

ISSN 1811-1416

**ФУНДАМЕНТАЛЬНЫЕ  
ПРОБЛЕМЫ  
СОВРЕМЕННОГО  
МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЯ**

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

**Том 22**

**Март 2025 г.**

**№ 1**

# Фундаментальные проблемы современного материаловедения

## том 22 №1 2025 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:** к.ф.-м.н., доцент Семенова М.Н.

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

E-mail: mariya\_semyonova86@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 АлтГТУ, 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., профессор, 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. 22 No.1 (2025))

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: guriavam@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 Mimy Polytechnic Institute (branch) of North-Eastern Federal University named after M. K. Ammosov, Russia  
**Bebikhov Yu.V.**, PhD, Hab., Head of Department, Mimy 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., Professor, 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. Semenova M.N.

Tel.: +7 (385) 229-08-52 Fax: +7 (385) 236-78-64  
E-mail: mariya\_semyonova86@mail.ru

## СОДЕРЖАНИЕ

### РАЗДЕЛ 1. ФИЗИКА КОНДЕНСИРОВАННОГО СОСТОЯНИЯ

- Д.П. Опра, И.А. Ткаченко, А.М. Зиатдинов, А.И. Неумоин, Н.С. Саенко, С.Л. Синебрюхов, С.В. Гнеденков*  
Магнитные свойства нанокompозитов на основе нанотрубчатого трититаната натрия.....9
- В.Г. Кульков, М.М. Султанов, В.В. Кулькова, Д.Ш. Норов, М.В. Нарыкова, А.А. Левин*  
Изменение механических свойств материала провода после длительной эксплуатации на воздушных линиях передачи.....21
- В.П. Воробьева, А.Э. Зеленая, В.И. Луцык, М.Д. Парфенова*  
Два варианта 3D компьютерной модели фазовой диаграммы Ag-Sb-Sn, определяемые термической стабильностью  $Sb_3Sn_4$ .....31
- М.С. Герасименко, С.Н. Сучков, И.М. Имишинецкий, К.В. Надараиа, Д.В. Машталяр, А.В. Герасименко, С.Л. Синебрюхов, С.В. Гнеденков*  
Морфология и состав борсодержащих ПЭО-покрытий на сплаве магния МА8.....42
- В.Н. Даниленко, Л.У. Киеккужина, Ю.А. Лебедев, В.Д. Ситдииков*  
Структура и фазовый состав металломатричных композитов, полученных кручением под высоким давлением многослойных пластин меди и алюминия.....56
- И.А. Панченко, В.К. Дробышев, М.М. Баженова*  
Послойное инструментальное идентифицирование сплава AA7075, полученного методом аддитивных технологий.....67
- О.В. Бачурина, Р.Т. Мурзаев, Д.В. Бачурин*  
Двумерные дискретные бризеры и их влияние на макроскопические свойства монокристалла алюминия.....77
- Е.Д. Кузьменко, С.В. Матренин*  
Физико-механические свойства наноструктурированной керамики на основе  $Al_2O_3$  упрочненного YSZ.....85
- Р.Т. Мурзаев, М.А. Идрисова, А.А. Назаров*  
Моделирование ультразвуковой сварки нанокристаллической меди.....92
- Е.П. Неустроев, А.Р. Прокопьев*  
Применение быстрого джоулева нагрева для синтеза углеродных нанопленок.....100

*М.Д. Старостенков, Е.В. Лакман, Цзян Би, Гоцзян Донг, Н.Ч.Х. Чунг*

Структурно-фазовые превращения в интерметаллиде NiAl при одноосных высокоскоростных деформациях в отсутствие диссипации энергии.....109

*А.А. Мальцева, С.В. Макаров, В.А. Плотников*

Структурное состояние тонких кремниевых плёнок и их локальная проводимость.....116

