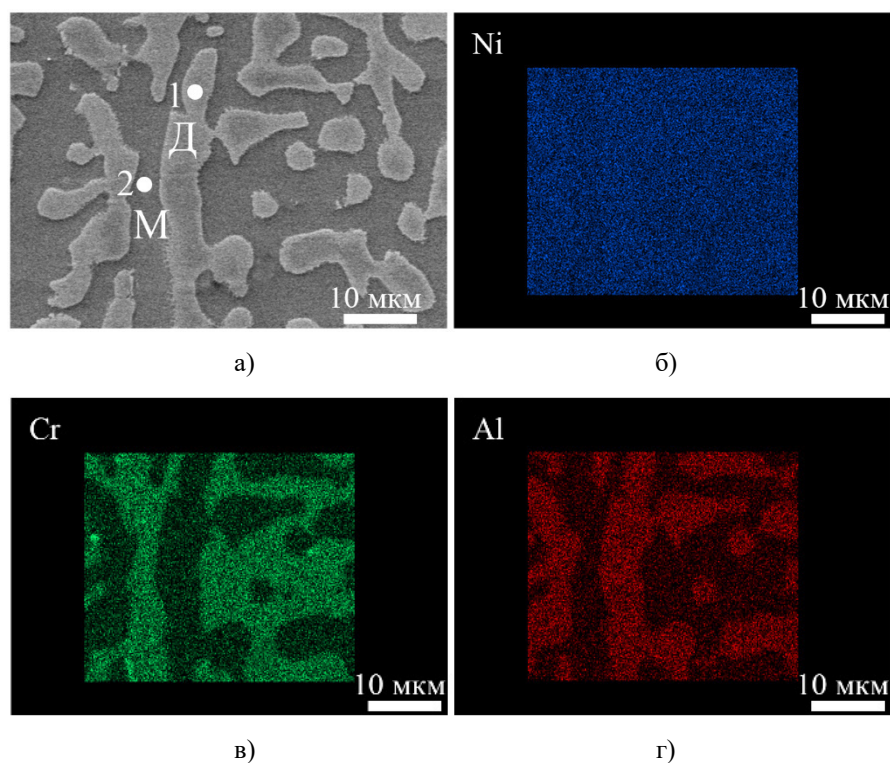


Рис.4. СЭМ-изображение и ЭДС-карты сплава «3NiCr+Al»: а – СЭМ-изображение микроструктуры с указанием областей ЭДС-анализа; б – карта распределения Ni; в – карта распределения Cr; г – карта распределения Al

Fig.4. EDS maps of the «3NiCr+Al» alloy: a – SEM image of the microstructure with the points of EDS analysis; b – Ni distribution map; c – Cr distribution map; d – Al distribution map

В области температур растяжения $T < 673$ К образцы обеих серий характеризуются низкой пластичностью, и они разрушаются хрупко на начальных стадиях пластического деформирования (удлинение до разрыва не превышает 4 %, рис.5 и рис.6а). При этом образцы серии II при $T < 673$ К характеризуются минимальной пластичностью ($\delta_{II} < 1$ %). При $T < 873$ К величины удлинения до разрыва образцов серии II до 6 раз меньше, чем для образцов серии I (рис.5а). Однако, с учетом малости значений удлинений до разрыва, указанные различия можно считать незначительными. При повышенных температурах механических испытаний ($T > 673$ К) образцы сплава «3NiCr+Al» деформируются пластически, а величина удлинения до разрыва увеличивается с ростом температуры (рис.5 и рис.6а). Так при $T = 1273$ К удлинение до разрыва для образцов I и II серий составляет $\delta_I = 28$ % и $\delta_{II} = 38$ % соответственно. При этом при $T > 1073$ К образ-

цы серии II характеризуются большей пластичностью, чем образцы, ось которых совпадает с направлением роста заготовки (серия I).

Значения предела текучести для образцов сплава «3NiCr+Al» слабо возрастают с ростом температуры до 673 К (от 650 МПа до 713 МПа для образцов серии I и от 695 МПа до 730 МПа для образцов серии II, рис.5 и рис.6б). Дальнейшее увеличение температуры механических испытаний ($T > 673$ К) приводит к уменьшению предела текучести для образцов обеих серий. При этом различия в величине предела текучести между образцами, по-разному ориентированными по отношению к направлению роста заготовки, невелико: не превышает 7 % (рис.6б). Необходимо отметить, что слабый рост $\sigma_{0,2}$ с увеличением температуры растяжения до 673 К является проявлением аномальной температурной зависимости предела текучести, характерной для сплавов системы Ni_3Al [25-27].

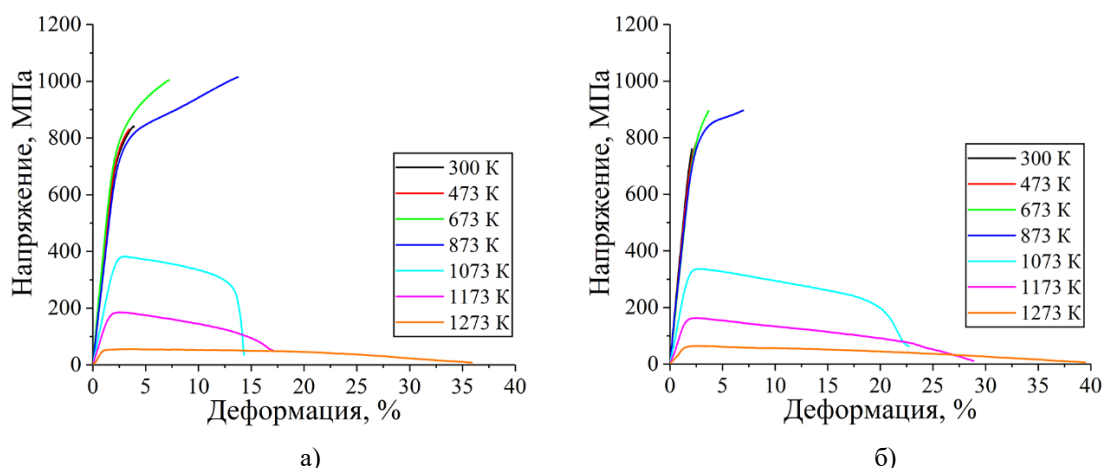


Рис.5. Диаграммы растяжения в инженерных координатах для сплава «3NiCr+Al»:
а – образцы серии I; б – образцы серии II

Fig.5. Tensile “engineering stress – engineering strain” diagrams of the «3NiCr+Al» alloy:
а – series I samples; б – series II samples

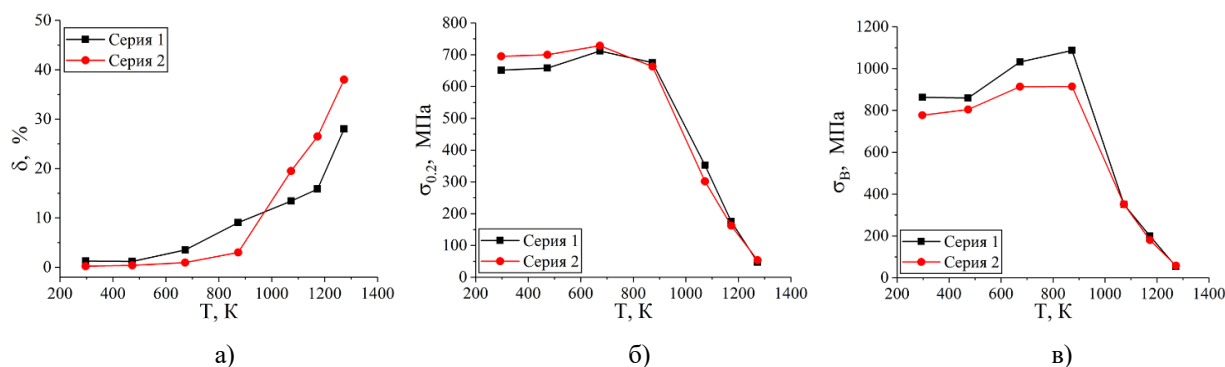


Рис.6. Температурная зависимость механических свойств сплава «3NiCr+Al»:
а – удлинение до разрушения; б – предел текучести; в – предел прочности

Fig.6. The temperature dependence of the mechanical properties of the «3NiCr+Al» alloy:
а – elongation-to-failure; б – yield strength; в – ultimate tensile stress

Температурная зависимость предела прочности на растяжение σ_B ведет себя аналогично температурной зависимости предела текучести, однако значения $\sigma_B(T)$ для обеих серий образцов возрастают вплоть до температуры растяжения 873К (рис.6б,в). Это связано с тем, что при данной температуре увеличивается пластичность образцов (рис. 6 а) при незначительном снижении предела текучести (рис.6б). Увеличение протяженности стадии пластического течения позволяет образцам выдерживать большие нагрузки, что сопровождается увеличением прочности. При этом меньшие значения удлинений до разрыва для образцов серии II в температурном интервале $T < 873$ К, по сравнению с образцами серии I (рис.6а) приводят к соответствующему снижению прочности образцов серии II, ориентированных параллельно

подложки (рис.6в). Необходимо также отметить, что различия величин σ_B для образцов двух серии при $T < 873$ К также невелики и не превышают 16%. Максимальные различия (при $T = 873$ К) составляет 173МПа (914 МПа для серии II, 1087МПа для серии I).

Таким образом, полученные результаты свидетельствуют о том, что аддитивно произведенная заготовка сплава «3NiCr+Al» характеризуется незначительной анизотропией прочностных характеристик (в исследуемом интервале температур различия не превышают 7 % для предела текучести и 16 % для предела прочности). Основные отличия выявлены для величины пластичности в области высоких температур ($T > 1073$ К), при которых удлинения образцов серии II могут быть до 60 % выше, чем для образцов, ось которых совпадает с

направлением роста (серия I). Выявленные отличия связаны с особенностями дендритной структуры полученного материала. В образцах серии I ось растяжения совпадает с направлением роста заготовки, то есть с длинной осью вытянутых зерен и основными (первичными) ветвями дендритов на основе хрупкой фазы Ni_3Al . То есть в таких образцах, дендритные ветви непрерывны вдоль оси растяжения, и даже при высоких температурах они не могут испытывать больших пластических деформаций. В то же время структура образцов серии II состоит из большого количества «поперечных срезов» столбчатых зерен, дендритов и междендритных промежутков, представленных преимущественно фазой Ni_3Cr , которая характеризуется большей пластичностью по сравнению с фазой Ni_3Al (рис.3а). Это позволяет образцам серии II при высоких температурах испытывать большие удлинения. Необходимо подчеркнуть, что независимо от ориентации образцов в заготовке наилучшее сочетание прочности и пластичности наблюдается в интервале температур растяжения 673-873 К.

Выводы

1. Установлено, что в результате электронно-лучевого аддитивного производства интерметаллида системы Ni–Al–Cr с использованием промышленных проволок NiCr и Al, формируется неоднородная по фазовому составу дендритная микроструктура. Основными фазами в дендритных и междендритных областях являются фазы Ni_3Al и Ni_3Cr , легированные соответственно хромом и алюминием. Вдоль направления роста заготовки формируется текстура $\langle 001 \rangle$.

2. Ориентация оси растяжения по отношению к направлению роста в полученном аддитивным методом сплаве Ni–Al–Cr слабо влияет на температурную зависимость механических характеристик при растяжении в интервале температур 300-1273 К. В области повышенных температур механических испытаний ($T > 1073$ К) пластичность образцов, ориентированных вдоль подложки, в 1,6 раза выше, чем в образцах с осью растяжения, совпадающей с направлением роста. Установлено, что такие особенности механического поведения полученного материала связаны с формированием дендритной микроструктуры.

Исследуемые интерметаллические сплавы разработаны для производства интерметаллических покрытий методом электронно-лучевого аддитивного производства.

Список литературы

1. Беляев А.И., Романова А.И., Бочвар О.С., Походаев А.С., Буйнов С.С. и др. Алюминиевые сплавы. Металловедение алюминия и его сплавов: справочное руководство. М.: Металлургия, 1971. 352 с.
2. Chester T. Sims, Norman S. Stoloff, William C.H. Superalloys II: High-Temperature Materials for Aerospace and Industrial Power. Wiley, 1987. 640 p.
3. Ramandhany S., Sugiarti E., Desiati R.D., Martides E., Junianto E. et al. The effect of silicon as a reactive element for NiCrAl coating performance on hastelloy substrate // IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng. 2018. V. 432. Art. 012017.
4. Fritscher K., Kröder C.-J., Schulz U Adherence and Failure of an EB-PVD 7YSZ Coating on a β/γ -NiCrAl Substrate: A Pilot Study // Oxidation of Metals. 2016. V. 86. P. 279–298.
5. Azimi Yancheshmeh D., Esmailian M., Shirvani K. Microstructural and oxidation behavior of NiCrAl super alloy containing hafnium at high temperature // International Journal of Hydrogen Energy. 2018. V. 43. P. 5365–5373.
6. Овчаренко В.Е., Боянгин Е.Н., Мышляев М.М., Иванов Ю.Ф., Иванов К.В. и др. Формирование мультисферной структуры и ее влияние на прочность и пластичность интерметаллического соединения Ni_3Al // Физика твердого тела. 2015. Т. 57. С. 1270–1276.
7. Wu Y., Li C., Li Y., Wu J., Xia X. et al. Effects of heat treatment on the microstructure and mechanical properties of Ni_3Al -based superalloys: A review // International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials. 2021. V. 28. P. 553–566.
8. Zhao T., Wang W.Y., Zhao Y., Li P., Zhang Y. et al. Revealing sulfur- and phosphorus-induced embrittlement and local structural phase transformation of superlattice intrinsic stacking faults in $L1_2$ - Ni_3Al // Journal of Materials Science. 2022. V. 57. P. 1–14.
9. Drozdov A.A., Povarova K.B., Bazyleva O.A., Antonova A.V., Bulakhtina M.A. et al. Intermetallic alloys based on γ' - Ni_3Al . Part I. Features of the structure, formation of $(\gamma'+\gamma)$ structures and alloying // Perspektivnye Materialy. 2023. V. 9. P. 5–25.

10. Ковтунов А.И., Мямин С.В. Интерметаллидные сплавы: электронное учебное пособие. Тольятти: ТГУ, 2018. 77 с.
11. Базылева О.А., Аргинбаева Э.Г., Унчикова М.В., Костенко Ю.В. Влияние высокотемпературного отжига на структуру и свойства сплавов на основе интерметаллида Ni₃Al // Вестник МГТУ им. Баумана. 2016. Т. 106, № 1. С. 112–122.
12. Huijuan Z., Yun X., Lixi T., Xiao P. Discontinuous oxidation in wet air of T91 with a novel Al₂O₃-forming NiCrAl nanocomposite coating in as-deposited and pre-oxidized states // Surface and Coatings Technology. 2022. V. 449. Art. 128937.
13. Li J.Q., Gu K.M., Tang J.N., Xie S.-H., Zhuang Y.H. et al. Al₂O₃–NiCrAl composites and functional gradient materials fabricated by reactive hot pressing // Materials Chemistry and Physics. 2006. V. 97. P. 31–36.
14. Decker R.F., Bieber C.G. Symposium on electron Metallography // ASTM STP. 1966. Art. 262.
15. Frazier W. Metal Additive Manufacturing: A Review // Journal of Materials Engineering and Performance. 2014. V. 23. P. 1917–1928.
16. Cunningham C., Flynn J., Shokrani A., Dhokia V., Newman S.T. et al. Invited review article: Strategies and Processes for High Quality Wire Arc Additive Manufacturing // Additive Manufacturing. 2018. V. 22. P. 672–686.
17. Shunyu L., Shin Y. Additive manufacturing of Ti6Al4V alloy: A review // Materials & Design. 2018. V. 164. Art. 107552.
18. Ding D., Zengxi P., Dominic C., Li H. Wire-feed additive manufacturing of metal components: technologies, developments and future interests // International Journal of Advanced Manufacturing Technology. 2015. V. 81. P. 465–481.
19. Utela B., Storti D., Anderson R., Ganter M. A review of process development steps for new material systems in three dimensional printing (3DP) // A review of process development steps for new material systems in three dimensional printing (3DP). 2008. V. 10. P. 96–104.
20. Osipovich K., Kalashnikov K., Chumaevskii A., Gurianov D., Kalashnikova T. et al. Wire-Feed Electron Beam Additive Manufacturing: A Review // Metals. 2023. V. 13 (2). Art. 279.
21. Reunova K., Zagibalova E., Astapov D., Astafurov S.V., Kolubaev E.A. et al. Microstructure, Phase Composition, and Microhardness of the NiCr/Al Gradient Material Produced by Wire-Feed Electron-Beam Additive Manufacturing // Russian Physics Journal. 2023. V. 66. P. 341–349.
22. Meng Y., Li J., Gao M., Zeng X. Microstructure characteristics of wire arc additive manufactured Ni–Al intermetallic compounds // Journal of Manufacturing Processes. 2021. V. 68. P. 1–15.
23. Astafurova E., Reunova K., Zagibalova E., Astapov D., Astafurov S. et al. Microstructure, Phase Composition, and Mechanical Properties of intermetallic Ni–Al–Cr Material Produced by Dual-Wire Electron-Beam Additive Manufacturing // Metals. 2024. V. 14, N 1. P. 341–349.
24. Колубаев Е.А., Рубцов В.Е., Чумаевский А.В., Астафурова Е.Г. Научные подходы к микро-, мезо- и макроструктурному дизайну объемных металлических и полиметаллических материалов с использованием метода электронно-лучевого аддитивного производства // Физическая мезомеханика. 2022. Т. 25, № 4. С. 5–18.
25. Колобов Ю.Р., Каблов Е.Н., Козлов Э.В., Конева Н.А., Поварова К.Б. и др. Структура и свойства интерметаллидных материалов с нанозональным упрочнением. М.: МИСиС, 2008. 326 с.
26. Попов Л.Е., Конева Н.А., Терешко И.В. Деформационное упрочнение упорядоченных сплавов. М.: Наука, 1979. 255 с.
27. Старенченко В.А., Соловьева Ю.В., Старенченко С.В., Ковалевская Т.А. Термическое и деформационное упрочнение монокристаллов сплавов со сверхструктурой L1₂. Томск: науч.-тех. лит., 2006. 290 с.

Информация об авторах

Е. Г. Астафурова – доктор физико-математических наук, доцент, заведующая лабораторией физики иерархических структур в металлах и сплавах Института физики прочности и материаловедения СО РАН.

Д. О. Астапов – инженер Института физики прочности и материаловедения СО РАН.

Е. А. Загibalова – младший научный сотрудник Института физики прочности и материаловедения СО РАН.

С. В. Астафуров – кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник Института физики прочности и материаловедения СО РАН.

Е. А. Колубаев – доктор технических наук, профессор, директор Института физики прочности и материаловедения СО РАН.

References

1. Belyaev, A. I., Romanova, A. I., Bochvar, O. S., Pokhodayev, A. S. & Buynov, S. S. i dr. (1971). Alyuminiyevye splavy. Metallovedenie alyuminiya i ego splavov: spravochnoe rukovodstvo. M.: Metallurgiya. P. 352. (In Russ.).
2. Chester, T. S., Norman, S. S. & William, C. H. (1987). Superalloys II: High-Temperature Materials for Aerospace and Industrial Power. Wiley. P. 640.
3. Ramandhany, S., Sugiarti, E., Desiati, R. D., Martides, E. & Junianto, E. et al. (2018). The effect of silicon as a reactive element for NiCrAl coating performance on hastelloy substrate. *IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng.*, 432, Art. 012017.
4. Fritscher, K., Kröder, C.-J. & Schulz, U. (2016). Adherence and Failure of an EBPVD 7YSZ Coating on a β/γ -NiCrAl Substrate: A Pilot Study. *Oxidation of Metals*, 86, 279–298.
5. Azimi Yancheshmeh, D., Esmailian, M. & Shirvani, K. (2018). Microstructural and oxidation behavior of NiCrAl super alloy containing hafnium at high temperature. *International Journal of Hydrogen Energy*, 43, 5365–5373.
6. Ovcharenko, V. E., Boyangin, E. N., Myshlyayev, M. M., Ivanov, Yu. F. & Ivanov, K. V. i dr. (2015). Formirovanie mul'tizerennoj struktury i ee vliyanie na prochnost' i plastichnost' intermetallicheskogo soedineniya Ni_3Al . *Fizika tverdogo tela*, 57, 1270–1276. (In Russ.).
7. Wu, Y., Li, C., Li, Y., Wu, J. & Xia, X. et al. (2021). Effects of heat treatment on the microstructure and mechanical properties of Ni_3Al -based superalloys: A review. *International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials*, 28, 553–566. (In Russ.).
8. Zhao, T., Wang, W. Y., Zhao, Y., Li, P. & Zhang, Y. et al. (2022). Revealing sulfur- and phosphorus-induced embrittlement and local structural phase transformation of superlattice intrinsic stacking faults in $L1_2$ - Ni_3Al . *Journal of Materials Science*, 57, 1–14.
9. Drozdov, A. A., Povarova, K. B., Bazyleva, O. A., Antonova, A. V. & Bulakhtina, M. A. et al. (2023). Intermetallic alloys based on γ' - Ni_3Al . Part I. Features of the structure, formation of $(\gamma'+\gamma)$ structures and alloying. *Perspektivnye Materialy*, 9, 5–25.
10. Kovtunov, A. I. & Myamin, S. V. (2018). Intermetallidnye splavy: elektronnoe uchebnoe posobie. Tol'yatti: TGU. P. 77. (In Russ.).
11. Bazyleva, O. A., Arginbaeva, E. G., Unchikova M. V. & Kostenko, Yu. V. (2016). Vliyanie vysokotempera-turnogo otzhiga na strukturu i svojstva splavov na osnove intermetallida Ni_3Al . *Vestnik MGTU im. Baumana*, 106(1), 112–122. (In Russ.).
12. Zhen, H., Xie, T., Tian, L. & Peng, X. (2022). Discontinuous oxidation in wet air of T91 with a novel Al_2O_3 -forming NiCrAl nanocomposite coating in as-deposited and pre-oxidized states. *Surface and Coatings Technology*, 449, Art. 128937.
13. Li, J. Q., Gu, K. M., Tang, J. N., Xie, S.-H. & Zhuang, Y. H. et al. (2006). Al_2O_3 -NiCrAl composites and functional gradient materials fabricated by reactive hot pressing. *Materials Chemistry and Physics*, 97, 31–36.
14. Decker, R. F. & Bieber, C. G. (1966). Symposium on electron Metallography. *ASTM STP.*, Art. 262.
15. Frazier, W. (2014). Metal Additive Manufacturing: A Review. *Journal of Materials Engineering and Performance*, 23, 1917–1928.
16. Cunningham, C., Flynn, J., Shokrani, A., Dhokia, V. & Newman, S. T. et al. Invited review article: Strategies and Processes for High Quality Wire Arc Additive Manufacturing. *Additive Manufacturing*, 22, 672–686.
17. Shunyu, L. & Shin, Y. (2018). Additive manufacturing of Ti6Al4V alloy: A review. *Materials & Design*, 164, Art. 107552.
18. Donghong, D., Pan, Z., Cuiuri, D. & Li, H. (2015). Wire-feed additive manufacturing of metal components: technologies, developments and future interests. *International Journal of Advanced Manufacturing Technology*, 81, 465–481.
19. Utela, B., Storti, D., Anderson, R. & Ganter, M. (2008). A review of process development steps for new material systems in three dimensional printing (3DP). *A review of process development steps for new material systems in three dimensional printing (3DP)*, 10, 96–104.
20. Osipovich, K., Kalashnikov, K., Chumaevskii, A., Gurianov, D. & Kalashnikova, T. et al. (2023). Wire-Feed Electron Beam Additive Manufacturing: A Review. *Metals*, 13, Art. 279.
21. Reunova, K., Zagibalova, E., Astapov, D., Astafurov, S. V. & Kolubaev, E. A. et al. (2023). Microstructure, Phase Composition, and Microhardness of the NiCr/Al Gradient Material Produced by Wire-Feed Electron-Beam Additive Manufacturing. *Russian Physics Journal*, 66, 341–349.

22. Meng, Yu., Li, J., Gao, M. & Zeng, X. (2021). Microstructure characteristics of wire arc additive manufactured Ni–Al intermetallic compounds. *Journal of Manufacturing Processes*, 68, 1–15.
23. Astafurova, E., Reunova, K., Zagibalova, E., Astapov, D. & Astafurov, S. et al. (2024). Microstructure, Phase Composition, and Mechanical Properties of intermetallic Ni–Al–Cr Material Produced by Dual-Wire Electron-Beam Additive Manufacturing. *Metals*, 14, 341–349.
24. Kolubaev, E. A., Rubcov, V. E., Chumaevskii, A. V. & Astafurova, E. G. (2022). Nauchnye podhody k mikro-, mezo- i makrostrukturnomu dizajnu ob'emnyh metallicheskih i polimetallicheskih materialov s ispol'zovaniem metoda elektronno-lucheвого аддитивного производства. *Fizicheskaya mezomekhanika*, 25(4), 5–18. (In Russ.).
25. Kolobov, Yu. R., Kablov, E. N., Kozlov E. V., Koneva, N. A. & Povarova K. B. i dr. (2008). Структура и свойства интерметаллических материалов с наноразмерной структурой. М.: МИСиС. P. 326. (In Russ.).
26. Popov, L. E., Koneva, N. A. & Tereshko, I. V. (1979). Деформационное упрочнение упорядоченных сплавов. М.: Наука. P. 255. (In Russ.).
27. Starenchenko, V. A., Solov'eva, Yu. V., Starenchenko, S. V. & Kovalevskaya, T. A. (2006). Термическое и деформационное упрочнение монокристаллов сплавов со сверхструктурой L1₂. Томск: науч.-тех. лит. P. 290. (In Russ.).

Information about the authors

E. G. Astafurova – Doctor of Physical and Mathematical Sciences, Docent, Head of the Laboratory of Physics of Hierarchical Structures in Metals and Alloys of the Institute of Strength Physics and Materials Science SB RAS.

D. O. Astapov – Engineer, Institute of Strength Physics and Materials Science SB RAS.

E. A. Zagibalova – Junior Research Assistant, Institute of Strength Physics and Materials Science SB RAS.

S. V. Astafurov – Candidate of Physical and Mathematical Sciences, Senior Researcher, Institute of Strength Physics and Materials Science SB RAS.

E. A. Kolubaev – Doctor of Technical Sciences, Professor, Director of the 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 02.09.2024; одобрена после рецензирования 07.10.2024; принята к публикации 02.12.2024.

The article was received by the editorial board on 02 Sept. 2024; approved after reviewing 07 Oct. 2024; accepted for publication 02 Dec. 2024.

Научная статья

1.3.8. Физика конденсированного состояния (физико-математические науки)

УДК 539.22

doi: 10.25712/ASTU.1811-1416.2024.04.004

ВЛИЯНИЕ ЛИНЕЙНЫХ ДИСКРЕТНЫХ БРИЗЕРОВ НА МАКРОСКОПИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ГЦК КРИСТАЛЛОВ

Ольга Владимировна Бачурина

Уфимский государственный нефтяной технический университет, ул. Космонавтов, 1, 450062, Уфа, Россия
Институт физики молекул и кристаллов, Уфимский федеральный исследовательский центр РАН, пр. Октября, 71, 450054, Уфа, Россия
obachurina@yahoo.com[†], <https://orcid.org/0000-0002-3702-2532>

Аннотация. Методом молекулярной динамики исследовано влияние одномерной нелинейной колебательной моды на макроскопические свойства бездефектных ГЦК кристаллов (Al, Cu и Ni). Для описания взаимодействия между атомами использовались стандартные потенциалы на основе метода погруженного атома. В трехмерной расчетной ячейке нелинейная колебательная мода возбуждается при перемещении четных и нечетных атомов в противоположные стороны атомной цепочки вдоль плотноупакованного кристаллографического направления $[10\bar{1}]$. Амплитуды начальных смещений атомов изменялись в пределах 0,05–0,5 Å. Амплитуды атомов экспоненциально уменьшаются с увеличением расстояния от возбужденной атомной цепочки. Полученные колебательные моды в Al, Cu и Ni имеют жесткий тип нелинейности, то есть их частота увеличивается с увеличением амплитуды. Мода способна накапливать колебательную энергию в диапазоне от 0,9 до 3,4 эВ на один атом. Теплоемкость или возможность сохранять энергию системы уменьшается для ГЦК металлов с увеличением амплитуды. Возбуждение одномерной нелинейной колебательной моды приводит к возникновению сжимающих напряжений, что соответствует тепловому расширению кристалла. Благодаря высокой степени пространственной локализации вдоль одного направления, рассмотренную одномерную колебательную моду можно считать линейным дискретным бризером. Расчеты, проведенные для монокристалла Ni с двумя различными расчетными ячейками, показали, что изменение размеров не влияет на характеристики линейного дискретного бризера.

Ключевые слова: локализованная нелинейная колебательная мода, нелинейная динамика, молекулярно-динамическое моделирование, теплоемкость, ГЦК кристаллы.

Благодарности: Исследование выполнено при финансовой поддержке гранта РФФ № 24-11-00139.

Для цитирования: Бачурина О.В. Влияние линейных дискретных бризеров на макроскопические свойства ГЦК кристаллов // Фундаментальные проблемы современного материаловедения. 2024. Т. 21, № 4. С. 440–447. doi: 10.25712/ASTU.1811-1416.2024.04.004.

Original article

INFLUENCE OF LINEAR DISCRETE BREATHERS ON MACROSCOPIC PROPERTIES OF FCC CRYSTALS

Olga V. Bachurina

Ufa State Petroleum Technological University, Kosmonavtov St., 1, Ufa, 450062, Russia
Institute of Molecule and Crystal Physics, Ufa Federal Research Centre of RAS, Oktyabrya Pr., 71, Ufa, 450054, Russia
obachurina@yahoo.com[†], <https://orcid.org/0000-0002-3702-2532>

Abstract. The effect of a one-dimensional nonlinear vibrational mode on the macroscopic properties of defect-free fcc crystals (Al, Cu, and Ni) was studied using the molecular dynamics method. Standard potentials based on the embedded atom method were used to describe the interaction between atoms. In a three-dimensional computa-

tional cell, a nonlinear vibrational mode is excited by moving even and odd atoms in opposite directions of the atomic chain along the close-packed crystallographic direction $[10\bar{1}]$. The amplitudes of the initial atomic displacements varied within 0.05-0.5 Å. The amplitudes of atoms decrease exponentially with increasing distance from the excited atomic chain. The obtained vibrational modes in Al, Cu, and Ni have a hard type of nonlinearity, i.e. their frequency increases with increasing amplitude. The mode is capable of accumulating vibrational energy in the range from 0.9 to 3.4 eV per atom. The heat capacity or the ability to store energy of the system decreases for fcc metals with increasing amplitude. Excitation of a one-dimensional nonlinear vibrational mode leads to the appearance of compressive stresses, which corresponds to the thermal expansion of the crystal. Due to the high degree of spatial localization along one direction, the considered one-dimensional vibrational mode can be considered as a linear discrete breather. Calculations performed for a Ni single crystal with two different computational cells showed that a change in size does not affect the characteristics of a linear discrete breather.

Keywords: localized nonlinear vibrational mode, nonlinear dynamics, molecular dynamics simulations, heat capacity, fcc crystals.

Acknowledgements: The study was carried out with the financial support of the Russian Science Foundation grant No. 24-11-00139.

For citation: Bachurina, O. V. & Murzaev, R. T. (2024). Influence of linear discrete breathers on macroscopic properties of fcc crystals. *Fundamental'nye problemy sovremennogo materialovedeniya (Basic Problems of Material Science (BPMS))*, 21(4), 440–447. (In Russ.). doi: 10.25712/ASTU.1811-1416.2024.04.004.

Введение

Пространственно-локализованные моды – периодические во времени колебания атомов в бездефектной кристаллической решетке получили название дискретных бризеров (ДБ). Возможность возбуждения таких локализованных колебательных мод в кристаллах впервые было установлено Долговым и Сиверсом в 1980-х годах [1, 2]. Дальнейшее изучение [3] привело к пониманию того, что дискретность и нелинейность среды являются двумя необходимыми условиями для их возбуждения.

Условно, нелинейные колебательные моды кристаллической решетки можно разделить на два типа:

а) локализованные, которые ограничены в определенной области кристалла, а за ее пределами колебания атомов экспоненциально уменьшаются с увеличением расстояния;

б) делокализованные, которые не ограничиваются определённой областью кристалла и распространяются вдоль одного, двух, или трех направлений.

Одним из механизмов возбуждения ДБ в кристаллах является спонтанное возникновение в результате модуляционной неустойчивости фононной коротковолновой колебательной моды [4], амплитуда которой не слишком мала (порядка 9-15 % от межатомного расстояния). Получение таких фононных коротковолновых или делокализованных нелинейных колебательных мод (ДНКМ) в динамических системах с дискретной симметрией было впервые пред-

ложено в 1998 году Г.М. Чечиным и В.П. Сахненко [5]. Предметом их исследования являлась «нормальная мода» или ДНКМ, которая представляет собой точное решение нелинейных динамических уравнений [4]. Структура мод определяется теоретико-групповыми методами. При выводах уравнений движения атомов учитывается только симметрия решетки, поэтому существование ДНКМ не зависит от типа межатомного потенциала, используемого при моделировании.

ДБ были изучены в чистых металлах и упорядоченных сплавах с различной кристаллической решеткой [6-10]. Все исследованные к настоящему времени ДБ в чистых металлах имеют одинаковую структуру. А именно, ДБ локализованы в плотноупакованном ряду примерно из десятка атомов. Амплитуды колебаний атомов экспоненциально уменьшаются по мере отклонения от ядра ДБ, что подчеркивает его пространственную локализацию. Частота ДБ превышает верхний край фононного спектра и увеличивается с увеличением амплитуды колебаний.

Интерес к исследованию ДБ в физике твердого тела, обусловлен их способностью локализовать колебательную энергию, которая может достигать значений в несколько эВ на атом. ДБ могут быть подвижными и перемещаться на значительные расстояния вдоль плотноупакованного направления, а энергия их колебательного движения может расходоваться, в частности, на изменение дефектной структуры кристалла. Теоретически предсказанные ДБ впо-

следствии были экспериментально обнаружены в нелинейных дискретных системах различной физической природы [3], а также в кристаллах [11-13].

При изучении нелинейных явлений в кристаллах большое значение имеет их пространственная размерность. Существуют как одномерные кристаллы, так и двумерные, однако подавляющее большинство кристаллов, используемых на практике, трехмерны. В одномерных кристаллах, локализованные в пространстве ДБ естественно считать нульмерными объектами. В двумерных кристаллах возможны как нульмерные ДБ, то есть пространственно-локализованные вдоль обоих координатных направлений, так и одномерные ДБ, делокализованные вдоль одного направления и локализованные вдоль другого. В трехмерных кристаллах возможно существование как нульмерных, одномерных так и двумерных ДБ. В последнем случае возбуждение атомов происходит вдоль некоторой плоскости, причем, с удалением от этой плоскости, амплитуда их колебаний экспоненциально уменьшается [7, 14-17]. В трехмерных кристаллических решетках (в чистых металлах и упорядоченных сплавах) свойства нульмерных ДБ изучены в работах [6-9]. Возможность существования одномерных ДБ, возбужденных во всем плотноупакованном атомном ряду трехмерного кристалла исследовалась в [9], а двумерных ДБ в работе [18].

Целью настоящей работы является исследование влияния одномерной ДНКМ на макроскопические свойства (теплоемкость и тепловое расширение) ГЦК кристаллов (Al, Cu и Ni)

с помощью молекулярно-динамического моделирования.

Методика моделирования

Молекулярно-динамическое моделирование выполнялось с использованием пакета программ LAMMPS. Межатомные взаимодействия в Al, Cu и Ni моделируются с помощью потенциалов, основанных на методе погруженного атома [20, 21], который широко применяется для исследования различных эффектов в кристаллической решетке [6, 7, 9, 18, 21, 22].

Чтобы изучить влияние размера расчетной ячейки на результаты моделирования, рассматривались две разных ячейки: монокристаллы с большей расчетной ячейкой обозначались как Ni, Cu, Al, а с меньшей как Ni*, Cu*, Al*.

Данные, касающиеся размеров расчетной ячейки, числа атомов, постоянных решетки и верхнего края фононного спектра для выбранных ГЦК-металлов, представлены в таблице 1. Шаг по времени моделирования был выбран равным 1 фс. Периодические граничные условия использовались вдоль всех трех ортогональных направлений расчетной ячейки. Все расчеты проводились при нулевой начальной температуре $T = 0$ К с использованием термодинамического ансамбля NVE (постоянное число атомов, объем и энергия). Поскольку тепловые флуктуации атомов существенно влияют на свойства ДБ, была выбрана нулевая температура. Продолжительность моделирования ограничивалась 20000 шагами по времени (соответствует 20 пс), что оказалось достаточным для наблюдения изучаемых явлений.

Таблица 1. Размеры расчетной ячейки вдоль осей x , y и z , число атомов (N), постоянная решетки a_0 при $T = 0$ К и верхний край фононного спектра (ν) для Al, Cu и Ni

Table 1. The dimensions of the computational cell along the x , y and z axes, the number of atoms (N), the lattice constant a_0 at $T = 0$ K and the upper edge of the phonon spectrum (ν) for Al, Cu and Ni

Металл	Расчетная ячейка (Å)	N	a_0 (Å)	ν (ТГц)
Ni	138,0×109,6×67,1	92928	3,54	10,3
Cu	141,7×112,5×68,4	92928	3,62	7,9
Al	157,6×125,1×76,1	92928	4,05	10,0
Ni*	69,0×54,8×67,1	23232	3,54	10,3
Cu*	79,4×63,0×77,2	23232	3,62	7,9
Al*	79,4×63,0×77,2	23232	4,05	10,0

Одномерная ДНКМ в трехмерной расчетной ячейке возбуждалась в плотноупакованном атомном ряду вдоль кристаллографического

направления $[10\bar{1}]$ в пределах плоскости (111). Нечетные и четные атомы ряда смещались навстречу друг другу из своих решеточных поло-

жений в ГЦК-решетке, как показано на рисунке 1. Амплитуды начальных смещений атомов из равновесных положений изменяются в пределах 0,05-0,50 Å. Эти значения выбраны потому, что, как показывают результаты моделирования, время «жизни» колебательной моды вне указанного интервала амплитуд ограничено всего несколькими колебаниями. Остальные атомы в расчетной ячейке имеют нулевые начальные смещения, и все атомы имеют нулевые начальные скорости.

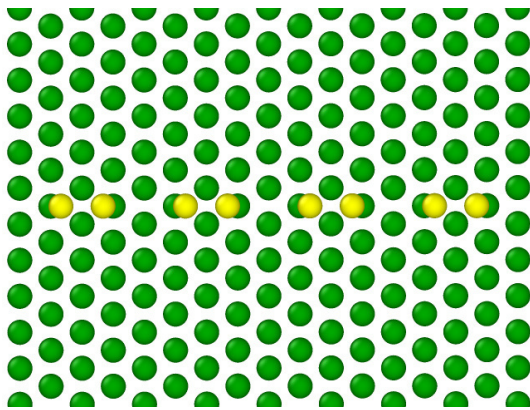


Рис.1. Делокализованная нелинейная колебательная мода в ГЦК-решетке вдоль плотноупакованного кристаллографического направления $[10\bar{1}]$. Атомы, смещенные относительно их равновесного решеточного положения, показаны желтым цветом. Остальные атомы в расчетной ячейке отображаются зеленым

Fig.1. Delocalized nonlinear vibrational mode in an fcc lattice along the close-packed crystallographic direction $[10\bar{1}]$. Atoms displaced from their equilibrium lattice sites are shown in yellow. The other atoms in the computational cell are displayed in green

Результаты и обсуждение

В работе использовался механизм спонтанного возникновения ДБ в результате модуляционной неустойчивости одномерной ДНКМ, показанной на рисунке 1. Для того, чтобы ДБ не излучал свою энергию в кристаллическую решетку, его частота должна превышать верхний край фононного спектра кристалла (табл.1). Это явление возможно, благодаря высокой степени пространственной локализации вдоль плотноупакованного кристаллографического направления $[10\bar{1}]$. Поэтому, такую одномерную ДНКМ можно рассматривать как одномерный (линейный) ДБ. В работе [9] были проведены

исследования, которые показали, что максимальное время жизни (количество шагов по времени) исследуемого одномерного ДБ находилось в диапазоне от 15 до 17 пс, что соответствует 140-160 колебаниям. Для сравнения зависимость времени жизни от начальной амплитуды с меньшей расчетной ячейкой Ni* представлена на рис.2а. Как видно, для монокристалла Ni уменьшение ячейки моделирования практически не влияет на время жизни одномерного ДБ.

Зависимость частоты колебаний одномерного ДБ как функция начальной амплитуды колебаний, рассчитанная для Ni, Cu, Al, представлена рис.2б. В интервале амплитуд от 0,05 до 0,225 Å наблюдается незначительное увеличение частоты атомных колебаний, с времени жизни ДБ менее 1,5 пс. Это соответствует случаю, когда частота колебаний атомов ДНКМ находится ниже верхней границы фононного спектра. При амплитудах выше 0,25 Å происходит значительный рост частоты, что связано с жесткостью используемых межатомных потенциалов и соответствует жесткому типу нелинейности в металлах. Частоты колебаний, полученные для расчетных ячеек Ni и Ni*, полностью совпадают. Получить устойчивые, периодические по времени колебания атомов в алюминии и меди с малой расчетной ячейкой Al* и Cu* не удалось.

На рисунке 3 показана зависимость компоненты напряжения σ_{yy} , возникающей в расчетной ячейке при возбуждении одномерного ДБ, от начальной амплитуды. При этом, значения остальных компонент напряжений σ_{xx} и σ_{zz} очень малы. Таким образом, возникает только напряжение σ_{yy} за счет локализованных колебаний в цепочке атомов, согласно выбранной геометрии ДНКМ (см. рис.1). Например, напряжений σ_{yy} могут достигать значений 0,16, 0,08 и 0,04 ГПа при начальной амплитуде 0,50 Å для Ni, Cu, Al, соответственно. Сжимающее напряжение σ_{yy} увеличивается с увеличением начальной амплитуды, а это соответствует тому, что возбуждение одномерного ДБ вызывает тепловое расширение кристалла. Увеличение размера расчетной ячейки приводит к уменьшению напряжения σ_{yy} в кристалле, поскольку напряжение обратно пропорционально площади поверхности стенок ячейки. Иначе говоря, большему монокристаллу соответствует большая площадь поверхности стенок, то есть меньшие значения напряжения.

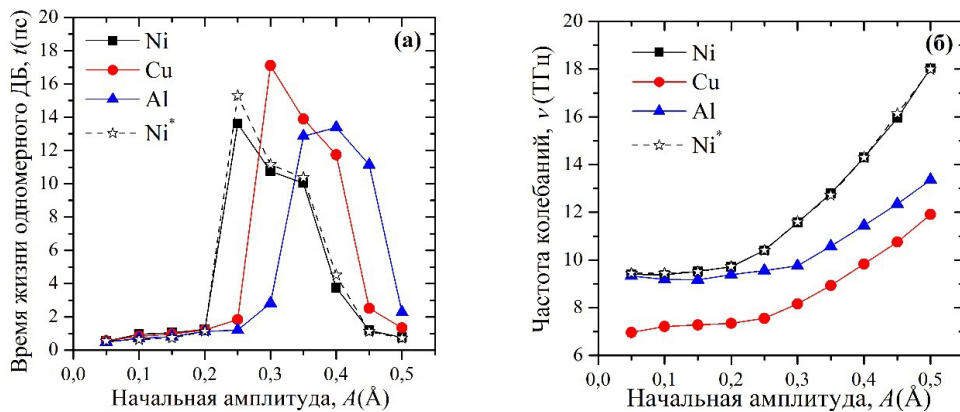


Рис.2. Зависимость времени жизни (а) и частоты колебаний атомов (б) от начальной амплитуды, рассчитанная для одномерного ДБ в Al, Cu и Ni

Fig.2. Dependence of the lifetime (a) and vibrational frequency of atoms (b) on the initial amplitude, calculated for one-dimensional DB in Al, Cu and Ni

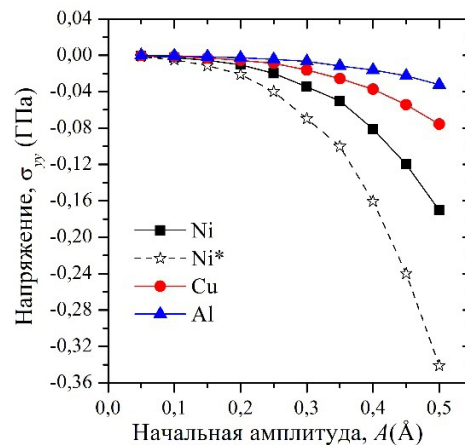


Рис.3. Зависимость компоненты напряжения σ_{yy} от начальной амплитуды, рассчитанная для одномерного ДБ в Al, Cu и Ni

Fig.3. Dependence of the stress component σ_{yy} on the initial amplitude calculated for one-dimensional DB in Al, Cu and Ni

Оценим вклад одномерного ДБ в теплоемкость кристалла путем определения отношения полной энергии системы $\overline{E_{total}}$ к усредненной кинетической энергии за период колебаний $\overline{E_k}$ по следующей формуле:

$$C = \frac{\overline{E_{total}}}{\overline{E_k}} = 1 + \frac{E_p}{E_k}. \quad (1)$$

В гармонических системах $\overline{E_p} = \overline{E_k}$, где $\overline{E_p}$ – усредненная потенциальная энергия за период, что соответствует $C = 2$. Однако в нелинейных системах $\overline{E_p} \neq \overline{E_k}$, что приводит к тому, что $C \neq 2$. Поэтому отклонение от равенства $C = 2$ служит характеристикой нелинейно-

сти колебательной моды, что также связано с теплоемкостью кристалла.

Зависимость отношения C от начальной амплитуды, рассчитанное для одномерного ДБ для в Al, Cu и Ni представлена на рисунке 4. При малых значениях амплитуд нелинейность колебательной моды достаточно мала и составляет менее 1 %. Это связано с тем, что в этом интервале амплитуд частота колебаний атомов находится ниже верхней границы фонового спектра. С ростом амплитуды у одномерного ДБ в ГЦК металлах, характеризующегося жестким типом нелинейности, наблюдается уменьшение отношения C . Как видно на рисунке 4, возможность сохранять энергию системы наиболее проявляется у атомов Al. Кроме того, изменение размеров расчетной ячейки для Ni не влияет на величины параметра нелинейности C , которые в Ni и Ni* полностью совпадают.

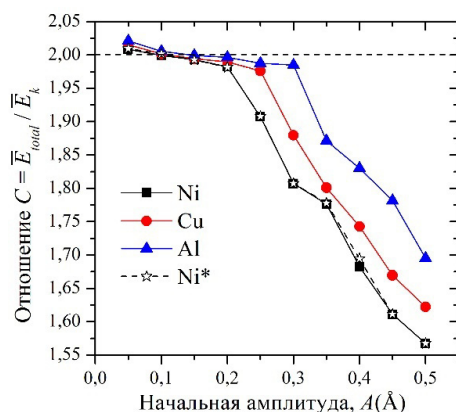


Рис.4. Зависимость отношения C , характеризующего нелинейность системы, от начальной амплитуды, рассчитанная для одномерного ДБ в Al, Cu и Ni

Fig.4. Dependence of the ratio C , characterizing the nonlinearity of the system, on the initial amplitude, calculated for one-dimensional DB in Al, Cu and Ni

На рисунке 5 показана зависимость кинетической энергии на атом от начальной амплитуды. Как видно, кинетическая энергия растет пропорционально квадрату амплитуды. Одномерные ДБ, обладающие наибольшим временем жизни, имеют установившиеся амплитуды колебаний в диапазоне 0,25-0,4 Å и способны аккумулировать до 0,5-1,4 эВ энергии на атом. При этом максимальные значения кинетической энергии наблюдаются при наибольших амплитудах и равны 3,4, 1,6 и 0,9 эВ на атом для Ni, Cu, Al соответственно. Таким образом, одномерный ДБ, возбужденный в Ni, может аккумулировать больше колебательной энергии по сравнению с Al и Cu. Размер расчетной ячейки не оказал значительного влияния на величину кинетической энергии.

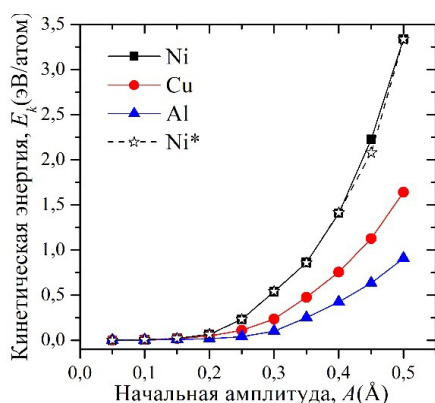


Рис.5. Зависимость кинетической энергии на атом от начальной амплитуды смещений, рассчитанная для одномерного ДБ в Al, Cu и Ni

Fig.5. Dependence of the kinetic energy per atom on the initial displacement amplitude, calculated for one-dimensional DB in Al, Cu and Ni

Выводы

Впервые исследовано влияние одномерной колебательной моды на свойства трехмерных бездефектных ГЦК монокристаллов (Ni, Cu, и Al) с использованием молекулярно-динамических методов. Атомы ДНКМ, возбуждаемые вдоль плотноупакованного кристаллографического направления $[10\bar{1}]$, во всех рассматриваемых ГЦК-металлах из-за низкой диссипации колебательной энергии колеблются с амплитудами, значительно превышающими амплитуды соседних атомов. Поэтому этот режим ввиду его высокой степени пространственной локализации можно рассматривать как одномерный ДБ.