## CONTENTS

### SECTION 1. CONDENSED MATTER PHYSICS

- D.P. Opra, I.A. Tkachenko, A.M. Ziatdinov, A.I. Neumoin, N.S. Saenko, S.L.Sinebryukhov, S.V. Gnedenkov**  
Magnetic properties of nanocomposites based on nanotubular sodium trititanate.....9
- V.G. Kul'kov, M.M. Sultanov, V.V. Kul'kova, D.Sh. Norov, M.V. Narykova, A.A. Levin**  
Changes in the mechanical properties of the wire material after prolonged operation on overhead transmission lines.....21
- V.P. Vorob'eva, A.E. Zelenaya, V.I. Lutsyk, M.D. Parfenova**  
Two versions of 3D computer model of the Ag-Sb-Sn phase diagram, determined by the thermal stability of  $Sb_3Sn_4$ .....31
- M.S. Gerasimenko, S.N. Suchkov, I.M. Imshinetsky, K.V. Nadaraia, D.V. Mashtalyar, A.V. Gerasimenko, S.L. Sinebryukhov, S.V. Gnedenkov**  
Morphology and composition of boron-containing PEO-coatings on mg alloy MA8.....42
- V.N. Danilenko, L.U. Kuekkuzhina, Y.A. Lebedev, Sitdikov V.D.**  
Structure and phase composition of multilayer metal matrix composite produced by high pressure torsion of aluminum and copper plates.....56
- I.A. Panchenko, V.K. Drobyshev, M.M. Bazhenova**  
Layered instrumental indentation of alloy AA7075 obtained by the method of additive technologies.....67
- O.V. Bachurina, R.T. Murzaev, D.V. Bachurin**  
Two-dimensional breathers and their influence on macroscopic properties of aluminum monocrystal.....77
- E.D. Kuzmenko, S.V. Matrenin**  
Physical and mechanical properties of nanostructured ceramics based on  $Al_2O_3$  toughened YSZ.....85
- R.T. Murzaev, M.A. Idrisova, A.A. Nazarov**  
Simulation of ultrasonic welding of nanocrystalline copper.....92
- E.P. Neustroev, A.R. Prokopev**  
Application of fast joule heating for synthesis of carbon nanofilms.....100

**M. D. Starostenkov, E. V. Lakman, Bi. J., G. Dong, N. T. H. Trung**

Structural phase transformations in intermetallic NiAl under uniaxial high-speed deformations in the absence of energy dissipation.....109

**A.A. Maltseva, S.V. Makarov, V.A. Plotnikov**

The structural state of thin silicon films and their local conductivity.....116

## РАЗДЕЛ 1. ФИЗИКА КОНДЕНСИРОВАННОГО СОСТОЯНИЯ

Научная статья

1.3.8. Физика конденсированного состояния (физико-математические науки)

УДК 537.62; 543.429.22

doi: 10.25712/ASTU.1811-1416.2025.01.001

### МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА НАНОКОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ НАНОТРУБЧАТОГО ТРИТИНАТА НАТРИЯ

Денис Павлович Опра<sup>1</sup>, Иван Анатольевич Ткаченко<sup>2</sup>, Альберт Муктасимович Зиятдинов<sup>3</sup>,  
Антон Иванович Неумоин<sup>4†</sup>, Никита Сергеевич Саенко<sup>5</sup>, Сергей Леонидович Синебрюхов<sup>6</sup>,  
Сергей Васильевич Гнеденков<sup>7</sup>

<sup>1,2,3,4,5,6,7</sup> Институт химии Дальневосточного отделения РАН, проспект 100-летия Владивостока, 159, г. Владивосток 690022

<sup>1</sup> dp.opra@ich.dvo.ru (ORCID 0000-0003-4337-5550)

<sup>2</sup> tkachenko@ich.dvo.ru (ORCID 0000-0001-7923-1319)

<sup>3</sup> ziatdinov@ich.dvo.ru (ORCID 0000-0001-7917-9207)

<sup>4</sup> anton\_neumoin@ich.dvo.ru<sup>†</sup> (ORCID 0009-0000-1664-5450)

<sup>5</sup> saenko@ich.dvo.ru (ORCID 0000-0002-1242-6792)

<sup>6</sup> sls@ich.dvo.ru (ORCID 0000-0002-0963-0557)

<sup>7</sup> svg21@hotmail.com (ORCID 0000-0003-1576-8680)

**Аннотация.** В последнее время наноструктурированный  $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$  привлекает все большее внимание исследователей в качестве перспективного материала для газовых датчиков, фотокатализаторов, ортопедических приспособлений, аккумуляторов, суперконденсаторов и пр. В ряде случаев специфика использования таких материалов требует наличия у них магнитных свойств, например, для сепарации наночастиц из водных сред или для адресной доставки лекарств. В рамках настоящей работы разработана методика получения композиционных наноматериалов на основе многостенных нанотрубок  $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$  и  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  ( $\alpha$ -фаза). Внешний диаметр многостенных нанотрубок равен 7–10 нм, внутренний – 3,5–4 нм, а расстояние между стенками составляет 1–2 Å. Наноконпозиты  $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7\text{--Fe}_2\text{O}_3$  получены одностадийным гидротермальным методом за счет одновременной обработки диоксида титана и трихлорида железа в концентрированном растворе гидроксида натрия. В сравнении с трититанатом натрия наноконпозиты  $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7\text{--Fe}_2\text{O}_3$  имеют улучшенную оптическую активность, особенно в видимой области, и уменьшенную ширину запрещенной зоны (с 3,29 до 2,85 эВ) за счет образования гетероперехода между двумя полупроводниками. Наноконпозиты  $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7\text{--Fe}_2\text{O}_3$  демонстрируют суперпарамагнитные свойства при комнатной температуре, их намагниченность возрастает с ростом содержания фазы  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , коэрцитивная сила достигает 965 Э (при 3 К).

**Ключевые слова:** наноконпозит,  $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ , многостенные нанотрубки,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , магнитные свойства, ширина запрещенной зоны, гидротермальный синтез.

**Благодарности:** Синтез материалов выполнен в рамках задач проекта Российского научного фонда (грант № 19-73-10017). Характеризация проведена в контексте государственного задания Института химии Дальневосточного отделения РАН, утвержденного Минобрнауки России (№ FWFN(0205)-2022-0003, № FWFN(0205)-2022-0004). Электронно-микроскопические исследования проводили, в числе прочего, в ЦКП “Дальневосточный центр электронной микроскопии” в ННЦМБ ДВО РАН (г. Владивосток), ЦКП “Биотехнология и генетическая инженерия” в ФНЦ Биоразнообразия ДВО РАН (г. Владивосток) и ЦКП “Визуализация высокого разрешения” в Сколтехе (г. Москва).

**Для цитирования:** Опра Д.П., Ткаченко И.А., Зиятдинов А.М., Неумоин А.И., Саенко Н.С., Синебрюхов С.Л., Гнеденков С.В. Магнитные свойства наноконпозитов на основе нанотрубчатого трититаната натрия // Фундаментальные проблемы современного материаловедения. 2025. Т. 22, № 1. С. 9–20. doi: 10.25712/ASTU.1811-1416.2025.01.001.

Original article

## MAGNETIC PROPERTIES OF NANOCOMPOSITES BASED ON NANOTUBULAR SODIUM TRITITANATE

Denis P. Opra<sup>1</sup>, Ivan A. Tkachenko<sup>2</sup>, Albert M. Ziatdinov<sup>3</sup>, Anton I. Neumoin<sup>4†</sup>, Nikita S. Saenko<sup>5</sup>, Sergey L. Sinebryukhov<sup>6</sup>, Sergey V. Gnedenkov<sup>7</sup>

<sup>1,2,3,4,5,6,7</sup> Institute of Chemistry, Far Eastern Branch of the Russian Academy of Sciences, 690022 Vladivostok, Russia

<sup>1</sup> dp.opra@ich.dvo.ru (ORCID 0000-0003-4337-5550)

<sup>2</sup> tkachenko@ich.dvo.ru (ORCID 0000-0001-7923-1319)

<sup>3</sup> ziatdinov@ich.dvo.ru (ORCID 0000-0001-7917-9207)

<sup>4</sup> anton\_neumoin@ich.dvo.ru<sup>†</sup> (ORCID 0009-0000-1664-5450)

<sup>5</sup> saenko@ich.dvo.ru (ORCID 0000-0002-1242-6792)

<sup>6</sup> sls@ich.dvo.ru (ORCID 0000-0002-0963-0557)

<sup>7</sup> svg21@hotmail.com (ORCID 0000-0003-1576-8680)