– Исследованные одномерные ДБ во всех трех ГЦК-металлах (Ni, Cu, и Al) демонстрируют жесткий тип нелинейности, характеризующийся увеличением частоты с ростом начальной амплитуды колебаний.

– Время жизни такого ДБ существенно зависит от начальной амплитуды колебаний. Максимальные времена жизни могут достигать 15-17 пс.

– Возбуждение одномерного ДБ приводит к появлению сжимающего напряжения σ_{yy} , что соответствует тепловому расширению кристалла.

– С ростом амплитуды у одномерного ДБ наблюдается уменьшение соотношения C , характеризующего нелинейность системы. Эта характеристика проявляется в способности сохранять колебательную энергию и наиболее обнаруживается у атомов Al.

– В исследованном интервале амплитуд, одномерный ДБ может аккумулировать колебательную энергию 0,9-3,4 эВ на атом.

– Изменение размера расчетной ячейки не влияет на результаты моделирования для Ni.

Результаты, полученные в настоящей работе, могут быть полезны для постановки экспериментов, направленных на обнаружение ДБ в кристаллах путем измерения их макроскопических свойств.

Список литературы

1. Sievers A.J., Takeno S. Intrinsic Localized Modes in Anharmonic Crystals // Physical Review Letters. 1988. V. 61, N 8. P. 970–973.
2. Dolgov A.S. The localization of vibrations in a nonlinear crystal-structure // Physics of the Solid State. 1986 V. 28, N 6. P. 1641–1644.

3. Flach S., Gorbach A. Discrete breathers – advances in theory and applications // *Physics Reports*. 2008. N 467. P. 1–116.
4. Chechin G.M., Sakhnenko V.P. Interactions between normal modes in nonlinear dynamical systems with discrete symmetry. Exact results // *Physica D: Nonlinear Phenomena*. 1998. V. 117, N 1–4. P. 43–76.
5. Сахненко В.П., Чечин Г.М. Кусты мод и нормальные колебания для нелинейных динамических систем с дискретной симметрией // *Доклады Академии наук*. 1994. Т. 338, № 1. С. 42–45.
6. Haas M., Hizhnyakov V., Shelkan A., Klopov M., Sievers A.J. Prediction of high-frequency intrinsic localized modes in Ni and Nb // *Physical Review B*. 2011. V. 84, N 14. 144303.
7. Murzaev R.T., Kistanov A.A., Dubinko V.I., Terentyev D.A., Dmitriev S.V. Moving discrete breathers in bcc metals V, Fe and W // *Computational Materials Science*. 2015. V. 98. P. 88–92.
8. Zakharov P.V., Korznikova E.A., Dmitriev S.V., Ekomasov E.G., Zhou K. Surface discrete breathers in Pt₃Al intermetallic alloy // *Surface Science*. 2019. V. 679. P. 1–5.
9. Bachurina O.V. Linear discrete breather in fcc metals // *Computational Materials Science*. 2019. V. 160. P. 217–221.
10. Бачурина О.В., Мурзаев Р.Т., Семенов А.С., Корзникова Е.А., Дмитриев С.В. Свойства движущихся дискретных бризеров в бериллии // *Физика твердого тела*. 2018. Т. 60, № 5. С. 978–983.
11. Dmitriev S.V., Korznikova E.A., Vaimova Yu.A., Velarde M.G. Discrete breathers in crystals // *Physics-Uspekhi*. 2016. V. 59, N 5. P. 446–461.
12. Manley M.E., Alatas A., Trouw F., Leu B. M., Lynn J.W., Chen Y., Hulst W.L. Intrinsic nature of thermally activated dynamical modes in α -U: Nonequilibrium mode creation by X-ray and neutron scattering // *Physical Review B*. 2008. V. 77, N 21. 214305.
13. Chong C., Wang Y., Maréchal D., Charalampidis E.G., Molerón M., Martínez A.J., Porter M.A., Kevrekidis P.G., Daraio C. Nonlinear localized modes in two-dimensional hexagonally-packed magnetic lattices // *New Journal of Physics*. 2021. V. 23, N 4. 043008.
14. Voulgarakis N.K., Hadjisavvas G., Kelires P.C., Tsironis G.P. Computational investigation of intrinsic localization in crystalline Si // *Physical Review B*. 2004. V. 69, N 11. 113201.
15. Кистанов А.А., Семенов А.С., Мурзаев Р.Т., Дмитриев С.В. Взаимодействие движущихся дискретных бризеров в ГПУ металле Mg // *Фундаментальные проблемы современного материаловедения*. 2014. Т. 11, № 4/2. С. 572–577.
16. Дмитриев С.В., Кистанов А.А., Потекаев А.И., Баймова Ю.А. Дискретные бризеры в кристалле со структурой NaCl // *Известия высших учебных заведений*. 2013. Т. 56, № 2. С. 180–191.
17. Захаров П.В., Старостенков М.Д., Ерёмин А.М., Чередниченко А.И. Дискретные бризеры в кристалле CuAu // *Письма о материалах*. 2016. Т. 6, № 4. С. 294–299.
18. Bachurina O.V., Kudreyko A.A. Two-dimensional discrete breathers in fcc metals // *Computational Materials Science*. 2020. V. 182. 109737.
19. Foiles S.M., Baskes M.I., Daw M.S. Embedded-atom-method for the fcc metals Cu, Ag, Au, Ni, Pd, Pt, and their alloys // *Physical Review B*. 1986. V. 33. 7983.
20. Jacobsen K.W., Norskov J.K., Puska M.J. Interatomic interactions in the effective-medium theory // *Physical Review B*. 1987. V. 35, N 14. С. 7423–7442.
21. Korznikova E.A., Bachurin D.V., Fomin S. Y., Chetverikov A.P., Dmitriev S.V. Instability of vibrational modes in hexagonal lattice // *The European Physical Journal B*. 2017. V. 90, N 2. 23.
22. Бачурина О.В., Мурзаев Р.Т., Дмитриев С.В. Моделирование линейного дискретного бризера в никеле // *Фундаментальные проблемы современного материаловедения*. 2017. Т. 14, № 3. С. 363–367.

Информация об авторах

О. В. Бачурина – кандидат физико-математических наук, научный сотрудник Института физики молекул и кристаллов Уфимского федерального исследовательского центра РАН; доцент Уфимского государственного нефтяного технического университета.

References

1. Sievers, A. J. & Takeno, S. (1988). Intrinsic Localized Modes in Anharmonic Crystals. *Physical Review Letters*, 61(8), 970–973.
2. Dolgov, A. S. (1986). The localization of vibrations in a nonlinear crystal-structure. *Physics of the Solid State*, 28(6), 1641–1644.
3. Flach, S. & Gorbach, A. (2008). Discrete breathers – advances in theory and applications. *Physics Reports*, (467), 1–116.
4. Chechin, G. M. & Sakhnenko, V. P. (1998). Interactions between normal modes in nonlinear dynamical systems with discrete symmetry. Exact results. *Physica D: Nonlinear Phenomena*, 117(1–4), 43–76.
5. Sakhnenko, V. P. & Chechin, G. M. (1994). Kusty mod i normal'nyye kolebaniya dlya nelineynykh dinamicheskikh sistem s diskretnoy simmetriyey. *Doklady Akademii nauk*, 338(1), 42–45. (In Russ.).

6. Haas, M., Hizhnyakov, V., Shelkan, A., Klopov, M. & Sievers, A. J. (2011). Prediction of high-frequency intrinsic localized modes in Ni and Nb. *Physical Review B*, 84(14), 144303.
7. Murzaev, R. T., Kistanov, A. A., Dubinko, V. I., Terentyev, D. A. & Dmitriev, S. V. (2015). Moving discrete breathers in bcc metals V, Fe and W. *Computational Materials Science*, 98, 88–92.
8. Zakharov, P. V., Korznikova, E. A., Dmitriev, S. V., Ekomasov, E. G. & Zhou, K. (2019). Surface discrete breathers in Pt₃Al intermetallic alloy. *Surface Science*, 679, 1–5.
9. Bachurina, O. V. (2019). Linear discrete breather in fcc metals. *Computational Materials Science*, 160, 217–221.
10. Bachurina, O. V., Murzayev R. T., Semenov A. S., Korznikova E. A. & Dmitriyev S. V. (2018). Svoystva dvizhushchikhsya diskretnykh brizerov v berillii. *Fizika tverdogo tela*, 60(5), 978–983. (In Russ.).
11. Dmitriev, S. V., Korznikova, E. A., Baimova, Yu. A. & Velarde, M. G. (2016). Discrete breathers in crystals. *Physics-Uspexhi*, 59(5), 446–461.
12. Manley, M. E., Alatas, A., Trouw, F., Leu, B. M., Lynn, J. W., Chen, Y. & Hulst, W. L. (2008). Intrinsic nature of thermally activated dynamical modes in α -U: Nonequilibrium mode creation by x-ray and neutron scattering. *Physical Review B*, 77(21), 214305.
13. Chong, C., Wang, Y., Maréchal, D., Charalampidis, E. G., Molerón, M., Martínez, A. J., Porter, M. A., Kevrekidis, P. G. & Daraio, C. (2021). Nonlinear localized modes in two-dimensional hexagonally-packed magnetic lattices. *New Journal of Physics*, 23(4), 043008.
14. Voulgarakis, N. K., Hadjisavvas, G., Kelires, P. C. & Tsironis, G. P. (2004). Computational investigation of intrinsic localization in crystalline Si. *Physical Review B*, 69(11), 113201.
15. Kistanov, A. A., Semenov, A. S., Murzayev, R. T. & Dmitriyev, S. V. (2014). Vzaimodeystviye dvizhushchikhsya diskretnykh brizerov v GPU metalle Mg. *Fundamental'nye problemy sovremennogo materialovedeniya (Basic Problems of Material Science (BPMS))*, 11(4/2), 572–577. (In Russ.).
16. Dmitriyev, S. V., Kistanov, A. A., Potekayev, A. I. & Baimova, Yu. A. (2013). Diskretnyye brizery v kristalle so strukturoy NaCl. *Izvestiya vysshikh uchebnykh zavedeniy*, 56(2), 180–191. (In Russ.).
17. Zakharov, P. V., Starostenkov, M. D., Yeromin, A. M. & Cherednichenko, A. I. (2016). Diskretnyye brizery v kristalle CuAu. *Pis'ma o materialakh*, 6(4), 294–299. (In Russ.).
18. Bachurina, O. V. & Kudreyko, A. A. (2020). Two-dimensional discrete breathers in fcc metals. *Computational Materials Science*, 182, 109737.
19. Foiles, S. M., Baskes, M. I. & Daw, M. S. (1986). Embedded-atom-method for the fcc metals Cu, Ag, Au, Ni, Pd, Pt, and their alloys. *Physical Review B*, 33, 7983.
20. Jacobsen, K. W., Norskov, J. K. & Puska, M. J. (1987). Interatomic interactions in the effective-medium theory. *Physical Review B*, 35(14), 7423–7442.
21. Korznikova, E. A., Bachurin, D. V., Fomin, S. Y., Chetverikov, A. P. & Dmitriev, S. V. (2017). Instability of vibrational modes in hexagonal lattice. *The European Physical Journal B*, 90(2), 23.
22. Bachurina, O. V., Murzayev, R. T. & Dmitriyev, S. V. (2017). Modelirovaniye lineynogo diskretnogo brizera v nikle. *Fundamental'nye problemy sovremennogo materialovedeniya (Basic Problems of Material Science (BPMS))*, 14(3), 363–367.

Information about the authors

O. V. Bachurina – Candidate of Physical and Mathematical Sciences, Researcher at the Institute of Molecule and Crystal Physics Ufa Federal Research Centre of the RAS; Associate Professor at the Ufa State Petroleum Technological University.

Автор заявляет об отсутствии конфликта интересов.
The author declares that there is no conflict of interest.

Статья поступила в редакцию 02.09.2024; одобрена после рецензирования 07.10.2024; принята к публикации 02.12.2024.

The article was received by the editorial board on 02 Sept. 2024; approved after reviewing 07 Oct. 2024; accepted for publication 02 Dec. 2024.

Научная статья
1.3.8. Физика конденсированного состояния (физико-математические науки)
УДК 539.3
doi: 10.25712/ASTU.1811-1416.2024.04.005

ИССЛЕДОВАНИЕ ГИСТЕРЕЗИСА ПРИ ПРОВЕДЕНИИ ТЕРМОУПРУГИХ МАРТЕНСИТНЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ В СПЛАВЕ $Ti_{50}Ni_{49,9}Mo_{0,1}$ В УСЛОВИЯХ МЕХАНИЧЕСКОГО НАГРУЖЕНИЯ

Владимир Александрович Плотников^{1†}, Анна Васильевна Гусева²,
Александр Сергеевич Грязнов³

^{1,2} Алтайский государственный университет, пр. Ленина, 61, 656049, Барнаул, Россия
³ Алтайский государственный медицинский университет, ул. Ленина, 40, 656038, Барнаул, Россия
¹ plotnikov@phys.asu.ru[†], <https://orcid.org/0000-0001-7051-1082>
² schannavac@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-1671-1304>
³ gryaznov-as@yandex.ru, <https://orcid.org/0000-0003-0413-907X>

Аннотация. В работе проанализирована физическая природа гистерезиса, его связь с процессами релаксации микронапряжений и стабилизацией мартенситной фазы, а также влияние механической нагрузки на производство энтропии и диссипацию энергии. Был исследован деформационный гистерезис в циклах мартенситных превращений в сплаве $Ti_{50}Ni_{49,9}Mo_{0,1}$ в условиях действия механических напряжений. Деформационный гистерезис свидетельствует о том, что при накоплении и возврате деформации в цикле мартенситных превращений осуществляется диссипация энергии, указывающая на протекание необратимых процессов. Несмотря на обратимый характер накопления и возврата деформации, в термодинамическом смысле эти процессы необратимы. При охлаждении и нагреве происходит рассеяние энергии, сопровождающееся производством энтропии из-за тепловых потоков на границах раздела. Важным фактором гистерезиса является производство энтропии при обратимых мартенситных превращениях. Энтропия производится как за счет необратимых процессов внутри системы, так и на поверхности раздела со средой. При циклировании мартенситных превращений наблюдается насыщение фазового наклепа, что приводит к уменьшению площади петли гистерезиса и ее стабилизации. Таким образом, после стабилизации гистерезис обусловлен только рассеянием тепла на внутренних границах и акустической эмиссией, вклад которой в рассеяние энергии мал и может быть не учтен. Снижение площади гистерезиса при циклировании мартенситных превращений может быть связано со снижением производства энтропии за счет уменьшения числа границ в цикле превращений. Это подтверждается уменьшением объема фазы, участвующей в мартенситных превращениях, что видно по высокотемпературному возврату остаточной деформации и рентгеновским исследованиям. Рост площади стабилизированной петли гистерезиса при увеличении нагрузки объясняется усилением диссипации энергии при взаимодействии мартенситных границ с накопленными дефектами фазового наклепа.

Ключевые слова: деформационный гистерезис, диссипация энергии, никелид титана, термоупругие мартенситные превращения, эффект памяти формы.

Для цитирования: Плотников В.А., Гусева А.В., Грязнов А.С. Исследование гистерезиса при проведении термоупругих мартенситных превращений в сплаве $Ti_{50}Ni_{49,9}Mo_{0,1}$ в условиях механического нагружения // Фундаментальные проблемы современного материаловедения. 2024. Т. 21, № 4. С. 448–455. doi: 10.25712/ASTU.1811-1416.2024.04.005.

Original article

INVESTIGATION OF HYSTERESIS DURING THERMOELASTIC MARTENSITIC TRANSFORMATIONS IN $Ti_{50}Ni_{49,9}Mo_{0,1}$ ALLOY UNDER MECHANICAL LOADING CONDITIONS

Vladimir A. Plotnikov^{1†}, Anna V. Guseva², Alexander S. Gryaznov³

^{1,2} Altai State University, Lenin Pr., 61, Barnaul, 656049, Russia
³ Altai State Medical University, Lenin Str., 40, Barnaul, 656038, Russia
¹ plotnikov@phys.asu.ru[†], <https://orcid.org/0000-0001-7051-1082>
² schannavac@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-1671-1304>
³ gryaznov-as@yandex.ru, <https://orcid.org/0000-0003-0413-907X>

Abstract. The paper analyzes the physical nature of hysteresis, its relationship with the processes of relaxation of micro stresses and stabilization of the martensitic phase, as well as the effect of mechanical stress on the production of energy and energy dissipation. Deformation hysteresis in cycles of martensitic transformations in $Ti_{50}Ni_{49,9}Mo_{0,1}$ alloy under the action of mechanical stresses was investigated. Deformation hysteresis indicates that during the accumulation and return of deformation in the cycle of martensitic transformations, energy dissipation occurs, indicating the course of irreversible processes. Despite the reversible nature of the accumulation and return of deformation, in a thermodynamic sense, these processes are irreversible. During cooling and heating, energy is dissipated, accompanied by the production of entropy due to heat fluxes at the interface. An important factor of hysteresis is the production of entropy during reversible martensitic transformations. Entropy is produced both by irreversible processes within the system and at the interface with the medium. When cycling martensitic transformations, saturation of the phase hardening is observed, which leads to a decrease in the area of the hysteresis loop and its stabilization. Thus, after stabilization, hysteresis is caused only by heat dissipation at the internal boundaries and acoustic emission, whose contribution to energy dissipation is small and may not be taken into account. A decrease in the hysteresis area during cycling of martensitic transformations may be associated with a decrease in entropy production due to a decrease in the number of boundaries in the transformation cycle. This is confirmed by a decrease in the volume of the phase involved in martensitic transformations, which is evident from the high-temperature return of residual deformation and X-ray studies. The increase in the area of the stabilized hysteresis loop with an increase in load is explained by an increase in energy dissipation during the interaction of martensitic boundaries with accumulated phase hardening defects.

Keywords: deformation hysteresis, energy dissipation, titanium nickelide, thermoelastic martensitic transformations, shape memory effect.

For citation: Plotnikov, V. A., Guseva, A. V. & Gryaznov, A. S. (2024). Investigation of hysteresis during thermoelastic martensitic transformations in $Ti_{50}Ni_{49,9}Mo_{0,1}$ alloy under mechanical loading conditions. *Fundamental'nye problemy sovremennogo materialovedeniya (Basic Problems of Material Science (BPMS))*, 21(4), 448–455. (In Russ.). doi: 10.25712/ASTU.1811-1416.2024.04.005.

Введение

В ходе циклирования термоупругих мартенситных превращений в сплавах на основе никелида титана было обнаружено, что траектории прямого и обратного превращений не совпадают [1]. Если построить зависимость концентрации мартенситной фазы от температуры, то можно наблюдать характерную петлю гистерезиса, свидетельствующую о несовпадении температуры начала обратного превращения с температурой окончания прямого мартенситного превращения и температуры окончания обратного мартенситного превращения с температурой начала прямого мартенситного превращения.

Стоит отметить, что исследование деформационного гистерезиса в сплавах на основе никелида титана требует учета сложной и многоаспектной природы этого явления [2]. В первую очередь, необходимо учитывать, что площадь петли гистерезиса напрямую связана с процессом производства энтропии [1]. Этот процесс обусловлен действием источников теплоты, которые находятся на межфазных границах раздела, являющихся местами, где происходит переход между мартенситной и аустенитной фазами. Эти межфазные границы, двигаясь с высокой скоростью, близкой к скорости распространения сдвиговых волн, формируют температурный фронт с высоким температурным градиентом, что влечет за собой необходимость в дополнительном локальном переохлаждении при прямом мартенситном превращении или, наоборот, локальном перегреве при обратном мартенситном превращении [1, 3]. Эти изменения температуры влияют на скорость и характер мартенситных превращений, делая их более сложными и требующими дополнительных энергетических затрат для их осуществления. Температурный фронт на межфазных границах создает своеобразные барьеры, которые необходимо преодолеть для завершения мартенситных превращений [2].

Во-вторых, мартенситные превращения сопровождаются накоплением структурных дефектов вследствие пластической релаксации микронапряжений, которые возникают на межфазной границе [4, 5]. Этот феномен носит название фазового наклепа, и его проявление сопровождается упрочнением сплава. Процесс пластической релаксации заключается в том, что при достижении механическими напряжениями на межфазной границе предела текучести сплава активируется генерирование дефектов в структуре материала [4, 5], в первую очередь полных дислокаций [1, 6], а также зарождению частиц второй фазы [7, 8]. Производство полных дислокаций, а также взаимодействие межфазной границы с локальными дефектами

структуры, включающих в себя скопления дислокаций и частиц [9], сопровождаются диссипацией энергии.

В-третьих, нужно отметить, что площадь петли гистерезиса связана с акустическим рассеянием энергии, которое проявляется в виде акустической эмиссии в ходе движения мартенситной границы [10]. Движение мартенситной границы имеет свои собственные характеристики, которые существенно зависят от скорости ее движения и взаимодействия с другими границами, то есть с динамикой мартенситной границы. Характер взаимодействия мартенситных кристаллов, в первую очередь связан с коррелированностью появления и исчезновения этих кристаллов как в объеме материала, так и во времени, то есть множественностью возникновения и исчезновения мартенситных кристаллов, что в совокупности оказывает влияние на акустическое рассеяние энергии и, следовательно, на формирование петли гистерезиса в материале [11].

Для описания гистерезиса используют подход, в основу которого положено нелокальное неравновесно-термодинамическое описание мартенситных состояний [12] и акустической эмиссии при мартенситных превращениях [11]. Базовым выражением, позволяющим исследовать гистерезис в циклах превращений, является уравнение баланса движущих сил (1). Оно представляет собой математическое выражение, которое описывает равновесие между химическими $g_x(T)$, нехимическими $g_{nx}(T;Y)$ и диссипативными g_D силами, действующими на систему [3, 12-14]:

$$g_x(T) + g_{nx}(T;Y) = g_D, \quad (1)$$

Если выполняется условие $g_x(T) + g_{nx}(T;Y) = 0$, то это указывает на равновесное состояние системы, где химический и нехимический вклад в движущую силу мартенситного превращения компенсируют друг друга. Если диссипативный вклад в уравнение баланса движущих сил не равен нулю, то это указывает на неустойчивое состояние системы и надбарьерный (микровзрывной) переход в устойчивое состояние, сопровождающееся диссипацией энергии. Разумеется, диссипативный член является обобщающим различные варианты диссипации энергии в уравнении баланса движущих сил вкладом и не рассматривает различные варианты ее проявления. В этой связи исследование гистерезиса в сплавах на основе никелида титана при циклическом изменении температуры и в условиях действия механической нагрузки оправдано. Тем более, что гистерезис часто рассматривается как некоторая помеха ясному

и четкому пониманию термоупругих мартенситных превращений или даже игнорируется [2]. Однако, изучение гистерезисных эффектов в настоящее время актуально в связи с широким применением никелида титана в качестве силовых элементов различных конструкций, в которых необходимо учитывать не только смещение критических температур обратимых мартенситных превращений, но и эволюцию петли гистерезиса [15].

Таким образом, целью данного исследования является изучение гистерезисных эффектов при циклировании термоупругих мартенситных превращений в сплаве на основе никелида титана при циклическом изменении температуры в условиях воздействия механическими напряжениями.

Материалы и методы

Для исследования был выбран образец сплава $Ti_{50}Ni_{49,9}Mo_{0,1}$, представляющий собой балочки длиной 50 мм и сечением $2,5 \times 1,0$ мм. Образцы подвергались циклированию до 10 температурных циклов в области температур, содержащих температурный интервал термоупругих мартенситных превращений $B2 \rightarrow B19'$ и $B19' \rightarrow B2$, в условиях действия механических нагрузок. Каждая серия циклов происходила под нагрузкой, которая выбиралась из интервала 86, 119, 152, 219 МПа. Перед каждой серией циклов образец отжигался при температуре 650 °С. Процесс отжига сплавов является типичным для исследований свойств материалов, включая сплавы с памятью формы, позволяющий приводить сплав в гомогенное структурное состояние и получить стабильные свойства материала. После отжига образец охлаждался до 200 °С, механически нагружался и охлаждался до комнатной температуры, в ходе которого осуществлялось прямое $B2 \rightarrow B19'$ превращение под заданной нагрузкой и накопление деформации. Затем происходил нагрев образца до 200 °С, в ходе которого происходило обратное мартенситное превращение $B19' \rightarrow B2$, сопровождающееся возвратом деформации. Таким образом, цикл термоупругих мартенситных превращений в условиях действия механической нагрузки завершался. Последующие циклы нагрева и охлаждения образца осуществлялись таким же образом. В каждом цикле регистрировали температуру, накапливаемую при охлаждении деформацию, величину возврата деформации при нагреве, остаточную деформацию и прирост остаточной деформации.

Результаты и их обсуждение

На рисунке 1 показан процесс накопления и возврата деформации в цикле термоупругих мартенситных превращений в $Ti_{50}Ni_{49,9}Mo_{0,1}$ при внешнем напряжении 86 МПа. Как видно, с понижением температуры (1) идет процесс накопления деформации (2), связанный с образованием мартенситной фазы. Нагрев образца сопровождается возвратом деформации (3), который происходит за счет обратного мартенситного превращения. При этом значение обратной деформации меньше деформации, накапливаемой в цикле. Таким образом, в каждом цикле наблюдается накопление остаточной деформации (5), величина которой растет от цикла к циклу на величину прироста деформации (4).

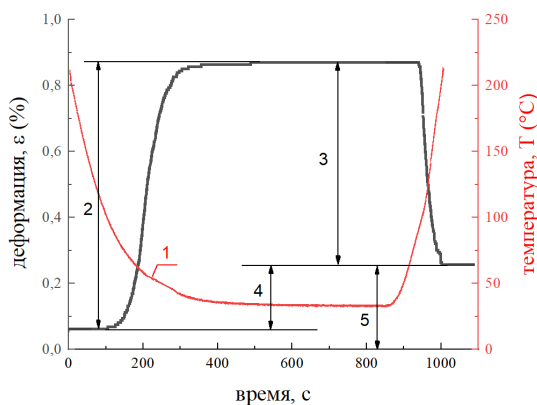


Рис.1. Накопление и возврат деформации в цикле термоупругих мартенситных превращений в $Ti_{50}Ni_{49,9}Mo_{0,1}$ при внешнем напряжении 86 МПа: 1 – температура в цикле охлаждение–нагрев образца; 2 – накопление деформации при охлаждении образца; 3 – возврат деформации при нагреве образца (обратимая деформация); 4 – прирост остаточной деформации в цикле; 5 – остаточная деформация, накопленная в циклах превращений

Fig.1. Accumulation and return of deformation in the cycle of the martensitic transformations in $Ti_{50}Ni_{49,9}Mo_{0,1}$ at an stress of 86 МПа: 1 – temperature in the cooling-heating cycle of the sample; 2 – accumulation of deformation during cooling of the sample; 3 – return of deformation during heating of the sample (reversible deformation); 4 – increase in residual deformation in the cycle; 5 – residual deformation accumulated in transformation cycles

Приведенные на рисунке 1 данные накопления и возврата деформации на рисунке 2 представлены в виде зависимости накопления и возврата деформации как функция температуры. Как видно из рисунка 2, в цикле термоупругих мартенситных превращений наблюда-

ется петля деформационного гистерезиса, свидетельствующая о несовпадении траекторий накопления и возврата деформации и потерях энергии в цикле.

Недовозврат деформации приводит к незамкнутой петле в температурном интервале циклирования мартенситных превращений. Следует отметить, что максимальный недовозврат деформации наблюдается в первом цикле мартенситных превращений, при многократном циклировании прирост недовозврата снижается фактически до нуля.

Для анализа энергетических потерь в цикле мартенситных превращений рассчитаем площадь петли гистерезиса. Расчет площади петли гистерезиса в цикле мартенситных превращений проводится с целью оценки вкладов в энергетические потери, которые связаны не только с производством энтропии, но и с диссипацией энергии в процессе с накопления и возврата деформации и других процессов в ходе превращений.

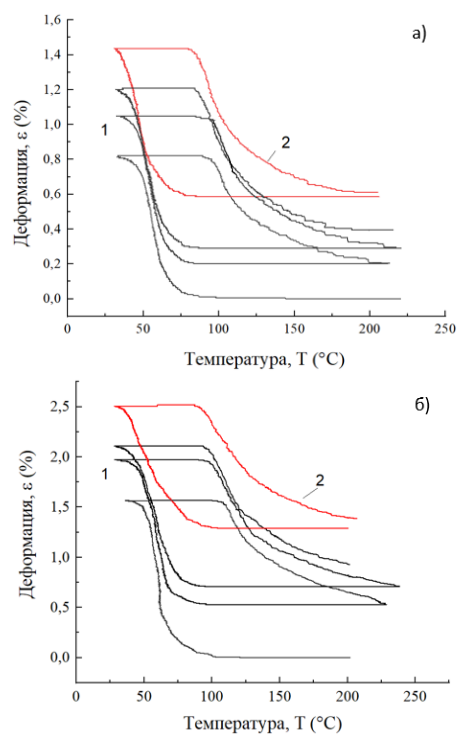


Рис.2. Петля деформационного гистерезиса при циклировании мартенситных превращений в сплаве $Ti_{50}Ni_{49,9}Mo_{0,1}$ при внешнем напряжении: а) 86 МПа; б) 219 МПа; 1 – первый, второй и третий циклы; 2 – цикл насыщения

Fig.2. Deformation hysteresis loop during cycling of martensitic transformations in an alloy $Ti_{50}Ni_{49,9}Mo_{0,1}$ at external voltage: а) 86 МПа; б) 219 МПа; 1 – the first, second and third cycles; 2 – the saturation cycle

Площадь петли гистерезиса является мерой этих потерь в ходе цикла прямого и обратного мартенситных превращений в условиях механического нагружения.

Для определения площади петли гистерезиса определим сначала работу по накоплению деформации при охлаждении по формуле (2) [18]:

$$W_{12} = \frac{\sigma \cdot V_0}{T_0} \sum_{i=i_1}^{i_2} \varepsilon_i (T_{i+1} - T_i), \quad (2)$$

где T_i , T_{i+1} – начальная и конечная температура в элементарном интервале регистрируемых значений от i до $i+1$; V_0 – начальный объем образца; ε_i – деформация образца в i -й точке. Температуру термодинамического равновесия T_0 будем рассчитывать по формуле (3) [19]:

$$T_0 = \frac{M_s + A_s}{2}, \quad (3)$$

здесь M_s – температура начала прямого мартенситного превращения, A_s – температура начала обратного мартенситного превращения. Работа по возврату деформации при нагреве образца W_{21} определяется аналогично (2). Разность этих работ и будет определять площадь петли гистерезиса:

$$W = W_{21} - W_{12}. \quad (4)$$

Полученные значения механических потерь при циклировании мартенситных превращений в условиях нагружения приведены на рисунке 3 как зависимость площади петли гистерезиса от номера цикла термоупругих мартенситных превращений в условиях механической нагрузки. Как следует из данных рисунка 3, площадь петли гистерезиса при циклировании мартенситных превращений уменьшается. Снижение энергии потерь происходит по нелинейному закону с выходом на насыщение при увеличении номера цикла превращений.

Зависимость площади петли гистерезиса от номера цикла мартенситных превращений можно аппроксимировать экспоненциальной функцией (5):

$$W = W_k + W_0 \cdot \exp(-\alpha k), \quad (5)$$

где W_k – уровень насыщения энергии потерь; W_0 – площадь петли гистерезиса в нулевом цикле; α – коэффициент в показателе экспоненты, характеризующий скорость снижения энергии потерь в цикле мартенситных превращений, k – номер цикла мартенситных превращений. В таблице 2 приведены параметры аппроксимации экспериментальных зависимостей функцией (5).

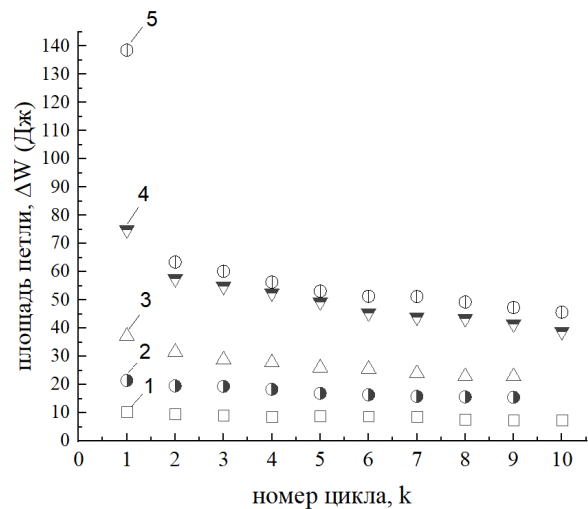


Рис.3. Зависимость площади петли деформационно-гистерезиса от номера цикла мартенситных превращений в сплаве при разных механических нагрузках: 1 – 86 МПа, 2 – 119 МПа, 3 – 152 МПа, 4 – 219 МПа, 5 – 252 МПа

Fig.3. Dependence of the area of the deformation hysteresis loop on the cycle number of martensitic transformations in the alloy at different mechanical loads: 1 – 86 MPa, 2 – 119 MPa, 3 – 152 MPa, 4 – 219 MPa, 5 – 252 MPa

Таблица 2. Параметры аппроксимации экспериментальных зависимостей функцией (5)

Table 2. Parameters of approximation of experimental dependences by the function (5)

Нагрузка, МПа	W_k , Дж	W_0 , Дж	α	R^2
86	3,1±0,2	7,6±0,5	0,06±0,05	0,971
119	13,7±1,2	9,4±0,9	0,19±0,06	0,976
152	22,3±0,7	20,6±1,2	0,36±0,03	0,986
219	40,2±2,2	47,1±4,9	0,39±0,16	0,956
252	51±1,6	506±50,3	1,76±0,11	0,982

Несмотря на обратимый характер накопления и возврата деформации, в термодинамическом смысле эти процессы необратимы [1]. И при охлаждении, и при нагреве происходит рассеяние энергии. Процессы охлаждения и нагревания сплава сопровождаются производством энтропии [3, 12] из-за рассеяния тепла на границах раздела. То есть физическая природа гистерезиса в первую очередь обусловлена производством энтропии при обратимых мартенситных превращениях. В работе [18] показано, что производство энтропии обусловлено как необратимыми процессами внутри системы, так и процессами, происходящими на поверхности раздела со средой. В случае термоупругих мартенситных превращений основной вклад в производство энтропии вносят процессы на межфазной границе, в первую очередь связанные с тепловыми потоками через внутренние двойниковые границы, площадь внешних границ образца не менее чем на порядок меньше площади внутренних границ, поэтому ими можно пренебречь.

Как уже сказано выше при мартенситных превращениях наблюдается накопление структурных дефектов в результате релаксации микронапряжений, генерируемых на межфазной границе. Накопление дефектов также сопровождается производством энтропии [1]. Однако, хорошо известно, что при циклировании мартенситных превращений наблюдается насыщение фазового наклепа [10]. Уменьшение площади петли гистерезиса и выход ее на насыщение в ходе многократного циклирования мартенситных превращений, очевидно связано с насыщением фазового наклепа и прекращением в этой связи генерации дефектов. Таким образом, гистерезис после стабилизации его площади обусловлен лишь рассеянием тепла на внутренних границах, а также за счет акустической эмиссии [1, 2, 4]. Однако вклад акустической эмиссии в рассеяние энергии существенно мал [2] и его можно не учитывать при анализе стабилизированной петли гистерезиса.

В то же время, снижение площади гистерезиса при циклировании мартенситных превращений может быть обусловлено снижением производства энтропии за счет снижения плотности границ в цикле превращений. Снижение числа границ в цикле превращений возможно, если уменьшается объем фазы, участвующей в мартенситных превращениях. Об этом свидетельствует высокотемпературный возврат остаточной деформации и рентгеновские исследования остаточной (стабилизированной) мартенситной фазы [20, 21]. Косвенно о стабилизации

мартенситной фазы, а значит о снижении числа мартенситных границ, участвующих в процессе прямого и обратного превращений, свидетельствует увеличение коэффициента α в таблице 2 (скорости выхода на насыщение площади гистерезиса) при увеличении механической нагрузки в цикле. Об этом может свидетельствовать и накопление остаточной деформации, которая растет от цикла к циклу.

Из анализа данных таблицы 2 следует, что сумма $(W_0 + W_k)$ параметра W_0 (площадь петли гистерезиса в нулевом цикле) и параметра W_k (площадь стабилизированной петли гистерезиса) определяют площадь некоторой гипотетической петли гистерезиса в нулевом цикле. Разность между $(W_1 - W_k)$ определяет фактически рассеяние энергии в цикле превращений за счет пластической релаксации микронапряжений в первом цикле. Например, в первом цикле при нагрузке 252 МПа эта разность будет равна около 90 Дж. Очевидно, стабилизированная петля гистерезиса обусловлена производством энтропии в ходе действия только источников и стоков тепла, так как производство структурных дефектов (полных дислокаций) прекращено. Однако в этот вклад не входит убыль тепловых потерь за счет блокировки некоторой части мартенситных кристаллов, а значит и снижения обратимой деформации за счет прироста остаточной. Рост площади стабилизированной петли гистерезиса при увеличении приложенной в цикле мартенситных превращений нагрузки обусловлено, очевидно, неизбежным усилением диссипации энергии при взаимодействии мартенситных границ, участвующих в прямых и обратных превращениях, с накопленными дефектами фазового наклепа.

Заключение

Проведенное исследование деформационного гистерезиса показало, что в ходе многократного циклирования мартенситных превращений в условиях механического нагружения никелида титана наблюдается экспоненциальное снижение площади петли гистерезиса до насыщения. Термомеханический гистерезис при циклировании термоупругих мартенситных превращений в условиях механического нагружения обусловлен производством энтропии при действии стоков-истоков тепла и генерировании кристаллографических дефектов.

Характерной особенностью деформационного гистерезиса в циклах мартенситных превращений является его рост при увеличении механического напряжения в цикле, что обу-

словлено рассеянием энергии при генерировании кристаллографических дефектов. Кроме того, снижение площади гистерезиса насыщения, очевидно, связано и с уменьшением доли мартенситных кристаллов, участвующих в прямом-обратном превращении в связи со стабилизацией части мартенситной фазы, следствием чего является уменьшение числа источников-стоков тепла, локализованных на межфазных границах, и уменьшением рассеяния тепла. Эти эффекты играют существенную роль при практическом использовании эффекта памяти формы и сверхэластичности.

Список литературы

1. Паскаль Ю.И., Монасевич Л.А. Необратимые явления при мартенситном превращении никелида титана // Известия вузов. Физика. 1980. 45 с. Деп. В ВИНТИ № 1667–80.
2. Плотников В.А., Морева М.В., Паскаль Ю.И. Квазиравновесное термодинамическое описание термоупругих мартенситных превращений. Барнаул: Изд-во Алт. гос. техн. ун-та, 2013. 137 с.
3. Паскаль Ю.И. Нелокальное неравновесно-термодинамическое описание мартенситного превращения // Известия вузов. Физика. 1981. № 11. С. 74–78.
4. Плотников В.А., Паскаль Ю.И. Аккомодационные и релаксационные процессы при мартенситных превращениях // Изв. вузов. Физика. 1997. № 5. С. 49–61.
5. Паскаль Ю.И., Ерофеев П.Я., Монасевич Л.А., Павская В.А. Мартенситная деформация никелида титана // Изв. вузов. Физика. 1982. № 6. С. 103–117.
6. Плотников В.А., Монасевич Л.А., Паскаль Ю.И. Акустическая эмиссия, обусловленная фазовым наклепом при термоупругом мартенситном превращении // ФММ. 1988. Т. 65, № 6. С. 1219–1221.
7. Лотков А.И., Гришков В.Н. Мартенситные превращения в сплавах Ti–Ni после длительного отжига при 773 К // Изв. вузов. Физика. 1991. № 2. С. 106–112.
8. Чернов Д.Б., Паскаль Ю.И., Гюнтер В.Э., Монасевич Л.А. О множественности структурных переходов в сплавах на основе TiNi // ДАН СССР. 1979. Т. 247, № 4. С. 854–857.
9. Ерофеев В.Я., Монасевич Л.А., Павская В.А., Паскаль Ю.И. Фазовый наклеп при мартенситном превращении никелида титана // ФММ. 1982. Т. 53, № 5. С. 963–965.
10. Плотников В.А. Накопление и диссипация нехимической энергии при термоупругих мартенситных превращениях // ФММ. 1999. Т. 88, № 4. С. 91–100.
11. Плотников В.А., Потекаев А.И., Паскаль Ю.И. Мезоскопический уровень акустической эмиссии при мартенситных превращениях // Известия вузов. Физика. 1999. № 9. С. 72–80.
12. Паскаль Ю.И. Квазиравновесное описание мартенситных состояний // Изв. вузов. Физика. 1985. № 5. С. 41–53.
13. Коваль Ю.Н., Лободюк В.А. Деформационные и релаксационные явления при превращениях мартенситного типа. НАН Украины, Институт металлофизики им. Г.В. Курдюмова, К.: Наукова думка, 2010. 286 с.
14. Salzbranner R.G., Cohen M. On the thermodynamics of thermoelastic martensitic phase transformation // Acta Met. 1979. V. 2. P. 739–748.
15. Хусаинов М.А., Андреев В.А., Афанасьев К.В., Бондарев А.Б. Механическое поведение сплавов с памятью формы и их использование в технике. Вестник Новгородского государственного университета 2005. № 30. С. 1–11
16. Гюнтер В.Э., Ходоренко В.Н., Ясенчук Ю.Ф. и др. Никелид титана. Медицинский материал нового поколения. Томск: ООО «Научно-производственное предприятие «МИЦ», 2006. 296 с.
17. Гюнтер В.Э. и др. Медицинские материалы и имплантаты с памятью формы. Томск: Изд-во Том. ун-та, 1998. 457 с.
18. Плотников В.А., М. В. Морева М.В. Деформационный гистерезис при термоупругих мартенситных превращениях в никелиде титана в условиях механического нагружения // Изв. вузов. Физика. 2015. Т. 58, № 1. С. 87–95.
19. Tong H.C., Wayman C.M. Characteristic temperature and order properties of thermoelastic martensites // Actamet. 1974. V. 22, N 7. P. 887–896.
20. Прокошкин С.Д., Тюренин С., Хмелевская И.Ю., Браиловский В., Трошю Ф. Рентгенографическое исследование высокотемпературного эффекта памяти формы в никелиде титана // ФММ. 2000. Т. 90, № 2. С. 40–45.
21. Клопотов А.А., Ясенчук Ю.Ф., Голобоков Н.Н., Малеткина Т.Ю., Гюнтер В.Э. Рентгеноструктурные исследования мартенситных превращений в никелиде титана под действием внешней нагрузки // ФММ. 2000. Т. 90, № 4. С. 59–62.

Информация об авторах

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

А. В. Гусева – аспирант кафедры общей и экспериментальной физики Алтайского государственного университета.

А. С. Грязнов – кандидат физико-математических наук, доцент кафедры физики и информатики Алтайского государственного медицинского университета.

References

1. Pascal, Yu. I. & Monasevich, L. A. (1980). Irreversible phenomena during martensitic transformation of titanium nickelide. *Izvestiya Vuzov. Physics*, P. 45. Dep. V VINITI No. 1667–80. (In Russ.).
2. Plotnikov, V. A., Moreva, M. V. & Paskal, Yu. I. (2013). Quasi-equilibrium thermodynamic description of thermoelastic martensitic transformations. Publishing House of Altai State Technical University. P. 137. (In Russ.).
3. Pascal, Yu. I. (1981). Non-local non-equilibrium thermodynamic description of martensitic transformation. *Izvestiya Vuzov. Physics*, (11), 74–78. (In Russ.).
4. Plotnikov, V. A. & Pascal, Yu. I. (1997). Accommodational and relaxation processes during martensitic transformations. *Izvestiya Vuzov. Physics*, (5), 49–61. (In Russ.).
5. Paskal, Yu. I., Erofeev, P. Ya., Monasevich, L. A. & Pavskaya, V. A. (1982). Martensitic deformation of titanium nickelide. *Izvestiya Vuzov. Physics*, (6), 103–117. (In Russ.).
6. Plotnikov, V. A., Monasevich, L. A. & Pascal, Yu. I. (1988). Acoustic emission induced by phase slip during thermoelastic martensitic transformation. *FMM*, 65(6), 1219–1221. (In Russ.).
7. Lotkov, A. I. & Grishkov, V. N. (1991). Martensitic transformations in Ti–Ni alloys after prolonged annealing at 773 K. *Izvestiya Vuzov. Physics*, (2), 106–112. (In Russ.).
8. Chernov, D. B., Pascal, Yu. I., Gunter, V. E. & Monasevich, L. A. (1979). On the multiplicity of structural transitions in TiNi-based alloys. *DAN USSR*, 247(4), 854–857. (In Russ.).
9. Erofeev, V. Ya., Monasevich, L. A., Pavskaya, V. A. & Pascal, Yu. I. (1982). Phase slip during martensitic transformation of titanium nickelide. *FMM*, 53(5), 963–965. (In Russ.).
10. Plotnikov, V. A. (1999). Accumulation and dissipation of non-chemical energy during thermoelastic martensitic transformations. *FMM*, 88(4), 91–100. (In Russ.).
11. Plotnikov, V. A., Potekaev, A. I. & Pascal, Yu. I. (1999). Mesoscopic level of acoustic emission during martensitic transformations. *Izvestiya vuzov. Physics*, (9), 72–80. (In Russ.).
12. Pascal, Yu. I. (1985). Quasi-equilibrium description of martensitic states. *Izvestiya vuzov. Physics*, (5), 41–53. (In Russ.).
13. Koval, Y. N. & Lobodyuk, V. A. (2010). Deformational and relaxation phenomena during martensitic transformations. Institute of Metallophysics. P. 286. (In Russ.).
14. Salzbranner, R. G. & Cohen, M. (1979). On the thermodynamics of thermoelastic martensitic phase transformation. *Acta Met.*, 2, 739–748. (In Russ.).
15. Khusainov, M. A., Andreev, V. A., Afanasyev, K. V. & Bondarev, A. B. (2005). Mechanical behavior of shape memory alloys and their use in engineering. *Bulletin of the Novgorod State University*, (30), 1–11. (In Russ.).
16. Gunter, V. E., Khodorenko, V. N. & Yashchuk, Yu. F. et al. (2006). Titanium Nickelide. Medical Material of the New Generation. Scientific-Production Enterprise «MITs». P. 296. (In Russ.).
17. Gunter, V. E. et al. (1998). Medical materials and shape memory implants. Tomsk State University Press. P. 457. (In Russ.).
18. Plotnikov, V. A. & Moreva, M. V. (2015). Deformational hysteresis during thermoelastic martensitic transformations in titanium nickelide under mechanical loading conditions. *Izvestiya Vuzov. Physics*, 58(1), 87–95. (In Russ.).
19. Tong, H. C. & Wayman, C. M. (1974). Characteristic temperature and order properties of thermoelastic martensites. *Acta Met.*, 22(7), 887–896. (In Russ.).
20. Prokoshin, S. D., Tyurin, S., Khmelevskaya, I. Yu., Brailovskiy, V. & Troshyu, F. (2000). X-ray study of the high-temperature shape memory effect in titanium nickelide. *FMM*, 90(2), 40–45. (In Russ.).
21. Klopotov, A. A., Yasenchuk, Yu. V., Golobokov, N. N., Maletkina, T. Yu. & Gyunter, V. E. (2000). X-ray diffraction studies of martensitic transformations in titanium nickelide under the action of an external load. *FMM*, 90(4), 59–62. (In Russ.).

Information about the authors

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

A. V. Guseva – Postgraduate Student of the Department of General and Experimental Physics of the Altai State University.

A. S. Gryaznov – Candidate of Physical and Mathematical Sciences; Associate Professor of the Department of Physics and Informatics of the Altai State Medical University.

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

Статья поступила в редакцию 02.09.2024; одобрена после рецензирования 07.10.2024; принята к публикации 02.12.2024.

The article was received by the editorial board on 02 Sept. 2024; approved after reviewing 07 Oct. 2024; accepted for publication 02 Dec. 2024.

Научная статья

1.3.8. Физика конденсированного состояния (физико-математические науки)

УДК 621.793.79

doi: 10.25712/ASTU.1811-1416.2024.04.006

СТРУКТУРА И ФАЗОВЫЙ СОСТАВ ПОКРЫТИЙ СИСТЕМЫ TiB_2 -Ag, НАНЕСЕННЫХ ЭЛЕКТРОВЗРЫВНЫМ МЕТОДОМ И МОДИФИЦИРОВАННЫХ ЭЛЕКТРОННО-ПУЧКОВОЙ ОБРАБОТКОЙ

**Василий Витальевич Почету́ха¹, Артем Дмитриевич Филяков^{2†},
Денис Анатольевич Романов³, Екатерина Степановна Вашук⁴, Виктор Евгеньевич Громов⁵**

^{1, 2, 3, 5} Сибирский государственный индустриальный университет, ул. Кирова, 42, 654007, Новокузнецк, Россия

⁴ Филиал Кузбасского государственного технического университета им. Т.Ф. Горбачева в г. Прокопьевске, ул. Ноградская, 19А, 653039, Прокопьевск, Россия

¹ v.pochetuha@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0003-0492-6188>

² filyakov.1999@mail.ru[†], <https://orcid.org/0000-0002-8168-8809>

³ romanov_da@physics.sibsiu.ru, <https://orcid.org/0000-0002-6880-2849>

⁴ vaschuk@bk.ru, <https://orcid.org/0000-0002-1345-7419>

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

Аннотация. В настоящем исследовании продемонстрировано влияние электронно-пучковой обработкой на структуру и фазовый состав композиционного покрытия с металлической матрицей системы TiB_2 -Ag, нанесенное по средствам электрического взрыва. Фазовый состав и структура покрытий были исследованы при помощи методов рентгеноструктурного анализа, сканирующей и просвечивающей электронной микроскопии. Фазовый состав покрытий, полученных электровзрывным методом, варьируется от образца к образцу. Воздействие электронно-пучковой обработки привело фазовый состав покрытий к единообразию. Основными фазами после модификации покрытия электронным пучком являются Ag, TiB_2 и B_2O . Увеличение плотности энергии и длительности импульса приводит к уменьшению содержания легкоплавкой фазы Ag и образованию медьсодержащих фаз за счет нагрева и плавления медной подложки избыточной энергией электронного пучка. Структура покрытия представлена серебряной матрицей с включениями в виде частиц TiB_2 . Влияние электронно-пучковой обработки на структуру покрытия носит слабовыраженный характер. Однако под действием электронного пучка микроструктура покрытия трансформировалась в ячеистую кристаллизационную структуру. Наноструктура серебряной матрицы была преобразована в нанокристаллическую структуру со средним размером кристаллов от десятков до сотен нанометров.