**Abstract.** Recently, nanostructured  $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$  has attracted increasing attention of researchers as a promising material for gas sensors, photocatalysts, orthopedic devices, batteries, supercapacitors, etc. In some cases, the usage of such materials requires magnetic properties, e.g., for separation of nanoparticles from aqueous media or for targeted drug delivery. In this work, a method for preparing composite nanomaterials based on  $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$  and  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  ( $\alpha$ -phase) multi-walled nanotubes has been developed. The outer diameter of multi-walled nanotubes is 7–10 nm, the inner diameter is 3.5–4 nm, and the distance between walls is 1–2 Å.  $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7\text{--Fe}_2\text{O}_3$  nanocomposites were synthesized by a one-step hydrothermal method due to the simultaneous treatment of titanium dioxide and iron trichloride in a concentrated sodium hydroxide solution. Compared to sodium trititanate,  $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7\text{--Fe}_2\text{O}_3$  nanocomposites have improved optical activity, especially in the visible region, and a reduced band gap (from 3.29 to 2.85 eV) due to the formation of a heterojunction between two semiconductors. Nanocomposites  $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7\text{--Fe}_2\text{O}_3$  exhibit superparamagnetic properties at room temperature, their magnetization increases with increasing  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  phase content, and the coercive force reaches 965 Oe (at 3 K).

**Keywords:** nanocomposite,  $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ , multi-walled nanotubes,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , magnetic properties, band gap, hydrothermal synthesis.

**Acknowledgements:** The synthesis of materials was carried out within the scopes of the grant No. 19-73-10017 from the Russian Science Foundation. The characterization was performed with a financial support of the state assignment of the Institute of Chemistry FEB RAS (themes No. FWFN(0205)-2022-0003 and No. FWFN(0205)-2022-0004). Electron microscopy studies were carried out at the “Far Eastern Center for Electron Microscopy” (A.V. Zhirmunsky National Scientific Center of Marine Biology FEB RAS, Vladivostok, “Instrumental Centre for Biotechnology and Gene Engineering” (Federal Scientific Center of the East Asia Terrestrial Biodiversity FEB RAS, Vladivostok), and “Advanced Imaging Core Faculty” Skolkovo Institute of Science and Technology, Moscow).

Federal Scientific Center of the East Asia Terrestrial Biodiversity

**For citation:** Opra D.P., Tkachenko I.A., Ziatdinov A.M., Neumoin A.I., Saenko N.S., Sinebryukhov S.L., Gnedenkov S.V. (2025). Magnetic properties of nanocomposites based on nanotubular sodium trititanate. *Fundamental'nye problemy sovremennoy materialovedeniya (Basic Problems of Material Science (BPMS))*, 22(1), 9–20. (In Russ.). doi: 10.25712/ASTU.1811-1416.2025.01.001.

### Введение

В настоящее время внимание исследователей во многом сосредоточено на создании новых материалов с уникальными свойствами на основе оксидных соединений титана. К таким соединениям относится и  $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$  (тртитанат натрия), входящий в гомологический ряд  $\text{Na}_2\text{Ti}_n\text{O}_{2n+1}$  ( $n = 2\text{--}9$ ) с  $n = 3$ . Структура  $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$  построена из отрицательно заряженных слоев искаженных октаэдров  $[\text{TiO}_6]$  между которыми

локализованы катионы натрия, распределенные по двум кристаллографическим позициям. Кислородные октаэдры в слоях соединяются друг с другом общими ребрами и вершинами.  $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$  имеет моноклинную решетку (пространственная группа  $P2_1/m$ ) с углом  $\beta = 101,57^\circ$  и параметрами  $a = 8,57$  Å,  $b = 3,80$  Å,  $c = 9,13$  Å.  $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$  относится к классу широкозонных полупроводников; ширина его запрещенной зоны составляет около 3,0–3,4 эВ [1,2]. Интерес исследователей к  $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$  обу-

словлен его химическими свойствами и возможностью использования в качестве компонента покрытий для химических сенсоров газов [3,4], ортопедических конструкций [5,6], фотокатализаторов для очистки воды и получения водорода [7,8] благодаря химической стабильности, нетоксичности, биологической инертности и относительно низкой стоимости. В последние годы сообщается о возможности использования  $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$  и как электроактивного материала для создания аккумуляторов и суперконденсаторов нового поколения на базе натрия [9–12]. А в работе [13] описан способ создания с использованием  $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$  термостойких мембран для топливных элементов прямого окисления метанола. Надо отметить, что в этих случаях  $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$  нередко применяется в наноструктурированной форме, чаще в виде нанотрубок. Нанотрубки  $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$  могут выступать и как носители для адресной доставки лекарственных препаратов [14,15].

Одним из важных направлений модификации материалов на основе нанотрубчатого  $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$  является придание ему магнитных свойств. В практическом приложении это может быть полезно, например, при создании так называемых магнитных фотокатализаторов с целью обеспечения условий для магнитной сепарации частиц фотокатализатора из водных сред или при проектировании систем доставки лекарственных веществ с целью создания возможностей для их направленного транспорта или активации выхода. Эту задачу можно решить за счет комбинации  $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$  с магнитными фазами, как, например,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .

Целью настоящей работы являлась разработка способа получения композиционных систем на основе нанотрубок  $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$  и  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , изучение магнитных характеристик во взаимосвязи с содержанием  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .

### Материалы и методы

Нанокompозиты на основе нанотрубок  $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$  получали гидротермальным способом по следующей методике. Навеску диоксида титана P25 (99,7%; “Sigma-Aldrich”, США) массой 400 мг диспергировали в 32 мл 10 М водного раствора гидроксида натрия (х.ч.; “Экос-1”, Россия) при ультразвуковом воздействии в течение 30 мин. После к полученной суспензии добавили навеску трихлорида железа в форме гексагидрата (ч.; “Купавнареактив”, Россия) массой 40, 80, 120 и 160 мг при постоянном пе-

ремешивании. Затем смесь помещали в автоклав с футеровкой из политетрафторэтилена объемом 50 мл и выдерживали при 130 °С в течение 20 ч. Образовавшийся в результате реакции продукт отделяли центрифугированием, промывали дистиллированной водой до нейтрального pH, сушили на воздухе при 120 °С и отжигали в атмосфере аргона при 400 °С в течение 3 ч. Полученные таким путем нанокompозиты в соответствии с количеством вводимого железосодержащего прекурсора (40, 80, 120 и 160 мг) маркировали как TNT/FO-1, TNT/FO-2, TNT/FO-3 и TNT/FO-4, соответственно. Для сравнения свойств композиционных материалов по схожей процедуре, но без использования б-водного трихлорида железа, получали нанотрубчатый  $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$  (здесь и далее обозначен как TNT).

Фазовый состав полученных материалов изучали методом рентгеновской дифракции на дифрактометре D8-Advance (“Bruker”, Германия): излучение  $\text{CuK}_\alpha$  (40 кВ, 40 мА); диапазон 2 $\theta$  углов 5–60°: шаг 0,02°. Идентификацию фаз выполняли с помощью программы Difffrac.Eva ver.6 и базы данных PDF (2015 г.).

Исследование морфологии синтезированных материалов выполняли методами сканирующей (СЭМ), просвечивающей (ПЭМ) и сканирующей просвечивающей (СПЭМ) электронной микроскопии, в том числе высокого разрешения (ВПЭМ) на микроскопах S5500 (“Hitachi”, Япония), Libra 120 (“Carl Zeiss”, Германия) и Titan Themis Z (“Thermo Fisher Scientific”, США). Для СЭМ-исследований образец закрепляли на предметном столике с помощью углеродного скотча. Образец для исследования методом ПЭМ наносили на медную сетку с углеродным покрытием (Lacey). Для ВПЭМ-исследований пробоподготовка заключалась в ультразвуковом диспергировании образца в ацетоне с последующим нанесением капли дисперсии на золотую сетку, покрытую слоем аморфного углерода (Lacey). Изображения ПЭМ светлого поля и электронной дифракции (ЭД) получали с использованием 4к × 4К BM-Ceta CMOS-камеры. Анализ методом энергодисперсионной спектроскопии (ЭДС) проводили с помощью системы детекторов Super-X на микроскопе Titan Themis Z.

Текстурные характеристики исследовали методом низкотемпературной (77 К) адсорбции–десорбции азота на приборе Autosorb iQ (“Quantachrome”, США).