Ключевые слова: электровзрывное напыление, электронно-пучковая обработка, микроструктура, фазовый состав, серебро, диборид титана, композит с металлической матрицей.

Благодарности: Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 22-79-10012, <https://rscf.ru/project/22-79-10012/>. Выражаем благодарность д.ф.м.н. Ю.Ф. Иванову и д.ф.м.н. И.Ю. Литовченко за обсуждение результатов.

Для цитирования: Почету́ха В.В., Филяков А.Д., Романов Д.А., Вашук Е.С., Громов В.Е. Структура и фазовый состав покрытий системы TiB_2 -Ag, нанесенных электровзрывным методом и модифицированных электронно-пучковой обработкой // *Фундаментальные проблемы современного материаловедения*. 2024. Т. 21, № 4. С. 456–466. doi: 10.25712/ASTU.1811-1416.2024.04.006.

Original article

STRUCTURE AND PHASE COMPOSITION OF THE TiB_2 -Ag COATING SPRAYED BY ELECTRICAL EXPLOSION METHOD AND MODIFIED BY ELECTRON BEAM TREATMENT

Vasiliy V. Pochetukha¹, Artem D. Filyakov^{2†}, Denis A. Romanov³, Ekaterina S. Vasyuk⁴, Viktor E. Gromov⁵

^{1,2,3,5} Siberian State Industrial University, Kirova Str., 42, Novokuznetsk, 654006, Russia

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

¹ v.pochetuha@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0003-0492-6188>

² filyakov.1999@mail.ru[†], <https://orcid.org/0000-0002-8168-8809>

³ romanov_da@physics.sibsiu.ru, <https://orcid.org/0000-0002-6880-2849>

⁴ vaschuk@bk.ru, <https://orcid.org/0000-0002-1345-7419>

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

Abstract. In the present study, the influence of the electron beam treatment on the structure and phase composition of the metal matrix composite TiB_2 -Ag coating sprayed by electrical explosion was demonstrated. Coating's phase composition and structure were investigated by XDR, SEM, and TEM methods. The phase composition of the coating sprayed by electrical explosion varies from sample to sample. The impact of electron beam treatment led to uniformity of the coatings' phase composition. The main phases in the modified coating were Ag, TiB_2 , B_2O . Increasing the pulse energy density and duration leads to the reduction of the low-melting Ag phase and the formation of copper contact phases due to heating and melting of the copper substrate by excess electron beam energy. The coating structure consists of a silver matrix and TiB_2 inclusions. The electron beam treatment had little effect on the structure; however, the microstructure of the coating transformed into a cellular crystallization structure. The silver matrix nanostructure was trans-formed into a nanocrystalline structure with an average crystal size ranging from tens to hundreds of nanometers.

Keywords: electroexplosive spraying, electron beam processing, microstructure, phase composition, silver, titanium diboride, metal matrix composite.

Acknowledgements: Research is funded by the Russian Science Foundation grant No. 22-79-10012, <https://rscf.ru/project/22-79-10012/>. We express our gratitude to Doctor of Physical and Mathematical Sciences Yu.F. Ivanov and Doctor of Physical and Mathematical Sciences I.Yu. Litovchenko for the results discussion.

For citation: Pochetukha, V. V., Filyakov, A. D., Romanov, D. A., Vashchuk, E. S. & Gromov, V. E. (2024). Structure and phase composition of the TiB_2 -Ag coating sprayed by electrical explosion method and modified by electron beam treatment. *Fundamental'nye problemy sovremennogo materialovedenia (Basic Problems of Material Science (BPMS))*, 21(4), 456–466. (In Russ.). doi: 10.25712/ASTU.1811-1416.2024.04.006.

Введение

Ключевым элементом безопасности систем энергоснабжения являются подвижные электрические контакты [1]. Для обеспечения бесперебойной работы электрических сетей электроконтактные материалы должны сочетать высокую электропроводность, теплопроводность, твердость и сопротивляемость окислению. Примером таких материалов являются композиционные материалы на основе серебра, применяемые в низковольтных переключателях [2]. В чистом виде серебро обладает относительно высокой тепло- и электропроводностью, но имеет низкую стойкость к эрозии и механические свойства [3]. Добавление к серебру раз-

личных материалов позволяет нивелировать недостатки чистого материала [1]. В отличие от сплавов, в композитах с металлической матрицей растворимость серебра в упрочняющей (вторичной) фазе отсутствует или сильно ограничена. В результате отдельные фазы сохраняют свои тепловые и электрические свойства [4]. Серебряная матрица в таких материалах обеспечивает тепло- и электропроводность, а упрочняющая фаза улучшает механические свойства и увеличивает сопротивляемость свариваемости и эрозионную стойкость [5].

Благодаря сочетанию низкой стоимости и высоких эксплуатационных характеристик широкое распространение получили электроконтактные композитные материалы системы

CdO–Ag [6, 7]. Однако из-за повышенной опасности оксида кадмия для человеческого здоровья и окружающей среды европейское экологическое законодательство ограничило его применение [8].

Перспективным является развитие и разработка серебряных электроконтактных материалов с добавлением диборида титана. TiB₂ обладает высокой температурой плавления (более 2900 °С), высокой твердостью (30 ГПа) и самым низким удельным сопротивлением среди сверхтвердых керамик (9 мкОм·см²) [9].

Для создания покрытий на основе серебра с диборидом титана на медных контактах может применяться метод электровзрывного напыления, являющийся разновидностью плазменного напыления. При данном подходе нанесение покрытий осуществляется за счет быстрого нагрева и взрыва проводника под действием больших токов. В результате создается динамическая ударная волна, которая распыляет продукты электрического взрыва на поверхность образца, создавая покрытие [10, 11]. Рассматриваемый метод имеет ряд ограничений и недостатков. Металлический проводник должен быть изготовлен из тонкой фольги, проволоки или мелкодисперсного порошка для быстрого нагрева и взрыва. Для получения композиционных покрытий методом электровзрывного напыления требуются составные проводники большей толщины, состоящие из нескольких слоев фольги и порошка. Увеличение толщины проводника приводит к недостаточному нагреву, несинхронному взрыву, в результате которого образуются крупные твердые частицы разного размера [12], вызывающие нестабильность структуры и свойств покрытий. Для го-

могенизации структуры и свойств получаемых покрытий может использоваться обработка импульсными электронными пучками.

На основании изложенных выше тезисов, целью настоящей работы являлось выявление изменений структуры и фазового состава, вызванных электронно-пучковой обработкой покрытия TiB₂–Ag, полученного методом электровзрывного напыления.

Материал и методика исследований

Электровзрывное напыление производили при помощи электровзрывной установки ЭВУ 60/10 М. Конструктивно она состоит из зарядного устройства, емкостного накопителя энергии и плазменного ускорителя, конструкция которой описана в работе [13].

Электрический взрыв обеспечивал плотность мощности при тепловом воздействии на облучаемую поверхность 5,5 ГВт/м², давление в ударно-сжатом слое вблизи облучаемой поверхности ~ 12,5 МПа, давление остаточных газов в рабочей камере ~ 100 Па, температура плазмы на срезе сопла ~ 10⁴ К и длительность импульса ~ 100 мкс.

Композиционный электроразрывной проводник состоял из серебряной фольги (химический состав, масс. % Ag 99,9; Pb 0,003; Fe 0,035; Sb 0,002; Bi 0,002; Cu 0,058), в центральную часть которой помещался порошок TiB₂ массой 200 мг.

После чего образцы подвергали воздействию импульсного электронного пучка на установке «Соло» [11]. Основные режимы электронно-пучковой обработки представлены в таблице 1.

Таблица 1. Режимы электронно-пучковой обработки

Table 1. Electron beam treatment modes

Режим, №	Плотность энергии пучка, Дж/см ²	Длительность пучка, мкс	Число импульсов	Частота импульсов, с ⁻¹
1	45	50	30	0,3
2	50	200	30	0,3
3	60	200	30	0,3
4	70	200	30	0,3

Структуру и элементный состав покрытия изучали с помощью сканирующего электронного микроскопа (КУКУ-ЕМ6900). Исследование элементного состава проводили методом энер-

годисперсионной рентгеновской спектроскопии.

Исследование образцов методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) после электровзрывного напыления проводилось

на расстоянии 200-1000 нм от поверхности. Образцы после электронно-пучковой обработки исследовали на расстоянии 200 нм – 23,5 мкм от поверхности методами дифракционной просвечивающей (JEM-2100F JEOL) электронной микроскопии.

Рентгенографическое исследование осуществлялось на рентгеновском дифрактометре ДРОН-8Н, оснащенный параболическим зеркалом на первичном пучке и позиционно-чувствительным детектором Mythen 2R 1D (640 каналов, размер одного стрипа – 50 мкм). Ускоряющее напряжение, подаваемое на рентгеновскую трубку, составляло 40 кВ, ток – 20 мА. Съемки осуществлялись без вращения образца. Во всех случаях угловой диапазон по 2θ составлял 10-140°. Идентификация фазового

состава, качественный и количественный фазовый анализ выполнены при помощи программного комплекса «КДА – Кристаллография и дифракционный анализ» со встроенной картой порошковых стандартов (АО ИЦ «Буревестник», версия 2023-01-24-144022.8dec10c0f).

Экспериментальные результаты

На рисунке 1 продемонстрированы результаты рентгенографического исследования. Были обнаружены рефлексы, соответствующие фазам Cu_2O 224, Ag 166, TiB_2 216, Ag 225, Cu_4Ti_3 139, Cu 225, AgTi 129, B_2O_3 144, B_2O 164. Стоит отметить, что фазовый состав различен для каждого образца.

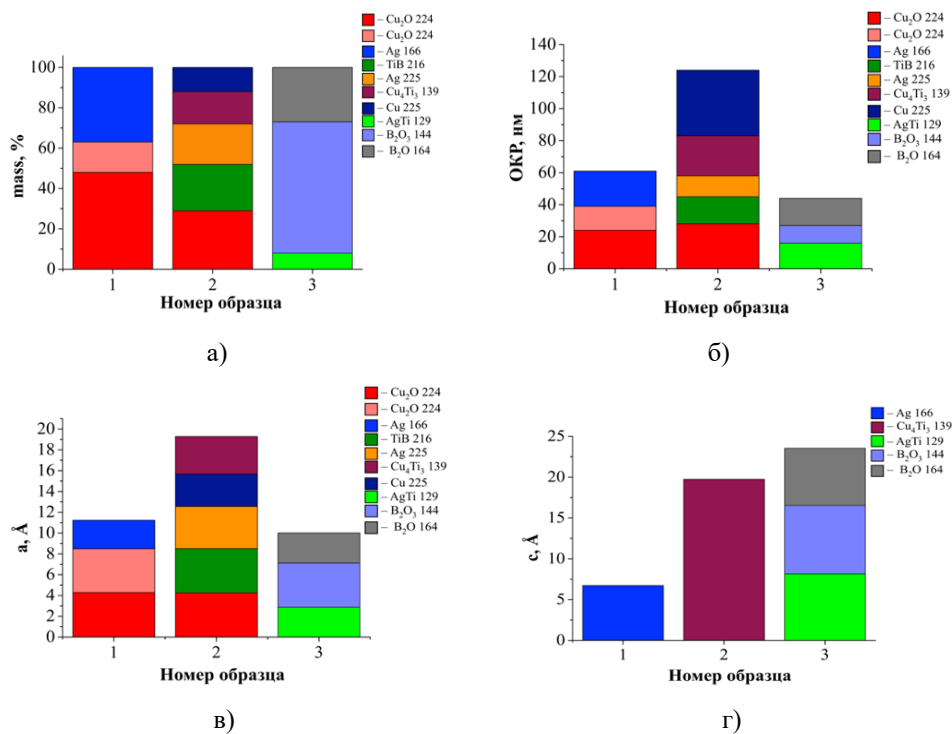


Рис.1. Параметры фаз, обнаруженных в покрытиях системы TiB_2 -Ag, полученных электровзрывным напылением: (а) массовые доли; (б) ОКР; (в) параметр кристаллической решетки a ; (г) параметр кристаллической решетки c

Fig.1. Parameters of the phases formed in the TiB_2 -Ag coating obtained by electrical explosion: (a) mass fraction of phases; (b) CSR; (c) crystal lattice parameter a ; (d) crystal lattice parameter c

На рисунке 2 показана структура поперечного сечения и элементный состав покрытия TiB_2 -Ag, нанесенного электровзрывным методом на медную подложку. Покрытие представляет собой серебряную матрицу с хаотично расположенными включениями TiB_2 . Средняя толщина покрытия составляет 100 мкм. Средний размер частиц колеблется в пределах от

3,64 до 3,44 мкм, что соответствует дисперсности порошка, применяемого при электровзрывном напылении. Крупные включения размером 10-15 мкм, обнаруженные в серебряной матрице, формируются из групп сплавившихся частиц TiB_2 в количестве от 2 до 5 единиц. Кластеры со средним размером более 30 мкм представляют собой агломерацию крупных включе-

ний и отдельных частиц. В объеме покрытия наблюдаются поры, средний размер которых составляет 3,5 мкм. Они возникли в результате выкрашивания частиц TiB_2 при подготовки поперечных шлифов.

Микроструктура серебряной матрицы показана на рисунке 2г. В ней наблюдается мно-

жество пор со средним размером 0,36 мкм, образовавшиеся в результате неравновесных условий кристаллизации [14, 15]. В областях с пониженной растворимостью газа и скоростью охлаждения некоторые поры консолидировались в более крупные с размером до 2 мкм.

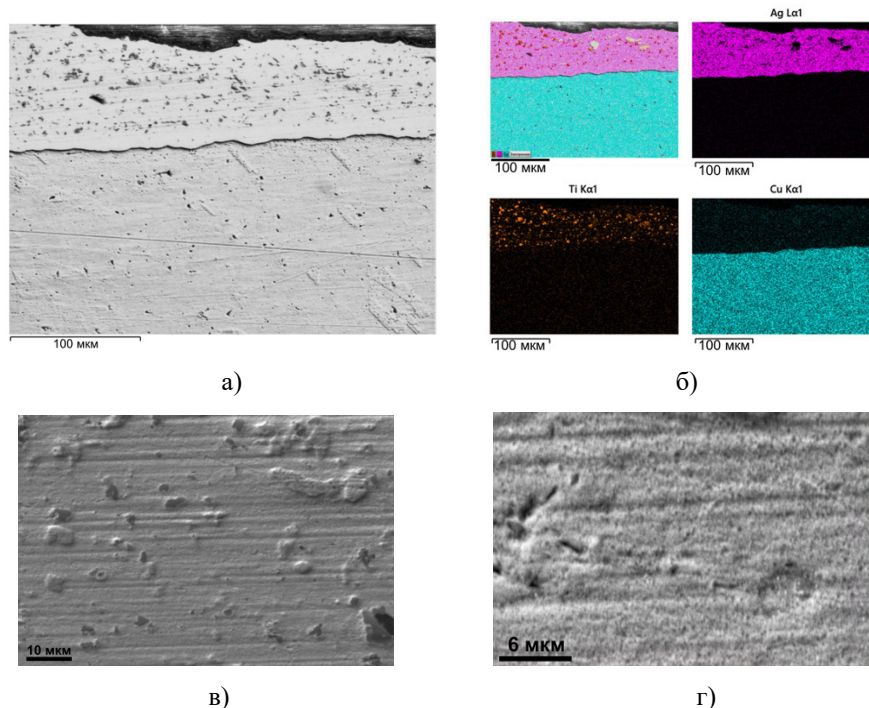


Рис.2. СЭМ изображения структуры покрытия системы TiB_2 -Ag, нанесенного электровзрывным методом, и медной подложки (а); карты распределения атомов Ag, Ti и Cu, полученные с использованием энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (б); серебряная матрица с включениями TiB_2 (в); микроструктура серебряной матрицы, полученная при электровзрывном напылении (г)

Fig.2. SEM micrograph of the electrical-explosion-sprayed TiB_2 -Ag coating and copper substrate cross-section morphology (a); EDS element map images of Ag, Ti, and Cu (b); (b) silver matrix with TiB_2 inclusions (c); silver matrix microstructure obtained by electrical explosion spraying (e)

На рисунке 3 представлены светопольные ПЭМ изображения и соответствующие карты распределения элементов слоя покрытия, расположенного на расстоянии 200-1000 нм от поверхности. Наноструктура покрытия состоит из слоев серебряной матрицы толщиной от 450 до 600 нм. В слое I присутствует включение в виде частицы TiB_2 с оплавленными границами. Также в слоях I и II были обнаружены полосы Ti и атомы B, концентрация которых увеличилась к слою III. Из полученных данных следует, что частицы TiB_2 могут при электровзрывном напылении как оставаться стабильным в серебряной матрице, так и взаимодействовать с серебром с образованием новых соединений.

Значительные различия в фазовом составе полученных покрытий вызваны физическими закономерностями формирования покрытий при электровзрывном напылении. В данном процессе проводник, состоящий из фольги и порошка, нагревается и взрывается, в результате чего образуется множество частиц разного размера, находящихся в разном фазовом состоянии. Они сопровождаются ударной волной, возникшей в результате взрыва, и образуют гетерогенный плазменный поток, который соударяется с поверхностью подложки. При столкновении с подложкой этот поток распространяется во всех направлениях, охватывая плоскость подложки [16].

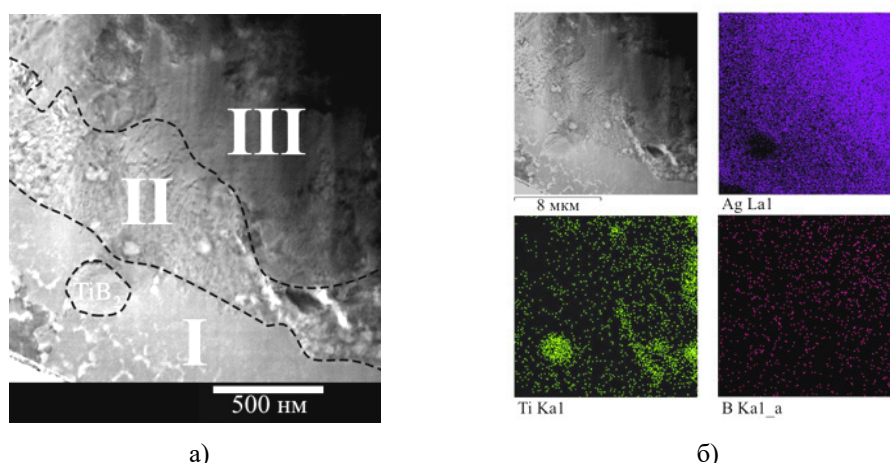


Рис.3. Светлопольное ПЭМ изображение полученного электровзрывным методом слоя покрытия системы TiB_2 -Ag, расположенного на расстоянии 200–1000 нм от поверхности (а). I, II и III – обозначение слоев. Карты распределения атомов Ag, Ti и B, полученные с использованием энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (б)

Fig.3. (a) TEM bright-field image of the TiB_2 -Ag coating layer located at a 200–1000 nm distance from the surface: I, II and III – layers indication. EDS element map images of Ag, Ti, and B (b)

На начальном этапе напыления поток гетерогенной плазмы состоит из двух зон: высокоскоростной струи с низкой плотностью и высокоплотного диска с низкой скоростью. В результате тепловое воздействие на поверхность имеет немонотонную зависимость во времени, то есть два максимума, обусловленные разнесенным во времени воздействием высокоскоростной плазменной струи и плазменного диска с низкой скоростью. Это обстоятельство способствует такому воздействию тепловых потоков на поверхность, когда плазма высокоскоростной струи плавит поверхность, а плазма с конденсированными частицами высокоплотного низкоскоростного диска насыщает расплавленный металл нижнего слоя, вызывая, таким образом, модификацию слоев и формирование уникальных градиентных структур [17]. При этом исходное расположение и форма порошковой составляющей на фольге влияют на формирование плазменного потока и фазовый состав получаемых покрытий.

Для определения изменений фазового состава после электронно-пучковой обработки использовался рентгенофазовый анализ. Методом рентгенофазового анализа в образцах выявлены фазы TiB 62, Ag 225, Cu 225, Cu_2O 166, Ti 164, B_2O 164, TiB_2 191, Cu_2Ti 63.

Продемонстрировано, что увеличение энергии и времени импульса электронного пучка приводило к уменьшению массовой доли фазы Ag 225 и увеличению содержания тугоплав-

ких фаз TiB 62, Ti 164, B_2O 164, TiB_2 191 (рис.4). В образцах № 3 и 4 присутствуют медьсодержащие фазы, что может свидетельствовать о чрезмерном испарении серебряной матрицы и плавления медной подложки под действием электронного пучка. Таким образом, можно сделать вывод, что режимы обработки №№ 3 и 4 приводят к деградации покрытия.

На рисунке 5 продемонстрирована структура поперечного сечения и соответствующие карты распределения элементов в покрытии системы TiB_2 -Ag после электронно-пучковой обработки. Толщина покрытия уменьшилась на 12-14 %. Структура покрытия аналогична образцам без обработки. Однако количество кластеров и крупных включений увеличилось. Крупные полости в покрытии значительно уменьшились в размерах. Диапазон размеров частиц TiB_2 снизился до 2,88-3,21 мкм.

На рисунке 5г показана микроструктура серебряной матрицы после электронно-пучковой обработки. Мелкие поры, образовавшиеся в результате электровзрывного напыления, были удалены и выглядели как ячеистые структуры. Ячеистая структура может формироваться на поверхности расплава за счет развивающейся капиллярной неустойчивости, возникающей вследствие термокапиллярных неустойчивостей [18]. Ранее подобные структуры были выявлены на поверхности и приповерхностном слое облученных алюминиевых сплавов [19].

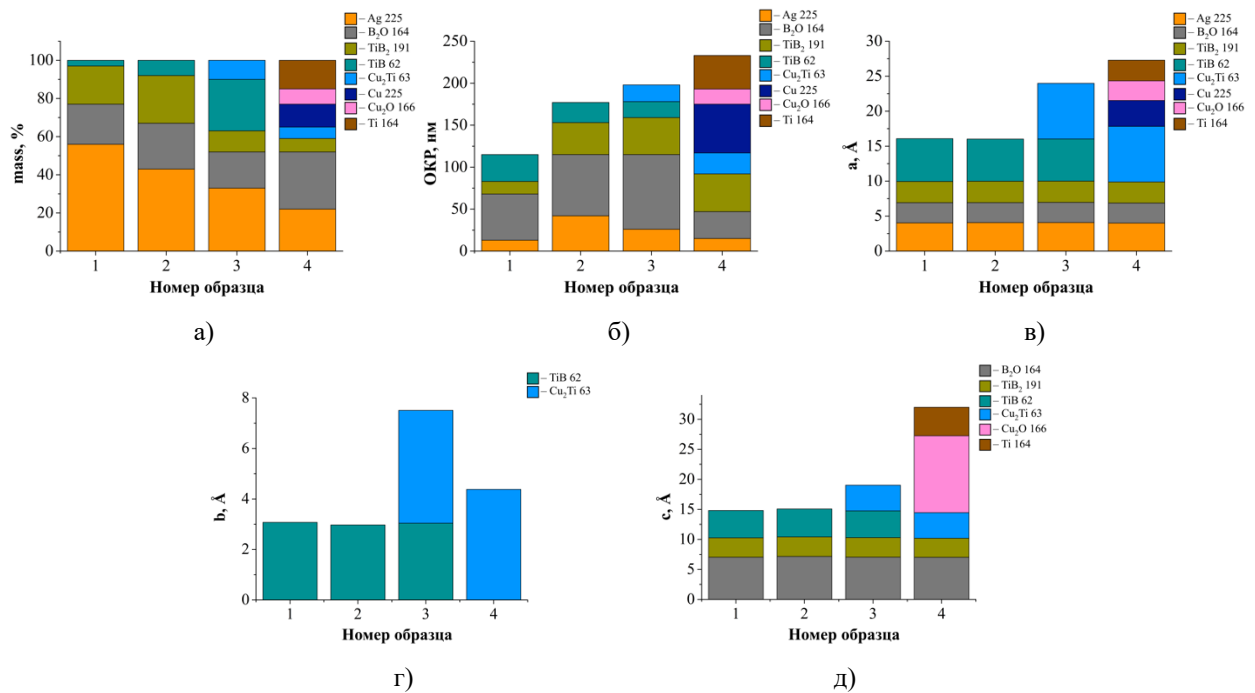


Рис.4. Параметры фаз, выявленных в покрытиях системы $\text{TiB}_2\text{-Ag}$, после электронно-пучковой обработки: (а) массовые доли; (б) ОКР; (в) параметр кристаллической решетки a ; (г) параметр кристаллической решетки b ; (д) параметр кристаллической решетки c

Fig.4. Parameters of the phases formed in the $\text{TiB}_2\text{-Ag}$ coating after electron beam treatment: (a) mass fraction of phases; (b) CSR; (c) crystal lattice parameter a ; (d) crystal lattice parameter c

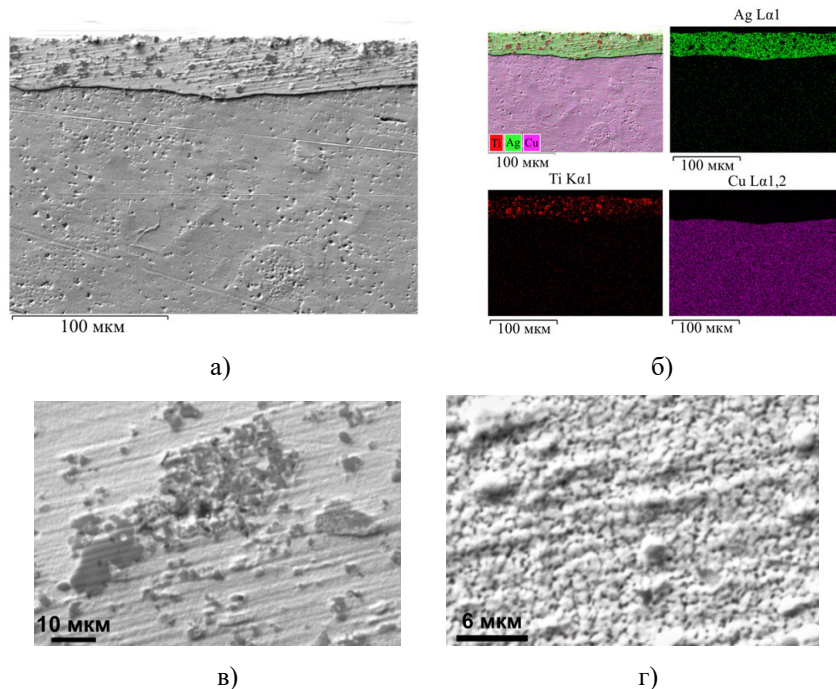


Рис.5. СЭМ изображения структуры покрытия системы $\text{TiB}_2\text{-Ag}$, модифицированного электронно-пучковой обработкой, и медной подложки (а); карты распределения атомов Ag, Ti и Cu, полученные с использованием энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (б); серебряная матрица с TiB_2 -Ag кластером (в); микроструктуры серебряной матрицы после электронно-пучковой обработки (г)

Fig.5. SEM micrograph of the $\text{TiB}_2\text{-Ag}$ coating treated by the electron beam in mode and copper substrate cross-section morphology (a); EDS element map images of Ag, Ti, and Cu (b); silver matrix with TiB_2 cluster (c); silver matrix microstructure after electron beam treatment (e)

На рисунке 6 показаны ПЭМ изображения и соответствующие карты распределения элементов слоя покрытия, расположенного на расстоянии 200 нм – 23,5 мкм от поверхности. Рассматриваемый слой состоит из наноразмерных зерен различной морфологии, их размер варьируется от десятков до сотен нанометров. Из-за быстрого охлаждения после электронно-

пучковой обработки у зерен остается мало времени для роста. Результаты ЭДС показывают, что зерна содержат атомы Ag, Ti и В. Вокруг этих зерен распределены дислокационные линии. Отмечена высокая плотность дислокаций. Помимо зерен были обнаружены оплавленные частицы TiB_2 со средним размером около 1,5 мкм.

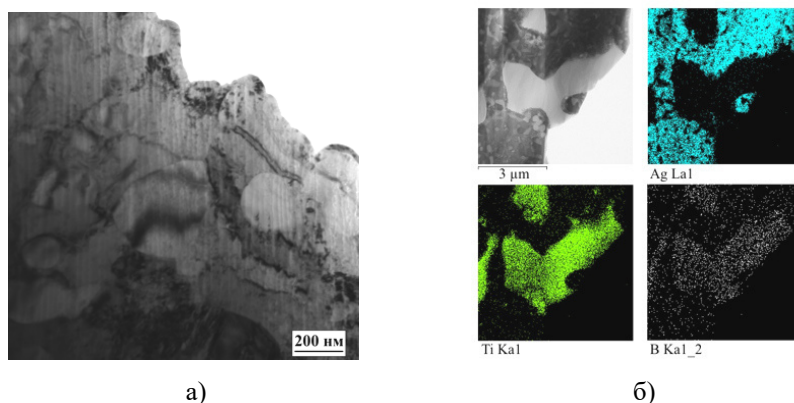


Рис.6. Светлопольное ПЭМ изображение модифицированного электронно-пучковой обработкой слоя покрытия системы TiB_2 -Ag, расположенного на расстоянии 200 нм – 23,5 мкм от поверхности (а). Карты распределения атомов Ag, Ti и В, полученные с использованием энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (б)

Fig.6. TEM bright-field image of the TiB_2 -Ag coating layer located at a distance of 200 nm–23.5 μ m from the surface after electron beam treatment and (b) EDS element map images of Ag, Ti, and B

Выводы

В настоящем исследовании покрытия системы TiB_2 -Ag, нанесенные электровзрывным методом на медную подложку, были подвергнуты электронно-пучковой обработке в четырех различных режимах. Воздействие электронного пучка на покрытие системы TiB_2 -Ag вызвало существенные изменения фазового состава. Так Ag, TiB_2 и B_2O стали основными фазами модифицированного покрытия. Содержание легкоплавкой фазы Ag снижается с увеличением плотности энергии и длительности электронного пучка. В тоже время возрастает присутствие тугоплавких фаз B_2O 164 и TiB_2 191. Также в режимах №№ 3 и 4 из-за нагрева и плавления медной подложки, вызванных избыточной энергией электронного пучка, образуются медьсодержащие фазы Cu 225, Cu_2O 166 и Cu_2Ti 63. Структура покрытий не претерпела существенных изменений в результате воздействия электронного пучка. Однако средний размер частиц TiB_2 уменьшился до значений 2,88 – 3,21 мкм. Под воздействием термокапиллярных неустойчивостей, вызванных электрон-

но-пучковой обработкой, микроструктура серебряной матрицы покрытия приобрела ячеистую структуру. Наноструктура модифицированных образцов представлена наноразмерными зернами различной морфологии и оплавленными частицами TiB_2 .

Список литературы

1. Grieseler R., Camargo M.K., Hopfeld M., Schmidt U., Bund A. et al. Copper-MAX-phase composite coatings obtained by electro-co-deposition: A promising material for electrical contacts // *Surface and Coatings Technology*. 2017. V. 321. P. 219–228.
2. Wu C., Zhao Q., Li N., Wang H., Yi D. et al. Influence of fabrication technology on arc erosion of Ag/10SnO₂ electrical contact materials // *Journal of Alloys and Compounds*. 2018. V. 766. P. 161–177.
3. Zhou Z., Zhao T., Feng Y., Zhao H., Qian G. Arc erosion characteristics evolution of Ag/Ti₃SiC₂ composites during repetitive arc breakdowns in SF₆ gaseous medium // *International*

- Journal of Applied Ceramic Technology. 2021. V. 18, N 5. P. 1716–1724.
4. Ray N., Kempf B., Mützel T., Froyen L., Vanmeensel K. et al. Effect of WC particle size and Ag volume fraction on electrical contact resistance and thermal conductivity of Ag–WC contact materials // *Materials & Design*. 2015. V. 85. P. 412–422.
5. Kesim M.T., Yu H., Sun Y., Aindow M., Alpay S.P. Corrosion, oxidation, erosion and performance of Ag/W-based circuit breaker contacts: A review // *Corrosion Science*. 2018. V. 135. P. 12–34.
6. Yangfang C., Xiaofang Y., Xiaoping B., Mingjiang Z., Jie L. et al. Research on the Influence of Different Oxide Particles on Properties of AgCdO Contact Material // *J. Phys.: Conf. Ser. IOP Publishing*, 2021. V. 1948, N 1. P. 012192.
7. Wang X., Yang H., Chen M., Zou J., Liang S. Fabrication and arc erosion behaviors of AgTiB₂ contact materials // *Powder Technology*. 2014. V. 256. P. 20–24.
8. Nilsson O., Hauner F., Jeannot D. Replacement of AgCdO by AgSnO/sub 2/ in DC contactors // *Proceedings of the 50th IEEE Holm Conference on Electrical Contacts and the 22nd International Conference on Electrical Contacts Electrical Contacts*, 2004. 2004. P. 70–74.
9. Wang X., Li G., Zou J., Liang S., Fan Z. Investigation on preparation, microstructure, and properties of AgTiB₂ composite // *Journal of Composite Materials*. SAGE Publications Ltd STM, 2011. V. 45, N 12. P. 1285–1293.
10. Tamura H., Konoue M., Sawaoka A.B. Zirconium boride and tantalum carbide coatings sprayed by electrothermal explosion of powders // *J Therm Spray Tech*. 1997. V. 6, N 4. P. 463–468.
11. Koval' N.N., Ivanov Yu.F. Nanostructuring of surfaces of metalloceramic and ceramic materials by electron-beams // *Russ Phys J*. 2008. V. 51, N 5. P. 505–516.
12. Li C., Feng J., Yuan W., Cao Y., Han R. Discharge Characteristics and Dynamic Process of Directional Spraying Binary and Ternary Alloy Coating via Electrical Explosion Method // *Proceedings of the 4th International Symposium on Plasma and Energy Conversion* / ed. Dai D. et al. Singapore: Springer Nature, 2023. P. 302–311.
13. Romanov D.A. Improving die tooling properties by spraying TiC–Ti–Al and TiB₂–Ti–Al electro-explosive coatings // *Mater. Res. Express*. 2020. V. 7, N 4. P. 045010.
14. Romanov D., Moskovskii S., Konovalov S., Sosnin K., Gromov V. et al. Improvement of copper alloy properties in electro-explosive spraying of ZnO–Ag coatings resistant to electrical erosion // *Journal of Materials Research and Technology*. 2019. V. 8, N 6. P. 5515–5523.
15. Vlasova M., Kakazey M., Aguilar P.A. M., Tapia R.G., Reséndiz-González M.C. et al. TiN–TiB₂ ceramics degradation in the region of a steady-state laser heating // *Surface and Coatings Technology*. 2019. V. 378. P. 124738.
16. Liu Q., Wang Y., Bai Y., Li Z.D., Tan G.L. et al. Formation mechanism of gas phase in supersonic atmospheric plasma sprayed NiCr–Cr₃C₂ cermet coatings // *Surface and Coatings Technology*. 2020. V. 397. P. 126052.
17. Romanov D.A., Moskovskii S.V., Glezer A.M., Gromov V.E., Sosnin K.V. Phase Composition, Structure, and Wear Resistance of Electric-Explosive CuO–Ag System Coatings after Electron Beam Processing // *Bull. Russ. Acad. Sci. Phys.* 2019. V. 83, N 10. P. 1270–1274.
18. Sarychev V., Nevskii S., Konovalov S., Granovskii A. Modeling of the initial stages of the formation of heterogeneous plasma flows in the electric explosion of conductors // *Current Applied Physics*. 2018. V. 18, N 10. P. 1101–1107.
19. Romanov D.A., Budovskikh E.A., Zhmakin Yu.D., Gromov V.E. Surface modification by the EVU 60/10 electroexplosive system // *Steel Transl*. 2011. V. 41, N 6. P. 464–468.

Информация об авторах

В. В. Почетуха – кандидат технических наук, доцент, старший научный сотрудник управления научных исследований Сибирского государственного индустриального университета.

А. Д. Филяков – аспирант Сибирского государственного индустриального университета, младший научный сотрудник лаборатории электровзрывного напыления высоконадежных покрытий Сибирского государственного индустриального университета.

Д. А. Романов – доктор технических наук, доцент, заведующий научной лабораторией электровзрывного напыления высоконадежных покрытий Сибирского государственного индустриального университета.

Е. С. Вацук – кандидат технических наук, доцент кафедры естественнонаучных и экономических дисциплин Филиала Кузбасского го-

сударственного университета им. Т.Ф. Горбачева в г. Прокопьевск.

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

References

- Grieseler, R., Camargo, M. K., Hopfeld, M., Schmidt, U., Bund, A. & Schaaf, P. (2017). Copper-MAX-phase composite coatings obtained by electro-co-deposition: A promising material for electrical contacts. *Surface and Coatings Technology*, 321, 219–228.
- Wu, C., Zhao, Q., Li, N., Wang, H., Yi, D. & Weng, W. (2018). Influence of fabrication technology on arc erosion of Ag/10SnO₂ electrical contact materials. *Journal of Alloys and Compounds*, 766, 161–177.
- Zhou, Z., Zhao, T., Feng, Y., Zhao, H. & Qian, G. (2021). Arc erosion characteristics evolution of Ag/Ti₃SiC₂ composites during repetitive arc breakdowns in SF₆ gaseous medium. *International Journal of Applied Ceramic Technology*, 18(5), 1716–1724.
- Ray, N., Kempf, B., Mützel, T., Froyen, L., Vanmeensel, K. & Vleugels, J. (2015). Effect of WC particle size and Ag volume fraction on electrical contact resistance and thermal conductivity of Ag–WC contact materials. *Materials & Design*, 85, 412–422.
- Kesim, M. T., Yu, H., Sun, Y., Aindow, M. & Alpay, S. P. (2018). Corrosion, oxidation, erosion and performance of Ag/W-based circuit breaker contacts: A review. *Corrosion Science*, 135, 12–34.
- Yangfang, C., Xiaofang, Y., Xiaoping, B., Mingjiang, Z., Jie, L., Changlin, Y. & Xiufang, Z. (2021). Research on the Influence of Different Oxide Particles on Properties of AgCdO Contact Material. *Journal of Physics: Conference Series*, 1948(1), 012192.
- Wang, X., Yang, H., Chen, M., Zou, J. & Liang, S. (2014). Fabrication and arc erosion behaviors of AgTiB₂ contact materials. *Powder Technology*, 256, 20–24.
- Nilsson, O., Hauner, F. & Jeannot, D. (2004). Replacement of AgCdO by AgSnO/sub 2/ in DC contactors. *Proceedings of the 50th IEEE Holm Conference on Electrical Contacts and the 22nd International Conference on Electrical Contacts Electrical Contacts, 2004.*, 70–74.
- Wang, X., Li, G., Zou, J., Liang, S. & Fan, Z. (2011). Investigation on preparation, microstructure, and properties of AgTiB₂ composite. *Journal of Composite Materials*, 45(12), 1285–1293.
- Tamura, H., Konoue, M. & Sawaoka, A. B. (1997). Zirconium boride and tantalum carbide coatings sprayed by electrothermal explosion of powders. *Journal of Thermal Spray Technology*, 6(4), 463–468.
- Koval', N. N. & Ivanov, Yu. F. (2008). Nanostructuring of surfaces of metalloceramic and ceramic materials by electron-beams. *Russian Physics Journal*, 51(5), 505–516.
- Li, C., Feng, J., Yuan, W., Cao, Y. & Han, R. (2023). Discharge Characteristics and Dynamic Process of Directional Spraying Binary and Ternary Alloy Coating via Electrical Explosion Method. In D. Dai, C. Zhang, Z. Fang & X. Lu (Eds.), *Proceedings of the 4th International Symposium on Plasma and Energy Conversion* (pp. 302–311). Singapore: Springer Nature.
- Romanov, D. A. (2020). Improving die tooling properties by spraying TiC–Ti–Al and TiB₂–Ti–Al electro-explosive coatings. *Materials Research Express*, 7(4), 045010.
- Romanov, D., Moskovskii, S., Kononov, S., Sosnin, K., Gromov, V. & Ivanov, Y. (2019). Improvement of copper alloy properties in electro-explosive spraying of ZnO–Ag coatings resistant to electrical erosion. *Journal of Materials Research and Technology*, 8(6), 5515–5523.
- Vlasova, M., Kakazey, M., Aguilar, P. A. M., Tapia, R. G. & Reséndiz-González, M. C. et al. (2019). TiN–TiB₂ ceramics degradation in the region of a steady-state laser heating. *Surface and Coatings Technology*, 378, 124738.
- Liu, Q., Wang, Y., Bai, Y., Li, Z. D. & Tan, G. L. et al. (2020). Formation mechanism of gas phase in supersonic atmospheric plasma sprayed NiCr–Cr₃C₂ cermet coatings. *Surface and Coatings Technology*, 397, 126052.
- Romanov, D. A., Moskovskii, S. V., Glezer, A. M., Gromov, V. E. & Sosnin, K. V. (2019). Phase Composition, Structure, and Wear Resistance of Electric-Explosive CuO–Ag System Coatings after Electron Beam Processing. *Bulletin of the Russian Academy of Sciences: Physics*, 83(10), 1270–1274.
- Sarychev, V., Nevskii, S., Kononov, S. & Granovskii, A. (2018). Modeling of the initial

stages of the formation of heterogeneous plasma flows in the electric explosion of conductors. *Current Applied Physics*, 18(10), 1101–1107.

19. Romanov, D. A., Budovskikh, E. A., Zhmakin, Yu. D. & Gromov, V. E. (2011). Surface modification by the EVU 60/10 electroexplosive system. *Steel in Translation*, 41(6), 464–468.

Information about the authors

V. V. Pochetukha – Candidate of Technical Sciences, Associate Professor, Senior Researcher of the Directorate of Scientific Research of the Siberian State Industrial University.

A. D. Filyakov – Postgraduate Student of the Siberian State Industrial University, junior researcher of the Laboratory of Electroexplosive

Spraying of High-Reliability Coatings of the Siberian State Industrial University.

D. A. Romanov – Doctor of Technical Sciences, Associate Professor, Head of the Scientific Laboratory of the Laboratory of Electroexplosive Spraying of High-Reliability Coatings of the Siberian State Industrial University.

E. S. Vashchuk – Candidate of Technical Sciences, Associate Professor of the Department of Natural Sciences and Economic Disciplines, Branch of Kuzbass State University named after T.F. Gorbachev in Prokopyevsk.

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

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

Статья поступила в редакцию 09.09.2024; одобрена после рецензирования 17.10.2024; принята к публикации 02.12.2024.

The article was received by the editorial board on 09 Sept. 2024; approved after reviewing 17 Oct. 2024; accepted for publication 02 Dec. 2024.

Научная статья

1.3.8. Физика конденсированного состояния (физико-математические науки)

УДК 538.9

doi: 10.25712/ASTU.1811-1416.2024.04.007

ДАВЛЕНИЕ ГАЗА В НАНОРАЗМЕРНЫХ ПОРАХ

Виктор Витальевич Решетняк^{1†}, Артемий Витальевич Аборкин²,
Анатолий Васильевич Филиппов³

^{1,2} Владимирский государственный университет имени Александра Григорьевича и Николая Григорьевича Столетовых, ул. Горького, 87, 600000, Владимир, Россия

³ Государственный научный центр Российской Федерации «Троицкий институт инновационных и термоядерных исследований», ул. Пушкиных, 12, 142190, Троицк, Россия

[†] viktor.reshetnyak84@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0003-2643-0087>

² aborkin@vlsu.ru, <https://orcid.org/0000-0003-4979-7164>

³ fav@triniti.ru, <https://orcid.org/0000-0002-3598-4367>

Аннотация. Проведена адаптация термодинамических моделей неоднородных сред для их использования при изучении наноразмерных систем. Предложена аналитическая модель взаимодействия газовой фазы со стенками наноразмерных пор и вакансионных кластеров в твердых телах. Показана возможность приближенного учета межфазного взаимодействия при расчете свободной энергии системы и давления газа путем введения в уравнение состояния дополнительных слагаемых. Для приближенного расчета этих слагаемых в настоящей работе предложены простые формулы, позволяющие выполнить оценку адсорбционной поправки к свободной энергии в наноразмерных газовых пузырьках аналитически. При этом взаимодействие атомов газа и стенок описывается с использованием потенциала Леннарда-Джонса. Разработанная модель использована для исследования состояния гелия, водорода и аргона в нанопорах вольфрама. Установлено, что взаимодействие со стенками дает весьма существенный вклад в свободную энергию газа, относительная доля которого сильно зависит от параметров уравнения состояния и потенциала взаимодействия молекул газа со стенками. Проведенный анализ указывает на необходимость учета "стеночных" поправок при исследовании состояния газов. Полученные результаты свидетельствуют о существенном вкладе энергии взаимодействия фаз в свободную энергию газа даже при сравнительно больших значениях радиусов пор в десятки и сотни нанометров. Влияние взаимодействия молекул газа со стенками пор на давление газа оказывается более слабым. Для всех рассмотренных случаев пренебрежение межфазным взаимодействием при расчете давления газа возможно, если радиус поры составляет не менее десяти нанометров. Полученные результаты могут быть полезны при исследовании давления газа в нанопорах твердых тел, например, в задачах плазменной химии поверхности, управляемого термоядерного синтеза, порошковой металлургии.

Ключевые слова: вольфрам, гелий, водород, аргон, нанопоры, давление, свободная энергия.

Благодарности: Работа выполнена в рамках государственного задания в сфере научной деятельности Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (тема FZUN-2024-0004, госзадание ВлГУ).

Для цитирования: Решетняк В.В., Аборкин А.В., Филиппов А.В. Давление газа в наноразмерных порах // Фундаментальные проблемы современного материаловедения. 2024. Т. 21, № 4. С. 467–474. doi: 10.25712/ASTU.1811-1416.2024.04.007.

Original article

GAS PRESSURE IN NANOSCALE PORES

Victor V. Reshetniak^{1†}, Artemy V. Aborkin², Anatoly V. Filippov³^{1,2} Vladimir state university named after Alexander and Nikolay Stoletovs, Gorkogo St., 87, Vladimir, 600000, Russia³ State Research Centre of the Russian Federation «Troitsk Institute for Innovation and Fusion Research», Pushkovykh St., 12, Troitsk, 142190, Russia¹ viktor.reshetnyak84@gmail.com[†], <https://orcid.org/0000-0003-2643-0087>² aborkin@vlsu.ru, <https://orcid.org/0000-0003-4979-7164>³ fav@triniti.ru, <https://orcid.org/0000-0002-3598-4367>

Abstract. Thermodynamic models of inhomogeneous media are adapted for their use in the study of nanoscale systems. An analytical model of gas phase interaction with the walls of nanoscale pores and vacancy clusters in solids is proposed. The possibility of an approximate accounting of interphase interaction in the calculation of the free energy of the system and gas pressure by introducing additional summands into the equation of state is shown. For the approximate calculation of these summands, simple formulas are proposed in the present work, which allow us to estimate the adsorption correction to the free energy in nanoscale gas bubbles analytically. In this case, the interaction between gas atoms and walls is described using the Lennard-Jones potential. The developed model is used to study the states of helium, hydrogen, and argon in tungsten nanopores. It is found that the interaction with walls gives a very significant contribution to the free energy of the gas, the relative fraction of which strongly depends on the parameters of the equation of state and the interaction potential of gas molecules with walls. The analysis points to the necessity of taking into account "wall" corrections in the study of gas states. The results obtained indicate a significant contribution of the phase interaction energy to the gas free energy, even at relatively large values of pore radii of tens and hundreds of nanometers. The influence of the interaction of gas molecules with pore walls on the gas pressure is weaker. For all the cases considered, neglecting the interfacial interaction when calculating the gas pressure is possible if the pore radius is at least ten nanometers. The results obtained can be useful in the study of gas pressure in nanopores of solids, for example, in the problems of surface plasma chemistry, controlled thermonuclear synthesis, and powder metallurgy.

Keywords: tungsten, helium, hydrogen, argon, nanopores, pressure, free energy.

Acknowledgements: The research was carried out within the state assignment in the field of scientific activity of the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation (theme FZUN-2024-0004, state assignment of VISU).

For citation: Reshetniak, V. V., Aborkin, A. V. & Filippov, A. V. (2024). Gas pressure in nanoscale pores. *Fundamental'nye problemy sovremennogo materialovedeniya (Basic Problems of Material Science (BPMS))*, 21(4), 467–474. (In Russ.). doi: 10.25712/ASTU.1811-1416.2024.04.007.