Оптоэлектронные свойства образцов исследовали на спектрофотометре Shimadzu UV2600 (Япония) с интегрирующей сферой ISR-2600Plus. Съемку проводили в диапазоне длин волн 200–1400 нм, в роли образца сравнения использовали сульфат бария.

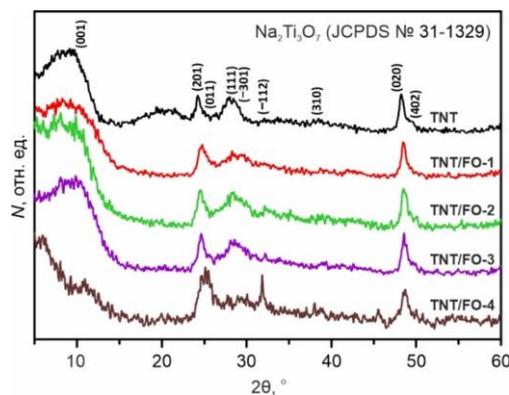
Спектры электронного магнитного резонанса (ЭМР) образцов записывали на приборе JES-X330 (“JEOL”, Япония) в X-диапазоне рабочей частоты при следующих условиях: микроволновая мощность 1 мВт, развертка магнитного поля в диапазоне 0–1000 мТл, модуляция частоты 100 кГц.

Магнитные свойства исследовали с помощью вибромагнетометра входящего в состав станции PPMS 9T фирмы “Quantum Design” (США). Полевые зависимости намагниченности записывали при температурах 300 и 2 К в диапазоне магнитных полей  $\pm 30$  кЭ. Скорость изменения температуры при измерениях в режиме охлаждения как во внешнем магнитном поле (FC-режим), так в его отсутствие (ZFC-режим) равна 1 град/мин. Значение внешнего поля при исследовании температурных зависимостей составило 200 Э.

### Результаты и обсуждение

Рентгеновские дифрактограммы всех синтезированных образцов (рис. 1) имеют схожий вид, наблюдаемые рефлексы размыты. Такая картина, согласно литературным источникам [16,17], характерна для нанокристаллических материалов на основе  $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ , получаемых гидротермальным способом. В ходе индирования установлено, что наиболее выраженные рефлексы на дифрактограммах соответствуют плоскостям (001), (201), (011), (111), ( $-301$ ), ( $-112$ ), (310), (020) и (402) трититаната натрия (карточка JCPDS № 31-1329). Рефлексов, отвечающих фазам железа на дифрактограммах анализируемых образцов не обнаружено, вероятно, из-за малого количества. Здесь надо отметить, что дифракционная картина (данные не представлены здесь) композиционного материала, синтезированного тем же способом, но с использованием большего количества  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (400 мг), включает рефлексы  $\alpha$ -фазы оксида железа(III) ромбической сингонии с пространственной группой  $R\bar{3}c$  (JCPDS № 89-0599). С другой стороны, отсутствие дифракционных рефлексов железосодержащих фаз на рентгенограммах образцов TNT/FO-1, TNT/FO-2, TNT/FO-3 и TNT-FO4 может говорить и о

встраивании железа в кристаллическую решетку трититаната натрия.



**Рис. 1.** Дифрактограммы синтезированных материалов на основе  $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ , полученных из реакционной смеси с различным содержанием железосодержащего прекурсора TNT/FO-1 (40 мг), TNT/FO-2 (80 мг), TNT/FO-3 (120 мг) и TNT/FO-4 (160 мг)

**Fig.1.** X-ray diffraction patterns of the synthesized materials based on  $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ , obtained from a reaction mixture with different contents of the iron-containing precursor: TNT/FO-1 (40 mg), TNT/FO-2 (80 mg), TNT/FO-3 (120 mg), and TNT/FO-4 (160 mg)