Введение

Задача моделирования состояния вещества второй фазы в неоднородных твердых телах возникает при описании фазовых переходов первого рода [1], расчете усредненных свойств, распределения напряжений и деформаций в композиционных материалах [2], исследовании устойчивости и механического разрушения стенки при взаимодействии с плазмой [3]. При моделировании предполагается, что фазы, объемные свойства которых известны, разделены некоторой идеализированной поверхностью, граничные условия на которой задаются исходя из условий задачи. При этом задача о распределении напряжений в неоднородном твердом те-

ле сводится к краевой задаче теории упругости однородной сплошной среды.

В ряде задач, однако, приходится иметь дело с наноразмерными включениями, представляющими собой кластеры из нескольких десятков или сотен атомов. Экспериментальное исследование таких систем весьма ограничено. Поскольку размеры частиц могут быть определены лишь с точностью до межатомных расстояний, для кластеров малого размера объем может быть найден лишь с ограниченной точностью, которая тем меньше, чем меньше кластер. Вместе с объемом не могут быть рассчитаны с достаточной точностью плотность, давление, сжимаемость наночастицы, коэффициент поверхностного натяжения межфазной границы и другие характеристики вещества. По-

этому базовым методом теоретического исследования таких систем является атомистическое моделирование. В то же время, для планирования численных и лабораторных экспериментов и анализов их результатов целесообразно использование упрощенных аналитических моделей, основанных на термодинамическом описании нанокластера и межфазной границы. Например, к такому описанию прибегали авторы работ [4, 5] для расчета давления газа в порах компактированных порошковых материалов, а в работе [6] термодинамическая модель использовалась для описания состояния газа в порах металлов при взаимодействии плазмы со стенкой. Следует заметить, что размеры частиц и связанные с ними величины при таком описании являются неизвестными параметрами задачи, которые не могут быть надежно измерены экспериментально. Поэтому актуальным представляется адаптация термодинамических моделей неоднородных сред для их использования при изучении наноразмерных систем.

Уравнение состояния газа в нанопорах

Свободная энергия F газа определяется выражением

$$F = kT \ln Z, \quad (1)$$

где k – постоянная Больцмана, T – температура, Z – статистическая сумма. В пренебрежении квантовым характером движения молекул при вычислении Z суммирование по состояниям можно заменить интегрированием по фазовому пространству:

$$Z \approx \int \exp \left[-\frac{H(x_1, \dots, x_N)}{kT} \right] dx_1, \dots, dx_N, \quad (2)$$

где $x_i = \{\mathbf{r}_i, \mathbf{p}_i\}$ – координаты i -й молекулы в пространстве координат \mathbf{r} и импульсов \mathbf{p} , H – гамильтониан. Разделение переменных позволяет представить статистический интеграл в виде произведения [7]

$$Z \approx \int \exp \left(-\sum_{i=1}^N \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m_i kT} \right) d\mathbf{p}_1, \dots, d\mathbf{p}_N \times \int \exp \left(-\frac{U(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N)}{kT} \right) d\mathbf{r}_1, \dots, d\mathbf{r}_N. \quad (3)$$

Интеграл по пространству импульсов легко вычисляется, в то время как расчет конфигурационного интеграла обычно связан с определенными трудностями, связанными с невозможностью факторизации подынтегрального

выражения. Подстановка выражения (3) в (1) позволяет представить свободную энергию в виде суммы двух слагаемых, первое из которых равно объемной плотности свободной энергии идеального газа F_{ig} и может быть найдено в любом учебнике по статистической физике, а второе при делении на объем газа дает величину F_c , возникновение которой обусловлено неидеальностью газа. Для расчета F_c могут быть привлечены различные приближенные методы. Для газов малой и умеренной плотности, рассматриваемых в настоящей работе, может быть использовано вириальное разложение [7]:

$$F_c = NkT \left(nB + n^2 \frac{C}{2} + \dots \right), \quad (4)$$

где B, C, \dots – вириальные коэффициенты, которые зависят от температуры, но не зависят от плотности газа. Значения вириальных коэффициентов для большинства газов, представляющих практический интерес, можно найти в справочниках.

Приведенные выше выражения для свободной энергии могут быть использованы при расчете свободной энергии газа в ограниченном сосуде или пузыре не слишком малого размера. Свободная энергия системы сосуд–газ при этом может быть представлена в виде суммы свободной энергии газа, создающего в сосуде некоторое давление p и свободной энергии деформированного под действием этого давления сосуда. При рассмотрении ансамбля наноразмерных пор следует учитывать энергию взаимодействия атомов газа и стенок сосуда, которая должна быть включена в конфигурационную часть статистического интеграла в виде дополнительного слагаемого, учитывающего кроме взаимодействия N атомов газа между собой силы взаимодействия каждого из атомов газа с каждым из M атомов сосуда:

$$U(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) = U_g(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) + U_w(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) \\ U_w(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) = \int U_{wg}(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N, \dots, \boldsymbol{\rho}_1, \dots, \boldsymbol{\rho}_M) \times \\ \times f(\boldsymbol{\rho}_1, \dots, \boldsymbol{\rho}_M) d\boldsymbol{\rho}_1, \dots, d\boldsymbol{\rho}_M, \quad (5)$$

где $\boldsymbol{\rho}_j$ – радиус векторы атомов сосуда, f – конфигурационная функция распределения атомов твердого вещества.

При использовании выражения (5) конфигурационная статистическая сумма может быть представлена в виде произведения газовой и «стеночной» (или «адгезионной») составляющих, а свободная энергия записывается в виде суммы:

$$F = F_{ig} + F_{cg} + F_{cw} = F_g + F_{cw}, \quad (6)$$

где F_{cg} – слагаемое, учитывающее вклад взаимодействия молекул газа в свободную энергию, а слагаемое F_{cw} учитывает взаимодействие между молекулами газа и стенками сосуда, F_g – свободная энергия, которой бы обладал газ при данной плотности и температуре без учета взаимодействия со стенками.

Учитывая короткодействующий характер межатомных сил, который имеет место в большинстве возникающих на практике задач, значимый вклад в слагаемое U_w могут дать только атомы газа, расположенные в тонком пристеночном слое, толщина которого по порядку величины равна характерной длине потенциала межатомного взаимодействия и обычно не превышает 1 нм. Для пузырей газа диаметром более 100 нм число атомов в таком пристеночном слое мало по сравнению с полным числом атомов N , а вкладом адсорбционного слагаемого U_w в потенциальную энергию газа U можно пренебречь. При этом $F_g \gg F_{cw}$, что говорит о возможности использования газового уравнения состояния. Для пузырьков малого радиуса вклад F_{cw} в свободную энергию системы может быть весьма существенным. Наиболее точный расчет свободной энергии системы газ–твердое тело с учетом данной поправки может быть выполнен численно с использованием метода молекулярной динамики. В настоящей работе предлагается упрощенная модель, позволяющая выполнить оценку адсорбционной поправки к свободной энергии в наноразмерных газовых пузырях аналитически. Для решения данной задачи приняты следующие упрощающие допущения:

1. Пора считается сферической, а ее радиус R_2 задан. Зависимость радиуса поры от давления газа не учитывается, что соответствует приближению абсолютно жестких стенок. Предполагается также, что все атомы газа локализованы внутри поры.

2. Взаимодействие атомов газа и стенок описывается с использованием потенциала Леннарда-Джонса:

$$u(r) = 4\varepsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right], \quad (7)$$

где u – энергия взаимодействия пары атомов, r – расстояние между ними, ε и σ – параметры потенциала.

3. Для атомов газа и стенок используется конфигурационная функция распределения упрощенного вида.

Для расчета свободной энергии воспользуемся методом термодинамического интегрирования. Введем параметр λ , принимающий значения от 0 до 1:

$$u(r, \lambda) = \lambda \cdot u(r). \quad (8)$$

При этом свободная энергия также оказывается функцией λ , причем

$$\frac{\partial F}{\partial \lambda} = \frac{\partial F_{cw}}{\partial \lambda} = \left\langle \frac{\partial U_w}{\partial \lambda} \right\rangle, \quad (9)$$

где с учетом парного характера межатомного взаимодействия (6) средняя величина в (9) выражается через функцию двухчастичного распределения:

$$\left\langle \frac{\partial U_w}{\partial \lambda} \right\rangle = \int \frac{\partial u(r, \lambda)}{\partial \lambda} n^{(2)}(r_1, \rho_1) dr_1, d\rho_1. \quad (10)$$

где расстояние между атомами $r = |\mathbf{r}_1 - \rho_1|$.

Для аналитического вычисления интеграла (10) необходимо использование упрощающих допущений о виде двухчастичной функции распределения $n^{(2)}$. В настоящей работе предполагалась возможность пренебрежения коррелированным движением атомов газа и стенки, причем двухчастичная функция распределения представляется в виде произведения одночастичных:

$$n^{(2)}(r_1, \rho_1) \approx n_1^{(1)}(r_1) n_2^{(1)}(\rho_1). \quad (11)$$

Одночастичные функции распределения считались изотропными, а их радиальная зависимость, построенная относительно центра полости, аппроксимировалась ступенчатой функцией Хевисайда:

$$n_1^{(1)}(r_1) = \frac{1}{4\pi} \int n_1(r_1) d\theta d\varphi = \begin{cases} n, & r_1 \leq R_1, \\ 0, & r_1 > R_1. \end{cases} \quad (12)$$

Здесь и далее θ и φ – полярный и азимутальный углы, R_1 – параметр функции распределения, расчет которого может быть выполнен с использованием вариационного принципа. Плотность газа n определяется количеством атомов в объеме шара радиусом R_1 . Для атомов твердого вещества одночастичная функция распределения предполагалась имеющей вид:

$$n_2^{(1)}(\rho_1) = \frac{1}{4\pi} \int n(\rho_1) d\theta d\varphi = \begin{cases} 0, & \rho_1 < R_2, \\ n_w, & \rho_1 \geq R_2. \end{cases} \quad (13)$$

При использовании выражений (7), (8) и (11)-(13) интеграл (10) берется аналитически:

$$\begin{aligned} \left\langle \frac{\partial U_w}{\partial \lambda} \right\rangle = & N_p \pi \varepsilon \sigma^4 n_w \left[\frac{1}{180} \left(\frac{\sigma}{R_2 - R_1} \right)^8 \times \right. \\ & \times \frac{8R_1 R_2 - R_1^2 - R_2^2}{R_1^3} - \frac{2R_2}{R_1^2} \left(\frac{\sigma}{R_2 - R_1} \right)^2 \times \\ & \left. \times \frac{R_2^2 + R_1^2}{(R_2 + R_1)^2} - \frac{\sigma^2}{R_1^3} \ln \frac{R_2 - R_1}{R_2 + R_1} \right], \end{aligned} \quad (14)$$

где N_p – количество молекул газа в полости. Используя малость величины σ/R_1 , которая имеет место даже для пор радиусом 1 нм, считая $(R_2 - R_1) \sim \sigma$ и пренебрегая малыми величинами порядка $(\sigma/R_1)^2$, можно упростить выражение (14):

$$\begin{aligned} \left\langle \frac{\partial U_w}{\partial \lambda} \right\rangle \approx & N_p \pi \varepsilon \sigma^3 n_w \frac{\sigma}{R_1} \times \\ & \times \left[\frac{1}{30} \left(\frac{\sigma}{R_2 - R_1} \right)^8 - \left(\frac{\sigma}{R_2 - R_1} \right)^2 \right]. \end{aligned} \quad (15)$$

Поправка к свободной энергии, возникающая из-за взаимодействия газа со стенками поры, при этом определяется выражением:

$$\begin{aligned} F_{cw} = & \int_0^1 \left\langle \frac{\partial U_w}{\partial \lambda} \right\rangle d\lambda \approx N_p \pi \varepsilon \sigma^3 n_w \frac{\sigma}{R_1} \times \\ & \times \left[\frac{1}{30} \left(\frac{\sigma}{R_2 - R_1} \right)^8 - \left(\frac{\sigma}{R_2 - R_1} \right)^2 \right]. \end{aligned} \quad (16)$$

Для расчета значения параметра R_1 воспользуемся определением $n = 3N_p/(4\pi R_1^3)$ и условием минимума свободной энергии

$$\frac{\partial F}{\partial R_1} = 0, \quad \frac{\partial^2 F}{\partial R_1^2} > 0, \quad (17)$$

Выполняя дифференцирование в первом уравнении (17) и пренебрегая малыми порядками $(\sigma/R_1)^2$, запишем уравнение для R_1 в виде:

$$\begin{aligned} \left[\frac{2}{15} \left(\frac{\sigma}{R_2 - R_1} \right)^9 - \left(\frac{\sigma}{R_2 - R_1} \right)^3 \right] - \\ - \frac{3kT}{2\varepsilon\sigma^3 n_w} z(n, T) = 0 \end{aligned} \quad (18)$$

где фактор сжимаемости z является функцией плотности, а, следовательно, также зависит от R_1 . По существу, уравнение (18) выража-

ет тот факт, что в состоянии равновесия силы давления газа уравниваются силами, действующими со стороны стенки.

Функция в квадратных скобках немонотонна, она достигает минимума при $R_1 \approx R_2 - 0,85\sigma$ и быстро возрастает с увеличением R_1 . В то же время рост R_1 от 0 до $R_2 - 0,85\sigma$ соответствует убыванию выражения в квадратных скобках. Зависимость фактора сжимаемости от n может быть также немонотонной, однако при высоких давлениях обычно z возрастает с ростом n (убывает с ростом R_1), а при низких давлениях вкладом последнего слагаемого в левой части равенства можно пренебречь. Это означает, что второе условие минимума системы уравнений (17) выполняется в диапазоне значений параметра R_1 :

$$R_2 - 0,85\sigma < R_1 < R_2.$$

Учитывая быстрый рост выражения в квадратных скобках (18) в этом диапазоне значений R_1 , можно предположить, что R_1 отличается от корня R_{10} функции

$$y(R_1) = \frac{2}{15} \left(\frac{\sigma}{R_2 - R_1} \right)^9 - \left(\frac{\sigma}{R_2 - R_1} \right)^3, \quad (19)$$

равного

$$R_{10} = R_2 - (7,5)^{\frac{1}{6}} \sigma, \quad (20)$$

на малую величину $x \ll \sigma$:

$$R_1 = R_{10} + x, \quad x \ll \sigma. \quad (21)$$

Использование (20, 21) позволяет линеаризовать функцию (19) путем разложения по малому параметру x . Получим:

$$y(R_1) = 6 \left(\frac{15}{2} \right)^{\frac{2}{3}} \frac{x}{\sigma} \approx 23 \frac{x}{\sigma}. \quad (22)$$

Аналогично, путем разложения фактора сжимаемости по малому параметру x , с учетом пропорциональности $n \sim R_1^3$ находим:

$$z(n, T) \approx z(n_{10}, T) - 3n \frac{\partial z}{\partial n} \frac{x}{R_1} \approx z(n_{10}, T). \quad (23)$$

Здесь и далее $n_{10} = 3N_p/4\pi R_{10}^3$. Используя (22, 23), из (18) получаем:

$$R_1 \approx R_2 - \sigma \left[0,71 - \frac{3kT}{46\varepsilon\sigma^3 n_w} z(n_{10}, T) \right]. \quad (24)$$

Зная значение радиуса R_1 можно вычислить свободную энергию газа по формуле (6). Возможен также расчет средней силы гидростати-

ческого сжатия, действующей со стороны стенки на газ. Эта сила уравнивается силой давления газа на стенки:

$$\frac{\partial U_w}{\partial R_1} = n_1 k T z(n_1 T) \cdot 4\pi R_1^2 = p_w \cdot 4\pi R_2^2. \quad (25)$$

В (25) учтен тот факт, что при равенстве абсолютных значений сил взаимодействия атомов газа и стенок, площади поверхностей, к которым они приложены (сферы R_1 и R_2), различаются. Из (25) можно рассчитать давление газа на стенки по формуле

$$p_w = n_1 k T z(n_1 T) \cdot \left(\frac{R_1}{R_2}\right)^2. \quad (26)$$

Анализ и обсуждение результатов на примере W-X, X = He, H₂, Ar

Для примера в работе были рассмотрены пузырьки гелия, водорода и аргона в вольфраме. Количество молекул газа в поре задавалось из условия

$$n_2 = \frac{3N_p}{(4\pi R_2^3)} = 3 \cdot 10^{22} \text{ см}^{-3}. \quad (27)$$

В термодинамическом пределе при указанной плотности давление выбранных газов составляет 0,2-0,3 ГПа. Такое давление указанных газов может быть легко реализовано в нанопорах вольфрамовой стенки при взаимодействии с плазмой.

Плотность вольфрама легко вычислить по известным кристаллографическим данным: $n_w \approx 0,063 \text{ \AA}^{-3}$. Параметры потенциала Леннарда-Джонса взаимодействия атомов газа и стенки будем вычислять по правилу смеси Лоренца-Бертло:

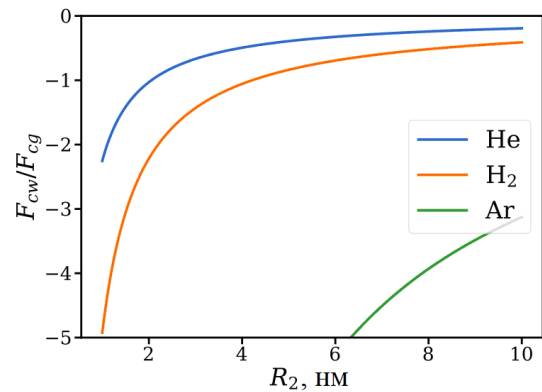
$$\varepsilon = \sqrt{\varepsilon_g \cdot \varepsilon_w}, \quad \sigma = \frac{\sigma_g + \sigma_w}{2}. \quad (28)$$

Параметры $\varepsilon_w = 1,45 \text{ эВ}$ и $\sigma_w = 2,50 \text{ \AA}$ потенциала Леннарда-Джонса для вольфрама взяты из [8], а параметры для газов ε_g и σ_g из [7] представлены в таблице 1. Вероятная диссоциация водорода и адсорбция атомов на поверхности поры не учитывалась. Для учета взаимодействия молекул газов использовалось вириальное разложение свободной энергии, коэффициенты для которого были взяты из [9] и также представлены в таблице 1.

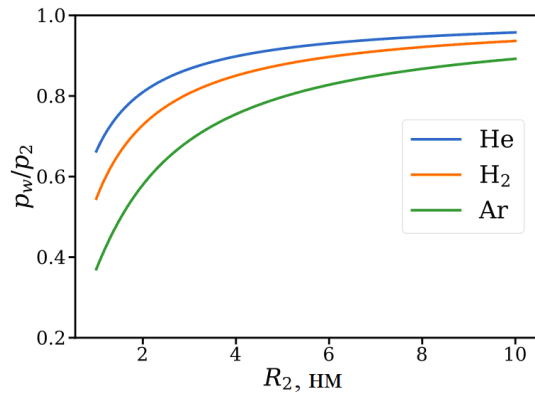
Таблица 1. Параметры уравнения состояния и взаимодействия атомов газов

Table 1. Parameters of the equation of state and interaction of gas atoms

	He	H ₂	Ar
$B, \text{ см}^3/\text{моль}$	11,15	12,16	-16,85
$C, \text{ см}^6/\text{моль}^2$	98,78	297	960
$\varepsilon_g, \text{ эВ}$	$8,8 \cdot 10^{-4}$	$3,2 \cdot 10^{-3}$	0,011
$\sigma_g, \text{ \AA}$	2,56	2,93	3,42
$\varepsilon, \text{ эВ}$	0,036	0,068	0,125
$\sigma, \text{ \AA}$	2,53	2,72	2,96



а)



б)

Рис.1. Относительный вклад поправок на взаимодействие со стенками в зависимости от радиуса поры: а) в свободную энергию газа; б) в давление

Fig.1. Relative contribution of corrections for interaction with walls depending on the pore radius:

a) to the free energy of the gas; b) to the pressure

Зависимость от радиуса поры R_2 величины отношения F_{cw}/F_{cg} представлена на рис.1. Также на этом рисунке представлена зависимость от радиуса поры отношения давления p_w к величине $p_2 = n_2 k T z(n_2, T)$.

Из рис.1 видно, что взаимодействие со стенками дает весьма существенный вклад в свободную энергию газа, относительная доля которого сильно зависит от параметров уравнения состояния и потенциала взаимодействия молекул газа со стенками. Для пор малого радиуса эта поправка превышает по величине сумму (4) в несколько раз, а с увеличением радиуса доля F_{cw} от F_{cg} уменьшается. Для гелия вклад этих слагаемых оказывается равным для радиуса поры около 2 нм, а при $R_2 = 6,5$ нм $F_{cw}/F_g < 0,3$, т.е. поправки (16) пренебрежимо малы и могут быть исключены из рассмотрения. Для водорода равенство поправок F_{cw} и F_{cg} достигается при $R_2 \approx 4,2$ нм, а для аргона – при $R_2 \approx 30$ нм. Выполнение условия малости поправки $F_{cw}/F_g < 0,3$ для водорода и аргона достигается при $R_2 \approx 13,5$ нм и 102,4 нм соответственно.

Зависимость давления газа от размеров нанопор также весьма значительна. Здесь под «давлением» газа p_w понимается параметр, рассчитанный с использованием обычного уравнения состояния, но при плотности, рассчитанной с использованием параметра функции распределения R_1 вместо радиуса поры R_2 . Графики на рис.1б характеризуют соотношение давлений p_w/p_2 , где p_2 – давление, которое было бы получено без учета стенок, если бы выполнялось равенство $R_1 = R_2$.

Проведенный анализ указывает на необходимость учета «стеночных» поправок при исследовании состояния газов даже в сравнительно больших нанопорах в вольфраме. При этом для всех трех рассмотренных газов зависимость давления от радиуса поры оказывается более слабой, чем зависимость свободной энергии.

Выводы

Проведенные в настоящей работе теоретические оценки указывают на необходимость учета взаимодействия атомов и молекул газов со стенками нанопор и вакансионных кластеров при моделировании давления газа на стенки, накопления газа в порах. Показано, что учет эффектов на поверхности необходим даже для сравнительно больших пор, радиус которых достигает десятков и сотен нанометров. Полученные результаты могут быть полезны при исследовании давления газа в порах твердых тел в задачах плазмохимии поверхности, управляемого термоядерного синтеза, порошковой металлургии.

Список литературы

1. Вайнштейн Б.К., Фридкин В.М., Инденбом Л.М. Современная кристаллография. Т.2: Структура кристаллов. Москва: Наука, 1979. 360 с.
2. Кристенсен Р. Введение в механику композитов. Москва: Мир, 1982. 334 с.
3. Энциклопедия низкотемпературной плазмы. Вводный том 3 / под ред. В. Е. Фортоса. 2000. 577 с.
4. Алымов М.И., Аверин С.И. О минимальном размере пор при спекании // ФХОМ. 2019. № 4. С. 46–49.
5. Алымов М.И., Анкудинов А.Б., Аверин С.И., Зеленский В.А., Галиев Ф.Ф. Максимальное давление газа в порах // Перспективные материалы. 2023. № 9. С. 83–88.
6. Hammond K.D., Maroudas D., Wirth B.D. Theoretical Model of Helium Bubble Growth and Density in Plasma-Facing // Metals. Sci Rep. 2020. N 10. 2192.
7. Гиршфельдер Дж., Кертисс Ч., Берд Р. Молекулярная теория газов и жидкостей. Москва: ИИЛ, 1961. 929 с.
8. Filippova V.P., Kunavin S.A., Pugachev M.S. Calculation of the parameters of the Lennard-Jones potential for pairs of identical atoms based on the properties of solid substances. // Inorg. Mater. Appl. Res. 2015. N 6. P. 1–4.
9. Бабичев А.П., Бабушкина Н.А., Братковский А.М. Физические величины. Москва: Энергоатомиздат, 1991. 1232 с.

Информация об авторах

В. В. Решетняк – кандидат технических наук, ведущий научный сотрудник Владимирского государственного университета имени Александра Григорьевича и Николая Григорьевича Столетовых.

А. В. Аборкин – кандидат технических наук, доцент, ведущий научный сотрудник Владимирского государственного университета имени Александра Григорьевича и Николая Григорьевича Столетовых.

А. В. Филиппов – доктор физико-математических наук, главный научный сотрудник Государственного научного центра Российской Федерации Троицкий институт инновационных и термоядерных исследований.

References

1. Vaynshteyn, B. K., Fridkin, V. M. & Indenbom, L. M. (1979). *Sovremennaya kristallografiya. T.2: Struktura kristallov*. Moskva: Nauka. P. 360. (In Russ.).
2. Kristensen, R. (1982). *Vvedeniye v mekhaniku kompozitov*. Moskva: Mir. P. 334. (In Russ.).
3. (2000). *Entsiklopediya nizkotemperaturnoy plazmy. Vvodnyy tom 3 / pod red. V. E. Fortova*. P. 577. (In Russ.).
4. Alymov, M. I. & Averin, S. I. (2019). O minimal'nom razmere por pri spekanii. *FKHOM*, (4), 46–49. (In Russ.).
5. Alymov, M. I., Ankudinov, A. B., Averin, S. I., Zelenskiy, V. A. & Galiyev, F. F. (2023). Maksimal'noye davleniye gaza v porakh. *Perspektivnyye materialy*, (9), 83–88. (In Russ.).
6. Hammond, K. D., Maroudas, D. & Wirth, B. D. (2020). Theoretical Model of Helium Bubble Growth and Density in Plasma-Facing. *Metals. Sci Rep.*, (10), 2192.
7. Girshfel'der, Dzh., Kertiss, Ch. & Berd, R. (1961). *Molekulyarnaya teoriya gazov i zhidkostey*. Moskva: IIL. P. 929. (In Russ.).
8. Filippova, V. P., Kunavin, S. A. & Pugachev, M. S. (2015). Calculation of the parameters of the Lennard-Jones potential for pairs of identical atoms based on the properties of solid substances. *Inorg. Mater. Appl. Res.*, (6), 1–4.
9. Babichev, A. P., Babushkina, N. A. & Bratkovskiy, A. M. (1991). *Fizicheskiye velichiny*. Moskva: Energoatomizdat. P. 1232. (In Russ.).

Information about the authors

V. V. Reshetniak – Candidate of Technical Sciences, Leading Researcher, Vladimir state university named after Alexander and Nikolay Stoletovs.

A. V. Aborkin – Candidate of Technical Sciences, Leading Researcher, Vladimir state university named after Alexander and Nikolay Stoletovs.

A. V. Filippov – Doctor of Physical and Mathematical Sciences, Chief Researcher, State Research Centre of the Russian Federation «Troitsk Institute for Innovation and Fusion Research».

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

Статья поступила в редакцию 03.09.2024; одобрена после рецензирования 14.10.2024; принята к публикации 02.12.2024.

The article was received by the editorial board on 03 Sept. 2024; approved after reviewing 14 Oct. 2024; accepted for publication 02 Dec. 2024.

Научная статья

1.3.8. Физика конденсированного состояния (физико-математические науки)

УДК 546.05; 546.26; 544.653

doi: 10.25712/ASTU.1811-1416.2024.04.008

КОМПОЗИЦИОННЫЙ МАТЕРИАЛ НА ОСНОВЕ ТВЕРДОГО УГЛЕРОДА И ДИСУЛЬФИДА МОЛИБДЕНА ДЛЯ ОТРИЦАТЕЛЬНОГО ЭЛЕКТРОДА НАТРИЙ-ИОННЫХ АККУМУЛЯТОРОВ

Вениамин Викторович Железнов¹, Денис Павлович Опра², Никита Сергеевич Саенко³,
Сергей Александрович Сарин⁴, Александр Александрович Соколов^{5†},
Валерий Георгиевич Курявый⁶, Александр Юрьевич Устинов⁷,
Александра Григорьевна Завидная⁸, Ирина Викторовна Лукиянчук⁹,
Сергей Васильевич Гнеденков¹⁰

1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10 Институт химии Дальневосточного отделения РАН, пр. 100-летия Владивостока, 159, 690022, Владивосток, Россия

¹ zhvv53@mail.ru

² dp.opra@ich.dvo.ru, <https://orcid.org/0000-0003-4337-5550>

³ saenko@ich.dvo.ru, <https://orcid.org/0000-0002-1242-6792>

⁴ zveroboy82@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0003-3149-3744>

⁵ aa.sokolov@ich.dvo.ru[†], <https://orcid.org/0000-0002-5063-1404>

⁶ kvg@ich.dvo.ru

⁷ all_vl@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-4562-017X>

⁸ zavidnaya@ich.dvo.ru

⁹ lukiyanchuk@ich.dvo.ru, <https://orcid.org/0000-0003-1680-4882>

¹⁰ svg21@hotmail.com, <https://orcid.org/0000-0003-1576-8680>

Аннотация. В работе двухстадийным методом получен композиционный материал на основе волокон твердого углерода, модифицированных наночастицами дисульфида молибдена. Твердый углерод, используемый в качестве основы, получен термообработкой вискозы при 810 °С. Осаждение на волокнах наночастиц MoS₂ выполнено гидротермальным способом. Структура и состав композита установлены с использованием методов рентгеновской дифракции, малоуглового рентгеновского рассеяния, спектроскопии комбинационного рассеяния света, сканирующей электронной микроскопии, энергодисперсионной спектроскопии, спектрофотометрии и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии. Исследованы электрохимические характеристики композита как анодного материала для натрий-ионных аккумуляторов. Обнаружено, что за счет эффекта синергизма композиционный материал обладает преимуществами над твердым углеродом и нанокристаллическим MoS₂ в отдельности. По сравнению с твердым углеродом композит демонстрирует более высокие значения удельной емкости, в том числе при высоких плотностях тока. Так, при 1000 и 2000 мА/г композиционный материал показал удельную емкость 139 и 84 мА·ч/г, тогда как твердый углерод при тех же плотностях тока обеспечивает только 73 и 45 мА·ч/г. По отношению к MoS₂ композит демонстрирует лучшую циклируемость. Для MoS₂ наблюдается деградация энергозапасяющих свойств уже после 90 цикла. Композиционный материал, напротив, сохраняет стабильность даже на 150 цикле с емкостью 204 мА·ч/г при 200 мА/г.

Ключевые слова: твердый углерод, MoS₂, натрий-ионные аккумуляторы, анод, композиционный материал, наноструктура.

Благодарности: Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 23-23-00455). Экспериментальные профили рентгеновской дифракции получены в Дальневосточном центре структурных исследований (Институт химии ДВО РАН).

Для цитирования: Железнов В.В., Опра Д.П., Саенко Н.С., Сарин С.А., Соколов А.А., Курявый В.Г., Устинов А.Ю., Завидная А.Г., Лукиянчук И.В., Гнеденков С.В. Композиционный материал на основе твердого углерода и дисульфида молибдена для отрицательного электрода натрий-ионных аккумуляторов // Фундаментальные проблемы современного материаловедения. 2024. Т. 21, № 4. С. 475–487. doi: 10.25712/ASTU.1811-1416.2024.04.008.

Original article

COMPOSITE MATERIAL BASED ON HARD CARBON AND MOLYBDENUM DISULFIDE AS A NEGATIVE ELECTRODE FOR SODIUM-ION BATTERIES**Veniamin V. Zheleznov¹, Denis P. Opra², Nikita S. Saenko³, Sergey A. Sarin⁴, Alexander A. Sokolov^{5†}, Valery G. Kuryavy⁶, Alexander Yu. Ustinov⁷, Alexandra G. Zavidnaya⁸, Irina V. Lukiyanchuk⁹, Sergey V. Gnedenkov¹⁰**^{1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10} Institute of Chemistry, Far Eastern Branch of RAS, 100-letiya Vladivostoka Pr., 159, Vladivostok, 690022, Russia¹ zhvv53@mail.ru² dp.opra@ich.dvo.ru, <https://orcid.org/0000-0003-4337-5550>³ saenko@ich.dvo.ru, <https://orcid.org/0000-0002-1242-6792>⁴ zveroboy82@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0003-3149-3744>⁵ aa.sokolov@ich.dvo.ru[†], <https://orcid.org/0000-0002-5063-1404>⁶ kvg@ich.dvo.ru⁷ all_vl@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-4562-017X>⁸ zavidnaya@ich.dvo.ru⁹ lukiyanchuk@ich.dvo.ru, <https://orcid.org/0000-0003-1680-4882>¹⁰ svg21@hotmail.com, <https://orcid.org/0000-0003-1576-8680>

Abstract. In this work, a composite material based on hard carbon fibers modified with molybdenum disulfide nanosheets was prepared using a two-step method. The hard carbon, acts as a substrate, was obtained by heat treatment of viscose fibers at 810 °C. MoS₂ nanoparticles were deposited on fibers by a hydrothermal method. The structure and composition of prepared material were determined using X-ray diffraction, small-angle X-ray scattering, Raman spectroscopy, scanning electron microscopy, energy dispersive spectroscopy, spectrophotometry, and X-ray photoelectron spectroscopy. The electrochemical characteristics of the composite as an anode material for sodium-ion batteries were studied. It was found that due to synergistic effect the composite has advantages over both hard carbon and nanocrystalline MoS₂. As compared to hard carbon, the composite exhibits higher specific capacity even at high current densities. In particular at 1000 and 2000 mA g⁻¹, the composite material showed a specific capacity of 139 and 84 mAh g⁻¹, while hard carbon provides only 73 and 45 mAh g⁻¹. As compared to MoS₂, the composite demonstrates better cyclability. A significant degradation of sodium storage ability is observed for MoS₂ already after the 90th cycle. In contrast, the composite material remains stable even upon 150-fold cycling with a capacity of 204 mAh g⁻¹ at 200 mA g⁻¹.

Keywords: hard carbon, MoS₂, sodium-ion batteries, anode, composite material, nanostructure.

Acknowledgements: This work was carried out with the financial support of the Russian Science Foundation (project No. 23-23-00455). Experimental X-ray diffraction profiles were obtained at the Core Faculty «Far Eastern Center of Structural Investigations» (Institute of Chemistry FEB RAS).

For citation: Zheleznov, V. V., Opra, D. P., Saenko, N. S., Sarin, S. A., Sokolov, A. A., Kuryavy, V. G., Ustinov, A. Yu., Zavidnaya, A. G., Lukiyanchuk, I. V. & Gnedenkov, S. V. (2024). Composite material based on hard carbon and molybdenum disulfide as a negative electrode for sodium-ion batteries. *Fundamental'nye problemy sovremennogo materialovedeniya (Basic Problems of Material Science (BPMS))*, 21(4), 475–487. (In Russ.). doi: 10.25712/ASTU.1811-1416.2024.04.008.

Введение

Усовершенствование существующих и разработка новых способов преобразования и накопления электрической энергии является одной из важных задач на пути к созданию передовых технологий в различных сферах, включая портативную и бытовую электронику, автотранспорт, системы сглаживания нагрузок в электросетях, беспилотные аппараты, устройства автономного и резервного энергообеспе-

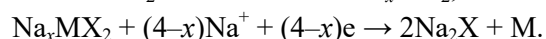
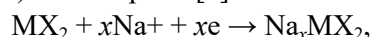
чения и пр. Значительное место в этом направлении отводится аккумуляторам, основанным на принципе электрохимической энергоконверсии. В новейших разработках доминируют литий-ионные аккумуляторы (ЛИА), выгодно отличающихся от прочих электрохимических источников тока по таким параметрам, как удельная энергия и мощность, долговечность, срок службы, экологичность. Однако с учетом экономических факторов и геополитических рисков, в последнее время назрела необходимость

создания новых, пост-литиевых систем электрохимического преобразования и накопления энергии, таких как натрий-ионные аккумуляторы (НИА). В отличие от лития, натрий – один из наиболее распространенных на планете элементов [1]. Натрийсодержащее сырье в десятки раз дешевле литиевых аналогов, цена на которые к тому же продолжает неуклонно расти. По своим физико-химическим свойствам натрий похож на литий. Их электродные потенциалы близки: -3,02 В для лития и -2,71 В для натрия относительно нормального водородного электрода [2]. Натрий в 1,8 раза тяжелее лития, что отражается на удельном энергозапасе активных материалов анода и катода. В то же время, в отличие от лития, натрий не сплавляется с алюминием. Это позволяет использовать алюминиевый токоотвод на отрицательном электроде в НИА (в ЛИА эта роль отведена меди) [3]. Алюминий примерно в 3,3 раза легче меди (и к тому же дешевле), из чего следует, что удельная емкость НИА может быть сопоставима с таковой для ЛИА. Ионный радиус натрия (1,02 Å) больше, чем лития (0,76 Å) [2]. Это обязывает подбирать энергоактивные материалы для электродов с приемлемой устойчивостью структуры в процессах заряда-разряда и отражается на объемной плотности энергии и размерах НИА.

Неграфитизируемый, или т.н. твердый, углерод сегодня уже нашел применение в производстве НИА как активный материал для отрицательного электрода (например, в аккумуляторах компании CATL). Данный материал можно получать из широкого спектра углеродсодержащего сырья, в т.ч. отходов обработки и переработки древесины, растениеводства и животноводства. Характерной особенностью твердого углерода является способность устойчиво циклироваться. Электрохимическая емкость твердого углерода по натрию составляет около 250 мА·ч/г при невысоких плотностях тока [4]. К недостаткам твердого углерода относятся недостаточная емкость при высоких токовых нагрузках и риск осаждения дендритов натрия при заряде (интеркаляция ионов Na^+ в твердый углерод происходит главным образом при низких потенциалах меньше 0,1 В) [5].

Другим классом материалов, привлекающих внимание для изготовления отрицательного электрода НИА, являются дихалькогениды переходных металлов с общей формулой MX_2 , где М – переходный металл, X – халькоген. Ди-

халькогениды переходных металлов, как и графит, зарекомендовавший себя в роли анода для ЛИА, являются двумерными слоистыми структурами. Особенностью представителей этого класса веществ является высокая электрохимическая емкость по натрию. Накопление заряда в таких материалах осуществляется ступенчато за счет реакций интеркаляции (при высоких потенциалах) и конверсии [6]:



На сегодняшний день на предмет использования в НИА изучены такие дихалькогениды переходных металлов как NbSe_2 , MoS_2 , WS_2 , WSe_2 , TiS_2 , FeS_2 и др. Среди них одним из наиболее перспективных вариантов является дисульфид молибдена. Структура MoS_2 представлена чередующимися слоями из двух гексагональных плоскостей, образованных атомами серы, и плоскости атомов молибдена в тригонально-призматической координации между ними. В единой структуре слои удерживаются за счет сил Ван-дер-Ваальса. Расстояние между слоями MoS_2 , равное примерно 0,62 нм, достаточно для интеркаляции ионов натрия. При реализации конверсионной реакции электрохимическая емкость дисульфида молибдена по натрию составляет около 670 мА·ч/г [7]. Достоинством MoS_2 является и его небольшая стоимость. К числу недостатков дисульфида молибдена относятся невысокая электронная проводимость и плохая циклируемость. Переход к наноразмерным структурам и создание композитов с углеродными материалами могут решить обозначенные проблемы [8].

Целью настоящего исследования являлась разработка способа получения композита за счет выращивания наноструктур MoS_2 на волокнах твердого углерода, исследование электрохимических характеристик такого материала для отрицательного электрода натрий-ионных аккумуляторов.

Экспериментальная часть

Синтез твердого углерода

Твердый углерод (здесь и далее – образец НС) получали из вязких волокон производства фабрики «Пехорский текстиль» (Россия) в две стадии. Вначале выполняли термическую предобработку волокон со ступенчатым подъемом температуры до 220, 280 и 360 °С (скорость набора температуры 1-3 °С/мин, выдержи-

ка при каждой из температур в течение 30 мин), т.е. в зонах, где согласно [9] протекают процессы дегидратации, деполимеризации, декарбонилирования и декарбоксилирования. Далее осуществляли отжиг волокон в потоке аргона при 810 °С на протяжении 30 мин, скорость нагрева 3 °С/мин.

Синтез композита на основе MoS_2 и твердого углерода

Навеску твердого углерода массой 0,4 г вместе с аммонием молибденовокислым (х.ч.; «Реахим», Россия) в количестве 0,4 г и тиомочевинной (1,25 г) диспергировали при интенсивном перемешивании в 40 мл смеси H_2O и C_2H_5OH (объемное соотношение 1:1). Далее смесь помещали в автоклав с фторопластовой футеровкой объемом 100 мл и подвергали нагреву при 200 °С в течение 18 ч. По окончании реакции и остывания, смесь отфильтровывали через бумажный фильтр (синяя лента) и промывали деионизированной водой. Осадок сушили на воздухе без нагревания. Затем продукт подвергали термообработке в атмосфере аргона при 810 °С в течение 2 ч, скорость подъема температуры 3 °/мин. Образец здесь и далее обозначен как $MoS_2@HC$.

Синтез наноструктурированного MoS_2

Наноструктурированный дисульфид молибдена (образец MoS_2 -NS) получали тем же способом, что и композиционный материал $MoS_2@HC$, но без добавления в исходную смесь твердого углерода.

Характеризация материалов

Исследование фазового состава методом рентгеновской дифракции (РД) проводили на дифрактометре STADI-P («STOE», Германия); CuK_{α} -излучение ($\lambda = 0,15418$ нм), Геммохроматор. Дифрактограммы записывали в геометрии «на просвет» в диапазоне углов 2θ от 3 до 90° при шаге 0,01°. Идентификацию фаз выполняли с помощью банка данных ICDD PDF-2. Структурный анализ осуществляли путем аппроксимации экспериментальной дифрактограммы набором компонент лоренцевой формы и функции представленной полиномом четвертой степени от $1/2\theta$, которая учитывает вклад фонового рассеяния (в частности вклады малоуглового рассеяния, рассеяния на неупорядоченных атомах, рассеяния молекулами воздуха) [10]. С помощью уравнений Брэгга и формулы Шеррера по параметрам соответст-

вующих компонент в аппроксимациях были определены размеры и межатомные расстояния упорядоченных областей в образцах.

Методы малоуглового рентгеновского рассеяния (МУРР) и спектроскопии комбинационного рассеяния света (КР) использовали для уточнения углеродной структуры. МУРР-исследования проводили на спектрометре S3-MicroPIX фирмы «Necus XRS» (Австрия) с источником излучения CuK_{α} . Фокусировку монокроматического луча в точечной геометрии производили с помощью рентгеновского зеркала (FOX 2D $Cu10_30P$). Образцы толщиной 0,15 мм помещали в ячейку с окном из полиимидной пленки. Спектры МУРР записывали с использованием газоразрядного детектора PSD-50M с размером окна 50×10 мм и размером пикселя 54 мкм. Измерения проводили в геометрии «на просвет», расстояние от образца до детектора составляло 268 мм, время накопления спектров рассеяния составляло 3200 с. Диапазон волновых векторов $0,0019 < q < 0,62 \text{ \AA}^{-1}$. Бегенат серебра использовали в качестве калибровочного стандарта. КР-исследования выполняли на спектрометре Alpha 500 («WITec», Германия) с Nd:YAG-лазером с длиной волны 532 нм; время накопления сигнала 100 с, погрешность измерения 4 см^{-1} . Обработку данных КР проводили в программном пакете Origin (версия b9.5.1.195).

Морфологию поверхности и элементный состав материалов изучали методами сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) и энергодисперсионной спектроскопии (ЭДС) с помощью микроскопа Hitachi S5500 (Япония) с приставкой для электронно-зондового микроанализа.

Удельную поверхность материалов определяли по методу низкотемпературной (77 К) адсорбции азота из азотно-гелиевой смеси с помощью анализатора Сорбтометр-М («Каталон», Россия). Предварительно образцы нагревали в потоке азота при температуре 100 °С в течение 30 мин для удаления адсорбированных молекул воды и кислорода. Анализ данных выполняли по 5-точечному методу Брунауэра-Эммета-Тейлора в линейном диапазоне относительных давлений ($p/p_0 < 0,3$).

Анализ химического состава поверхности образцов проводили методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) с использованием спектрометра от «SPECS» (Германия) с полусферическим электростатическим

анализатором Phoibos-150. Спектры регистрировали при постоянной энергии пропускания анализатора, равной 20 эВ с шагом сканирования 0,1 эВ. Привязку энергетической шкалы проводили по линии C 1s с энергией связи 285,0 эВ.

Оптические свойства материалов изучали с помощью спектрофотометра UV2600 («Shimadzu», Япония). Спектры регистрировали в режиме диффузного отражения в диапазоне длин волн от 200 до 800 нм, эталоном служил сульфат бария.

Электрохимические испытания

Для приготовления рабочих электродов полученные материалы (85 вес. %) смешивали с углеродной ацетиленовой сажей (13 вес. %) марки Super P («Alfa Aesar», США) и одностенными углеродными нанотрубками (2 вес. %) в виде дисперсии Tuball Vat NMP 0,4 % («OCSiAl», Россия) в 1-Метил-2-пирролидоне («Экос», Россия). Перед этим синтезированные продукты измельчали в планетарной мельнице Pulverisette 7 premium line («Fritch», Германия) со скоростью 300 об/мин в течение 40 мин. Пастообразную массу наносили слоем толщиной 70 мкм на алюминиевый токоотвод с углеродным покрытием с помощью устройства EQ-AFA-I («MTI Corp», США) и сушили до постоянного веса. Сформированные таким путем слои подпрессовывали с использованием роллер-пресса GN-MR-100 («Gelon», Китай). Электроды диаметром 15 мм вырубали с помощью инструмента CP60 («TMAX», Китай) и обрабатывали термически в вакууме при 110 °С в течение 12 ч.

Сборку ячеек формата CR2032 производили в камере станции VBOX PRO («Вилитек», Россия) в атмосфере очищенного и осушенного аргона (O_2 , $H_2O < 1$ мд). Противоеlectродом/электродом сравнения служил металлический натрий. 1 М раствор $NaClO_4$ в пропиленкарбонате с добавкой 2 вес. % фторэтиленкарбоната использовали в качестве электролита. Стекловолоконная мембрана Whattman служила сепаратором.

Электрохимические испытания проводили при комнатной температуре в пределах по потенциалу 0,01 и 2,5 В отн. Na/Na^+ с помощью систем от «Solartron» (Великобритания) и «Элинс» (Россия). Зарядно-разрядные исследования выполняли в гальваностатическом режиме при различных токах от 20 до 2000 мА/г.

Здесь и далее терминам “заряд” и “разряд” отвечают, соответственно, процессы натрирования и денатрирования. Циклические вольтаграммы (ЦВА записывали при скорости развертки потенциала 100 мкВ/с.

Результаты и обсуждение

На рис. 1а представлены результаты исследования материалов методом рентгеновской дифракции. Профиль РД образца НС содержит лишь три широких малоинтенсивных пика при ~24, 43 и 80°, наблюдающихся на фоне интенсивного вклада от неупорядоченной углеродной фазы, что является характерным для содержащих нанограниты материалов. Оценка размеров по положению и ширине этих пиков, полученных из аппроксимации дифрактограммы НС, указывает, что углеродные частицы в нем в среднем состоят из 4-х слоев расположенных на расстоянии ~0,374 нм, средние латеральные размеры которых ~2,22 нм. Согласно [11], углеродные материалы с размерами структурных блоков до 5 нм являются неграфитизируемыми или труднографитизируемыми, т.е. могут быть отнесены к твердому углероду. На рис. 1а показана дифрактограмма кристаллического графита (литейный графит марки ГЛ-1) для иллюстрации отличий от дифрактограммы НС в относительной интенсивности неупорядоченных и структурированных областей, числе наблюдаемых отражений, их положениях и ширинах. В профиле рентгеновской дифракции образца $MoS_2@NC$ можно отчетливо различить интенсивные отражения (002), (100), (103), (110) от слоистых частиц гексагонального дисульфида молибдена (JCPDS No. 37-1492). Как и в случае с образцом НС, на дифрактограмме композита $MoS_2@NC$ отсутствуют узкие полосы, которые могли бы отвечать графитизируемому (мягкому) углероду. Пики гексагонального дисульфида молибдена на дифрактограмме образца $MoS_2@NC$ наблюдаются на фоне сильно уширенных и слабо различимых пиков твердого углерода и неупорядоченной углеродной фазы. Согласно оценке по параметрам отражений (002) и (100) частицы дисульфида молибдена в образце $MoS_2@NC$ имеют межплоскостное расстояние ~0,633 нм и среднюю толщину 7,3 нм, что отвечает 12-13-ти слоям со средним латеральным размером 10,9 нм.

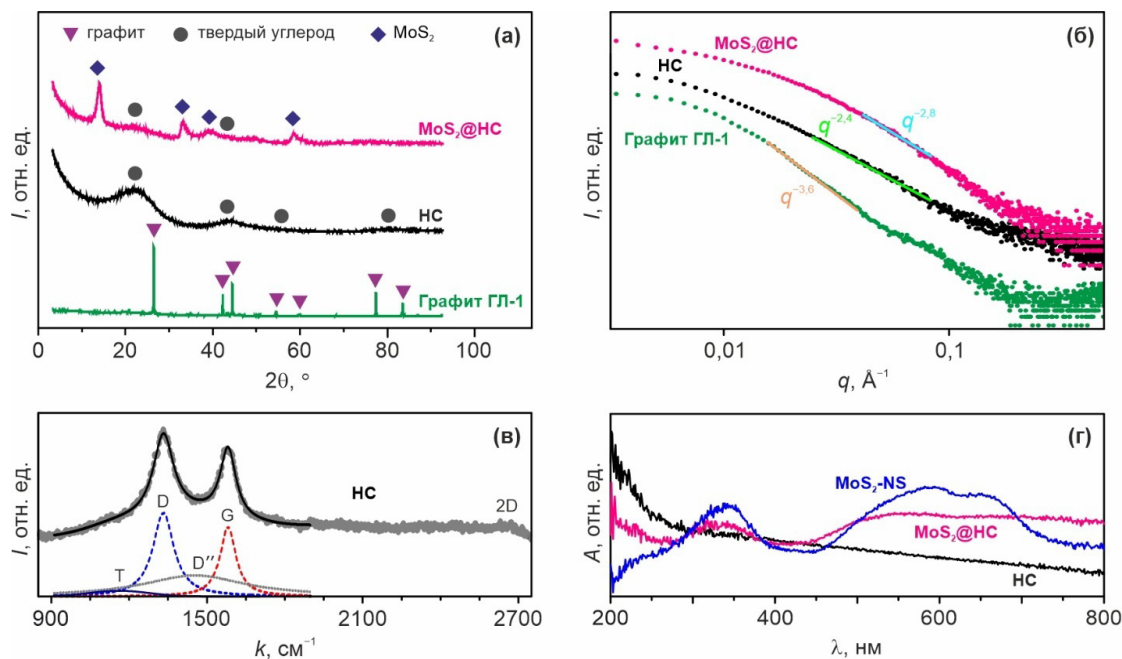


Рис.1. Профили рентгеновской дифракции (а) и спектры МУРР (б) для HC, MoS₂@HC и кристаллического графита ГЛ-1, спектр КР образца HC (в), оптические спектры поглощения материалов HC, MoS₂-NS и MoS₂@HC (г)

Fig.1. X-ray diffraction profiles (a) and SAXS spectra (б) for HC, MoS₂@HC and GL-1 crystalline graphite, Raman spectrum of the HC sample (в), optical absorption spectra of HC, MoS₂-NS and MoS₂@HC materials (г)

Рис.1б демонстрирует спектры рассеяния рентгеновского излучения на малых углах для графита ГЛ-1, образцов HC и MoS₂@HC. Согласно [12] степенная зависимость q^{-n} при малых углах рассеяния ($q < 0,1 \text{ \AA}^{-1}$) характеризует степень разупорядоченности графитовых слоев. В цитируемой работе указано, что показатель степени n для упорядоченных углеродных структур больше или равен $-3,5$, тогда как для углеродов с разупорядоченной структурой, к коим относится твердый углерод, показатель степени должен быть меньше -3 . Показатель степени n для ГЛ-1, HC и MoS₂@HC по данным МУРР составляет $-3,6$, $-2,4$ и $-2,8$, соответственно. Кроме этого, надо отметить, что для образца HC в диапазоне $q > 0,1 \text{ \AA}^{-1}$ наблюдается увеличение интенсивности рассеяния рентгеновского излучения. Такое поведение кривой рассеяния связывают с выраженной микропористостью [13].

На рис. 1в показан спектр КР образца HC. Обработка спектра показывает, что в нем содержатся полосы рассеяния при $\sim 1161 \text{ см}^{-1}$ (Т-полоса), $\sim 1332 \text{ см}^{-1}$ (D-полоса), $\sim 1453 \text{ см}^{-1}$ (D''-полоса), $\sim 1581 \text{ см}^{-1}$ (G-полоса) и $\sim 2665 \text{ см}^{-1}$ (2D-полоса). Наличие Т-полосы в КР-спектре свидетельствует о присутствии в образце угле-

рода в sp^3 -гибризованном состоянии [14]. Полосу D'' в литературе [15] обычно относят к sp^2 -гибризованному углероду, состоящему всего из нескольких шестиатомных колец. Интенсивность полосы D в спектре КР больше интенсивности полосы G. Средний латеральный размер углеродных частиц в данном материале, равный $5,25 \text{ нм}$, был оценен по соотношению интенсивностей полос D и G. Это значение, коррелирует с латеральным размером, определенным из данных рентгеновской дифракции. Все вышесказанное типично для разупорядоченных углеродных материалов, содержащих нанографиты, включая твердый углерод.

На рис.1г представлены оптические спектры поглощения изучаемых материалов. В спектре образца MoS₂-NS отчетливо проявляются три максимума поглощения: при ~ 330 , ~ 560 и $\sim 650 \text{ нм}$. Этот результат согласуется с литературными данными для дисульфида молибдена [16]. Максимальное поглощение для образца HC зарегистрировано в ультрафиолетовой области при $\sim 200 \text{ нм}$. Спектр поглощения материала MoS₂@HC содержит особенности спектров обоих образцов, что подтверждает формирование композиционной структуры.

На рис.2а приведены данные СЭМ-анализа

для образца НС. Из них следует, что твердый углерод имеет волокнистую структуру, диаметр большинства волокон равен примерно 10 мкм. Поверхность волокон сравнительно гладкая, имеются продольные трещины, что вызвано высокотемпературной обработкой. Рис.2б показывает морфологию поверхности волокон твердого углерода (образец $\text{MoS}_2@\text{HC}$) после обработки в гидротермальных условиях в присутствии молибден- и сера-содержащих прекурсоров. Видно, что в этом случае на поверхности

волокон твердого углерода содержатся наночастицы в форме изогнутых листов. Толщина этих наночастиц составляет 4-7 нм (рис.2в). Элементный анализ образца $\text{MoS}_2@\text{HC}$ методом ЭДС (рис.2г) демонстрирует наличие на его поверхности значительных количеств Мо и S. Это наблюдение, в совокупности с данными других методов, указывает на то, что фазовый состав наночастиц представлен дисульфидом молибдена.

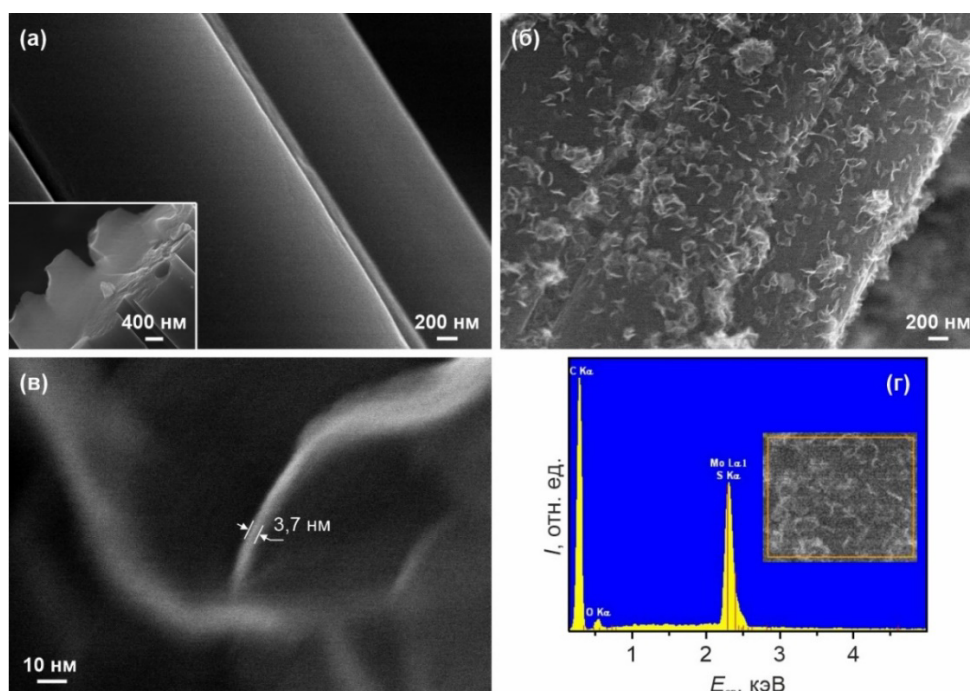


Рис.2. СЭМ-изображения поверхности образцов НС (а) и $\text{MoS}_2@\text{HC}$ (б, в). Результаты ЭДС-анализа композита $\text{MoS}_2@\text{HC}$ (г)

Fig.2. SEM images of the surface of HC (a) and $\text{MoS}_2@\text{HC}$ (б, в) samples. The results of the EDX analysis of the $\text{MoS}_2@\text{HC}$ composite (г)

Согласно результатам адсорбционных измерений по азоту при 77 К образец НС характеризуется большей удельной поверхностью ($123 \text{ м}^2/\text{г}$), чем композит $\text{MoS}_2@\text{HC}$ ($5,7 \text{ м}^2/\text{г}$). Это связано с тем, что в ходе гидротермальной обработки наночастицы дисульфида молибдена покрывают поверхность твердого углерода.

Представленный на рис.3а обзорный РФЭС-спектр композита $\text{MoS}_2@\text{HC}$ включает, как видно, линии углерода, молибдена, серы и кислорода. Спектр $\text{Mo } 3d$ (рис.3б) содержит спин-орбитальный дублет из пиков $\text{Mo } 3d_{5/2}$ и $\text{Mo } 3d_{3/2}$ с энергетическим положением 229,5 и 232,6 эВ, соответственно, что подразумевает нахождение молибдена в составе MoS_2 [8]. Спектр $\text{S } 2p$ (рис.3в) с компонентами спин-

орбитального дублета $\text{S } 2p_{3/2}$ (162,1 эВ) и $\text{S } 2p_{1/2}$, (163,4 эВ) характерен для серы в состоянии окисления S^{2-} , очевидно, входящей в состав дисульфида молибдена [8]. В спектре $\text{C } 1s$ (рис.3г) наряду с основной компонентой с энергией связи 285,0 эВ, обусловленной, по видимому, и твердым углеродом, и углеродом привнесенных извне контаминатов и адсорбатов, можно выделить пик при 286,6 эВ, относящийся к окисленному углероду адсорбированных групп ($-\text{C}-\text{O}-\text{C}-$) [17]. Последним, а также, возможно, наличием $-\text{OH}$ содержащих адсорбатов, объясняется присутствие кислорода в спектре. На вставке к рис.3а приведено оцененное по спектрам РФЭС содержание элементов Мо, S, C и O.

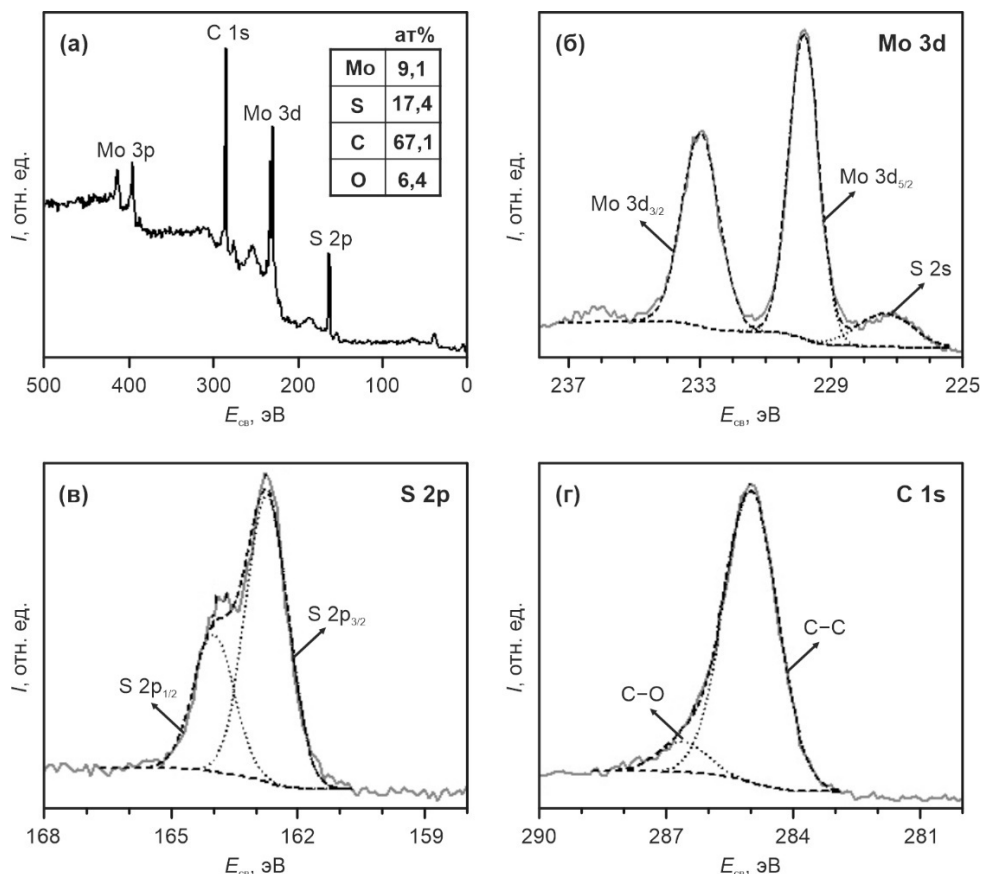
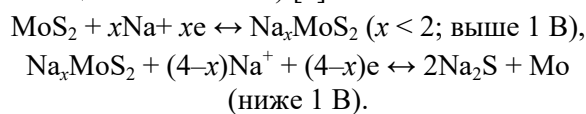


Рис.3. РФЭС-спектры композита $\text{MoS}_2@\text{HC}$: обзорный (а), $\text{Mo } 3d$ (б), $\text{S } 2p$ (в), $\text{C } 1s$ (г). Вставка к рис.3а показывает содержание элементов в образце

Fig.3. XPS spectra of the $\text{MoS}_2@\text{HC}$ composite: survey (а), $\text{Mo } 3d$ (б), $\text{S } 2p$ (в), $\text{C } 1s$ (г). The insert to Fig.3а shows the content of elements in the sample

На рис.4а–4в приведены начальные кривые заряда–разряда электродов из образцов HC , $\text{MoS}_2\text{-NS}$ и $\text{MoS}_2@\text{HC}$, полученные при плотности тока 20 мА/г. Из графиков видно, что профили всех материалов имеют различный вид. Форма зарядно-разрядных профилей электрода HC (рис.4а) совпадает с литературными данными для твердого углерода [18]. Наклонные участки и плато на первоначальной зарядной кривой отвечают процессам сорбции натрия на дефектах поверхности графеноподобных слоев, образования кластероподобных скоплений в микропорах и интеркаляции в пространство графитоподобных доменов. Разрядная кривая характеризует протекание этих реакций в обратном направлении. Удельная зарядная и разрядная емкость первого цикла для образца HC равна, соответственно, 298 и 236 мА·ч/г. Это отвечает эффективности на уровне 79 %. Механизм электрохимического накопления натрия для дисульфида молибдена включает две последовательных стадии, а

именно реакцию интеркаляции ионов Na^+ в межслоевое пространство MoS_2 (в интервале потенциалов до 1 В) и реакцию конверсии (при потенциалах ниже 1 В) [7]:



В случае электрода $\text{MoS}_2\text{-NS}$ (рис.4б) реализованная в ходе этих реакций начальная емкость (зарядная) составила 738 мА·ч/г. Это превышает теоретически возможную для дисульфида молибдена (670 мА·ч/г) и объясняется протеканием побочных реакций, связанных с образованием на электроде пассивирующего слоя SEI (от англ. Solid Electrolyte Interphase). В ходе обратного процесса $\text{MoS}_2\text{-NS}$ демонстрирует удельную (разрядную) емкость 492 мА·ч/г. Соответствующая эффективность равна примерно 67 %. Забегая вперед, следует отметить, что $\text{MoS}_2\text{-NS}$ имеет наибольшую среди исследуемых материалов необратимую емкость на первом цикле. Зарядно-разрядные кривые пер-

вого цикла электрода из $\text{MoS}_2@\text{HC}$ (рис 4в) имеют атрибуты присущие и HC, и $\text{MoS}_2\text{-NS}$. Удельная зарядная и разрядная емкость этого материала равна, соответственно, 516 и 390 $\text{mA}\cdot\text{ч}/\text{г}$. Это заметно больше, чем у мате-

риала HC, что связано с присутствием в составе композита такой энергоемкой фазы как MoS_2 . По этой же причине $\text{MoS}_2@\text{HC}$ демонстрирует худшую начальную эффективность (на уровне 76 %) в сравнении с образцом HC.

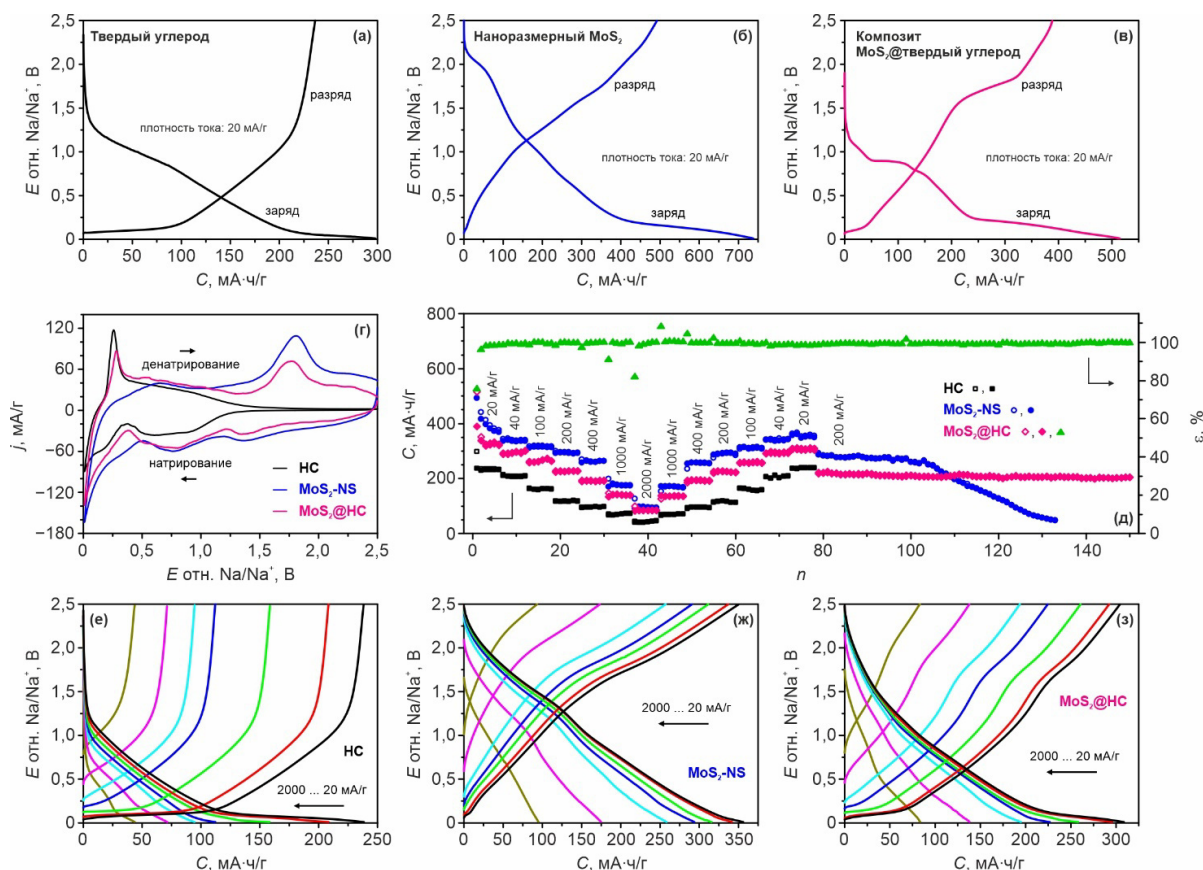


Рис.4. Начальные зарядно-разрядные профили при 20 мА/г (а–в), ЦВА при 100 мкВ/с (г), зависимость удельной емкости (пустые символы отвечают процессу заряда, заполненные – процессу разряда) и эффективности от номера цикла при различных токовых нагрузках (д), кривые заряда и разряда при различных плотностях тока для избранных циклов (е–з) для электродов на основе образцов HC, $\text{MoS}_2\text{-NS}$ и $\text{MoS}_2@\text{HC}$

Fig.4. Initial charge-discharge profiles at 20 $\text{mA}\cdot\text{g}^{-1}$ (a–b), CVA at 100 $\mu\text{V}\cdot\text{s}^{-1}$ (г), dependence of specific capacity (empty symbols correspond to the charge process, filled ones correspond to the discharge process) and efficiency on the cycle number at various current loads (д), charge and discharge curves at different current densities for selected cycles (e–z) for electrodes based on HC, $\text{MoS}_2\text{-NS}$ and $\text{MoS}_2@\text{HC}$ samples

Рис.4г показывает циклические вольтамперограммы всех исследуемых образцов, записанные при скорости развертки потенциала 100 мкВ/с. На ЦВА образца HC видны несколько пиков в катодной (вблизи 0,01, 0,15 и 0,75 В) и анодной (0,25 и 0,7 В) областях, характерных для твердого углерода [18]. Катодная ветвь циклической вольтамперограммы $\text{MoS}_2\text{-NS}$ содержит пики тока вблизи 0,8 и 1,35 В. Пик при 1,35 В соответствует интеркаляции ионов натрия в MoS_2 , максимум при 0,8 В связан с восстановлением Na_xMoS_2 до Na_2S и Mo в ходе ре-

акции конверсии. Анодная ветвь ЦВА образца $\text{MoS}_2\text{-NS}$ представлена максимумами при 0,65 и 1,8 В, отвечающими протеканию токообразующих процессов в обратном направлении (окисление Na_2S с образованием полисульфидов) [19]. ЦВА композита $\text{MoS}_2@\text{HC}$ содержит максимумы тока, свойственные как для твердого углерода, так и для дисульфида молибдена. Это означает, что накопление натрия в $\text{MoS}_2@\text{HC}$ происходит с участием обеих фаз.

На рис.4д представлены результаты испытаний электродов на основе образцов HC,

MoS₂-NS и MoS₂@HC при различных токовых нагрузках. Из них следует, что вначале, при 20 мА/г, для образца MoS₂-NS наблюдается уменьшение удельной емкости с номером цикла. Это говорит о деградации энергозапасяющих свойств материала. Электрод из HC в аналогичных условиях демонстрирует стабильные значения емкости. Композит MoS₂@HC в течение первых циклов характеризуется более или менее устойчивым поведением. После шести циклов при 20 мА/г на электродах из HC, MoS₂-NS и MoS₂@HC получены следующие значения разрядной (обратимой) емкости: 231, 368 и 320 мА·ч/г. Увеличение плотности тока во всех случаях сопровождается снижением удельной емкости. Так электрод на основе MoS₂-NS при 40, 100, 200, 400, 1000 и 2000 мА/г показал обратимую емкость 337, 312, 291, 263, 172 и 93 мА·ч/г (данные приведены для последнего цикла каждого из токовых режимов), соответственно. Для образца HC при этих же величинах плотности тока зарегистрирована существенно меньшая разрядная емкость: 209, 161, 117, 97, 73 и 45 мА·ч/г. По сравнению с MoS₂-NS и HC для композита MoS₂@HC во всех исследуемых режимах фиксируются промежуточные значения емкости: 299, 263, 227, 192, 139 и 84 мА·ч/г. В ходе последующих тестов в противоположном направлении обнаружено, что все исследуемые материалы восстанавливают свою емкость.

На рис.4е–4з показаны зарядно-разрядные кривые для электродов из HC, MoS₂-NS и MoS₂@HC, записанные в ходе циклирования при различных плотностях тока. Из этих данных следует, что во всех случаях за счет объединения с MoS₂ рабочий потенциал композита выше, чем потенциал твердого углерода. Это может иметь как отрицательные (снижение энергии), так и положительные (повышение безопасности эксплуатации) последствия для аккумулятора.

По окончании нагрузочных испытаний материалы, показавшие наилучшие характеристики (т.е. MoS₂-NS и MoS₂@HC), подвергли продолжительному циклированию при плотности тока 200 мА/г (рис.4д). Из полученных данных следует, что после примерно 90 циклов заряда/разряда для электрода из MoS₂-NS наблюдается уменьшение разрядной емкости. Такое поведение характерно для дисульфида молибдена и связано с диффузией продуктов обратимой реакции конверсии (полисульфидов) в электро-

лит и их миграцией к противоположному электроду (т.н. челночный перенос), что приводит к коррозии последнего и потере активного материала [20]. В отличие от MoS₂-NS композит MoS₂@HC сохраняет стабильное циклирование. Его разрядная емкость в ходе ресурсных испытаний не опускалась ниже 200 мА·ч/г. На 150 цикле при токовой нагрузке 200 мА/г электрод на основе MoS₂@HC сохраняет емкость, равную 204 мА·ч/г, и эффективность на уровне 99,8 %. По-видимому, структура композиционного материала предотвращает челночный перенос полисульфидов.

Улучшенные электрохимические показатели композиционного материала, а именно большая чем у твердого углерода разрядная емкость и лучшая по сравнению с нанокристаллическим MoS₂ стабильность при циклической работе, объясняются синергетическим эффектом и подтверждают эффективность такой интеграции.

Выводы

Разработан метод получения композиционного материала, состоящего из волокон твердого углерода, покрытых нанолитами дисульфида молибдена. Синтез композита включает две стадии: получение твердого углерода из вязкой термообработкой при 810 °С, его модифицирование наночастицами MoS₂ в гидротермальных условиях. Материал испытан как анодный для натрий-ионных аккумуляторов. Выявлено, что такая композиционная структура имеет большую в сравнении с твердым углеродом удельную разрядную емкость. При плотности тока 20, 40, 100, 200, 400, 1000 и 2000 мА/г композит демонстрирует емкость 321, 299, 263, 227, 192, 139 и 84 мА·ч/г, тогда как твердый углерод – 231, 209, 161, 117, 97, 73 и 45 мА·ч/г, соответственно. Это обусловлено вкладом высокоэнергоемкой фазы MoS₂. Одновременно с этим, композит, хотя и уступает на начальном этапе в емкости нанокристаллическому MoS₂, обладает лучшей производительностью при продолжительной работе. В частности, уже после 90 циклов заряда/разряда для MoS₂ фиксируется многократное снижение емкости, тогда как композиционный материал сохраняет стабильную удельную емкость вблизи 200 мА·ч/г даже на 150 цикле при плотности тока 200 мА/г. Полученный композит представляет интерес как материал отрицательного электро-

да для электрохимических систем следующего поколения на базе натриевого иона.

Список литературы

1. Tan S., Yang H., Zhang Z., Xu X., Xu Y. et al. The progress of hard carbon as an anode material in sodium-ion batteries // *Molecules*. 2023. V. 28, N 7. P. 3134.
2. Gupta P., Pushpakanth S., Haider M.A., Basu S. Understanding the design of cathode materials for Na-ion batteries // *ACS Omega*. 2022. V. 7, N 7. P. 5605–5614.
3. Григорьева О.Ю., Кулова Т.Л. Исследование электрохимической стабильности алюминия в электролитах натрий-ионных аккумуляторов // *Электрохимическая энергетика*. 2016. V. 16, № 1. С. 30–33.
4. Lakienco G.P., Bobyleva Z. V., Apostolova M.O., Sultanova Y. V., Dyakonov A.K. et al. Sosnowski hogweed-based hard carbons for sodium-ion batteries // *Batteries*. 2022. V. 8, N 10. P. 131.
5. Bobyleva Z. V., Drozhzhin O.A., Alekseeva A.M., Dosaev K.A., Peters G.S. et al. Caramelization as a key stage for the preparation of monolithic hard carbon with advanced performance in sodium-ion batteries // *ACS Applied Energy Materials*. 2023. V. 6, N 1. P. 181–190.
6. Wei C., Qu D., Li Q., Sun Z., Song Z. et al. Recent advances on transition metal chalcogenide for sodium-ion batteries // *Batteries*. 2023. V. 9, N 9. P. 467.
7. Wu J., Liu J., Cui J., Yao S., Ihsan-Ul-Haq M. et al. Dual-phase MoS₂ as a high-performance sodium-ion battery anode // *Journal of Materials Chemistry A*. 2020. V. 8, N 4. P. 2114–2122.
8. Wu J., Lu Z., Li K., Cui J., Yao S. et al. Hierarchical MoS₂/Carbon microspheres as long-life and high-rate anodes for sodium-ion batteries // *Journal of Materials Chemistry A*. 2018. V. 6, N 14. P. 5668–5677.
9. Litvinskaya V.V., Khokhlova G.P., Kryazhev Y.G. Preparation of carbon fiber sorbents based on cellulose hydrate with additives of transition metal compounds // *Solid Fuel Chemistry*. 2003. V. 2. P. 51–55.
10. Sisu C., Iordanescu R., Stanciu V., Stefanescu I., Vlaicu A.M. et al. Raman spectroscopy studies of some carbon molecular sieves // *Digest Journal of Nanomaterials and Biostructures*. 2016. V. 11, N 2. P. 435–442.
11. Chemistry & Physics of Carbon / ed. Thrower P.A., Radovic L.R. New York, NY: Marcel Dekker Inc., 1999. 424 p.
12. Saurel D., Segalini J., Jauregui M., Pendashteh A., Daffos B. et al. A SAXS outlook on disordered carbonaceous materials for electrochemical energy storage // *Energy Storage Materials*. 2019. V. 21. P. 162–173.
13. Stevens D.A., Dahn J.R. The mechanisms of lithium and sodium insertion in carbon materials // *Journal of the Electrochemical Society*. 2001. V. 148, N 8. P. A803.
14. Ferrari A.C. Raman spectroscopy of graphene and graphite: Disorder, electron-phonon coupling, doping and nonadiabatic effects // *Solid State Communications*. 2007. V. 143, N 1–2. P. 47–57.
15. Cuesta A., Dhamelincourt P., Laureyns J., Martinez-Alonso A., Tascon J.M.D. Raman microprobe studies on carbon materials // *Carbon*. 1994. V. 32, N 8. P. 1523–1532.
16. Gao H., Liu Y., Wang L., Zhu J., Gao S. et al. Synthesis of a reticular porous MoS₂/g-C₃N₄ heterojunction with enhanced visible light efficiency in photocatalytic degradation of RhB // *Research on Chemical Intermediates*. 2019. V. 45, N 7. P. 3687–3703.
17. Gengenbach T.R., Major G.H., Linford M.R., Easton C.D. Practical guides for x-ray photoelectron spectroscopy (XPS): Interpreting the carbon 1s spectrum // *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*. 2021. V. 39, N 1. 013204.
18. Bobyleva Z.V., Drozhzhin O.A., Dosaev K.A., Kamiyama A., Ryazantsev S.V. et al. Unveiling pseudocapacitive behavior of hard carbon anode materials for sodium-ion batteries // *Electrochimica Acta*. 2020. V. 354. P. 136647.
19. Li W., Bashir T., Wang J., Zhou S., Yang S. et al. Enhanced sodium-ion storage performance of a 2D MoS₂ anode material coated on carbon nanotubes // *ChemElectroChem*. 2021. V. 8, N 5. P. 903–910.
20. Новикова С.А., Воропаева Д.Ю., Ярославцев А.Б. Направления развития низкотемпературных натрий-серных аккумуляторов // *Неорганические материалы*. 2022. Т. 58, № 4. С. 351–366.

Информация об авторах

В. В. Железнов – доктор технических наук, ведущий научный сотрудник Института химии ДВО РАН.

Д. П. Опра – кандидат химических наук,

заведующий лабораторией Института химии ДВО РАН.

Н. С. Саенко – младший научный сотрудник Института химии ДВО РАН.

С. А. Сарин – научный сотрудник Института химии ДВО РАН.

А. А. Соколов – младший научный сотрудник Института химии ДВО РАН.

В. Г. Курявый – кандидат химических наук, старший научный сотрудник Института химии ДВО РАН.

А. Ю. Устинов – доктор физико-математических наук, заведующий лабораторией Института химии ДВО РАН.

А. Г. Завидная – кандидат химических наук, научный сотрудник Института химии ДВО РАН.

И. В. Лукиянчук – кандидат химических наук, старший научный сотрудник Института химии ДВО РАН.

С. В. Гнеденков – член-корреспондент РАН, профессор, заведующий отделом Института химии ДВО РАН.

References

1. Tan, S., Yang, H., Zhang, Z., Xu, X. & Xu, Y. et al. (2023). The progress of hard carbon as an anode material in sodium-ion batteries. *Molecules*, 28(7), 3134.
2. Gupta, P., Pushpakanth, S., Haider, M. A. & Basu, S. (2022). Understanding the design of cathode materials for Na-ion batteries. *ACS Omega*, 7(7), 5605–5614.
3. Grigorieva, O. Yu., Kulova, T. L. & Skundin, A. M. (2016). Study of electrochemical stability of aluminum in sodium-ion battery electrolytes. *Electrochemical Energetics*, 16(1), 30–33. (In Russ.).
4. Lakienko, G. P., Bobyleva, Z. V., Apostolova, M. O., Sultanova, Y. V. & Dyakonov, A. K. et al. (2022). Sosnowskyi hogweed-based hard carbons for sodium-ion batteries. *Batteries*, 8(10), 131.
5. Bobyleva, Z. V., Drozhzhin, O. A., Alekseeva, A. M., Dosaev, K. A. & Peters, G. S. et al. (2023). Caramelization as a key stage for the preparation of monolithic hard carbon with advanced performance in sodium-ion batteries. *ACS Applied Energy Materials*, 6(1), 181–190.
6. Wei, C., Qu, D., Li, Q., Sun, Z. & Song, Z. et al. (2023). Recent advances on transition metal chalcogenide for sodium-ion batteries. *Batteries*, 9(9), 467.
7. Wu, J., Liu, J., Cui, J., Yao, S. & Ihsan-Ul-Haq, M. et al. (2020). Dual-phase MoS₂ as a high-performance sodium-ion battery anode. *Journal of Materials Chemistry A*, 8(4), 2114–2122.
8. Wu, J., Lu, Z., Li, K., Cui, J. & Yao, S. et al. (2018). Hierarchical MoS₂/Carbon microspheres as long-life and high-rate anodes for sodium-ion batteries. *Journal of Materials Chemistry A*, 6(14), 5668–5677.
9. Litvinskaya, V. V., Khokhlova, G. P. & Kryazhev, Y. G. (2003). Preparation of carbon fiber sorbents based on cellulose hydrate with additives of transition metal compounds. *Solid Fuel Chemistry*, 2, 51–55.
10. Sisu, C., Iordanescu, R., Stanciu, V., Stefanescu, I. & Vlaicu, A. M. (2016). Raman spectroscopy studies of some carbon molecular sieves. *Digest Journal of Nanomaterials and Biostructures*, 11(2), 435–442.
11. Thrower, P. A. & Radovic, L. R. (Eds.). (1999). *Chemistry & Physics of Carbon*. Marcel Dekker Inc. P. 424.
12. Saurel, D., Segalini, J., Jauregui, M., Pendashteh, A. & Daffos, B. (2019). A SAXS outlook on disordered carbonaceous materials for electrochemical energy storage. *Energy Storage Materials*, 21, 162–173.
13. Stevens, D. A. & Dahn, J. R. (2001). The mechanisms of lithium and sodium insertion in carbon materials. *Journal of The Electrochemical Society*, 148(8), A803.
14. Ferrari, A. C. (2007). Raman spectroscopy of graphene and graphite: Disorder, electron-phonon coupling, doping and nonadiabatic effects. *Solid State Communications*, 143(1–2), 47–57.
15. Cuesta, A., Dhamelincourt, P., Laureyns, J., Martinez-Alonso, A. & Tascon, J. M. D. (1994). Raman microprobe studies on carbon materials. *Carbon*, 32(8), 1523–1532.
16. Gao, H., Liu, Y., Wang, L., Zhu, J. & Gao, S. et al. (2019). Synthesis of a reticular porous MoS₂/g-C₃N₄ heterojunction with enhanced visible light efficiency in photocatalytic degradation of RhB. *Research on Chemical Intermediates*, 45(7), 3687–3703.
17. Gengenbach, T. R., Major, G. H., Linford, M. R., & Easton, C. D. (2021). Practical guides for X-ray photoelectron spectroscopy (XPS): Interpreting the carbon 1s spectrum. *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*, 39(1). 013204.
18. Bobyleva, Z. V., Drozhzhin, O. A.,

Dosaev, K. A., Kamiyama, A. & Ryazantsev, S. V. et al. (2020). Unveiling pseudocapacitive behavior of hard carbon anode materials for sodium-ion batteries. *Electrochimica Acta*, 354, 136647.

19. Li, W., Bashir, T., Wang, J., Zhou, S. & Yang, S. et al. (2021). Enhanced sodium-ion storage performance of a 2D MoS₂ anode material coated on carbon nanotubes. *ChemElectroChem*, 8(5), 903–910.

20. Novikova, S. A., Voropaeva, D. Yu., & Yaroslavtsev, A. B. (2022). Directions of development of low-temperature sodium-sulfur batteries. *Inorganic Materials*, 58(4), 351–366. (In Russ.).

Information about the authors

V. V. Zheleznov – Doctor of Technical Sciences, Leading Researcher, Institute of Chemistry FEB RAS.

D. P. Opra – Candidate of Chemical Sciences, Head of the Laboratory, Institute of Chemistry FEB RAS.

N. S. Saenko – Junior Researcher, Institute of Chemistry FEB RAS.

S. A. Sarin – Researcher, Institute of Chemistry FEB RAS.

A. A. Sokolov – Junior Researcher, Institute of Chemistry FEB RAS.

V. G. Kuryavy – Candidate of Chemical Sciences, Senior Researcher, Institute of Chemistry FEB RAS.

A. Yu. Ustinov – Doctor of Physical and Mathematical Sciences, Head of the Laboratory, Institute of Chemistry FEB RAS.

A. G. Zavidnaya – Candidate of Chemical Sciences, Researcher, Institute of Chemistry FEB RAS.

I. V. Lukiyanchuk – Candidate of Chemical Sciences, Senior Researcher, Institute of Chemistry FEB RAS.

S. V. Gnedenkov – Corresponding Member of RAS, Professor, Head of the Department 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 03.09.2024; одобрена после рецензирования 14.10.2024; принята к публикации 02.12.2024.

The article was received by the editorial board on 03 Sept. 2024; approved after reviewing 14 Oct. 2024; accepted for publication 02 Dec. 2024.

Научная статья

1.3.8. Физика конденсированного состояния (физико-математические науки)

УДК 538.91

doi: 10.25712/ASTU.1811-1416.2024.04.009

**ДИНАМИЧЕСКАЯ ТЕОРИЯ ФОРМИРОВАНИЯ МАРТЕНСИТА В ВИДЕ СТОПЫ
КРИСТАЛЛОВ ОДИНАКОВОЙ ОРИЕНТИРОВКИ****Надежда Михайловна Кашенко¹, Елена Александровна Корзникова²,
Михаил Петрович Кашенко^{3†}, Вера Геннадиевна Чашина⁴**^{1, 3, 4} Уральский федеральный университет им. Первого Президента России Б.Н. Ельцина, ул. Мира, 2, 620002, Екатеринбург, Россия² Уфимский университет науки и технологий, ул. Заки Валиди, 32, 450076, Уфа, Россия² Политехнический институт (филиал) Северо-Восточного федерального университета им. М.К. Аммосова в г. Мирном, ул. Тихонова, 5/1, 678170, Мирный, Россия^{3, 4} Уральский государственный лесотехнический университет, ул. Сибирский тракт, 37, 620100, Екатеринбург, Россия¹ nad.kashenko@yandex.ru, <https://orcid.org/0000-0003-2362-5567>² elena.a.korznikova@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0002-5975-4849>³ mpk46@mail.ru[†], <https://orcid.org/0000-0002-2611-2858>⁴ vera.chashina.77@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-7480-2562>

Аннотация. Динамическая теория спонтанного (при охлаждении) γ - α мартенситного превращения используется для описания формирования стопы кристаллов пакетного мартенсита. Рост мартенситного кристалла начинается с образования начального возбужденного состояния (НВС) в упругом поле дислокационного центра зарождения (ДЦЗ). НВС порождает управляющий волновой процесс (УВП), несущий пороговую деформацию. В состав УВП входят относительно длинноволновые ℓ - и относительно коротковолновые s -волны, действующие согласованно и стимулирующие трехмерную деформацию бейновского типа. Пара ℓ -волн задает ориентацию габитусной плоскости (ГП). Пакетный мартенсит состоит из кристаллов реечной формы с ГП из семейства близкого к $\{557\}$. Рассматриваются упругие поля ДЦЗ в форме прямоугольных петель. Показано, что к снятию вырождения при записи габитуса ведет использование стандартных векторов Бюргерса \mathbf{b} смешанной ориентации относительно сегментов $\langle 110 \rangle$ ДЦЗ. Приведен анализ упругого поля ДЦЗ*-дислокационной петли, обрамляющей ГП возникшего кристалла мартенсита реечного типа; в качестве направления эффективного вектора Бюргерса \mathbf{b}^* используется направление макросдвига. Показано, что ДЦЗ* создает условия для воспроизводства кристаллов с одинаковыми ориентировками по эстафетному сценарию в форме стопы определенной пространственной конфигурации. Проведено обсуждение результатов, сделан вывод о возможной инициации образования не только кристаллов с ГП типа $\{557\}$, но и $\{112\}$, которые типичны для поверхностного мартенсита.

Ключевые слова: динамическая теория, мартенситное превращение, мартенсит охлаждения, дислокационные центры зарождения, начальное возбужденное состояние, управляющий волновой процесс, габитусная плоскость, бейновская деформация, пакетный мартенсит, стопа кристаллов, поверхностный мартенсит.

Благодарности: Авторы признательны Министерству науки и высшего образования Российской Федерации за поддержку при выполнении государственного задания Уфимского университета науки и технологий (№075-03-2024-123/1) молодежной исследовательской лаборатории «Металлы и сплавы в условиях экстремальных воздействий».

Для цитирования: Кашенко Н.М., Корзникова Е.А., Кашенко М.П., Чашина В.Г. Динамическая теория формирования мартенсита в виде стопы кристаллов одинаковой ориентировки // Фундаментальные проблемы современного материаловедения. 2024. Т. 21, № 4. С. 488–496. doi: 10.25712/ASTU.1811-1416.2024.04.009.

Original article

DYNAMIC THEORY OF MARTENSITE FORMATION IN THE FORM OF A STACK OF CRYSTALS OF THE SAME ORIENTATION**Nadezhda M. Kashchenko¹, Elena A. Korznikova², Mikhail P. Kashchenko^{3†}, Vera G. Chashchina⁴**^{1,3,4} Ural Federal University named after the first President of Russia B.N. Yeltsin, 19 Mira St., Yekaterinburg, 620002, Russia² Ufa University of Science and Technology, Zaki Validi St., 32, Ufa, 450076, Russia² Mirny Polytechnic Institute (branch) of North-Eastern Federal University named after M. K. Ammosov, Tihonov Str., 5/1, Mirny, 678170, Russia^{3,4} Ural State Forest Engineering University, 37 Sybirskiy Tract St., Yekaterinburg, 620100, Russia¹ nad.kashchenko@yandex.ru, <https://orcid.org/0000-0003-2362-5567>² elena.a.korznikova@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0002-5975-4849>³ mpk46@mail.ru[†], <https://orcid.org/0000-0002-2611-2858>⁴ vera.chashina.77@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-7480-2562>

Abstract. The dynamic theory of spontaneous (on cooling) γ - α martensitic transformation is used to describe the formation of a stack of packet martensite crystals. The growth of a martensite crystal begins with the formation of an initial excited state (IES) in the elastic field of a dislocation nucleation center (DNC). The IES generates a control wave process (CWP) that carries a threshold deformation. The composition of the CWP includes relatively long-wave ℓ - and relatively short-wave s-waves acting in a coordinated manner and stimulating three-dimensional deformation of the Bain type. A pair of ℓ -waves specifies the orientation of the habit plane (HP). The packet martensite consists of lath-shaped crystals with HPs from the family close to $\{557\}$. Elastic fields of the DNC in the form of rectangular loops are considered. It is shown that the use of standard Burgers vectors \mathbf{b} of mixed orientation relative to the $\langle 110 \rangle$ segments of the DNC leads to the removal of degeneracy in recording the habit. The elastic fields of the DNC*, a dislocation loop framing the HP of the formed crystal of lath-shaped martensite, are analyzed; the direction of the effective Burgers vector \mathbf{b}^* is used as the direction of the macroshear. It is shown that the DNC* creates conditions for the reproduction of crystals with the same orientations according to the relay scenario in the form of a stack of a certain spatial configuration. The results are discussed, and a conclusion is made about the possible initiation of the formation of not only crystals with HPs of the $\{557\}$ type, but also $\{112\}$, which are typical of surface martensite.

Keywords: dynamic theory, martensitic transformation, cooling martensite, dislocation nucleation centers, initial excited state, control wave process, habit plane, Bain deformation, packet martensite, stack of crystals, surface martensite.

Acknowledgements: For EAK the work was supported by the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation as part of the state assignment to the Ufa University of Science and Technology (No. 075-03-2024-123/1) for the Youth Research Laboratory «Metals and Alloys Under Extreme Conditions».

For citation: Kashchenko, N. M., Korznikova, E. A., Kashchenko, M. P. & Chashchina, V. G. (2024). Dynamic theory of martensite formation in the form of a stack of crystals of the same orientation. *Fundamental'nye problemy sovremennogo materialovedeniya (Basic Problems of Material Science (BPMS))*, 21(4), 488–496. (In Russ.). doi: 10.25712/ASTU.1811-1416.2024.04.009.

Введение

Классический вариант реализации мартенситного превращения (МП) относится к γ - α перестройке в сплавах на основе железа [1]. МП протекает кооперативно (бездиффузионно) в процессе охлаждения. Кооперативность МП отражается в наличии однозначно связанных между собой морфологических признаков, являющихся своеобразной «визитной карточкой» МП. Для отдельного кристалла – это характерная ориентация габитусной плоскости (ГП), межфазные ориентационные соотношения (ОС) и макросдвиг. Характерным кинетическим при-

знаком является высокая скорость роста кристаллов, что позволяет связать формирование кристалла с управляющим волновым процессом (УВП) и построить динамическую теорию МП (см., например, [2-6]). При этом вместо квазиравновесного зародыша, как некоторой обособленной дефектами области исходной фазы (аустенита), вводится понятие начального возбужденного состояния (НВС). НВС – это область в упругих полях дислокационных центров зарождения (ДЦЗ), в которой аустенит, переохлажденный ниже температуры фазового равновесия T_0 , теряет устойчивость. Атомы в области НВС скачкообразно смещаются, а вы-

деление энергии в виде колебаний атомов порождает УВП. НВС имеет форму прямоугольного параллелепипеда, построенного на собственных векторах тензора деформации упругого поля ДЦЗ. Поперечный размер НВС

$$d \sim 0,1R, \quad (1)$$

где R – расстояние от ближайшего прямолинейного сегмента ДЦЗ. В состав УВП входит пара относительно длинноволновых смещений (ℓ -волны), отвечающих за формирование габитусов кристаллов, а также пара относительно коротковолновых смещений (s -волны), отвечающих за формирование тонкой структуры двойников превращения и действующих согласованно с ℓ -волнами. УВП переносит пороговую деформацию, достаточную для преодоления межфазного барьера в аустените, сохраняющем метастабильную устойчивость при температуре M_s начала МП.

В динамической теории ГП «заматается» линией пересечения фронтов ℓ -волн уже на стадии пороговой деформации. Особо просто и наглядно нормали \mathbf{N} к габитусным плоскостям находятся в приближении продольных волн, когда скорости $v_{1,2}$ (и соответствующие волновые векторы) ℓ -волн коллинеарны собственным векторам ξ_1 и ξ_2 тензора деформации упругого поля ДЦЗ:

$$\mathbf{N} \parallel \mathbf{n}_2 \pm \alpha \mathbf{n}_1, \quad |\mathbf{n}_{1,2}|=1, \quad \alpha = v_2/v_1, \quad (2)$$

$$\mathbf{n}_1 = \xi_1, \quad \mathbf{n}_2 = \xi_2, \quad (3)$$

где $\mathbf{n}_1, \mathbf{n}_2$ – единичные волновые нормали пары ℓ -волн. Рассмотрение более общего случая квазипродольных волн также не вызывает затруднений. Понимание основных особенностей образования отдельного кристалла позволяет ставить вопрос о формировании ансамблей кристаллов мартенсита.

Во-первых, вполне ожидаемо возникновение ансамблей кристаллов при наличии ансамблей дефектов. Простейший пример – тройные узлы и, соответственно, триады кристаллов [7]. Достаточно типично образование кристаллов вблизи границ зерен, субзерен и двойников отжига, что вполне естественно, учитывая дислокационное строение подобных границ. Отметим наблюдавшийся синхронный запуск и распространение пачки параллельных кристаллов при действии импульсного магнитного поля [8], получающего естественную интерпретацию в рамках динамической теории [9].

Во-вторых, очевидно, что сам возникший кристалл представляет собой дефект и, в принципе, способен инициировать образование новых кристаллов. Конкретизация этого утвер-

ждения может идти, как минимум, по двум направлениям. С одной стороны, сопоставлением упругому полю возникшего кристалла упругого поля некоторого ДЦЗ1*, способного инициировать новые НВС1*, а значит, и рождение новых кристаллов. С другой стороны, возникший кристалл может инициировать образование в аустените новых ДЦЗ2* и соответственно НВС2*. При этом ясно, что инициация имевшихся источников дислокаций будет порождать ДЦЗ2* с традиционными для аустенита ориентациями векторов Бюргерса. Однако, из-за того, что рождение кристалла мартенсита сопровождается макросдвигом, возможно формирование ДЦЗ2* с нетипичными векторами Бюргерса, возникающими при взаимодействии макросдвига с дислокациями, имеющими традиционные наборы векторов Бюргерса в исходном аустените. Анализ наблюдаемых распределений ориентаций габитусов и направлений макросдвига мартенсита деформации в присутствии мартенсита напряжений [10, 11] хорошо согласуется с последним сценарием.

В [12, 13] показано, что подрастание граней первоначально возникшего кристалла, включая боковой рост, может инициироваться ДЦЗ1*, представляющими собой дислокационные петли, обрамляющие грани кристалла с эффективными векторами Бюргерса \mathbf{b}^* , коллинеарными направлению макросдвига \mathbf{S} .

Цель данной работы – обсудить, на основе представлений [12, 13], формирование кристаллов одной ориентировки на примере кристаллов пакетного мартенсита с габитусами, близкими к семейству {557} (здесь и далее используется кристаллографический базис аустенита).