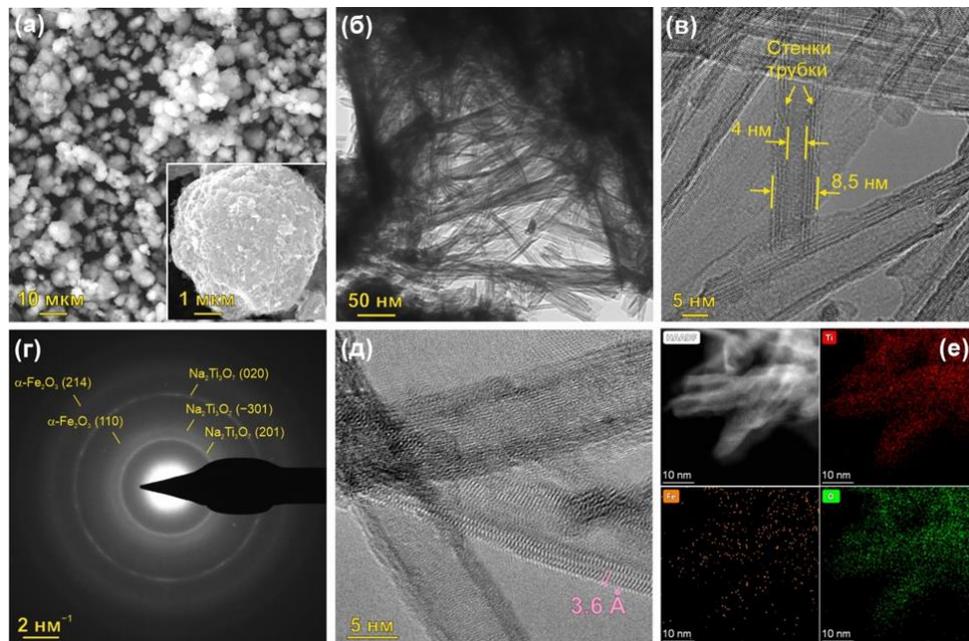
На рис. 2а показаны СЭМ-снимки с различным увеличением образца TNT/FO-2. Как следует из анализа изображений, материал состоит из микроскопических частиц близкой к сферической форме. Снимок, сделанный при большем увеличении в режиме ПЭМ (рис. 2б), показывает, что эти микрочастицы состоят из более мелких объектов, а именно, нанотрубок с внешним диаметром от 7 до 10 нм. На ПЭМ-снимке высокого разрешения (рис. 2в) видно, что нанотрубки многослойные (их стенки, в большинстве своем, составлены из трех слоев). Внутренний диаметр таких многослойных нанотрубок составляет 3,5–4 нм. Результаты электронно-микроскопических исследований для остальных образцов свидетельствуют о схожей морфологии. На рис. 2г представлены результаты микродифракции для нанокompозита. На микродифракционной картине наблюдается серия концентрических окружностей с межплоскостными расстояниями  $\sim 3,6$ ,  $3,0$  и  $1,9$  Å, характерными для кристаллических плоскостей (201), ( $-301$ ) и (020) трититаната натрия. Помимо того, изображение содержит несколько диффузных колец, соответствующих межплоскостным расстояниям  $\sim 2,5$  и  $1,5$  Å. Такие межплоскостные расстояния характерны для плоскостей (110) и (214)  $\alpha$ -фазы  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Рис. 2д пока-

зывает ВПЭМ-изображение нанотрубок, на стенках которых видны кристаллические плоскости с расстоянием  $\sim 3,6$  Å. Это согласуется с данными микродифракции. На рис. 2е показаны карты распределения элементов Ti, Fe и O в образце TNT/FO-2. Согласно этим данным, элементы сосредоточены в нанокмпозите более или менее однородно. Здесь надо отметить, что во всех исследуемых образцах содержание натрия на 35–40 % ниже стехиометрического содержания в  $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ . Это, вероятно, объясняется нахождением образцов в гидратированной форме ( $\text{Na}_{2-x}\text{H}_x\text{Ti}_3\text{O}_7$ ) из-за  $\text{Na}^+/\text{H}^+$  обмена при промывке водой.