Краткая информация о пакетном мартенсита

Термин «пакетный мартенсит», насколько известно авторам, введен и использован в [14, 15] применительно к кристаллам шести ориентировок, габитусы которых составляют наименьшие углы с одной из четырех плотноупакованных плоскостей семейства {111}. Именно эта плоскость входит в межфазное ориентационное соотношение. Соответственно, полному набору из 24 ориентировок сопоставляется 4 пакета. Библиография, позволяющая более подробно судить о строении пакетного мартенсита, имеется в [3, 16]. Однозначная связь между морфологическими признаками указывает на то, что записи габитуса с парой равных индексов соответствует пара габитусов с близкими по величине (но не равными) индексами,

причем оба заметно отличаются от третьего индекса. Поэтому в дальнейшем используется обозначение 5* для большего по величине из пары близких индексов, так что упрощенной записи (557) в действительности соответствует

$$(557) \rightarrow (5^*57), (55^*7). \quad (4)$$

Форма кристаллов близка к реечной. Ясно, что полное число ориентировок пакета может быть представлено лишь при наличии достаточного объема аустенита. Поэтому в локальных областях фиксируется и меньшее, чем 6, число ориентировок. В предельном случае – одна ориентировка. В [7] набор кристаллов одной ориентировки, расположенных друг над другом, для краткости назван стопой. Формирование такой стопы в [7] интерпретировалось как следствие подрастания края экстраплоскости с линией, коллинеарной линии дислокации [1-10], выполняющей функции ДЦЗ (см. рис.1).

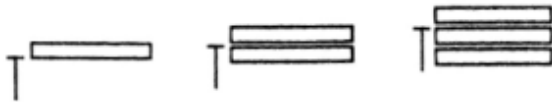


Рис.1. Формирование стопы кристаллов пакетного мартенсита

Fig.1. Formation of a stack of crystals of packet martenisite

Следует отметить, что выполненный в [7] анализ относился к упругому полю ДЦЗ в виде прямолинейной дислокации. Ясно, что такой подход вполне оправдан, если прямолинейный сегмент $\Lambda_1 \parallel [1-10]$ дислокационной линии ограничен дефектами (например, границами зерен), либо существенно удален от остальных сегментов. Было показано, что сегменты $\Lambda_1 \parallel \langle 1-10 \rangle$ при векторах Бюргерса $\mathbf{b} \parallel \langle 01-1 \rangle$ смешанных (60-градусных) ориентаций по отношению к Λ_1 приводят, при учете (2) и (3), к ясной трактовке снятия вырождения (4) при описании габитуса. Найдем, к какой конфигурации стопы кристаллов приводит упругое поле ДЦЗ1* при эстафетном механизме возникновения кристаллов.

Выбор ДЦЗ1* и анализ его упругого поля

Чтобы найти ориентацию \mathbf{b}^* , рассмотрим вначале пример ДЦЗ в виде прямоугольной скользящей петли с вектором Бюргерса $\mathbf{b} \parallel [01-1]$, сегментами $\Lambda_1 \parallel [1-10]$ и $\Lambda_2 \parallel [11-2]$, имеющие длины (в единицах параметра решетки a) $L_1=7000$ и $L_2=10000$. Заметим, мы выбрали исходную петлю с размером $L_2 > L_1$, чтобы, в соответствие с предыдущими расчетами, при

образовании НВС основную роль играл один из сегментов Λ_1 . При расчете использовалась цилиндрическая система координат (см. рис.2).

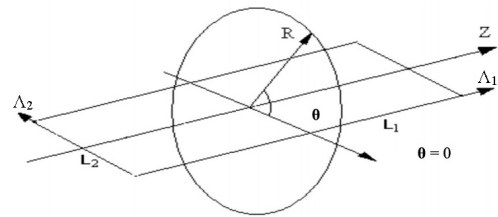


Рис.2. Параметры цилиндрической системы координат с привязкой к дислокационной петле: Λ_1, Λ_2 – направления сегментов петли, ось Z коллинеарна сегменту Λ_1 , угол θ отсчитывается от плоскости петли

Fig.2. Parameters of the cylindrical coordinate system with reference to the dislocation loop: Λ_1, Λ_2 – directions of the loop segments, the Z axis is collinear to the segment Λ_1 , the angle θ is measured from the plane of the loop

В качестве модельного использовался набор упругих модулей (в единицах ТПа) из [17] для Fe–30%Ni при 673 К:

$$C_L=0,2508, C_{44}=0,1034, C'=0,0271. \quad (5)$$

На рисунке 3 представлены в удобном для восприятия масштабе результаты расчета упругого поля данного ДЦЗ.

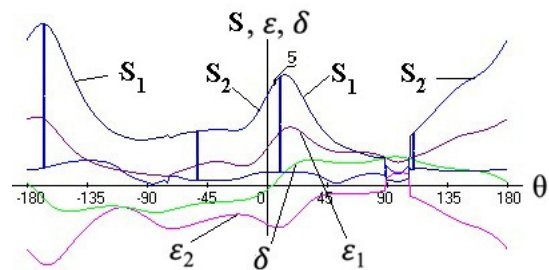


Рис.3. Зависимость от угла θ величины сдвига S, деформаций $\epsilon_{1,2}$ и относительного изменения объема δ , при $Z=0, R=1200$ (начало отсчета – центр сегмента Λ_1 , вертикальные линии разделяют области доминирования сдвигов S_1 либо S_2 , параметры ДЦЗ указаны в тексте)

Fig.3. Dependence of the magnitude of the shift S, strains $\epsilon_{1,2}$ and the relative change in volume δ on the angle θ , at $Z=0, R=1200$ (the reference point is the center of the segment Λ_1 , the vertical lines separate the areas of dominance of the shifts S_1 or S_2 , the parameters of the DNC are indicated in the text)

МП (γ - α) протекает с увеличением δ , этому условию соответствует отбор габитуса, близкого к (5*57) в интервале углов $5,1^\circ \leq \theta \leq 5,5^\circ$ в

окрестности максимума сдвига S_2 . В таблице 1 приведен ряд данных для $\theta=5,3^\circ$.

Таблица 1. Ориентации N_2, ξ_i, S_2 для $\theta = 5,3^\circ$

Table 1. Orientations of N_2, ξ_i, S_2 for $\theta = 5.3^\circ$

N_2	[0,50998 0,49498 0,70350]
ξ_1	[-0,14333 0,02511 -0,98935]
ξ_2	[0,61416 0,78616 -0,06902]
ξ_3	[0,77606 -0,61752 -0,12811]
S_2	[0,35269 0,53337 -0,76885]

Заметим, что S_2 не лежит в плоскости габитуса и отклоняется от направления [11-2] на $\approx 8,3^\circ$.

Полагаем далее для простоты, что плоскость петли ДЦЗ1* в форме прямоугольника параллельна (557), пренебрегая различием пары близких индексов. Сегмент $\Lambda_1^* \parallel \xi_3$, а

$$\Lambda_2^* \parallel [N, \Lambda_1^*], \quad (6)$$

$[N, \Lambda_1^*]$ – векторное произведение $N \parallel [557]$ и Λ_1^* . Тогда из (6) получаем

$$\Lambda_2^* \parallel [3,682097 \ 6,07297 \ -6,96790].$$

Для b^* имеем:

$$b^* \parallel S_2 \parallel [0,35269 \ 0,53337 \ -0,76885]. \quad (7)$$

Поскольку кристаллы пакетного мартенсита имеют вид реек, длины L_2^* сегментов Λ_2^* в ДЦЗ1* выберем меньше, чем L_1^* : $L_1^*=7000$, $L_2^*=3000$.

На рисунке 4 представлены в удобном для восприятия масштабе результаты расчета упругого поля данного ДЦЗ*.

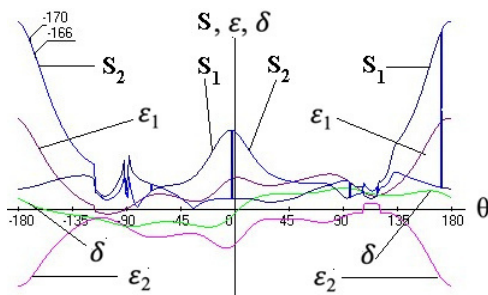


Рис.4. Зависимость от угла θ величины сдвига S , деформаций $\varepsilon_{1,2}$ и относительного изменения объема δ , при $Z = 0, R = 1200$ (начало отсчета – центр сегмента Λ_1 , вертикальные линии разделяют области доминирования сдвигов S_1 либо S_2 , параметры ДЦЗ* указаны в тексте)

Fig.4. Dependence of the magnitude of the shift S , strains $\varepsilon_{1,2}$ and the relative change in volume δ on the angle θ , at $Z = 0, R = 1200$ (the reference point is the center of the segment Λ_1 , the vertical lines separate the areas of dominance of the shifts S_1 or S_2 , the parameters of the DNC* are indicated in the text)

Анализ упругого поля позволяет отдать предпочтение данным в интервале $-170^\circ \leq \theta \leq -166^\circ$ (для $\theta = -168^\circ$ см. Табл.2).

Таблица 2. Ориентации N_2^*, ξ_i^*, S_2^* для $\theta = -168^\circ$

Table 2. Orientations of N_2^*, ξ_i^*, S_2^* for $\theta = -168^\circ$

N_2^*	[0,49185 0,50774 0,70730]
ξ_1^*	[-0,10817 0,013665 -0,99404]
ξ_2^*	[0,63345 0,76969 -0,07951]
ξ_3^*	[0,76619 -0,63827 -0,07402]
S_2^*	[0,35878 0,52672 -0,77061]

Сравнение данных таблиц показывает их близость. Например, угол ϕ между ξ_3^* и $\xi_3 \approx 3,41^\circ$. Причем угол между ξ_3^* и [1-10] ($\approx 6,73^\circ$) меньше угла между ξ_3 и [1-10] ($\approx 9,80^\circ$). Угол между S_2^* и $S_2 \approx 0,53^\circ$, а между S_2^* и [11-2] $\approx 5,853^\circ$.

Напомним, что при обходе дислокационной петли вектор Бюргера не изменяется, однако направление второго сегмента Λ_1 , как и Λ_1^* , изменится на $-\Lambda_1$. В результате зависимости на рисунке 3 и рисунке 4 примут «зеркальный» вид, и, соответственно, изменится знак θ для отбираемых ориентаций (например, $\theta = 168^\circ$ вместо -168°). Таким образом, ДЦЗ1* осуществляет отбор направлений θ в окрестностях углов $\approx \pm(168^\circ)$. Последующие аналогичные действия подтверждают сохранение указанного отбора. Поэтому имеются условия для реализации эстафетного формирования стопы кристаллов с габитусами одной и той же ориентировки из семейства {55*7}. Однако, в условиях отбора отсутствуют углы θ из окрестностей углов вблизи $\pm 90^\circ$, поэтому возникающая стопа не будет подобна варианту на рисунке 2.

На рисунке 5 представлена эстафетная схема формирования стопы, для случая, когда ширина рейки в направлении Λ_2^* примерно в 3 раза больше ее толщины. Наибольший размер рейки соответствует величине сегмента Λ_1^* . Согласование с условием (1) оказывается возможным при учете пространственного масштабирования поперечного размера НВС и НВС* [18, 19]. На рисунке 5 это масштабирование отражено парами квадратиков, причем толщину кристалла задает диагональ квадратика большего размера, а величину R – расстояние от ребра кристалла (сегмента Λ_1^*) до центра меньшего квадратика, размер которого задает поперечный размер НВС до пространственного масштабирования.

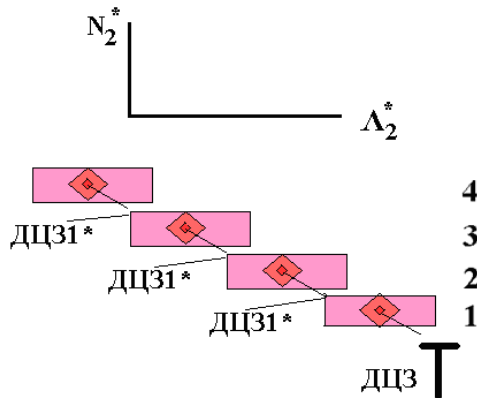


Рис.5. Схема эстафетного образования стопы реечных кристаллов одинаковой ориентировки при малых аустенитных прослойках между кристаллами

Fig.5. Scheme of relay formation of a stack of lath crystals of the same orientation with small austenite layers between the crystals

Обсуждение результатов

После введение понятия вырожденной двойниковой структуры [20], стало ясно, что реечные кристаллы с габитусами {5*57} описываются аналогично полностью двойникованным кристаллам, только вместо более тонких двойниковых компонент возникают дислокационные петли [21]. Таким образом, возникающие дислокации совершенно естественно именовать дислокациями превращения. Следовательно, УВП инициирует трехмерную деформацию Бейна и при формировании реечных кристаллов. Поэтому удобное правило, позволяющее судить о главных осях деформации по записи габитуса [3], распространяется и на реечный мартенсит. А именно: позиции наибольшего индекса соответствует позиция единицы при записи направления <001> общей оси растяжения для основной и двойниковой компонент, а главной оси сжатия соответствует позиция среднего по величине индекса. Например, кристаллу с габитусом (5*57) соответствует ось растяжения [001] и главная ось сжатия [100].

Хотя формально при векторах Бюргерса, имеющих краевую ориентацию по отношению к $\Lambda_1 \parallel [1-10]$ (например, $\mathbf{b}_1 \parallel [110]$ или $\mathbf{b}_2 \parallel [11-2]$), пары индексов габитуса, векторов ξ_i и \mathbf{S} будут иметь совпадающие (либо отличающиеся знаком) значения, в реальных условиях формирование НВС (а затем и НВС*) происходит с отклонениями от идеальных ориентаций \mathbf{b} и Λ_1 . Эти отклонения приведут к снятию вырождения по морфологическим признакам, что и наблюдается. Однако, отличия в парах индексов могут оказаться меньше, чем

при рассмотрении векторов Бюргерса смешанной ориентации. Приведем данные расчета для той же, что и ранее, петли ДЦЗ, но при использовании вместо $\mathbf{b} \parallel [01-1]$ вектора $\mathbf{b}_2 \parallel [11-2]$. При этом наилучший отбор соответствует $\theta=173^\circ$.

Таблица 3. Ориентации N_2, ξ_i, S_2 для $\theta=173^\circ$

Table 3. Orientations of N_2, ξ_i, S_2 for $\theta=173^\circ$

N_2	[0,50318	0,50318	0,70257]
ξ_1	[-0,06478	-0,06478	-0,99579]
ξ_2	[0,70413	0,70413	-0,09161]
ξ_3	[0,70711	-0,70711	0,00000]
S_2	[0,43667	0,43667	-0,78654]

Из данных таблицы 3 ясно, что $\xi_3 \parallel \Lambda_1 \parallel [1-10]$, угол между N_2 и $[557] \approx 0,23^\circ$, угол между S_2 и $[11-2] \approx 2,87^\circ$. Тогда ДЦЗ1* будет иметь $\mathbf{b}^* \parallel S_2$ и сегменты $\Lambda_1^* \parallel [1-10]$, $\Lambda_2^* \parallel [77-10]$. График угловой зависимости упругих характеристик такой дислокационной петли в целом близок к рисунку 4.

Дополнительно отметим, что в окрестности максимума деформации растяжения в направлении, близком к ортогональному к плоскости петли ДЦЗ*(при $\theta \approx 82^\circ$), реализуются условия для инициации образования кристаллов с габитусами (11-2). Напомним, именно к семейству {112} близки габитусы поверхностного мартенсита. Так что ДЦЗ1* могут стимулировать и возникновение поверхностного мартенсита, обеспечивая симбиоз кристаллов пакетного мартенсита в объеме образца с кристаллами в приповерхностной области. Разумеется, этот интересный вопрос заслуживает отдельного рассмотрения.

Следует иметь в виду, что попытки [16] абсолютизировать ориентации {557}, интерпретируя их как приближение к точным иррациональным вариантам $\{11\sqrt{2}\}$ не имеют, на наш взгляд, серьезных оснований, поскольку базируются на чисто кристаллогеометрическом подходе, не учитывающем реальные физические процессы. Аналогичное замечание касается и трактовки габитусов, близких к {225} как приближения к иррациональной записи $\{11\sqrt{6}\}$. Отбор габитусов в конечном итоге диктуется упругими полями ДЦЗ в области локализации НВС. Используемый нами набор упругих модулей неплохо моделирует наблюдаемые ориентации габитусов, которым отвечают углы в окрестностях экстремумов сдвигов и деформаций. Поскольку значения упругих модулей меняются при изменении состава сплавов, то изменяются и ориентации векторов ξ_i и \mathbf{S} , как и

отношение скоростей α . Следовательно, меняется и ориентация габитуса. Очевидно, что неоднородно и упругое поле ДЦЗ, поэтому изменение координат локализации НВС также сказывается на ориентировках габитусов. Металловедам хорошо известно, что указываемые приближенно индексы габитусов относятся к некоторой усредненной позиции, а не к единственно выделенной. В [3] показано, что изменение параметра α позволяет естественно описать смену габитусов {557} на {225}, а снятие вырождения (4) происходит при выходе волновых векторов пары ℓ -волн из плоскости (1-10).

В то же время межфазные ОС демонстрируют устойчивость, что также вполне естественно, поскольку одна из плотноупакованных плоскостей семейства {111} аустенита, входящая в ОС, перестраивается в наиболее плотную из плоскостей мартенсита, образуя с ней малый (или даже нулевой) угол. Ясно, что и направления упаковок атомов в такой плоскости аустенита отклоняются на небольшие углы от соответственных направлений в мартенсите. Традиционно анализируют отклонения наблюдаемых ОС от предельных (идеальных) вариантов ОС Курдюмова-Закса и Нишиямы, отличающихся поворотом на $\approx 5^\circ$. Как установили Гренингер и Трояно, реально наблюдаются промежуточные ОС. Достаточно подробно этот вопрос обсуждается в [5, 22], где, однако, еще не излагалась интерпретация физической природы дислокаций превращения. Подчеркнем еще раз, ГП устанавливается сразу при распространении УВП, несущего пороговую деформацию, тогда как ОС реализуются после достижения финишных значений деформации. В кристаллографическом подходе, где ГП интерпретируется как конечный продукт предшествующих комбинаций деформаций, причинно-следственные связи инвертируются.

Заключение

1. Выполненный анализ показал, что в динамической теории МП образование стопы кристаллов пакетного мартенсита возможно за счет эстафетной реакции нового типа. При этом функции ДЦЗ* выполняют дислокационные петли, обрамляющие габитусные плоскости возникающих реечных кристаллов, причем направления эффективных векторов Бюргерса задаются макросдвигами.

2. Упругое поле ДЦЗ* способно инициировать также формирование кристаллов поверхностного мартенсита. Это создает условия для реализации симбиоза кристаллов пакетного

мартенсита (с габитусами близкими {557}) в объеме образца с кристаллами поверхностного мартенсита (с габитусами близкими {112}).

Список литературы

1. Курдюмов Г.В., Утевский Л.М., Энтин Р.И. Превращения в железе и стали. М.: Наука, 1977. 238 с.
2. Кащенко М.П., Чащина В.Г. Основные принципы динамической теории реконструктивных мартенситных превращений // Фундаментальные проблемы современного материаловедения. 2006. Т. 3, № 4. С. 67–70.
3. Кащенко М.П. Волновая модель роста мартенсита при γ - α превращении в сплавах на основе железа. Ижевск: НИЦ «Регулярная и хаотическая динамика», Ижевский институт компьютерных исследований, 2010. 280 с.
4. Кащенко М.П., Чащина В.Г. Динамическая модель сверхзвукового роста мартенситных кристаллов // УФН. 2011. Т. 181, № 4. С. 345–364.
5. Кащенко М.П., Чащина В.Г. Динамическая модель формирования двойникованных мартенситных кристаллов при γ - α превращениях в сплавах железа. Екатеринбург: УГЛТУ, 2009. 98 с.
6. Kashchenko M.P., Kashchenko N.M., Chashchina V.G. Dynamic options for forming transformation twins // Materials Today: Proceedings. 2017. V. 4. № 3. P. 4605–4610.
7. Верещагин В.П., Кащенко М.П., Коновалов С.В., Яблонская Т.Н. Идентификация дефектов, необходимых для реализации многокристалльных группировок пакетного мартенсита // ФММ. 1994. Т. 77, № 4. С. 173–174.
8. Счастливцев В.М., Калетина Ю.В., Фокина Е.А. Мартенситное превращение в магнитном поле. Екатеринбург: УрО РАН, 2007. 322 с.
9. Кащенко М.П., Чащина В.Г. Динамическая интерпретация формирования параллельных тонкопластинчатых кристаллов мартенсита в сильных магнитных полях // МИТОМ. 2014. № 7. С. 3–7.
10. Кащенко М.П., Семеновых А.Г., Чащина В.Г. Кристонный механизм формирования α' мартенсита деформации в присутствии мартенсита напряжения // Вопросы материаловедения. 2002. № 1. С. 253–259.
11. Кащенко М.П., Чащина В.Г., Семеновых А.Г. Кристонная модель формирования α' мартенсита деформации в сплавах на основе железа // Физическая мезомеханика. 2003. Т. 6, № 3. С. 95–122.

12. Kashchenko N.M. Dynamic Growth Mechanism of Crystal Faces of Surface Martensite with Habit Planes in Proximity to $\{112\}$ // Russian Physics Journal. 2024. N 7. P. 946–950.

13. Кащенко Н.М., Кащенко М.П., Чашина В.Г. Динамическая теория формирования граней кристалла при мартенситных превращениях, включая поперечный рост кристаллов. Глава 32. В кн. Актуальные проблемы прочности. Минск: ИВЦ Минфина, 2024. С. 418–430.

14. Счастливцев В.М. Структурные особенности мартенсита в конструкционных сталях // ФММ. 1972. Т. 33, № 2. С. 326–334.

15. Счастливцев В.М., Копцева Н.В., Артемова Т.В. Электронномикроскопическое исследование структуры мартенсита в малоуглеродистых сплавах железа // ФММ. 1976. Т. 41, № 6. С. 1251–1260.

16. Cayron C., Baur A., Logé R. Crystallography of low-alloy martensitic steels: $\{557\}$ habit planes of the blocks and selfaccommodation in the packets. 2016. <https://www.researchgate.net/publication/303970025>.

17. Haush G., Warlimont H. Single crystalline elastic constants of ferromagnetic face centered cubic Fe–Ni invar alloys // Acta. Met., 1973. V. 21, N 4. P. 401–414.

18. Кащенко М.П., Кащенко Н.М., Чашина В.Г. Динамическая модель пространственного масштабирования начального возбужденного состояния при реконструктивных мартенситных превращениях // ФММ. 2021. Т. 122, № 9. С. 895–901.

19. Кащенко М.П., Семеновых А.Г., Нефедов А.В., Кащенко Н.М., Чашина В.Г. Динамическая модель нанокристаллической реализации γ - α мартенситного превращения при повышенном значении объемного эффекта // Фундаментальные проблемы современного материаловедения. 2022. Т. 19, № 1. С. 25–31.

20. Kashchenko M.P., Kashchenko N.M., Chashchina V.G. The formation of martensite crystals with a degenerate structure of transformation twins // Letters on materials. 2018. V. 8, N 4. P. 429–434.

21. Кащенко М.П., Кащенко Н.М., Чашина В.Г. Вырожденная структура двойников превращения и оценка плотности дислокаций мартенситных кристаллов // ФТТ. 2019. Т. 61, № 12. С. 2274–2279.

22. Кащенко М.П., Летучев В.В., Коновалов С.В., Яблонская Т.Н. Модель формирования пакетного мартенсита // ФММ. 1997. Т. 83, № 3. С. 43–52.

Информация об авторах

Н. М. Кащенко – ассистент кафедры высшей математики Института фундаментального образования Уральского федерального университета.

Е. А. Корзникова – доктор физико-математических наук, профессор, заведующий лабораторией «Металлы и сплавы при экстремальных воздействиях» Уфимского университета науки и технологий.

М. П. Кащенко – доктор физико-математических наук, профессор, заведующий кафедрой общей физики Уральского государственного лесотехнического университета; профессор кафедры высшей математики Института фундаментального образования Уральского федерального университета.

В. Г. Чашина – доктор физико-математических наук, профессор, заведующий кафедрой высшей математики Института фундаментального образования Уральского федерального университета, профессор кафедры общей физики Уральского государственного лесотехнического университета.

References

1. Kurdyumov, G. V., Utevskiy, L. M. & Entin, R. I. (1977). Prevrashcheniya v zheleze i stali. M.: Nauka. P. 238. (In Russ.).

2. Kashchenko, M. P. & Chashchina, V. G. (2006). Osnovnyye printsiipy dinamicheskoy teorii rekonstruktivnykh martensitnykh prevrashcheniy. *Fundamental'nye problemy sovremennogo materialovedeniya (Basic Problems of Material Science (BPMS))*, 3(4), 67–70. (In Russ.).

3. Kashchenko, M. P. (2010). Volnovaya model' rosta martensita pri γ - α prevrashchenii v splavakh na osnove zheleza. Izhevsk: NITS «Regulyarnaya i khaoticheskaya dinamika», Izhevskiy institut komp'yuternykh issledovaniy. P. 280 c. (In Russ.).

4. Kashchenko, M. P. & Chashchina, V. G. (2011). Dinamicheskaya model' sverkhzvukovogo rosta martensitnykh kristallov. UFN, 181(4), 345–364. (In Russ.).

5. Kashchenko, M. P. & Chashchina, V. G. (2009). Dinamicheskaya model' formirovaniya dvoynikovannykh martensitnykh kristallov pri γ - α prevrashcheniyakh v splavakh zheleza. Ekaterinburg: UGLTU. P. 98. (In Russ.).

6. Kashchenko, M. P., Kashchenko, N. M. & Chashchina, V. G. (2017). Dynamic options for forming transformation twins. *Materials Today: Proceedings*, 4(3), 4605–4610.

7. Vereshchagin, V. P., Kashchenko, M. P., Konovalov, S. V. & Yablonskaya, T. N. (1994). Identifikatsiya defektov, neobkhodimyykh dlya

realizatsii mnogokristal'nykh gruppировок paketnogo martensita. *FMM*, 77(4), 173–174. (In Russ.).

8. Schastlivtsev, V. M., Kaletina, Yu. V. & Fokina, E. A. (2007). Martensitnoye prevrashcheniye v magnitnom pole. Ekaterinburg: UrO RAN. P. 322. (In Russ.).

9. Kashchenko, M. P. & Chashchina, V. G. (2014). Dinamicheskaya interpretatsiya formirovaniya parallel'nykh tonkoplastinchatykh kristallov martensita v sil'nykh magnitnykh polyakh. *MiTOM*, (7), 3–7. (In Russ.).

10. Kashchenko, M. P., Semenoviykh, A. G. & Chashchina, V. G. (2002). Kristonnyy mekhanizm formirovaniya α' martensita deformatsii v prisutstvii martensita napryazheniya. *Voprosy materialovedeniya*, (1), 253–259. (In Russ.).

11. Kashchenko, M. P., Chashchina, V. G. & Semenoviykh, A. G. (2003). Kristonnaya model' formirovaniya α' martensita deformatsii v splavakh na osnove zheleza. *Fizicheskaya mezomekhanika*, 6(3), 95–122. (In Russ.).

12. Kashchenko, N. M. (2024). Dynamic Growth Mechanism of Crystal Faces of Surface Martensite with Habit Planes in Proximity to $\{112\}$. *Russian Physics Journal*, (7), 946–950.

13. Kashchenko, N. M., Kashchenko, M. P. & Chashchina, V. G. (2024). Dinamicheskaya teoriya formirovaniya graney kristalla pri martensitnykh prevrashcheniyakh, vklyuchaya poperechnyy rost kristallov. Glava 32. V kn. Aktual'nyye problemy prochnosti. Minsk: IVTS Minfina. P. 418–430. (In Russ.).

14. Schastlivtsev, V. M. (1972). Strukturnyye osobennosti martensita v konstruksionnykh stalyakh. *FMM*, 33(2), 26–334. (In Russ.).

15. Schastlivtsev, V. M., Koptseva, N. V. & Artemova T. V. (1976). Elektronnomikroskopicheskoye issledovaniye struktury martensita v malouglerodistykh splavakh zheleza. *FMM*, 41(6), 1251–1260. (In Russ.).

16. Cayron, C., Baur, A. & Logé, R. (2016). Crystallography of low-alloy martensitic steels: $\{557\}$ habit planes of the blocks and self-accommodation in the packets. <https://www.researchgate.net/publication/303970025>.

17. Haush, G. & Warlimont, H. (1973). Single crystalline elastic constants of ferromagnetic face centered cubic Fe–Ni invar alloys. *Acta. Met.*, 21(4), 401–414.

18. Kashchenko, M. P., Kashchenko, N. M. & Chashchina, V. G. (2021). Dinamicheskaya model' prostranstvennogo masshtabirovaniya nachal'nogo vzbuzhdennogo sostoyaniya pri rekonstruktivnykh martensitnykh prevrashcheniyakh. *FMM*, 122(9), 895–901. (In Russ.).

19. Kashchenko, M. P., Semenoviykh, A. G., Nefedov, A. V., Kashchenko, N. M. & Chashchina, V. G. (2022). Dinamicheskaya model' nanokristallicheskoy realizatsii γ – α martensitnogo prevrashcheniya pri povyshennom znachenii ob'yemnogo effekt. *Fundamental'nye problemy sovremennogo materialovedeniya (Basic Problems of Material Science (BPMS))*, 19(1), 25–31. (In Russ.).

20. Kashchenko, M. P., Kashchenko, N. M. & Chashchina, V. G. (2018). The formation of martensite crystals with a degenerate structure of transformation twins. *Letters on materials*, 8(4), 429–434.

21. Kashchenko, M. P., Kashchenko, N. M. & Chashchina, V. G. (2019). Vyrozhdannaya struktura dvoynikov prevrashcheniya i otsenka plotnosti dislokatsiy martensitnykh kristallov. *FTT*, 61(12), 2274–2279. (In Russ.).

22. Kashchenko, M. P., Letuchev, V. V., Konovalov, S. V. & Yablonskaya, T. N. (1997). Model' obrazovaniya paketnogo martensita. *FMM*, 83(3), 43–52. (In Russ.).

Information about the authors

N. M. Kashchenko – Assistant of the Department of Higher Mathematics of the Ural Federal University.

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

M. P. Kashchenko – Doctor of Physical and Mathematical Sciences, Professor, Head of the Department of Physics of the Ural State Forestry University; Professor of the Department of Higher Mathematics of the Ural Federal University.

V. G. Chashchina – Doctor of Physical and Mathematical Sciences, Professor, Head of the Department of Higher Mathematics of the Ural Federal University; Professor of the Department of Physics of the Ural State Forestry University.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

The authors declare that there is no conflict of interest.

Статья поступила в редакцию 03.09.2024; одобрена после рецензирования 14.10.2024; принята к публикации 02.12.2024.

The article was received by the editorial board on 03 Sept. 2024; approved after reviewing 14 Oct. 2024; accepted for publication 02 Dec. 2024.

Научная статья

1.3.8. Физика конденсированного состояния (физико-математические науки)

УДК 544.3+544.18

doi: 10.25712/ASTU.1811-1416.2024.04.010

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ КВЕРЦЕТИНА С СЕРОТОНИНОМ. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКАЯ ОЦЕНКА

Сергей Геннадьевич Мамылов^{1†}, Игорь Олегович Ломовский², Олег Иванович Ломовский³

^{1, 2, 3} Институт химии твердого тела и механохимии Сибирского отделения Российской академии наук, ул. Кутателадзе, 18, 630090, Новосибирск, Россия

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

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

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

Аннотация. Кверцетин – природный флавоноид, антиоксидант. Серотонин – один из нейромедиаторов нервной системы человека, известный как «гормон счастья». Серотонин токсичен при внутривенном введении. Используемая в фармацевтике форма серотонина – соль адипиновой кислоты – обладает меньшей токсичностью, чем чистый серотонин. С учетом наличия в структуре обоих реагентов ряда активных химических групп полезно оценить возможность образования различных по составу и строению соединений названных веществ. Проведено квантово-химическое моделирование возможных сочетаний в системе «кверцетин-серотонин» в программе Gaussian 09, B3LYP/6-31+G**, модели «газ» (без учета окружающей среды) и водного окружения. Для каждого из вариантов находились энергии Гиббса (G) реагентов, возможных продуктов реакции и изменение ΔG различных маршрутов превращения. Полученные результаты показывают, что минимум изменения энергии Гиббса реакции отмечается при взаимодействии кверцетина с серотонином по типу образования аммонийной соли. Перспективным может оказаться вариант взаимодействия кверцетина по 5 положению из активных гидроксильных групп с аминогруппой серотонина. В этом случае оказывается возможной прямая реакция в так называемой «газовой» среде, обратная реакция становится возможной при изменении среды на водную. Такой маршрут реакции может реализоваться при проведении прямого твердофазного механохимического синтеза с последующим использованием комплекса «кверцетин-серотонин» в водосодержащей среде, например, в организме человека. После попадания продукта в воду термодинамически выгодным оказывается гидролиз комплекса на исходные целевые компоненты.

Ключевые слова: кверцетин, серотонин, моделирование энергии Гиббса при взаимодействии.

Благодарности: Работа выполнена в рамках государственного задания ИХТТМ СО РАН (проект № 121032500067-9) Работа была выполнена с использованием ресурсов ЦКП Сибирский Суперкомпьютерный Центр ИВМиМГ СО РАН.

Для цитирования: Мамылов С.Г., Ломовский И.О., Ломовский О.И. Взаимодействие кверцетина с серотонином. Термодинамическая оценка // Фундаментальные проблемы современного материаловедения. 2024. Т. 21, № 4. С. 497–501. doi: 10.25712/ASTU.1811-1416.2024.04.010.

Original article

INTERACTION OF QUERCETIN WITH SEROTONIN. THERMODYNAMIC EVALUATION

Sergey G. Mamylov^{1†}, Igor O. Lomovsky², Oleg I. Lomovsky³

^{1, 2, 3} Institute of Solid State Chemistry and Mechanochemistry SB RAS, Kutateladze Str., 18, Novosibirsk, 630128, Russia

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

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

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

Abstract. Quercetin is a natural flavonoid and antioxidant. Serotonin is one of the neurotransmitters of the human nervous system, known as the "hormone of happiness". Serotonin is toxic when administered intravenously. The possibilities of binding serotonin to adipic acid are known to eliminate the problem of toxicity. From this point

of view, it may be useful to introduce a complex of serotonin with quercetin into the body, where the complex could safely break down into components. In the future, each of the components could exhibit its target properties. It is necessary to assess the possibility of the formation of complexes of these substances that differ in composition and structure. Quantum chemical modeling of possible combinations in the quercetin-serotonin system was carried out in the Gaussian 09, B3LYP/6-31+G** program, the «gas» model (excluding the environment) and the aquatic environment. For each of the variants, the Gibbs energies (G) of both reagents, possible reaction products, and a change ΔG in the named transformation routes were found. The results obtained show that the minimum change in the Gibbs energy of the reaction is observed when quercetin interacts with serotonin according to the type of ammonium salt formation. A promising option may be the interaction of quercetin at the 5 position of the active hydroxyl groups with the amine nitrogen of serotonin. In this case, a direct reaction in the so called «gas» is possible, the reverse reaction becomes possible when the medium changes to an aqueous one. This situation can be realized by conducting a direct reaction in mechanochemical synthesis followed by the transfer of the quercetin-serotonin complex into an aqueous medium, for example, into the body. Then, it turns out to be thermodynamically advantageous to hydrolyze the complex into the initial target components.

Keywords: quercetin, serotonin, Gibbs energy modeling during interaction.

Acknowledgements: The work was supported by the Project of ISSCM SB RAS No. 121032500067-9. This study 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). Interaction of quercetin with serotonin. Thermodynamic evaluation. *Fundamental'nye problemy sovremennogo materialovedeniya (Basic Problems of Material Science (BPMS))*, 21(4), 497–501. (In Russ.). doi: 10.25712/ASTU.1811-1416.2024.04.010.

Введение

Имеются отдельные сведения об антиоксидантной перспективности солей серотонина с адипиновой кислотой и композитов серотонина с аминокислотами [1, 2] с точки зрения применения в фармацевтике, ветеринарии и пищевой промышленности. В случае взаимодействия с адипиновой кислотой вероятно образование аммонийной соли с донорно-акцепторным типом связи. Композит получался взаимодействием более слабых кислот с серотонином при механической обработке смесей твердых соединений [3].

Встает вопрос о наиболее вероятных маршрутах реакции взаимодействия кверцетина и серотонина, образования солей и композитов с учетом наличия в структурах соединений ряда потенциально активных кислотных фенольных и щелочных азотсодержащих групп.

Цель настоящей работы – квантово-химическое моделирование энергии Гиббса системы «кверцетин-серотонин», определения изменения энергии в ходе реакции и термодинамическая оценка вероятности образования продуктов взаимодействия с участием различных активных групп.

Методология

Квантово-химическое моделирование термодинамических параметров различных соеди-

нений кверцетина и серотонина проводилось в программном пакете Гауссиан-09 (G09) [4], модель расчета B3LYP. Использовался базисный набор 6-31+G**, диффузная компонента базиса учитывает заряд анионов. Моделирование без учета взаимодействия с внешним окружением обозначено термином «газ». Моделирование в водной среде учитывалось моделью PCM. Изменение энергии Гиббса в ходе реакции рассчитывалось как:

$$\Delta G = \Sigma G(\text{products}) - \Sigma G(\text{reagents}).$$

Результаты и обсуждение

Объект исследования флавоноид кверцетин – 3,3',4',5,7-пентагидроксилаванон (рис.1), брутто-формула $C_{15}H_{10}O_7$. Потенциально все гидроксильные группы кверцетина – реакционноспособные [5,6]. Кверцетин может выступать в качестве слабой кислоты в реакциях взаимодействия с щелочными агентами и в реакциях этерификации, например, с углеводами [7].

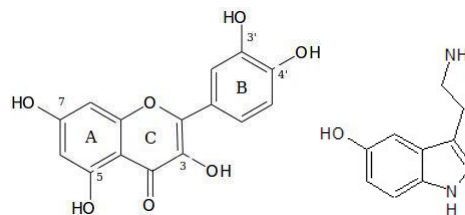


Рис.1. Структурные формулы кверцетина и серотонина

Fig.1. Structural formula of quercetin and serotonin

Объект исследования серотонин – 5-гидрокситриптамин, 5-НТ – один из основных нейромедиаторов. Брутто-формула – $C_{10}H_{12}N_2O$. Может выступать в качестве слабой кислоты при взаимодействии гидроксильной группы с щелочными агентами, величина рК порядка 10 [8]. В структурной формуле серотонина можно отметить присутствие атомов азота в составе индольного гетероцикла и в концевой аминогруппе. Считается [9], что первый из них малоактивен в мягких условиях, тогда как второй тип способен к реагированию в реакциях кислотно-основного взаимодействия.

Рассмотрим маршруты образования возможных типов соединений при взаимодействии серотонина и кверцетина:

– ether – гидроксильные группы кверцетина и серотонина взаимодействуют, образуя мостиковую кислородную связь, аналогичную простым эфирам или углеводам;

– amino – взаимодействие гидроксильной группы кверцетина и аминогруппы серотонина приводит к образованию мостиковой азотной связи; вышеперечисленные соединения обладают ковалентным типом связи между остовами кверцетина и серотонина;

аммо – гидроксильная группа кверцетина или карбоксильная группа образуют комплекс, подобный аммонийным солям; тип химической связи в комплексе – донорно-акцепторная.

Донорно-акцепторный тип связи, являясь разновидностью ковалентной связи, тем не менее, характеризуется меньшим значением энергии связи – до значений порядка сотни кДж/моль против сотен кДж/моль [9]. Соответственно, образующиеся соединения (комплексы) менее устойчивы и распадаются при относительно слабом воздействии.

Условные обозначения возможных комбинаций молекул серотонина и кверцетина:

ser, qrc – молекулярные формы серотонина и кверцетина;

qrc3, qrc3', qrc4', qrc5, qrc7 – положение реакционноспособного гидроксильного атома кислорода в кверцетине, согласно рис. 1;

образующееся в результате взаимодействия соединения обозначается, например, qrc5-ammo-ser, где ammo – тип связи между молекулярными остатками кверцетина и серотонина.

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

Таблица 1. Энергия Гиббса соединений кверцетина и серотонина, Хартри

Table 1. Gibbs energy of quercetin and serotonin compounds, Hartree

Соединение	«Газ»	Водная среда
qrc	-1104,052173	-1104,081013
qrc3-amino-ser	-1600,525156	-1600,559533
qrc3-ammo-ser	-1676,962108	-1676,993811
qrc3-ether-ser	-1600,518107	-1600,546306
qrc3'-amino-ser	-1600,519985	-1600,555545
qrc3'-ammo-ser	-1676,942458	-1676,981741
qrc3'-ether-ser	-1600,504895	-1600,540332
qrc4'-amino-ser	-1600,522210	-1600,558746
qrc4'-ammo-ser	-1676,939054	-1676,981930
qrc4'-ether-ser	-1600,506066	-1600,541585
qrc5-amino-ser	-1600,533701	-1600,565156
qrc5-ammo-ser	-1676,948899	-1676,981727
qrc5-ether-ser	-1600,506232	-1600,541305
qrc7-amino-ser	-1600,518623	-1600,558009
qrc7-ammo-ser	-1676,939806	-1676,979370
qrc7-ether-ser	-1600,500947	-1600,541311

Данные энергии Гиббса применены для расчета ΔG протекания реакции.

Таблица 2. Изменение энергии Гиббса протекания реакции, кДж/моль

Table 2. Change in Gibbs energy of the reaction, kJ/mol

Реакция	«Газ»	Водная среда
qrc+ser-> qrc3-amino-ser+h2o	109,09	117,88
qrc+ser-> qrc3-ammo-ser	-57,24	-24,56
qrc+ser-> qrc3-ether-ser+h2o	127,60	152,61
qrc+ser-> qrc3'-amino-ser+h2o	122,67	128,35
qrc+ser-> qrc3'-ammo-ser	-5,65	7,13
qrc+ser-> qrc3'-ether-ser+h2o	162,28	168,29
qrc+ser-> qrc4'-amino-ser+h2o	116,82	119,95
qrc+ser-> qrc4'-ammo-ser	3,29	6,63
qrc+ser-> qrc4'-ether-ser+h2o	159,21	165,00
qrc+ser-> qrc5-amino-ser+h2o	86,65	103,12
qrc+ser-> qrc5-ammo-ser	-22,56	7,16
qrc+ser-> qrc5-ether-ser+h2o	158,77	165,74
qrc+ser-> qrc7-amino-ser+h2o	126,24	121,88
qrc+ser-> qrc7-ammo-ser	1,32	13,35
qrc+ser-> qrc7-ether-ser+h2o	172,65	165,72

Анализируя образование комбинаций кверцетина и серотонина, отметим:

– протекание реакций с образованием ковалентной связи и образованием молекулы во-

ды в качестве продукта реакции сопровождается значительным увеличением ΔG до уровня порядка сотни кДж/моль, что фактически равносильно запрету протекания amino и ether маршрутов;

– протекание реакции без выделения молекулы воды и образование продукта по донорно-акцепторному ammo маршруту сопровождается либо отрицательным значением ΔG (разрешено самопроизвольное протекание реакции), либо положительным с небольшим значением 10–30 кДж/моль.

Последний тезис представляется интересным. Небольшие изменения ΔG реакции при переходе из среды «газ» в водную среду находятся внутри интервала значений протекания реакции. Это приводит к тому, что проведя реакцию в среде «газ», получим ammo-тип соединения кверцетина с серотонином. Подвергнув этот продукт дальнейшему гидролизу, получим термодинамически разрешенный распад ammo-соединения на исходные компоненты.

Таким образом, первая стадия образования (синтетическая) может быть проведена в реакторе без отбора воды и сдвигу реакции в сторону образования продукта, далее происходит транспорт активного соединения (вторая стадия), третья стадия эквивалентна помещению продукта в водно-содержащую среду (например, организм) и образованию целевых раздельных компонентов «кверцетин» и «серотонин». Отметим, что внутри семейства ammo-типа соединений кверцетина и серотонина не все возможные сочетания могут привести к образованию продукта. Так, соединение qrc3-ammo-ser, образованное с $\Delta G < 0$, должно быть устойчивым и обратная реакция распада окажется термодинамически невыгодной: реакция гидролиза является обратной к приведенной в последнем столбце таблицы 2 и $\Delta G(\text{гидролиза}) > 0$. Оптимальным представляется образование ammo-комплекса «кверцетин-серотонин», связанного через 5 положение: при этом $\Delta G(\text{образования, «газ»}) < 0$, $\Delta G(\text{гидролиза}) = -\Delta G(\text{«водн. среда»}) < 0$, разность значений $\Delta\Delta G = \Delta G(\text{«газ»}) - \Delta G(\text{«водн. среда»})$ максимальна.

Протекание реакции образования соединений кверцетина и серотонина по ammo-маршруту должно проводиться в достаточно мягких условиях, чтобы не инициировать синтез соединений с образованием ковалентной связи. Кроме того, среда «газ» может быть а-

социирована с механохимическим реактором. Можно предположить, что мягкое механохимическое воздействие окажется перспективным вариантом.

Выводы

Проведено квантово-химическое моделирование взаимодействия кверцетина и серотонина. Определены значения энергии Гиббса возможных структур и реакций взаимодействия.

Показано, что взаимодействие кверцетина и серотонина по типу образования аммонийной соли термодинамически выгодно.

Оптимальным оказывается комплекс qrc5-ammo-ser. В рассматриваемом маршруте предполагается взаимодействие в среде «газ», в дальнейшем образующийся комплекс может гидролизироваться при помещении в водно-содержащую среду с образованием кверцетина и серотонина.

Список литературы

1. Renza-Diaz V., Gonzalez-Hernández M., Pantoja K.D., D'Vries R.F. Mechanochemical treatment of quercetin and curcumin to obtain eutectic mixtures with high antioxidant activity // *Cryst. Eng. Comm.* 2021. V. 23, N 28. P. 4985–4993.
2. Minode M., Kadota K., Kawabata D., Yoshida M., Shirakawa Y. Enhancement in dissolution behavior and antioxidant capacity of quercetin with amino acids following radical formation via mechanochemical technique // *Advanced Powder Technology.* 2022. V. 33, N 5. 103582.
3. 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.
4. Gaussian 09, Revision D.01, M. J. Frisch et al. Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2013.
5. Корулькин Д.Ю., Абилов Ж.А., Музычкина Р.А., Толстикова Г.А. Природные флавоноиды. Новосибирск: Академическое изд-во ГЕО, 2007. 232 с.
6. Георгиевский В.П., Рыбаченко А.И., Казаков А.Л., Физико-химические и аналитические характеристики флавоноидных соединений. Ростов: Изд-во РГУ. 1988. 144 с.
7. Мамылов С.Г., Ломовский О.И. Моделирование энергии связывания в гликозидах квер-

цетина и аномера D-глюкопиранозы или L-рамнопиранозы // Химия в интересах устойчивого развития. 2019. № 27. С. 313–316.

8. 2-Amino-3-hydroxyoctadecyl dihydrogen phosphate: [Электронный ресурс] – Режим доступа <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/520>. Дата обращения: 24.08.24.

9. Химическая энциклопедия, ред. Н.С. Зефирова, М.: Большая Российская Энциклопедия, 1999. Т. 5. 783 с.

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. Renza-Diaz, V., Gonzalez-Hernández, M., Pantoja, K. D. & D'Vries, R. F. (2021). Mechanochemical treatment of quercetin and curcumin to obtain eutectic mixtures with high antioxidant activity. *Cryst. Eng. Comm.*, 23(28), 4985–4993.

2. Minode, M., Kadota, K., Kawabata, D., Yoshida, M. & Shirakawa, Y. (2022). Enhancement in dissolution behavior and antioxidant capacity of quercetin with amino acids following radical formation via mechanochemical technique. *Advanced Powder Technology*, 33(5), 103582.

3. Lomovsky, O. I., Lomovskiy, I. O. & Orlov, D. V. (2017). Mechanochemical solid acid/base re-

actions for obtaining biologically active preparations and extracting plant materials. *Green Chem. Lett. Rev.*, 10(4), 171–185.

4. (2013). Gaussian 09, Revision D.01, M. J. Frisch et al. Gaussian, Inc., Wallingford CT.

5. Korylkin, D. Yu., Abilov, Zh. A., Muzychkina, R. A. & Tolstikov, G. A. (2007). Natural flavonoids. Novosibirsk, Academic GEO Publishers. P. 232. (In Russ.).

6. Georgievsky, V. P., Rybachenko, A. I. & Kazakov, A. L. (1988). Fiziko-khimicheskie i analiticheskie kharakteristiki flavonoidnykh soedineniy. Rostov: Izd. RGU. P. 144. (In Russ.).

7. 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. (In Russ.).

8. 2-Amino-3-hydroxyoctadecyl dihydrogen phosphate: [Electronic resource] – Access mode <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/520>. Date of the application: 24.08.24.

9. (1999). Khimicheskaya enciklopediya, N.S. Zefirov, M.: Bolshaya Rossiyskaya Enciklopediya. V. 5. P. 783. (In Russ.).

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 02.09.2024; одобрена после рецензирования 07.10.2024; принята к публикации 02.12.2024.

The article was received by the editorial board on 02 Sept. 2024; approved after reviewing 07 Oct. 2024; accepted for publication 02 Dec. 2024.

Научная статья

1.3.8. Физика конденсированного состояния (физико-математические науки)

УДК 004.042:53.097

doi: 10.25712/ASTU.1811-1416.2024.04.011

КОМПЬЮТЕРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ЭФФЕКТОВ ОБРАЗОВАНИЯ АНИЗОТРОПНЫХ СТРУКТУР ПРИ ПРОТЕКАНИИ ТОКА ЧЕРЕЗ ПОРОШКОВЫЕ МАТЕРИАЛЫ

**Игорь Николаевич Сачков¹, Ольга Михайловна Огородникова^{2†},
Илья Игоревич Огородников³**

^{1,2} Уральский федеральный университет, ул. Мира, 19, 620002, Екатеринбург, Россия

³ Институт химии твердого тела УрО РАН, ул. Первомайская, 91, 620990, Екатеринбург, Россия

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

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

³ I_Ogorodnikov@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-0986-8805>

Аннотация. Компьютерное моделирование новых методов обработки материалов носит междисциплинарный характер и требует развития специального программного обеспечения с соответствующими математическими моделями и алгоритмами. В данной работе создана программа для конечно-элементного моделирования явлений, связанных с выделением Джоулева тепла в неоднородных системах. С использованием созданной программы исследована модельная система, имитирующая протекание электрического тока через полидисперсный порошковый материал. Модельный материал имеет матричную структуру, образован круглыми в сечении включениями и характеризуется различной проводимостью, концентрацией и взаимным расположением частиц. Показана возможность получения анизотропной структуры в результате теплового воздействия на порошковый материал при протекании электрического тока. Установлен перечень управляющих параметров технологического процесса для получения анизотропного порошкового материала. Предложен метод систематизации результатов компьютерного моделирования с использованием диаграмм, подобных фазовым диаграммам многокомпонентных соединений.

Ключевые слова: порошковые материалы, спекание, анизотропия, компьютерное моделирование, метод конечных элементов, Джоулево тепло.

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. Компьютерное моделирование эффектов образования анизотропных структур при протекании тока через порошковые материалы // Фундаментальные проблемы современного материаловедения. 2024. Т. 21, № 4. С. 502–508. doi: 10.25712/ASTU.1811-1416.2024.04.011.

Original article

COMPUTER SIMULATION OF THE FORMATION OF ANISOTROPIC STRUCTURES IN POWDER MATERIALS UNDER THE INFLUENCE OF ELECTRIC CURRENT

Igor N. Sachkov¹, Olga M. Ogorodnikova^{2†}, Ilya I. Ogorodnikov³

^{1,2} Ural Federal University, Mira St., 19, Ekaterinburg, 620002, Russia

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

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

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

³ I_Ogorodnikov@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-0986-8805>

Abstract. Computer simulation of new methods for material processing is a multidisciplinary analysis and requires the development of special software with appropriate mathematical models and algorithms. In this paper, a program for finite element modeling of phenomena associated with the release of Joule heat in inhomogeneous systems is created. Using the developed program, a model system simulating a polydisperse powder material was investigated. In the model, an electric current flows through the powder material. The model material has a matrix structure with round-section particles. The parametric model is characterized by different conductivity, concentration, and mutual arrangement of particles. The possibility of obtaining an anisotropic structure as a result of thermal action on the powder material during the flow of electric current was shown. A list of control parameters of the technological process for obtaining anisotropic powder material was established. A method for system analysis of computer simulation results using diagrams similar to phase diagrams of multicomponent compounds was proposed.

Keywords: powder materials, sintering, anisotropy, computer simulation, finite element method, Joule heat.

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). Computer simulation of the formation of anisotropic structures in powder materials under the influence of electric current. *Fundamental'nye problemy sovremennogo materialovedeniya (Basic Problems of Material Science (BPMS))*, 21(4), 502–508. (In Russ.). doi: 10.25712/ASTU.1811-1416.2024.04.011.

Введение

Компьютерное моделирование новых технологических процессов обработки материалов является актуальным направлением цифровизации производства и зачастую не может быть выполнено с использованием универсального программного обеспечения, разработанного для расчетного обоснования конструкционной прочности [1]. В моделировании технологических процессов необходимо учесть параметры, нехарактерные для режимов эксплуатации конструкций, которые учитывают запредельное напряжение, нелинейное поведение материалов в условиях фазового перехода и повышенных температур, изменение свойств в зависимости от микроструктуры и плотности дефектов [2]. Компьютерное моделирование материалов с применением методов молекулярной динамики также имеет ограничения, связанные с наноразмерным уровнем анализируемых объектов [3].

Большой интерес представляет компьютерное моделирование материалов под воздействием электрического тока [4] как методологическая основа для исследования и разработки технологий синтеза порошковых материалов, например, спекания с помощью импульсов электрического тока [5]. Вместе с тем, недостаточно исследованными остаются эффекты, связанные с выделением Джоулева тепла в многофазных материалах и формированием анизотропной структуры при спекании, что ограничивает возможность прогнозирования повышенных свойств на этапе выбора оптимальных технологических режимов.

Электроимпульсное спекание применяется для формирования покрытий и заготовок в порошковой металлургии [6], в частности, для изготовления электрических контактов из композиционных материалов [7]. Технологические процессы изготовления контактов методами порошковой металлургии включают смешивание исходных компонентов, их прессовку и дальнейшее спекание [8]. При этом синтезируется двухфазная структура, в которой один компонент обладает высокой электрической проводимостью и теплопроводностью, второй компонент обеспечивает высокие прочностные свойства изделия. Например, активно исследуются в последнее время композиты на основе смеси меди и вольфрама [9], применяемые в электротехнике и атомной энергетике.

Следует отметить, что оптимальные эксплуатационные характеристики изделия из порошкового материала обеспечиваются путем тщательного выбора целого ряда технологических параметров, которые определяют разmol порошков, выделение нужной фракции, выбор концентрации компонентов и режимов смешивания, прессовку, отжиг, термообработку. Таким образом, разработка технологии синтеза композита методами порошковой металлургии требует последовательного варьирования большой совокупности управляющих параметров. При этом изменение одного из управляющих параметров влечет необходимость изменения ряда других. Процесс создания нового материала занимает, как правило, несколько лет и требует нескольких тысяч пробных синтезов. Компьютерное моделирование позволяет частично заменить натурные испытания вычисли-

тельными экспериментами и сократить сроки разработки новых порошковых материалов.

В данной работе была поставлена цель использовать конечно-элементное моделирование для междисциплинарного анализа тепловых и структурных эффектов в порошковых материалах при протекании электрического тока на стадии технологической обработки.

Материалы и методы исследования

Порошковые материалы, получаемые традиционными методами высокотемпературного спекания, характеризуются однородной структурой и анизотропией свойств. В данной работе рассмотрены двухкомпонентные материалы для электрических контактов, подобные композитам на основе W–Cu [10], в которых вольфрам обеспечивает необходимую механическую прочность и стойкость к образованию электрической дуги, а за счет меди достигается высокий уровень электро- и теплопроводности. Рассмотренные материалы отличаются значительной разницей в значениях электрической проводимости компонентов, образующих двухфазную смесь. Для того, чтобы обеспечить функциональное предназначение порошкового электроконтактного материала, необходимо при спекании исключить образование пор и обеспечить седиментацию проводящих частиц.

Модельный материал подвергнут компьютерному моделированию с учетом отличительных особенностей технологического процесса. В частности, учтен существенно неравномерный характер выделения тепла при использовании технологий спекания порошковых материалов методом пропускания электрического тока.

Процесс спекания исследован в вычислительных экспериментах с использованием авторского программного обеспечения [11], которое состоит из головной подпрограммы и 9 подпрограмм. Программа содержит около 800 строк, написанных на языке Фортран, и реализует дискретное решение уравнений математической модели методом конечных элементов. Головная программа осуществляет ввод/вывод данных и организует циклы, имитирующие протекание процесса во времени. Подпрограммы последовательно выполняют следующие действия: генерация исходной сетки равномерных разбиений с использованием симплекс-элементов; коррекция координат узлов в соответствии с расположением произвольного числа круглых включений и присвоение конечным элементам соответствующих значений прово-

димости; вычисление на сетке эффективной проводимости, совокупности градиентов потенциала и плотностей тепловыделений; формирование цифрового массива расчетных данных для визуализации результатов вычислительного эксперимента.

Компьютерная модель процессов спекания

Компьютерная модель формируется для анализа тепловых эффектов, связанных с подгревом цилиндрической заготовки из порошкового материала электрическим током. Сила тока варьируется и может быть одним из управляющих параметров технологического процесса при синтезе композиционного материала.

Геометрическая модель представляет регулярную структуру псевдосплава, в которой тугоплавкие круглые включения расположены на расстоянии d друг от друга в легкоплавкой матрице (рис.1).

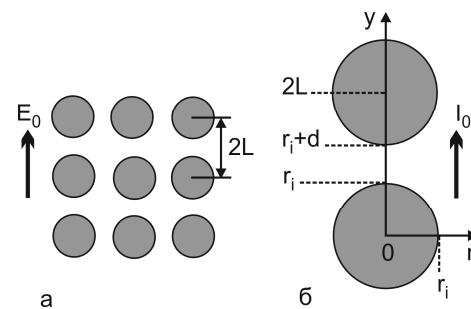


Рис.1. Сечение регулярной двухфазной структуры композита (а) и расчетной области в цилиндрической системе координат (б)

Fig.1. Section of a regular two-phase structure of a composite (a) and the computational domain in a cylindrical coordinate system (b)

Физическая модель ограничивается решением стационарной задачи в цилиндрической системе координат и сводится к рассмотрению плоского сечения. Стрелкой на рис.1а показан вектор напряженности невозмущенного электрического поля E_0 . Можно вычислить распределение электрического потенциала $\varphi(r,y)$ в присутствии включений с использованием вариационной формулировки уравнений переноса и с учетом условия экстремальности функционала:

$$\chi = \int_V \sigma(\text{grad } \varphi)^2 dV,$$

где φ – электрический потенциал, σ – локальная проводимость, V – объем расчетной области; функционал χ имеет смысл произведения эн-

тропии, при этом множители ($\text{grad } \varphi$) и ($\sigma \text{ grad } \varphi$) играют роль термодинамической силы и термодинамического потока соответственно.

Компьютерная модель процесса спекания включает конечно-элементную сетку с учетом составленной геометрической модели и использована для нахождения пространственного распределения электрического потенциала с учетом рассмотренной физической модели. Для построения сетки выполнена триангуляция расчетной области с общим количеством элементов 100×100 .

Анализ результатов вычислительных экспериментов

В вычислительных экспериментах были получены варианты пространственного распределения мощности выделяемого Джоулева тепла $P(r,y)$ и эффективной проводимости σ_{ef} при протекании электрического тока через модельный двухфазный материал. Варьировались значения проводимости, концентрации и взаимного расположения включений. Расчеты выполнялись для двух и более частиц в модели.

Введем безразмерную величину $p = P/P_0$, которая показывает отношение локальной мощности P к ее среднему значению по образцу P_0 , и позволяет графически отобразить неоднородное распределение тепловыделения. Если задать в расчетах разность потенциалов равной единице, то $P_0 = \sigma_{ef}$. Введем также безразмерную величину $\Delta = d/L$, которая характеризует относительное расстояние между включениями в матрице.

Результаты одного из вычислительных экспериментов представлены графиками на рис.2. Анализ графиков подтверждает, что в модельном материале выделение Джоулева тепла происходит неравномерно (рис.2). Тепловыделение концентрируется в пространстве между включениями, где по мощности на порядок превышает среднее значение по образцу. Для представленных графиков в расчете задана проводимость включений, превышающая в 10 раз проводимость матрицы: $\sigma_i = 10$. Относительное расстояние между частицами Δ для графиков 1 и 2 равно 0,4 и 0,1 соответственно. Эффект тепловыделения усиливается при сокращении расстояния между включениями.

Максимальное тепловыделение происходит в точках с координатами (рис.1б): $r = 0$ (радиальная координата), $y = r_i$ и $y = r_i + d$ (осевые координаты). Следует отметить, что концентрация тепловыделения наблюдается в осевом

направлении и не происходит в радиальном направлении. Таким образом, неравномерность тепловыделения характеризуется ярко выраженной направленностью, осевой анизотропией.

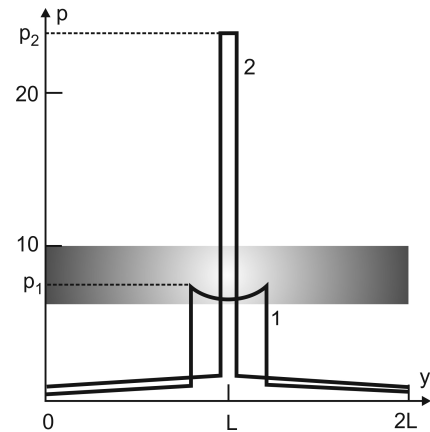


Рис.2. Графики распределения мощности выделения Джоулева тепла при расстоянии между включениями $\Delta = 0,4$ (1) и $\Delta = 0,1$ (2) в относительных единицах

Fig.2. Graphs of the distribution of the Joule heat release power at a distance between inclusions of $\Delta = 0.4$ (1) and $\Delta = 0.1$ (2) in relative units

Можно ожидать, что параметр p , характеризующий мощность выделения Джоулева тепла, влияет на качество материала, получаемого методами порошковой металлургии. Недостаточное тепловыделение замедляет седиментацию, чрезмерное приводит к окислению. Например, на рис.2 полосой выделен интервал оптимальных значений параметра p от 7 до 10 для исследованной системы.

Анализ результатов вычислительных экспериментов показывает, что параметр p зависит от расстояния между частицами и от соотношения проводимостей матрицы и включений. Необходимо учитывать, что относительное расстояние между частицами уменьшается при увеличении концентрации проводящей фазы. Графики на рис.3 иллюстрируют неоднородное тепловыделение по направлению оси y в зависимости от относительного расстояния Δ между частицами и отношения проводимости включений к проводимости матрицы σ_i/σ_m . Значение $\Delta = 0$ соответствует касанию частиц, отрицательные значения Δ означают пересечение частиц по направлению оси y в результате седиментации.

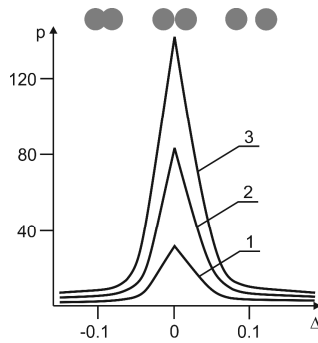


Рис.3. Зависимость мощности выделения Джоулева тепла от расстояния между включениями в относительных единицах при значениях параметра проводимости σ_i/σ_m , равном 5 (1), 10 (2) и 15 (3)

Fig.3. Dependence of the Joule heat release power on the distance between inclusions in relative units for conductivity parameter values σ_i/σ_m equal to 5 (1), 10 (2) and 15 (3)

Таким образом, эффект локального тепловыделения в узкой области между частицами усиливается, когда увеличивается их концентрация вдоль вектора напряженности невозмущенного электрического поля и относительная проводимость в сравнении с проводимостью матрицы. В соответствии с результатами компьютерного моделирования значительное выделение Джоулева тепла ожидается в узкой зоне шириной 5 % от радиуса включений.

Обсуждение возможности возникновения анизотропных волокнистых структур в порошковых материалах

Интенсивный характер локального тепловыделения, выявленный в результате компьютерного моделирования процессов спекания порошкового материала, позволяет предположить, что существенный локальный перегрев может ускорить седиментацию и соединение частиц высокопроводящей фазы композитного материала. В таком случае соединенные частицы сформируют в составе двухфазной структуры вытянутые включения с преимущественной ориентацией вдоль вектора напряженности невозмущенного электрического поля. Степень возникшей анизотропии можно характеризовать параметром порядка, который варьируется в интервале $0 \leq \eta \leq 1$ и отражает вероятность соединения двух частиц.

На рис.4 изображены схемы соединения частиц высокопроводящей фазы и образования неоднородной структуры порошкового материала в зависимости от параметра порядка.

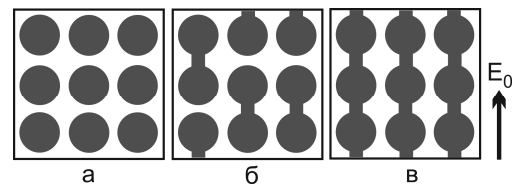


Рис.4. Схемы соединения частиц при седиментации и образовании анизотропной двухфазной структуры с параметром порядка 0 (а), 0,5 (б), 1 (в)

Fig.4. Schemes of particle connection during sedimentation and formation of an anisotropic two-phase structure with an order parameter of 0 (a), 0.5 (b), 1 (c)

Исходная структура, в которой частицы не подверглись седиментации, обладает пространственной изотропией свойств с параметром порядка $\eta = 0$. В идеально анизотропной структуре с параметром порядка $\eta = 1$ произошло соединение всех частиц в осевом направлении образца. В такой структуре образуются условия для получения максимальной степени анизотропии электрических и механических свойств композита. В структуре с параметром порядка $\eta = 0,5$ образуются дипольные включения высокопроводящих частиц, ось которых сонаправлена с вектором напряженности E_0 .

На рис.5 показаны зависимости анизотропии электрической проводимости композита от параметра порядка. В качестве характеристики анизотропии выбрано отношение значений проводимости вдоль оси σ_y и в радиальном направлении σ_r .

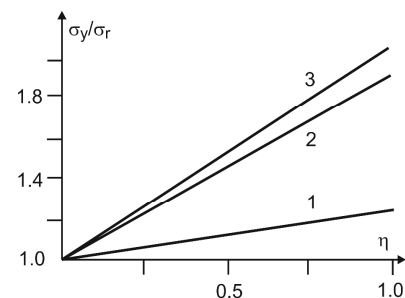


Рис.5. Зависимости анизотропии проводимости композита от параметра порядка в относительных единицах при отношении проводимости включений к проводимости матрицы σ_i/σ_m , равном 5 (1), 10 (2) и 15 (3)

Fig.5. Dependences of the anisotropy of the conductivity of the composite on the order parameter in relative units with the ratio of the conductivity of the inclusions to the conductivity of the matrix σ_i/σ_m equal to 5 (1), 10 (2) and 15 (3)

Следует отметить, что в реальной системе распределение частиц в матрице носит статистический характер, но существуют благоприятные

ятные условия для образования кластеров соединенных частиц в осевом направлении. Возникновение кластера усиливает локальное тепловыделение, что инициирует присоединение новых частиц. Таким образом, в системе возникает положительная обратная связь, которая способствует дальнейшему росту параметра порядка.

Конечно-элементный анализ позволяет выделить управляющие параметры процесса спекания и вычислить их оптимальные значения для получения желаемой структуры с заданными свойствами. Как показывает компьютерное моделирование, важным управляющим параметром синтеза двухфазного композита, помимо силы подогревающего тока, является концентрация Si компоненты с более высокой электропроводностью. С увеличением концентрации проводящих частиц снижается среднее расстояние между ними и повышается локальное выделение Джоулева тепла, что создает благоприятные условия для образования и роста кластеров частиц в направлении, совпадающем с направлением электрического тока.

Заключение

С использованием авторской программы выполнено конечно-элементное моделирование процессов спекания порошкового материала в условиях неоднородного выделения Джоулева тепла. Основные выводы по результатам вычислительных экспериментов заключаются в следующем:

1. При разработке технологий спекания порошковых материалов методом пропускания электрического тока необходимо учитывать существенную неравномерность выделения Джоулева тепла.

2. Обсуждаемый эффект концентрации тепловыделений в процессах синтеза порошковых материалов методом пропускания электрического тока может иметь технологическое применение для создания анизотропии свойств типа «выделенная ось».

3. Анонсируемые в настоящей статье компьютерные программы на основе МКЭ могут применяться для контроля процессов спекания материала методом порошковой металлургии с подогревом электрическим током.

Список литературы

1. Огородникова О.М. О проблемах интеграции вычислительного материаловедения в цифровое машиностроение // Информационные

технологии в проектировании и производстве. 2014. № 2. С. 30–34.

2. Огородникова О.М. Напряженно-деформированное состояние металла в эффективном интервале кристаллизации // Литейное производство. 2012. № 9. С. 21–24.

3. Иордан В.И., Шмаков И.А. Структурно-фазовые превращения в гетерогенных структурах алюминидов никеля и титана в процессе их синтеза: молекулярно-динамическое исследование фазообразования // Фундаментальные проблемы современного материаловедения. 2023. Т. 20, № 3. С. 289–298.

4. 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.

5. Масанский О.А., Токмин А.Г., Анисимов А.Г., Масанский С.О. Получение алюмоматричных композитных материалов по технологии электроимпульсного спекания // Известия Алтайского государственного университета. 2024. № 1. С. 37–42.

6. Григорьев Е.Г., Стрижаков Е.Л., Савич В.В., Кузнечик О.О. Перспективы развития электроимпульсного спекания как феномена высоковольтной консолидации порошковых материалов // В сб. докладов 13 Международного симпозиума «Порошковая металлургия: инженерия поверхности, новые порошковые композиционные материалы. Сварка». 5–7 апреля 2023. Минск. С. 78–92.

7. Мышкин Н.К., Кончиц В.В., Браунович М. Электрические контакты. Долгопрудный: Интеллект, 2008. 560 с.

8. Либенсон Г.А. Основы порошковой металлургии. М.: Металлургия. 1975. 200 с.

9. Sun Y., Han T, Hou C., Wang Y., Li Y. et al. Multilayered W–Cu composites with enhanced strength, electrical conductivity and wear resistance // Composites. 2024. V. 283. AN 111641.

10. Zhuo L., Zhang J., Zhang Q., Wang H., Zhao Z. et al. Achieving both high conductivity and reliable high strength for W–Cu composite alloys using spherical initial powders // Vacuum. 2020. V. 181. AN 109620.

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., Турьгина В.Ф. Заявка № 2023613931 от 06.03.2023.

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. (2014). O problemakh integratsii vychislitel'nogo materialovedeniya v tsifrovoye mashinostroyeniye. *Informatsionnyye tekhnologii v proyektirovanii i proizvodstve*, (2), 30–34. (In Russ.).
- Ogorodnikova, O. M. (2012). Napryazhenno-deformirovannoye sostoyaniye metalla v effektivnom intervale kristallizatsii. *Liteynoye proizvodstvo*, (9), 21–24. (In Russ.).
- Iordan, V. I. & Shmakov, I. A. (2023). Strukturno-fazovyye prevrashcheniya v geterogennykh strukturakh alyuminidov nikelya i titana v protsesse ikh sinteza: molekulyarnodinamicheskoye issledovaniye fazoobrazovaniya. *Fundamental'nye problemy sovremennogo materialovedeniya (Basic Problems of Material Science (BPMS))*, 20(3), 289–298. (In Russ.).
- Sachkov, I. N., Ogorodnikova, O. M. & Ogorodnikov, I. I. (2024). Degradatsiya kontaktnykh materialov na osnove Pd–Cu pri protekanii elektricheskogo toka. *Fundamental'nye problemy sovremennogo materialovedeniya (Basic Problems of Material Science (BPMS))*, 21(3), 337–344. (In Russ.).
- Masanskiy, O. A., Tokmin, A. G., Anisimov, A. G. & Masanskiy, S. O. (2024). Polucheniye alyumomatrichnykh kompozitnykh materialov po tekhnologii elektroimpul'snogo spekaniya. *Izvestiya Altayskogo gosudarstvennogo universiteta*, (1), 37–42. (In Russ.).
- Grigor'yev, E. G., Strizhakov, E. L., Savich, V. V. & Kuznechik, O. O. (2023). Perspektivy razvitiya elektroimpul'snogo spekaniya kak fenomena vysokovol'tnoy konsolidatsii poroshkovykh materialov. *V sb. dokladov 13 Mezhdunarodnogo simpoziuma «Poroshkovaya metallurgiya: inzheneriya poverkhnosti, novyye poroshkovyye kompozitsionnyye materialy. Svarka»*, 5–7 aprelya 2023. Minsk. P. 78–92. (In Russ.).
- Myshkin, N. K., Konchits, V. V. & Braunovich, M. (2008). Elektricheskiye kontakty. *Dolgoprudnyy: Intellect*. P. 560. (In Russ.).
- Libenson, G. A. (1975). *Osnovy poroshkovoy metallurgii*. M.: Metallurgiya. P. 200. (In Russ.).
- Sun, Y., Han, T, Hou, C., Wang, Y. & Li, Y. et al. (2024). Multilayered W–Cu composites with enhanced strength, electrical conductivity and wear resistance. *Composites*, 283, AN 111641.
- Zhuo L., Zhang J., Zhang Q., Wang H. & Zhao Z. et al. (2020). Achieving both high conductivity and reliable high strength for W–Cu composite alloys using spherical initial powders. *Vacuum*, 181, AN 109620.
- Svidetel'stvo o registratsii programmy dlya EVM RU 2023615613, 16.03.2023. Programma na yazyke Fortran rascheta plotnosti vydeleniy Dzhouleva tepla dvukhfaznykh dvumernykh matrighnykh sistem, soderzhashchikh kruglyye vkluycheniya, razlichayushchiesya provodimost'yu i razmerom, JOUFR / Sachkov I.N., Turygina V.F. Zayavka No. 2023613931 ot 06.03.2023. (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 02.09.2024; одобрена после рецензирования 07.10.2024; принята к публикации 02.12.2024.

The article was received by the editorial board on 02 Sept. 2024; approved after reviewing 07 Oct. 2024; accepted for publication 02 Dec. 2024.

РАЗДЕЛ 2. МЕТАЛЛОВЕДЕНИЕ И ТЕРМИЧЕСКАЯ ОБРАБОТКА МЕТАЛЛОВ И СПЛАВОВ

Научная статья

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

УДК 669.017.3

doi: 10.25712/ASTU.1811-1416.2024.04.012

ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ ДОБАВОК ГАФНИЯ В СПЛАВЕ 1570 НА СПОСОБНОСТЬ ЧАСТИЦ Al_3Sc К ТОРМОЖЕНИЮ ПРОЦЕССОВ РЕКРИСТАЛЛИЗАЦИИ

Евгений Владимирович Арышенский^{1†}, Игорь Александрович Зорин²,
Александр Михайлович Дриц³, Сергей Валерьевич Коновалов⁴,
Михаил Александрович Пимонов⁵

^{1, 2, 4} Сибирский государственный индустриальный университет, ул. Кирова, 42, 654007, Новокузнецк, Россия

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

¹ arishenskiy_ev@sibsiu.ru[†], <https://orcid.org/0000-0003-3875-7749>

² zorin.ia@ssau.ru, <https://orcid.org/0000-0001-9349-2494>

³ alexander.drits@samara-metallurg.ru, <https://orcid.org/0000-0002-9468-8736>

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

⁵ pimonov.2003@mail.ru, <https://orcid.org/0009-0003-9333-5714>

Аннотация. Исследование посвящено изучению влияния гафния на антирекристаллизационные свойства сплава 1570. В процессе исследования сплав 1570 и его модификации, содержащие 0,2 % и 0,5 % масс. гафния, исследовались в литом и гомогенизированном состояниях при помощи просвечивающей электронной микроскопии. В результате выявлено, что легирование гафнием 0,2 % масс. при отжиге в течение 4 часов при температуре 370 °С приводит к снижению объема выделившихся частиц по сравнению со сплавом 1570. При повышении концентрации гафния до 0,5 % количество частиц продолжает уменьшаться. Теоретические расчеты тормозящей и движущей сил рекристаллизации показывают, что в сплавах, содержащих гафний 0,5 % масс., при высоких параметрах Холломона-Зенера возможно протекание рекристаллизации. Отжиг при температуре 440 °С приводит к увеличению доли и уменьшению размера частиц в сплавах с содержанием гафния. Особенно сильно уменьшается размер частиц и растет их объем в сплаве с содержанием гафния 0,2 %. Таким образом, в сплавах, легированных гафнием, рекристаллизация блокируется при любых рассмотренных в данной работе параметрах Холломона-Зенера. В сплаве без гафния рост температуры отжига, наоборот, приводит к уменьшению количества частиц и увлечению их размера. В результате тормозящая сила несколько снижается, однако ее все равно достаточно для полного торможения процессов рекристаллизации.

Ключевые слова: гафний, алюминиевые сплавы, скандий, зерновое торможение, рекристаллизация, движущая сила, термомеханическая обработка, упрочняющие частицы, переходные металлы, просвечивающая микроскопия.

Благодарности: Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 22–29–01506, <https://rscf.ru/project/22-29-01506/>.

Для цитирования: Арышенский Е.В., Зорин И.А., Дриц А.М., Коновалов С.В., Пимонов М.А. Изучение влияния добавок гафния в сплаве 1570 на способность частиц Al_3Sc к торможению процессов рекристаллизации // Фундаментальные проблемы современного материаловедения. 2024. Т. 21, № 4. С. 509–518. doi: 10.25712/ASTU.1811-1416.2024.04.012.

Original article

STUDY OF THE EFFECT OF HAFNIUM ADDITIVES IN ALLOY 1570 ON THE ABILITY OF Al_3Sc PARTICLES TO INHIBIT RECRYSTALLIZATION PROCESSES**Evgenii V. Aryshenskii^{1†}, Igor A. Zorin², Aleksandr M. Drits³, Sergei V. Konovalov⁴, Mihail A. Pimonov⁵**^{1,2,4} Siberian State Industrial University, Kirova Str., 42, Novokuznetsk, 654006, Russia^{1,2,3,4,5} Samara National Research University, Moskovskoe Shosse, 34, Samara, 443086, Russia¹ arishenskiy_ev@sibsiu.ru[†], <https://orcid.org/0000-0003-3875-7749>² zorin.ia@ssau.ru, <https://orcid.org/0000-0001-9349-2494>³ alexander.drits@samara-metallurg.ru, <https://orcid.org/0000-0002-9468-8736>⁴ konovalov@sibsiu.ru, <https://orcid.org/0000-0003-4809-8660>⁵ pimonov.2003@mail.ru, <https://orcid.org/0009-0003-9333-5714>

Abstract. The study addresses the effect of hafnium on 1570 alloy anti-recrystallization properties. 1570 alloy and its modifications, containing 0.2 % and 0.5 % weight hafnium, were examined using transmission electron microscopy in as-cast and homogenized states. It was found out, that 0.2 % weight hafnium addition and 4-hour annealing at 370 °C results in reduction of precipitated particles amount as compared to 1570 alloy. The particles amount reduction continues with hafnium content increase to 0.5 % weight. Recrystallization retarding and driving forces theoretical calculations demonstrate, that recrystallization is possible in the alloys with 0.5 % weight hafnium content at high Zener-Hollomon parameter values. Annealing at 440 °C leads to particles amount increase with their size reduction in hafnium containing alloys. Intensive particles sizes reduction and particles amount increase are observed in the alloys with 0.2 % weight hafnium content. As a result, recrystallization is inhibited in the alloys with hafnium additions at any Zener-Hollomon parameter value, discussed in this study. In the alloys, containing no hafnium, annealing temperature increase, in the opposite way, leads to the particles amount decrease and size increase. As a result, the retarding force slightly decreases, but it is still sufficient for complete recrystallization processes inhibition.

Keywords: hafnium, aluminum alloys, scandium, Zener retardation, recrystallization, driving force, thermomechanical treatment, strengthening particles, transition metals, transmission microscopy.

Acknowledgements: The research was carried out at the expense of a grant from the Russian Science Foundation No. 22–29–01506, <https://rscf.ru/project/22-29-01506/>.

For citation: Aryshenskii, E. V., Zorin, I. A., Drits, A. M., Konovalov, S. V. & Pimonov, M. A. (2024). Study of the effect of hafnium additives in alloy 1570 on the ability of Al_3Sc particles to inhibit recrystallization processes. *Fundamental'nye problemy sovremennoy materialovedeniya (Basic Problems of Material Science (BPMS))*, 21(4), 509–518. (In Russ.). doi: 10.25712/ASTU.1811-1416.2024.04.012.

Введение

Алюминиевые сплавы являются незаменимой частью отечественной промышленности [1, 2]. Одним из самых популярных легирующих элементов в алюминиевых сплавах является магний из-за его способности вызывать сильное твердорастворное упрочнение. Поэтому сплавы системы Al–Mg нашли широкое применение в авиационной, автомобильной и судостроительной отраслях [3]. Для дополнительного улучшения механических свойств данных сплавов в систему Al–Mg вводят скандий [4]. Скандий улучшает механические свойства за счет нескольких факторов. Во-первых, скандий модифицирует структуру сплава, уменьшая размер зерен и повышая однородность распре-

деления примесей [5]. Во-вторых, скандий образует упрочняющие частицы Al_3Sc , которые препятствуют росту зерен при отжиге [6]. В-третьих, скандий блокирует процесс рекристаллизации, способствуя тем самым сохранению прочностных свойств [7].

Один из наиболее востребованных сплавов системы Al–Mg–Sc–Zr – это сплав 1570, который широко применяется в аэрокосмической промышленности [8, 9]. Поскольку частицы Al_3Sc обычно обладают низкой термостабильностью, вводится цирконий. Цирконий укрепляет структуру и повышает термостабильность этих частиц, что также усиливает их способность к модификации. Однако, несмотря на циркониевые добавки, данные частицы Al_3Sc все равно

не имеет достаточную термическую стабильность. Данную проблему можно решить за счет дополнительного легирования сплава 1570 гафнием. Так же как и цирконий, он образует термостабилизирующую оболочку вокруг частиц Al_3Sc [10]. В то же время гафний сильно замедляет кинетику распада пересыщенного твердого раствора и замедляет формирование дисперсоидов [11]. Например, добавка 0,5 % гафния уменьшает количество наночастиц типа Al_3Sc , выделяющихся при 4-часовом отжиге с температурой 370 °С, в 3-4 раза. Это, в свою очередь, будет снижать способность данных дисперсоидов блокировать процесс рекристаллизации, то есть вызывать так называемое зерновое торможение [12]. Существенное увеличение времени гомогенизационного отжига позволило бы выделить больше наночастиц и решить эту проблему. Однако не всегда производственные возможности позволяют выдерживать массивный слиток несколько дней при темпе-

ратурах выделения частиц. Поэтому для решения вопроса о целесообразности совместного микролегирования скандием и гафнием алюминиевых сплавов необходимо изучить вопрос о том, как концентрация последнего, а также режимы кратковременного гомогенизационного отжига влияют на антирекристаллизационные свойства частиц Al_3Sc . В настоящее время работы, посвященные изучению данного вопроса, отсутствуют. Целью данного исследования является изучение влияния добавок 0,2 и 0,5 % гафния и 4-часового гомогенизационного отжига при температурах 370 °С и 440 °С на антирекристаллизационные свойства частиц Al_3Sc .

Методика эксперимента

В данном исследовании были рассмотрены сплав 1570 и его модификации с добавками гафния 0,2 % и 0,5 %. Химический состав исследуемых сплавов представлен в таблице 1.

Таблица 1. Химический состав исследуемых сплавов, %

Table 1. Chemical composition of the studied alloys, %

Сплав	Al	Si	Fe	Mn	Mg	Ti	Zr	Sc	Hf
1570	осн.	0,17	0,27	0,44	6,16	0,03	0,05	0,22	—
1570-0,2Hf		0,17	0,27	0,44	6,16	0,03	0,05	0,22	0,2
1570-0,5Hf		0,17	0,27	0,44	6,16	0,03	0,05	0,22	0,5

Слитки получали методом литья в стальной кокиль, чтобы максимально соответствовать условиям заводского производства. Плавнение проводилось в среднечастотной индукционной печи с использованием графитового тигля. Вес расплава составлял 4-5 кг. Масса отлитого слитка составляла 3 кг. Материалы, которые использовались в качестве шихты для сплава: алюминий (чистота 99,8 %), магний (99,9 %), мастер-сплав Al-2%Sc, силумин Al-12%Si, мастер-сплав Al-5%Zr. Температура литья составляла 720-740 °С. Перед заливкой расплавленного металла в литейную форму его рафинировали карналлитовым флюсом, вводимым из расчета 5 г на 1 кг шихты. После чего с поверхности расплавленного металла удалялся ликвационный слой. Охлаждение производилось в воде после полного затвердевания слитка в кокиле. Для готовых слитков производи-

лись гомогенизационные отжиги по режимам 370 °С – 4 часа и 440 °С – 4 часа.

Интерметаллидные частицы исследовали с применением СЭМ JEOL 6390А. Методика подготовки образцов состояла в механической шлифовке, полировке и электрополировке. Электрополировку проводили при напряжении 10-30 В и температуре 85-110 °С в электролите следующего состава: 500 мл ортофосфорной кислоты; 300 мл серной кислоты; 50 г оксида хрома VI; 50 мл воды. Изучение химического состава структурных составляющих методом энергодисперсионной спектроскопии при помощи детектора X-Max 80T в диапазоне энергий 0-10 кэВ (энергетическое разрешение детектора составляет 122 эВ).

Исследование тонкой структуры образцов проводилось на многоцелевом аналитическом просвечивающем электронном микроскопе JEM-2100 (JEOL, Япония) с ускоряющим на-

пряжением 200 кВ, оснащенный приставкой для EDX-анализа INCA (Oxford Instruments, Великобритания). Полученные образцы фольги сразу же помещались в двунаклонный держатель просвечивающего электронного микроскопа с возможностью наклона на $\pm 30^\circ$ по каждой оси. Согласно литературным данным, исследуемые частицы Al_3Sc обладают структурой $L1_2$, что предполагает наличие в них когерентной решетки. Таким образом, при исследовании в светлом поле (СП) искомые частицы не будут контрастировать с матрицей образца. Однако применение съемки в темном поле (ТП) позволяет получать снимки искомым когерентных частиц. Для получения снимков таких частиц в начале работы образец был выведен в ось зоны, после чего снималась электронограмма и вырезался слабый сверхструктурный рефлекс от плоскости (011) α . Данный прием позволяет получить снимки в ТП и произвести подсчет видимых искомым частиц. Для анализа размера частиц и их плотности применялся программный модуль Digimizer, позволяющий проводить ручные измерения. Оценка среднего размера частиц и их доли была произведена по пяти полям зрения для каждого из исследуемых состояний.

Одним из наиболее распространенных в промышленности способов изготовления полуфабрикатов из сплава 1570 является горячая прокатка на непрерывных станах [13]. Поэтому проверять способность частиц Al_3Sc к торможению процесса рекристаллизации в сплаве 1570 и его модификациях необходимо в условиях промышленной непрерывной прокатки, которая характеризуется повышенными значениями параметров Холломоны-Зенера, что способствует ускорению процессов рекристаллизации [14]. В настоящее время сплав 1570 с добавками гафния не внедрен в промышленное производство, а использование лабораторного оборудования не дает возможности достичь параметров Холломоны-Зенера, которые достигаются при горячей непрерывной прокатке. Поэтому для исследуемых в работе сплавов можно лишь теоретически определить соотношение тормозящей и движущей силы рекристаллизации в зависимости от содержания гафния и предшествующей термической обработки после деформации при высоких параметрах Холломоны-Зенера (от $7 \cdot 10^{14}$ до $7 \cdot 10^{15}$).

Движущая сила рекристаллизации [15] рассчитывалась по формуле (1):

$$P_D = \alpha \frac{\gamma SB}{\delta} + \rho \Gamma, \quad (1)$$

где γSB – средняя энергия границы субзерен; δ – средний размер субзерен после деформации; ρ – плотность дислокаций внутри субзерен; Γ – линейное натяжение дислокации; α – геометрическая константа равная 3.

Средний размер субзерна [16] рассчитывался по формуле (2):

$$\delta = K_1 - K_2 \log Z, \quad (2)$$

где K_1 и K_2 – константы; Z – параметр Холломоны-Зенера.

Плотность дислокаций [16] для каждого из исследуемых состояний рассчитывалась по формуле (3):

$$\rho = (3b\theta)/\delta, \quad (3)$$

где ρ – плотность дислокаций, м^{-2} ; b – абсолютное значение вектора Бюргерса (принято равным $0,2 \cdot 10^{-9}$); θ – угол разориентировки малоугловых границ.

На возможность рекристаллизации непосредственно влияют не только движущая P_D , но и тормозящая P_Z сила. Уравнение (4) использовалось для расчета тормозящей силы рекристаллизации в процессе отжига.

Сила, тормозящая движение границ зерен из-за действия частиц Al_3Sc (зенеровское сопротивление P_Z) [16], рассчитывалась по уравнению (4):

$$P_Z = \frac{3\gamma_B F_V}{r_D}, \quad (4)$$

где F_V – объемная доля частиц второй фазы (которая определялась на основании доли частиц, рассчитанной с помощью ПЭМ); r_D – средний размер частиц; γ_B – энергия большеугловой границы (принята за $0,5 \text{ Дж} \cdot \text{м}^{-2}$).

Результаты и обсуждение

На рис.1-3 приведены результаты ПЭМ анализа для исследуемых сплавов 1570, $1570_{-0,2}\text{Hf}$ и $1570_{-0,5}\text{Hf}$.

В сплаве 1570 при всех представленных вариантах термообработки отчетливо видны сверхструктурные рефлекс $L1_2$, что говорит о наличии упрочняющих частиц Al_3Sc , имеющих средний размер 9 нм. После отжига 370°C – 4 часа (рис.1а) наблюдается низкодислокационная структура, характерная для гомогенизированного состояния. При сравнении результатов исследования для сплава 1570 можно отме-

тять, что повышение температуры отжига ведет к увеличению среднего размера частиц до 11,4 нм при одновременном снижении их доли, что говорит о низкой термостабильности упрочняющих частиц.

Для сплава 1570- $_{0,2}Hf$ сверхструктурные рефлексы видны, однако не так отчетливо. Для отжига 370 °C (рис.2а) характерно наличие частиц типа «кофейное зерно» в тройных стыках и

на границах зерен, общее распределение зерен на плоскости образца неравномерно, средний размер частиц равен 7,2 нм. После отжига 440 °C средний размер частиц в этом случае составляет 6,7 нм, а общая доля частиц частиц увеличилась примерно в 4 раза. Таким образом, увеличение температуры выдержки способствует формированию более мелкодисперстных наночастиц.

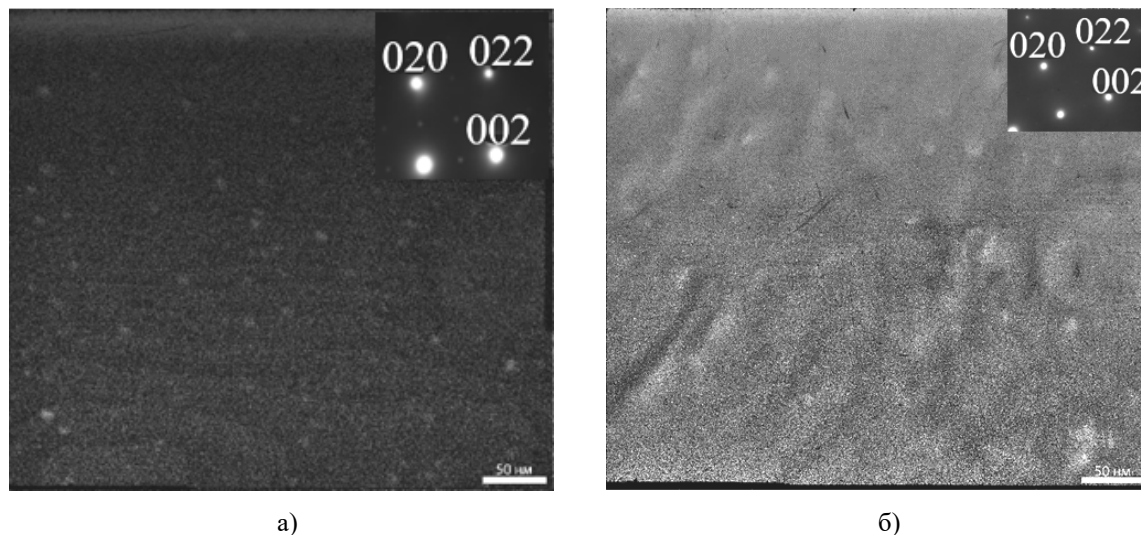


Рис.1. Микродифракция в оси зоны $[001]_{\alpha}$ и изображение в ТП, увеличение 200 000 для сплава 1570 после отжига а) 370 °C – 4 часа; б) 440 °C – 4 часа

Fig.1. Microdiphering in the zone axis $[001]_{\alpha}$ and image in TP, magnification 200,000 for alloy 1570 after annealing а) 370 °C – 4 hours; б) 440 °C – 4 hours

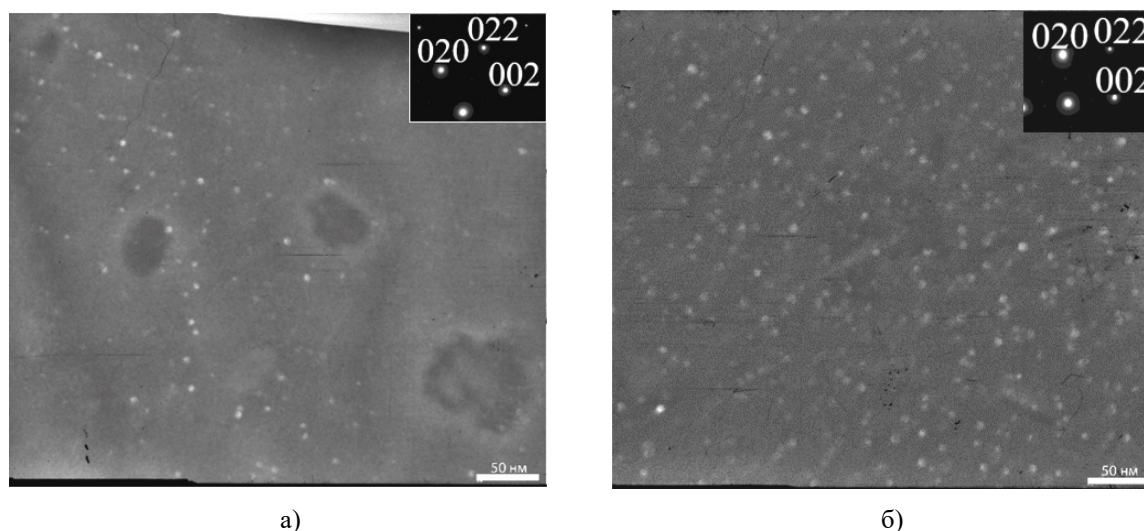


Рис.2. Микродифракция в оси зоны $[001]_{\alpha}$ и изображение в ТП, увеличение 200 000 для сплава 1570- $_{0,2}Hf$ после отжига: а) 370 °C – 4 часа; б) 440 °C – 4 часа

Fig.2. Microdiphering in the axis of zone $[001]_{\alpha}$ and image in TP, magnification 200,000 for alloy 1570- $_{0,2}Hf$ after annealing: а) 370 °C – 4 hours; б) 440 °C – 4 hours

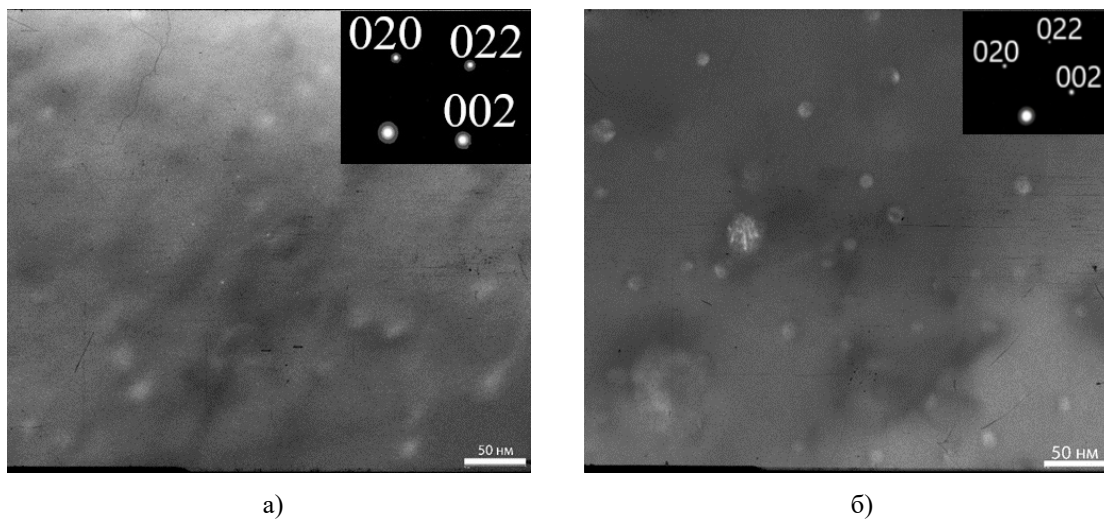


Рис.3. Микродифракция в оси зоны $[001]\alpha$ и изображение в ТП, увеличение 200 000 для сплава 1570- $_{0,5}\text{Hf}$ после отжига): 370 °С – 4 часа; б) 440 °С – 4 часа

Fig.3. Microdiphering in the zone axis $[001]\alpha$ and image in TP, magnification 200,000 for alloy 1570- $_{0,5}\text{Hf}$ after annealing: а) 370 °С – 4 hours; б) 440 °С – 4 hours

Рефлексы от $L1_2$, так же как и в случае со сплавом 1570- $_{0,2}\text{Hf}$, присутствуют, однако весьма слабы. Во всех представленных состояниях установлено наличие достаточно крупных частиц, размер которых более 25 нм. Наблюдаемое распределение крупных частиц также неравномерно в объеме исследуемого зерна. После отжига 370 °С в течение 4 часов (рис.3а) средний размер частиц составляет 14,65 нм, что значительно больше, чем у дисперсоидов в

сплаве 1570 в аналогичном состоянии, в то же время общее количество частиц в 4 раза меньше. При повышении температуры в сплаве формируются частицы, имеющие меньший размер, в то же время их количество увеличивается в 3 раза по сравнению с отжигом 370 °С.

В таблице 2 приведены сводные данные по морфологии частиц в исследуемых сплавах после ПЭМ анализа.

Таблица 1. Сводные данные по частицам для исследуемых сплавов

Table 1. Summary data on particles for the studied alloys

Режим термообработки	Сплав	Частицы	
		Средний диаметр, нм	Доля частиц, см ⁻²
370 °С – 4 ч	1570	9	$3,57 \cdot 10^{10}$
	1570- $_{0,2}\text{Hf}$	7,2	$2,54 \cdot 10^{10}$
	1570- $_{0,5}\text{Hf}$	14,65	$8,5 \cdot 10^9$
440 °С – 4 ч	1570	11,4	$2,2 \cdot 10^{10}$
	1570- $_{0,2}\text{Hf}$	6,7	$9,4 \cdot 10^{10}$
	1570- $_{0,5}\text{Hf}$	10,5	$2,6 \cdot 10^{10}$

Таким образом, проведенное исследование доказывает, что увеличение концентрации гафния в сплаве 1570 способствует снижению скорости распада пересыщенного раствора скандия в алюминии при температуре 370 °С. Повышение температуры до 440 °С существенно ускоряет процесс формирования наночастиц Al_3Sc в сплавах с содержанием гафния. В сплаве с содержанием 0,2 % гафния наблюдается

частицы, имеющие наименьший размер по сравнению с двумя другими исследуемыми сплавами. Более того, после отжига при температуре в 440 °С в данном сплаве наблюдается больше всего частиц. В то же время добавление 0,5 % гафния является излишним, так как, во-первых, ведет к росту размера частиц, во-вторых, уменьшает их количество. Увеличение температуры отжига приводит к росту количе-

ства данных частиц, однако их количество все равно более чем в 3,5 раза меньше, чем в сплаве 1570.

На рисунке 4 приведено изменение тормозящей силы рекристаллизации в зависимости от температуры гомогенизационного отжига. После отжига 370 °С – 4 часа во всех сплавах наблюдается меньшее количество частиц, чем при отжиге в режиме 440 °С – 4 часа. Это приводит к тому, что зерновое торможение для всех сплавов также ниже после отжига при температуре 370 °С. В целом, самое высокое значение торможения наблюдается в сплаве 1570, оно составляет 145 кПа и объясняется наибольшим количеством мелкодисперсных частиц по сравнению со другими сплавами. В сплавах 1570-0,2Hf и 1570-0,5Hf максимальное значение зернового торможения составляют 140 кПа и 63 кПа соответственно. При повышении температуры до 440 °С величина зернового торможения растет во всех сплавах с добавками гафния вследствие увеличения количества частиц, а также их дисперсности. Наиболее сильно зерновое торможение растет в сплаве 1570 с добавкой 0,2 % Hf, оно увеличивается до 221 кПа. В сплаве 1570-0,5Hf оно также увеличивается до 133 кПа, что также объясняется увеличением количества и уменьшением размера наночастиц. В то же время в сплаве 1570 зерновое торможение падает до 119 кПа, так как размер наночастиц растет, а их количество уменьшается.

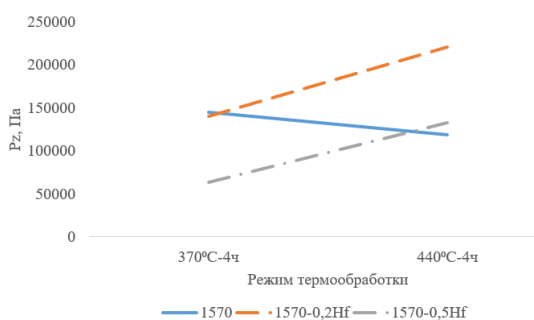


Рис.4. Изменение тормозящей силы в зависимости от термообработки

Fig.4. Change in braking force depending on heat treatment

На рисунке 5 приведены значения тормозящей и движущей сил рекристаллизации для исследуемых сплавов после гомогенизационных отжигов 370 °С. Когда значения тормозящей силы, создаваемой частицами Al_3Sc , превышают значения движущей силы рекристаллизации, происходит блокировка процесса рекристаллизации. Следует отметить, что размеры

субзерен и плотность дислокаций в исследуемых сплавах примерно равны, так как малые добавки гафния не оказывают на них сильного влияния, поэтому движущая сила рекристаллизации будет показывать примерно равные значения. При температуре 370 °С в сплавах с добавками гафния возможна рекристаллизация, если параметр Холмона-Зенера превышает 3,5·10¹⁵ для сплава 0,5 Hf %. Это объясняется тем, что в данном сплаве при отжиге с температурой 370 °С выпадает не такое большое количество частиц, и если горячая прокатка проходит при высоких значениях параметра Холмона-Зенера, то их количества не хватает, чтобы заблокировать процесс рекристаллизации. В сплаве 1570 рекристаллизация блокируется после всех режимов горячей прокатки. При повышении температуры гомогенизирующего отжига до 440 °С рекристаллизация блокируется при любом содержании гафния. Это объясняется тем, что в сплавах с добавками последнего количество мелкодисперсных частиц растет. В то же время в сплаве, не содержащем гафний, количество частиц сохраняется в достаточном объеме для блокирования процесса.

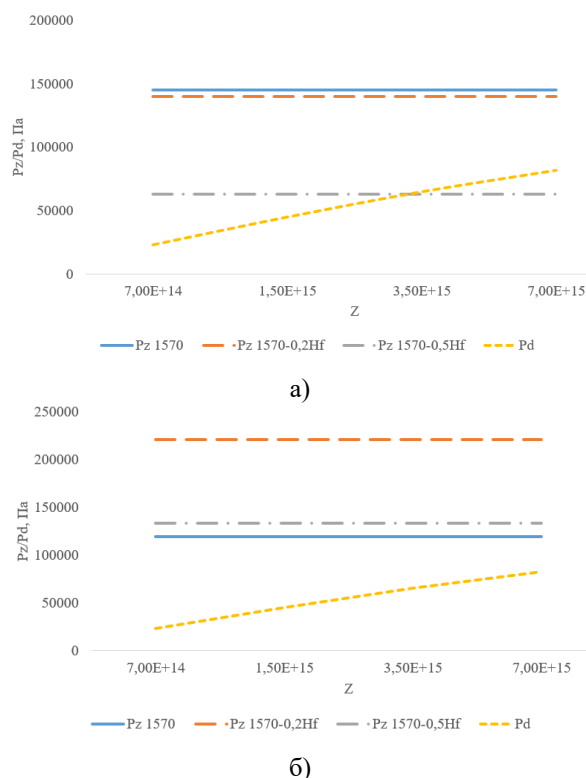


Рис.5. Значения тормозящей и движущей сил исследуемых сплавов после отжига 370 °С – 4 ч (а); 440 °С – 4 ч (б)

Fig.5. Values of the braking and driving forces of the studied alloys after annealing 370 °С – 4 h (a); 440 °С – 4 h (b)

Необходимо отметить, что наличие рекристаллизованной структуры имеет как свои достоинства, так и недостатки. К недостаткам можно отнести более низкую прочность в сравнении с нерекристаллизованной. К преимуществам можно отнести более высокую пластичность металла. Стоит также упомянуть, что высокомагниевого алюминиевые сплавы с добавками переходных металлов склонны к сверхпластичности, которую невозможно достичь без мелкозернистой структуры с размерами менее 9 мкм [17]. В высокомагневых сплавах, содержащих скандий, это возможно только за счет использования интенсивной пластической деформации (далее ИПД) [18]. Однако если такой сплав можно рекристаллизовать, появляется возможность измельчения зеренной структуры традиционными методами термомеханической обработки без необходимости использования малопродуктивных методов ИПД.

Выводы

Результаты исследования показали, что наиболее перспективным проявил себя экономнолегированный гафнием сплав 1570-_{0,2}Hf. Можно сформулировать следующие выводы:

1. Добавки гафния существенно снижают количество упрочняющих наночастиц, формирующихся в ходе 4-часового отжига при температуре 370 °С. В результате при достижении показателей движущей силы 63 кПа для сплава с добавкой 0,5 % Hf возможно протекание рекристаллизации. В сплаве 1570, не содержащем данный элемент, наночастицы будут создавать тормозящую силу, достаточную для блокировки рекристаллизации при горячей деформации при всех параметрах Холомона-Зенера, для которых были произведены расчеты.

2. Повышение температуры отжига до 440 °С приводит к росту количества частиц и уменьшению их размера в сплавах, содержащих гафний. В результате протекание рекристаллизации в них становится невозможным. В сплаве 1570 размер наночастиц растет, а количество снижается, однако остается достаточным для полной блокировки процесса рекристаллизации для всех параметров Холомона-Зенера, рассмотренных в работе.

Список литературы

1. Bazhin V.Y., Gutema E.M., Savchenkov S.A. Production technology features for aluminum

matrix alloys with a silicon carbide framework // *Metallurgist*. 2017. V. 60, N 11–12. P. 1267–1272.

2. Savchenkov S., Kosov Y., Bazhin V., Krylov K., Kawalla R. Microstructural master alloys features of aluminum-erbium system // *Crystals*. 2021. V. 11, N 11. P. 1353.

3. Яшин В.В. Повышение точности горячей прокатки плит из алюминиево-магниевого сплава: дис. ... канд. техн. наук. Самара, 2022. 168 с.

4. Røyset J., Ryum N. Scandium in aluminium alloys // *International Materials Reviews*. 2005. V. 50, N 1. P. 19–44.

5. Зорин И.А., Дриц А.М., Арышенский Е.В., Коновалов С.В., Гречников Ф.В., Комаров В.С. Влияние переходных металлов на микроструктурную композицию алюминиевых сплавов в литом состоянии // *Фундаментальные проблемы современного материаловедения*. 2022. Т. 19, № 4. С. 520–531.

6. Zakharov V.V., Fisenko I.A. Alloying aluminum alloys with scandium // *Metal Science and Heat Treatment*. 2017. V. 59, N 5–6. P. 278–284.

7. Ocenasek V., Slamova M. Resistance to recrystallization due to Sc and Zr addition to Al–Mg alloys // *Materials Characterization*. 2001. V. 47, N 2. P. 157–162.

8. Автократова Е.В. Перспективный Al–Mg–Sc сплав для самолетостроения // *Вестник уфимского государственного авиационного технического университета*. 2007. Т. 9, № 1. С. 182–183.

9. Бронз А.В., Ефремов В.И., Плотников А.Д., Чернявский А.Г. Сплав 1570С-материал для герметичных конструкций перспективных многофазовых изделий РКК «Энергия» // *Космическая техника и технологии*. 2014. №4(7). С. 62–67.

10. Forbord B., Hallem H., Røyset J., Marthinsen K. Thermal stability of Al₃(Sc_xZr_{1-x})-dispersoids in extruded aluminium alloys // *Materials Science and Engineering: A*. 2008. V. 475, N 1–2. P. 241–248.

11. Дриц А.М., Арышенский Е.В., Кудрявцев Е.А., Зорин И.А., Коновалов С.В. Исследование распада пересыщенного твердого раствора в высокомагневых алюминиевых сплавах со скандием, легированных гафнием // *Frontier Materials & Technologies*. 2022. N 4. P. 38–48.

12. Hundert O., Nes E., Ryum N. On the zener drag–Addendum // *Acta Metallurgica*. 1989. V. 37, N 1. P. 129–133.

13. Арышенский Е.В. Изучение особенностей эволюции текстуры при горячей прокатке в непрерывной группе авиационных алюминиевых сплавов. Часть I // Фундаментальные проблемы современного материаловедения. 2020. Т. 17, № 3. С. 323–329.

14. Филатов Ю.А. Дальнейшее развитие деформируемых алюминиевых сплавов на основе системы Al–Mg–Sc // Технология легких сплавов. 2021. № 2. С. 12–22.

15. Vatne H.E., Furu T., Ørsund R., Nes E. Modelling recrystallization after hot deformation of aluminium // Acta materialia. 1996. V. 44, N 11. P. 4463–4473.

16. Humphreys F.J., Hatherly M. Recrystallization and related annealing phenomena second edition. Manchester, 2004. 605 p.

17. Kishchik M.S., Mikhailovskaya A.V., Levchenko V.S., Kotov A.D., Drits A.M., Portnoy V.K. Formation of fine-grained structure and superplasticity in commercial aluminum alloy 1565ch // Metal Science and Heat Treatment. 2017. V. 58. P. 543–547.

18. Kaibyshev R., Avtokratova E., Sitdikov O. Mechanical properties of an Al–Mg–Sc alloy subjected to intense plastic straining // Materials Science Forum. 2010. V. 638. P. 1952–1958.

Информация об авторах

Е. В. Арышенский – доктор технических наук, доцент, старший научный сотрудник научно-исследовательской лаборатории электронной микроскопии и обработки изображений Сибирского государственного индустриального университета; ведущий научный сотрудник ОНИЛ №4 Самарского университета.

И. А. Зорин – лаборант-исследователь ОНИЛ-4, инженер-электроник 2 категории лаборатории механических испытаний и электронной микроскопии Сибирского государственного индустриального университета.

А. М. Дриц – кандидат технических наук, ведущий научный сотрудник ОНИЛ-4 Самарского университета.

С. В. Коновалов – доктор технических наук, профессор, проректор по научной и инновационной деятельности Сибирского государственного индустриального университета; главный научный сотрудник ОНИЛ-4 Самарского университета.

М. А. Пимонов – лаборант ОНИЛ-4 Самарского университета.

References

1. Bazhin, V. Y., Gutema, E. M. & Savchenkov, S. A. (2017). Production technology features for aluminum matrix alloys with a silicon carbide framework. *Metallurgist*, 60(11–12), 1267–1272.

2. Savchenkov, S., Kosov, Y., Bazhin, V., Krylov, K. & Kawalla, R. (2021). Microstructural master alloys features of aluminum-erbium system. *Crystals*, 11(11), 1353.

3. Yashin, V. V. (2022). Povysheniye tochnosti goryachey prokatki plit iz alyuminiyevomagniyevykh splavov: dis. ... kand. tekhn. nauk. Samara. P. 168. (In Russ.).

4. Røyset, J. & Ryum, N. (2005). Scandium in aluminium alloys. *International Materials Reviews*, 50(1), 19–44.

5. Zorin, I. A., Drits, A. M., Aryshenskii, E. V., Konovalov, S. V., Grechnikov, F. V. & Komarov, V. S. (2022). The effect of transition metals on the microstructural composition of aluminum alloys in the cast state. *Fundamental'nye problemy sovremennogo materialovedeniya (Basic Problems of Material Science (BPMS))*, 19(4), 520–531. (In Russ.).

6. Zakharov, V. V. & Fisenko, I. A. (2017). Alloying aluminum alloys with scandium. *Metal Science and Heat Treatment*, 59(5–6), 278–284.

7. Ocenasek, V. & Slamova, M. (2001). Resistance to recrystallization due to Sc and Zr addition to Al–Mg alloys. *Materials Characterization*, 47(2), 157–162.

8. Autocratova, E. V. (2007). A promising Al–Mg–Sc alloy for aircraft construction. *Bulletin of the Ufa State Aviation Technical University*, 9(1), 182–183. (In Russ.).

9. Bronz, A. V., Efremov, V. I., Plotnikov, A. D. & Chernyavsky, A. G. (2014). Alloy 1570C is a material for hermetic structures of promising reusable products of RSC «Energia». *Space technology and technology*, 4(7), 62–67. (In Russ.).

10. Forbord, B., Hallem, H., Røyset, J. & Marthinsen, K. (2008). Thermal stability of $Al_3(Sc_x, Zr_{1-x})$ -dispersoids in extruded aluminium alloys. *Materials Science and Engineering: A*, 475(1–2), 241–248.

11. Drits, A. M., Aryshensky, E. V., Kudryavtsev, E. A., Zorin, I. A. & Konovalov, S. V. (2022). Investigation of the decomposition of supersaturated solid solution in high-magnesium aluminum alloys with scandium doped with haf-

nium. *Frontier Materials & Technologies*, (4), 38–48. (In Russ.).

12. Hundert, O., Nes, E. & Ryum, N. (1989). On the zener drag–Addendum. *Acta Metallurgica*, 37(1), 129–133.

13. Aryshensky, E. V. (2020). Study of the features of texture evolution during hot rolling in a continuous group of aviation aluminum alloys. Part I. *Fundamental'nye problemy sovremennogo materialovedeniya (Basic Problems of Material Science (BPMS))*, 17(3), 323–329. (In Russ.).

14. Filatov, Yu. A. (2021). Further development of deformable aluminum alloys based on the Al–Mg–Sc system. *Light alloy technology*, (2), 12–22. (In Russ.).

15. Vatne, H. E., Furu, T., Ørsund, R. & Nes, E. (1996). Modelling recrystallization after hot deformation of aluminium. *Acta materialia*, 44(11), 4463–4473.

16. Humphreys, F. J. & Hatherly, M. (2004). *Recrystallization and related annealing phenomena* second edition. Manchester. P. 605.

17. Kishchik, M. S., Mikhailovskaya, A. V., Levchenko, V. S., Kotov, A. D., Drits, A. M. & Portnoy, V. K. (2017). Formation of fine-grained structure and superplasticity in commercial aluminum alloy 1565ch. *Metal Science and Heat Treatment*, 58, 543–547.

18. Kaibyshev, R., Avtokratova, E. & Sitdikov, O. (2010). Mechanical properties of an Al–Mg–Sc alloy subjected to intense plastic straining. *Materials Science Forum*, 638, 1952–1958.

Information about the authors

E. V. Aryshenskii – Doctor of Technical Sciences, Associate Professor, Senior Researcher at the Research Laboratory of Electron Microscopy and Image Processing of the Siberian State Industrial University; Leading Researcher at ONIL-4 of Samara University.

I. A. Zorin – Laboratory Assistant Researcher ONIL-4, Electronics Engineer of the 2nd category of the Laboratory of Mechanical Testing and Electron Microscopy the Siberian State Industrial University.

A. M. Drits – Candidate of Technical Sciences, Leading Researcher ONIL-4 of Samara University.

S. V. Konovalov – Doctor of Technical Sciences, Professor, Vice-Rector for Scientific and Innovative Activities of the Siberian State Industrial University; Chief Researcher of ONIL-4 Samara University.

M. A. Pimonov – Laboratory Assistant of ONIL-4 Samara University.

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

Статья поступила в редакцию 03.09.2024; одобрена после рецензирования 14.10.2024; принята к публикации 02.12.2024.

The article was received by the editorial board on 03 Sept. 2024; approved after reviewing 14 Oct. 2024; accepted for publication 02 Dec. 2024.

Научная статья

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

УДК 621.791:621.771

doi: 10.25712/ASTU.1811-1416.2024.04.013

ТЕРМИЧЕСКАЯ ОБРАБОТКА ВЫСОКОПРОЧНОГО ЧУГУНА ВЧ 50 С ЦЕЛЮ УЛУЧШЕНИЯ ЕГО СТРУКТУРЫ

Сергей Геннадьевич Иванов¹, Михаил Алексеевич Гурьев²,
Вероника Викторовна Романенко^{3†}, Михаил Николаевич Зенин⁴,
Алексей Михайлович Гурьев⁵

^{1, 2, 3, 4, 5} Алтайский государственный технический университет им. И.И. Ползунова, пр. Ленина, 46, 656038, Барнаул, Россия

^{1, 5} Уханьский текстильный университет, ул. Фангжи, 1, 430073, Ухань, КНР

² Чжэцзян Бриллиант Холодильное Оборудование Ко., ООО, Руао Промышленный парк, Синчан, провинция Чжэцзян, 312500, КНР

¹ serg225582@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-5965-0249>

² gurievma@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-9191-1787>

³ veronika_65@mail.ru[†], <https://orcid.org/0000-0003-2444-4848>

⁴ Mikhail.zenin.96@mail.ru

⁵ gurievam@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-7570-8877>

Аннотация. В работе представлены результаты микроструктурного анализа высокопрочного чугуна ВЧ 50, полученного методом литья в холодно-твердеющие смеси. Для металлографического анализа взяты образцы лопатки дробеметной установки, в составе которых достаточно много цементита (от 8,00 до 14,36 об. %). При большом увеличении явно видна структура эвтектики, представляющая собой смесь цементита и перлита. Чугуны, в составе которых наряду с графитом присутствует цементит, имеют повышенную твердость, большую хрупкость, плохо обрабатываются резанием и могут применяться только после графитизирующего отжига, который исправляет этот литейный брак. Для улучшения структуры был проведен отжиг при температуре 700 °С, который позволил гомогенизировать структурно – фазовое состояние и понизить твердость материала примерно в 2 раза. Повторная термообработка позволила получить равновесную структуру с мартенситной матрицей, повысить пластичность и ударную вязкость материала образцов на 20-27 %.

Ключевые слова: термическая обработка, высокопрочные чугуны, графит, модификация, упрочнение, износостойкость, хрупкость, ударная вязкость, пластичность.

Благодарности: Металлографические исследования выполнены в Центре коллективного пользования АлтГТУ.

Для цитирования: Иванов С.Г., Гурьев М.А., Романенко В.В., Зенин М.Н., Гурьев А.М. Термическая обработка высокопрочного чугуна ВЧ 50 с целью улучшения его структуры // Фундаментальные проблемы современного материаловедения. 2024. Т. 21, № 4. С. 519–526. doi: 10.25712/ASTU.1811-1416.2024.04.013.

Original article

HEAT TREATMENT OF HIGH-STRENGTH CAST IRON VCh 50 TO IMPROVE ITS STRUCTURE

Sergey G. Ivanov¹, Mikhail A. Guryev², Veronika V. Romanenko^{3†}, Mikhail N. Zenin⁴,
Alexey M. Guryev⁵

^{1, 2, 3, 4, 5} I.I. Polzunov Altai State Technical University, Lenin Pr., 46, Barnaul, 656038, Russia

^{1, 5} Wuhan Textile University, FangZhi Road, 1, Wuhan, 430073, China

² Zhejiang Brilliant Refrigeration Equipment Co., Ltd., Ruao Industry Park, Xingchang, Zhejiang Province, 312500, China

¹ serg225582@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-5965-0249>

² gurievma@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-9191-1787>

³ veronika_65@mail.ru[†], <https://orcid.org/0000-0003-2444-4848>

⁴ Mikhail.zenin.96@mail.ru

⁵ gurievam@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-7570-8877>

Abstract. The paper presents the results of a microstructural analysis of high-strength cast iron VCh 50, obtained by casting into cold-hardening mixtures. For metallographic analysis, samples of a shot blasting blade were taken, which contained quite a lot of cementite (from 8.00 to 14.36 vol. %). At high magnification, the eutectic structure is clearly visible, which is a mixture of cementite and pearlite. Cast irons, which contain cementite along with graphite, have increased hardness, greater fragility, are poorly processed by cutting and can only be used after graphitizing annealing, which corrects this casting defect. To improve the structure, annealing was carried out at a temperature of 700 °C, which made it possible to homogenize the structural-phase state and reduce the hardness of the material by approximately 2 times. Repeated heat treatment made it possible to obtain an equilibrium structure with a martensitic matrix and to increase the plasticity and impact strength of the sample material by 20-27 %.

Keywords: heat treatment, ductile cast irons, graphite, modification, hardening, wear resistance, brittleness, impact strength, plasticity.

Acknowledgements: The metallographic research was carried out at the AltSTU Shared Use Center.

For citation: Ivanov, S. G., Guryev, M. A., Romanenko, V. V., Zenin, M. N. & Guryev, A. M. (2024). Heat treatment of high-strength cast iron VCh 50 to improve its structure. *Fundamental'nye problemy sovremennogo materialovedeniya (Basic Problems of Material Science (BPMS))*, 21(4), 519–526. (In Russ.). doi: 10.25712/ASTU.1811-1416.2024.04.013.

Введение

В настоящее время, в машиностроении широко распространены железоуглеродистые сплавы (сталь и чугун), при этом более дешевым, но не менее надежным материалом считается чугун. Высокопрочный чугун получают путем добавления в расплав небольшого количества магния, способствующего образованию графита глобулярной формы. Такие чугуны имеют более высокие механические свойства, не уступающие литой углеродистой стали, сохраняя при этом хорошие литейные свойства и обрабатываемость резанием, способность гасить вибрации, высокую износостойкость. Изменяя химический и фазовый состав чугунов, можно в широких пределах менять их свойства. Совершенствование состава, условий модифицирования с последующей термической обработкой (ТО) отливок позволяет получать высокопрочные чугуны с ферритной и ферритно-мартенситной матрицей. Такие материалы по критической температуре хрупкости и трещиностойкости при статическом и динамическом нагружении конкурируют как конструкционный материал с некоторыми сталями. Чугуны, в структуре которых наряду с графитом присутствует и ледебурит, имеют повышенную твердость, плохо обрабатываются резанием и могут применяться только после графитизирующего отжига, который исправляет этот литейный брак [1].

В настоящее время более 70-80 % заготовок составляют литые заготовки, так как технологии литейного производства являются основным и наиболее выгодным в экономическом плане способом их получения [2, 3]. В последнее время для получения наиболее качествен-

ных отливок используют метод литья в холодно-твердеющие смеси (ХТС). Литье в ХТС значительно улучшает качество необработанных поверхностей отливок по сравнению с другими технологиями литья в песчаные формы [4].

Целью данной работы является выбор метода термической обработки высокопрочных чугунов марки ВЧ 50 с целью улучшения их структуры.

Методика и материалы

Для металлогрфического анализа взяты образцы лопатки дробеметной установки, выполненные из высокопрочного чугуна ВЧ 50. Исследования проводились на отдельно отлитых заготовках, форма и размеры которых выполнены согласно ГОСТ 7293-85 (черт. 2).

Отливку образцов, представленных на анализ, получали методом литья в холодно-твердеющие смеси. Данные смеси не нуждаются в дополнительном нагреве в сушильных печах. Благодаря тому, что в составе смесей предусмотрены связующие компоненты и отвердители, они способны быстро затвердевать на воздухе. Технология литья чугуна в ХТС позволяет добиваться высокого качества поверхности отливки, исключить образование газовых дефектов или засоров. ХТС самые прочные из формовочных смесей, при этом они разрушаются от тепла кристаллизующегося металла, позволяя легко извлечь отливку из формы.

Для металлогрфического анализа использовались темплеты из механически обработанных литых заготовок диаметром 10 мм и высотой 15 мм. Вырезку темплетов с края и с середины образца осуществляли на прецизионном отрезном станке «Microcut-201», затем осуще-

ствляли запрессовку темплетов в бакелитовый компаунд при помощи металлографического пресса «MetaPress». Шлифовку и полировку осуществляли на автоматическом шлифовально-полировальном станке «DigiPrep-P».

Металлографический анализ осуществляли при помощи металлографического микроскопа «Carl Zeiss Axio Observer Z1m» и программного комплекса «ThixoMet PRO» по методикам [5-12].

Результаты и обсуждения

Микроструктура образца после травления реактивом Бераха представлена на рисунке 1. Образец имеет перлитную матрицу (58,07-66,53 об. % перлита). Детальный анализ фазового состава образцов представлен в таблице 1.

Графитовые включения в образце составляют 6,83-11,53 об. % и равномерно распределены по объему. Наибольшая доля включений графита приходится на диаметр от 0,83 до 46,4 мкм (край детали), от 0,83 до 66,5 мкм (середина детали). Причем графит имеет форму, далекую от глобулярной. Из таблицы 1 видно, что в составе чугуна достаточно много цемен-

тита (от 8,00 до 14,36 об. %). При большем увеличении явно видна структура эвтектики, представляющая собой смесь цементита и перлита (рис.2).

Чугуны, в составе которых наряду с графитом присутствует цементит, имеют повышенную твердость (НВ = 600-700 НВ), большую хрупкость, плохо обрабатываются резанием и могут применяться только после графитизирующего отжига, который исправляет этот литейный брак.

В работе для улучшения структуры чугуна ВЧ50 были использованы несколько режимов термической обработки. Стандартный отжиг при температуре 700 °С, с выдержкой при этой температуре и последующим медленным охлаждением вместе с печью до 400 °С, далее – на спокойном воздухе. Такой вид ТО позволил гомогенизировать структурно – фазовое состояние и понизить твердость материала примерно в 2 раза. На рисунке 3 представлена микроструктура образца после ТО. Как видно из рисунка, количество графитовых включений незначительно увеличилось, но степень глобулярности далека от совершенства.



Рис.1. Микроструктура образца для оценки фазового состава, ×50

Fig.1. Microstructure of the sample for phase composition assessment, ×50

Таблица 1. Фазовый состав образца лопатки дробеметной установки

Table 1. Phase composition of a shot blasting machine blade sample

Фаза	Объем, %	
	образец вырезан в середине детали	образец вырезан с краю детали
Перлит	58,07	66,53
Феррит	22,39	12,28
Цементит	8,00	14,36
Графит	11,53	6,83

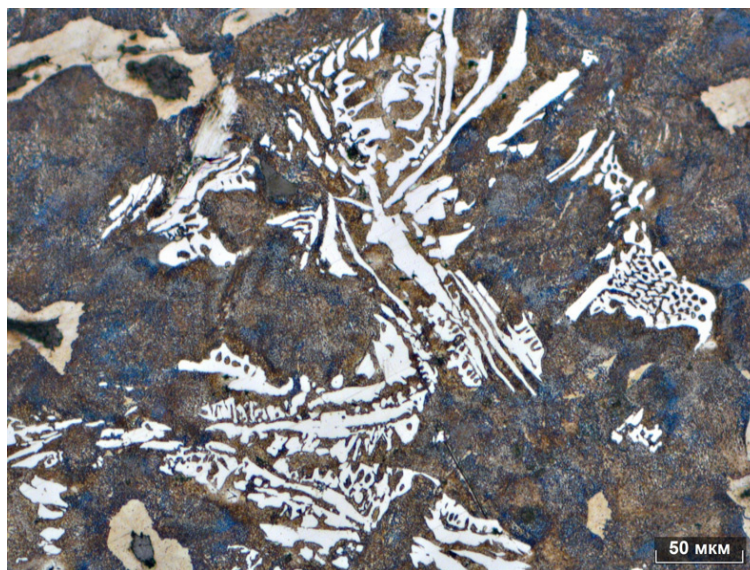


Рис.2. Микроструктура образца с включениями цементита, $\times 200$

Fig.2. Microstructure of a sample with cementite inclusions, $\times 200$

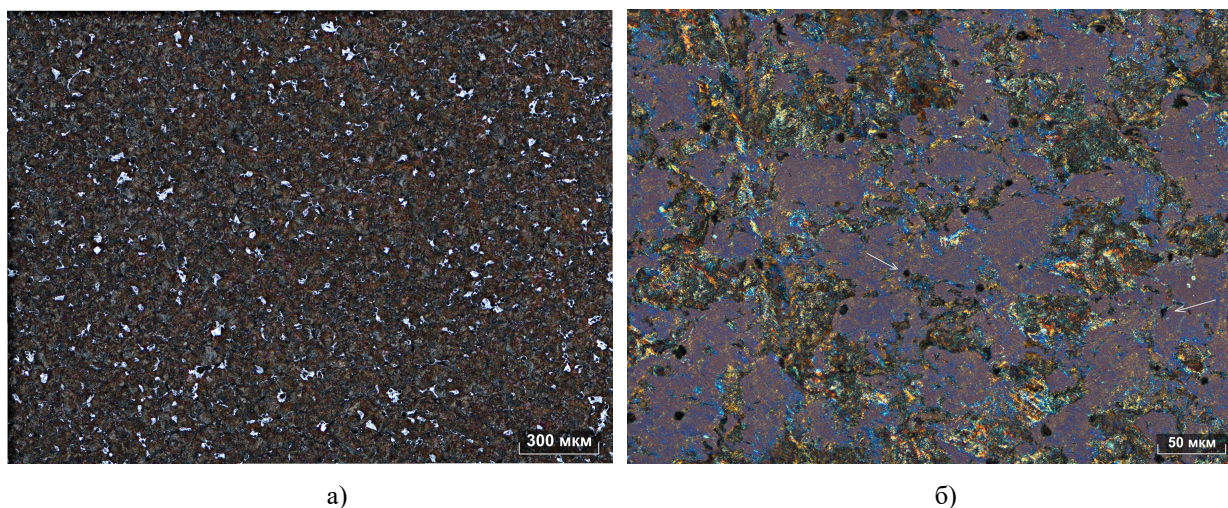


Рис.3. Микроструктура образца после ТО, а – без поляризации, $\times 100$;
б – микроструктура в поляризованном свете, $\times 500$. Стрелками показаны включения графита

Fig.3. Microstructure of the sample after heat treatment (HT), а – without polarization, $\times 100$;
b – microstructure in polarized light, $\times 500$. Arrows indicate graphite inclusions

При большем увеличении видно, что произошло растворение цементита и преобразование его в феррит и графит.

Повторная термическая обработка образцов была проведена по двум режимам.

Режим № 1. Нормализация. Нагрев до температуры $950\text{ }^{\circ}\text{C}$ со скоростью $100\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{час}$, выдержка 1 час, далее – охлаждение на спокойном воздухе до комнатной температуры, затем отпуск $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ в течение 2 часов, охлаждение на спокойном воздухе. В результате ТО сформи-

ровался в большом количестве равновесный графит шаровидной формы, вокруг которого наблюдается ферритная оторочка (рис.4). Цементит, входящий в состав исходной структуры, практически полностью растворился. Данный режим ТО привел к значительному улучшению структуры материала, ее гомогенизации. В результате нормализации увеличилась твердость и прочность образцов, а отпуск способствовал повышению пластичности образовавшейся аустенитной матрицы.

Режим № 2. Закалка. Нагрев до температуры 950 °С, выдержка 30 минут, закалка, затем отпуск при 210 °С в течение 2 часов, охлаждение на спокойном воздухе. На рис.5а представлена микроструктура полированного образца до его травления. Наблюдается равномерное распределение графита в матрице образца. «Лучистая» структура глобул графита позволяет сделать вывод о том, что они были образованы в процессе термообработки. Для определе-

ния состава матрицы образцы были обработаны пикриновой кислотой. В результате закалки образовался мартенсит и остаточный аустенит в количестве 10-15 %. На рис.5б можно наблюдать «иглы» мартенсита отпуска. Данный вид ТО позволил повысить твердость материала в 2-2,25 раза по сравнению с твердостью образцов после отжига (рис.6), получить равновесную структуру, повысить пластичность материала образцов на 20-27 %.

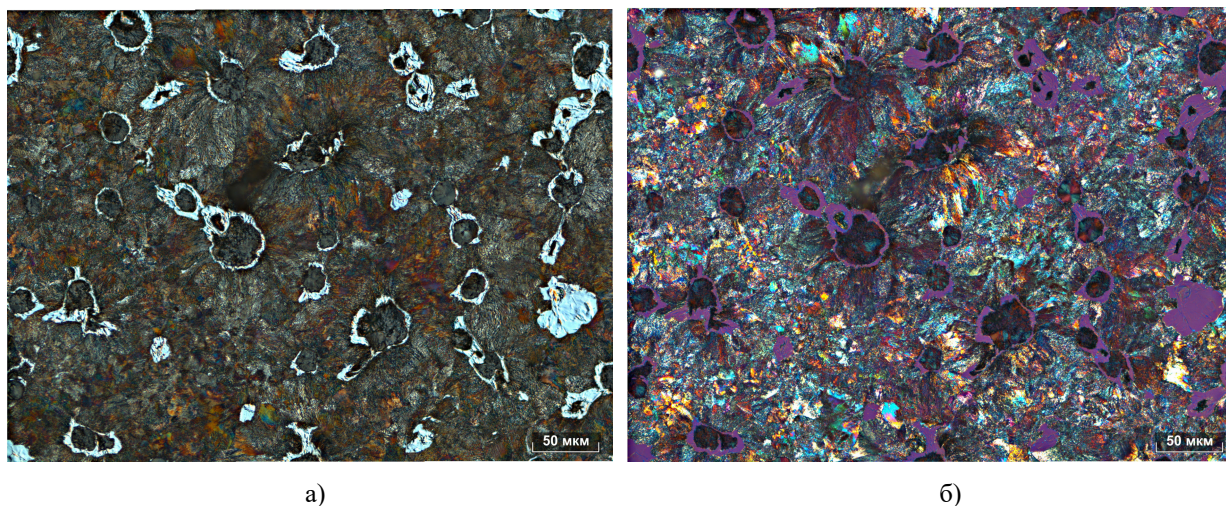


Рис.4. Образец после ТО по режиму № 1: а – без поляризации; б – микроструктура в поляризованном свете, ×500

Fig.4. Sample after HT according to mode No. 1: а – without polarization; б – microstructure in polarized light, ×500

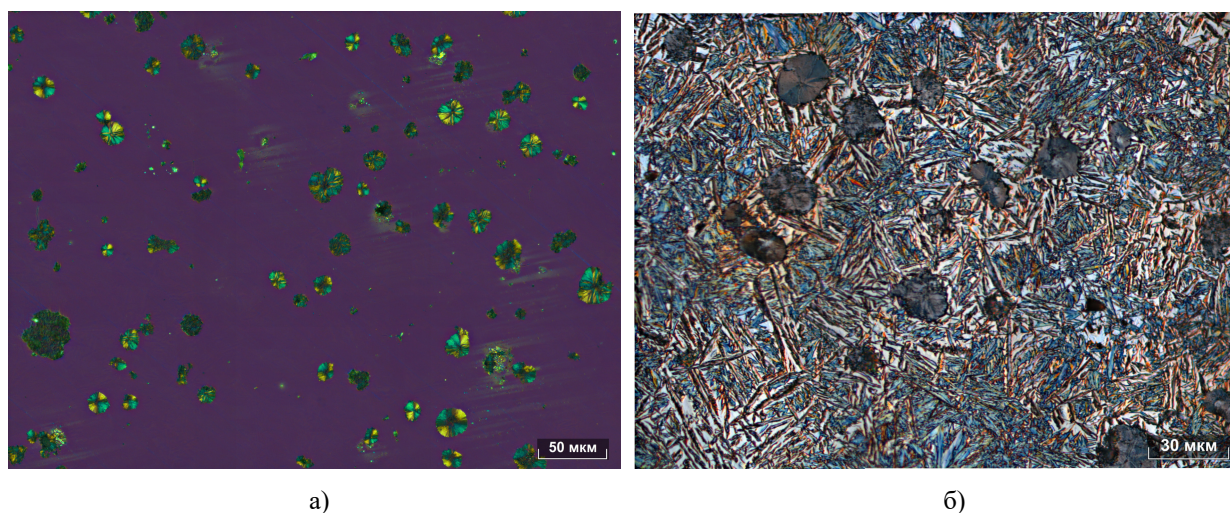


Рис.5. Образец после ТО по режиму № 2: а – в поляризованном свете до травления образца, ×500; б – после травления, ×1000

Fig.5. Sample after HT according to mode No. 2: а – in polarized light before etching the sample, ×500; б – after etching, ×1000

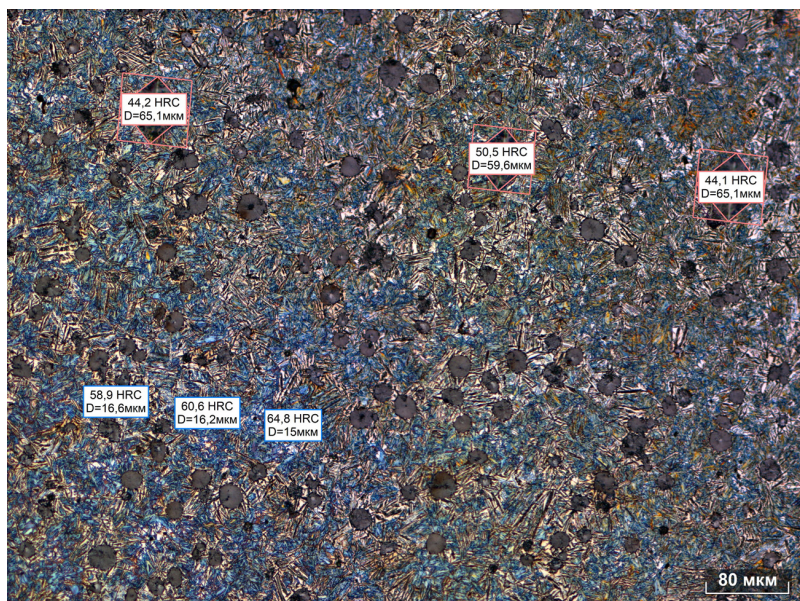


Рис.6. Твердость образца после закалки, $\times 200$

Fig.6. Hardness of the sample after quenching, $\times 200$

Заклучение

Проведенные исследования показали, что отжиг образцов со структурой эвтектики при температуре $700\text{ }^{\circ}\text{C}$ позволил снизить твердость примерно в 2 раза, произошло растворение цементита и преобразование его в феррит и графит. Повторная термообработка позволила получить равновесную структуру с мартенситной матрицей, повысить пластичность и ударную вязкость материала образцов на 20-27 %.

Список литературы

1. Двоглазов Г.А. Материаловедение: учебник для вузов. Ростов-на-Дону.: Феникс, 2015. 445 с.
2. Гурьев М.А., Фильчаков Д.С., Иванов С.Г., Гурьев А.М., Деев В.Б. Технология упрочнения стальных изделий в процессе литья // Литейщик России. 2013. № 6. С. 36–38.
3. Гиршович Н.Г. Чугунное литьё. Л.-М. Государственное научно-техническое издательство литературы по чёрной и цветной металлургии, 1978. 708 с.
4. Мельников А.П., Кукуй Д.М. Современные тенденции развития технологии в литейном производстве // Литьё и металлургия. 2008. Т. 47, № 3. С. 65–80.
5. Иванов С.Г., Гурьев А.М., Лыгденов Б.Д., Гурьев М.А. Морфология и фазовый состав диффузионного боридного слоя на основе металлографического анализа стали 45 // Вестник Сибирского государственного индустриального университета. 2023. Т. 43, № 1. С. 59–65.
6. Гурьев М.А., Гурьев А.М., Иванов С.Г., Аугсткалн А.И. Поверхностное легирование чугунных отливок // Литейное производство. 2021. № 7. С. 6–8.
7. Гурьев М.А., Иванов С.Г., Кошелева Е.А., Гурьев А.М. Проблема инструментальных исследований элементарного состава тонких диффузионных покрытий на железоуглеродных сплавах // Ползуновский альманах. 2021. № 3. С. 3–6.
8. Гурьев М.А., Иванов А.Г., Иванов С.Г., Гурьев А.М. Упрочнение литых сталей поверхностным легированием из борсодержащих обмазок // Успехи современного естествознания. 2010. № 3. С. 123.
9. Иванов С.Г., Гурьев А.М., Земляков С.А., Гурьев М.А., Романенко В.В. Особенности методики подготовки образцов для автоматического анализа карбидной фазы стали X12Ф1 после цементации в вакууме с применением программного комплекса «ThixoMet PRO» // Ползуновский вестник. 2020. № 2. С. 165–168.
10. Гурьев М.А., Аугсткалн А.И., Гурьев А.М., Иванов С.Г. Структура и свойства многокомпонентных диффузионных покрытий на сером чугуне СЧ 25 // Фундаментальные пробле-

мы современного материаловедения. 2020. Т. 17, № 1. С. 26–31.

11. Гурьев М.А., Иванов С.Г., Земляков С.А., Гурьев А.М. Износостойкий высокохромистый чугун, легированный медью // Ползуновский альманах. 2019. № 3. С. 136–138.

12. Иванов С.Г., Гурьев А.М., Марков А.М., Гурьев М.А., Габец А.В. и др. Исследование микроструктуры диффузионных покрытий на чугуне ЧМН-35М, полученных химико-термической обработкой // Фундаментальные проблемы современного материаловедения. 2016. Т. 13, № 4. С. 497–500.

Информация об авторах

С. Г. Иванов – доктор технических наук, ведущий научный сотрудник, доцент, заведующий лабораторией микроскопии, Алтайский государственный технический университет им. И.И. Ползунова, Уханьский текстильный университет.

М. А. Гурьев – кандидат технических наук, доцент, Алтайский государственный технический университет им. И.И. Ползунова, Уханьский текстильный университет, Чжэцзян Бриллиант Холодильное Оборудование Ко., ООО.

В. В. Романенко – кандидат физико-математических наук, доцент Алтайского государственного технического университета им. И.И. Ползунова.

М. Н. Зенин – аспирант, инженер, младший научный сотрудник Алтайского государственного технического университета им. И.И. Ползунова.

А. М. Гурьев – доктор технических наук, профессор, заведующий кафедрой Алтайского государственного технического университета им. И.И. Ползунова, профессор Уханьского текстильного университета.

References

1. Dvoyeglazov, G. A. (2015). *Materialovedeniye: uchebnik dlya vuzov*. Rostov-na-Donu.: Feniks. P. 445. (In Russ.).

2. Gur'yev, M. A., Fil'chakov, D. S., Ivanov, S. G., Gur'yev, A. M. & Deyev, V. B. (2013). Tekhnologiya uprochneniya stal'nykh izdeliy v protsesse lit'ya. *Liteyshchik Rossii*, (6), 36–38. (In Russ.).

3. Girshovich, N. G. (1978). *Chugunnoye lit'yo*. L.-M. Gosudarstvennoye nauchno-tekhnicheskoye izdatel'stvo literatury po chornoy i tsvetnoy metallurgii. P. 708. (In Russ.).

4. Mel'nikov, A. P. & Kukuy, D. M. (2008). Sovremennyye tendentsii razvitiya tekhnologii v liteynom proizvodstve. *Lit'yo i metallurgiya*, 47(3), 65–80. (In Russ.).

5. Ivanov, S. G., Gur'yev, A. M., Lygdenov, B. D. & Gur'yev, M. A. (2023). Morfologiya i fazovyy sostav diffuzionnogo boridnogo sloya na osnove metallograficheskogo analiza stali 45. *Vestnik Sibirskogo gosudarstvennogo industrial'nogo universiteta*, 43(1), 59–65. (In Russ.).

6. Gur'yev, M. A., Gur'yev, A. M., Ivanov, S. G. & Augstkaln, A. I. (2021). Poverkhnostnoye legirovaniye chugunnykh otlivok. *Liteynoye proizvodstvo*, (7), 6–8. (In Russ.).

7. Gur'yev, M. A., Ivanov, S. G., Kosheleva, E. A. & Gur'yev, A. M. (2021). Problema instrumental'nykh issledovaniy elementarnogo sostava tonkikh diffuzionnykh pokrytiy na zhelezouglerodnykh splavakh. *Polzunovskiy al'manakh*, (3), 3–6. (In Russ.).

8. Gur'yev, M. A., Ivanov, A. G., Ivanov, S. G. & Gur'yev, A. M. (2010). Uprochneniye litykh staley poverkhnostnym legirovaniyem iz borsoderzhashchikh obmazok. *Uspekhi sovremennogo yestestvoznaniya*, (3), 123. (In Russ.).

9. Ivanov, S. G., Gur'yev, A. M., Zemlyakov, S. A., Gur'yev, M. A. & Romanenko, V. V. (2020). Osobennosti metodiki podgotovki obraztsov dlya avtomaticheskogo analiza karbidnoy fazy stali KH12F1 posle tsementatsii v vakuume s primeneniyyem programmogo kompleksa «ThixoMet PRO». *Polzunovskiy vestnik*, (2), 165–168. (In Russ.).

10. Gur'yev, M. A., Augstkaln, A. I., Gur'yev, A. M. & Ivanov, S. G. (2020). Struktura i svoystva mnogokomponentnykh diffuzionnykh pokrytiy na serom chugune SCH 25. *Fundamental'nye problemy sovremennogo materialovedeniya (Basic Problems of Material Science (BPMS))*, 17(1), 26–31. (In Russ.).

11. Gur'yev, M. A., Ivanov, S. G., Zemlyakov, S. A. & Gur'yev, A. M. (2019). Iznosostoykiy vysokokhromisty chugun, legirovanny med'yu. *Polzunovskiy al'manakh*, (3), 136–138. (In Russ.).

12. Ivanov, S. G., Gur'yev, A. M., Markov, A. M., Gur'yev, M. A. & Gabets A.V. et al. (2016). Issledovaniye mikrostruktury diffuzionnykh pokrytiy na chugune CHMN-35M, poluchennykh

khimiko-termicheskoy obrabotkoy. *Fundamental'nye problemy sovremennogo materialovedeniya (Basic Problems of Material Science (BPMS))*, 13(4), 497–500. (In Russ.).

Information about the authors

S. G. Ivanov – Doctor of Technical Sciences, Chief Researcher, Associate Professor, Head of the Laboratory of Microscopy, I.I. Polzunov Altai State Technical University, Wuhan Textile University.

M. A. Guryev – Candidate of Technical Sciences, Assistant professor, I.I. Polzunov Altai State Technical University, Wuhan Textile University,

Zhejiang Brilliant Refrigeration Equipment Co., Ltd.

V. V. Romanenko – Candidate of Physical and Mathematical Sciences, Assistant professor, I.I. Polzunov Altai State Technical University.

M. N. Zenin – Graduate Student, Engineer, Junior Researcher, I.I. Polzunov Altai State Technical University.

A. M. Guryev – Doctor of Technical Sciences, Professor, Head of department, I.I. Polzunov Altai State Technical University, Wuhan Textile University.

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

Статья поступила в редакцию 03.09.2024; одобрена после рецензирования 14.10.2024; принята к публикации 02.12.2024.

The article was received by the editorial board on 03 Sept. 2024; approved after reviewing 14 Oct. 2024; accepted for publication 02 Dec. 2024.

Отпечатано в типографии АлтГТУ. Адрес: 656038, Алтайский край, г. Барнаул, пр. Ленина, д. 46

Сдано в набор 16.12.2024 г. Подписано в печать 20.12.2024 г. Дата выхода в свет 23.12.2024 г.

Формат 60x84 1/8 Бумага офсет Гарнитура Таймс Печать цифровая

Усл. печ. л. 14,88 / Тираж 250 экз. Заказ № 88