На рис. 3 представлены результаты исследования материалов методом низкотемпературной адсорбции-десорбции азота. Для всех образцов характерны изотермы IV типа по классификации IUPAC, что свидетельствует о мезопористой структуре материала. Гистерезис во всех случаях относится к типу H3 (форма пор – цилиндрическая). Согласно графикам, приведенным на вставке к рис. 3, размер пор для анализируемых материалов варьируется в диапазоне между 10 и 6 нм (табл. 1). Удельная площадь поверхности и суммарный удельный

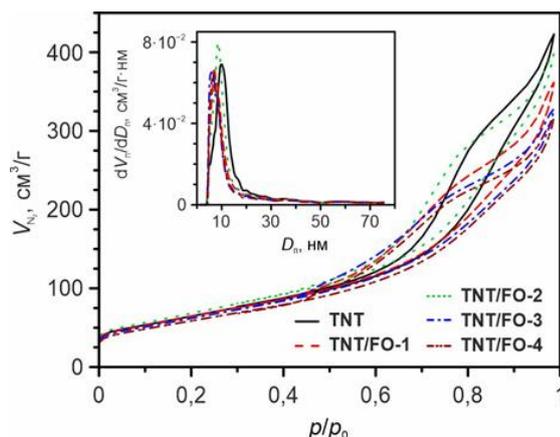
объем пористого пространства образцов изменяются, соответственно, в пределах 228–195  $\text{m}^2/\text{г}$  и 0,61–0,45  $\text{cm}^3/\text{г}$  (табл. 1), не обнаруживая определенную зависимость от концентрации хлорида железа в исходной реакционной смеси.

Зарегистрированные в ходе спектрофотометрических измерений спектры диффузного отражения приведены на рис. 4. Видно, что в случае композиционных наноматериалов край фундаментального поглощения  $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$  сдвигается в красную область (в сторону больших длин волн); т.н. батохромный эффект. Также для нанокмпозитов свойственна усиленная оптическая активность в видимом (с полосой поглощения при  $\sim 480$  нм) и ближнем инфракрасном спектральных диапазонах (гиперхромный эффект). Тренд наблюдаемых изменений с ростом содержания  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  в образцах носит линейный характер. Ширину запрещенной зоны исследуемых образцов определяли из графиков Тауца (с учетом преобразования Кубелки-Мунка) для случая не прямых разрешенных электронных переходов, как показано на вставке к рис. 4. В таблице 2 даны полученные значения ширины запрещенной зоны.



**Рис. 2.** Микрофотографии нанокмпозита  $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7\text{--Fe}_2\text{O}_3$  (TNT/FO-2) в режиме СЭМ (а), ПЭМ (б), и ВПЭМ (в), микродифракционная картина (г), ВПЭМ-изображение, иллюстрирующее плоскости с расстоянием  $\sim 3,6$  Å на стенках нанотрубки (д), визуализация распределения элементов Ti, Fe, O (е) и соответствующее изображение, полученное в режиме высокоугловой СПЭМ в темном поле (HAADF)

**Fig. 2.** Microphotographs of the  $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7\text{--Fe}_2\text{O}_3$  nanocomposite (TNT/FO-2) in SEM (a), TEM (b), and HRTEM (c) modes, selected area electron diffraction pattern (d), HRTEM image illustrating planes with a distance of  $\sim 3.6$  Å on the nanotube walls (e), distribution of Ti, Fe, O elements (f) and the corresponding image obtained in high-angle annular dark-field (HAADF) STEM



**Рис. 3.** Изотермы низкотемпературной (77 К) адсорбции–десорбции азота и кривые распределения пор по размерам (вставка) для образцов на основе  $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$

**Fig. 3.** Isotherms of low-temperature (77 K) nitrogen adsorption–desorption and pore size distribution curves (inset) for the samples based on  $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$

**Таблица 1.** Удельная площадь поверхности ( $S_{sp}$ ), суммарный удельный объем ( $V_p$ ) и размер пор ( $D_p$ ) для нанокompозитов и  $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$

**Table 1.** Specific surface area ( $S_{sp}$ ), total specific volume ( $V_p$ ) and pore size ( $D_p$ ) for the nanocomposites and pure  $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$

Образец	$S_{sp}$ , м <sup>2</sup> /г	$V_p$ , см <sup>3</sup> /г	$D_p$ , нм
TNT	215,5	0,61	10,1
TNT/FO-1	210,5	0,51	7,0
TNT/FO-2	227,7	0,58	8,5
TNT/FO-3	206,6	0,47	5,9
TNT/FO-4	195,2	0,45	6,8

**Таблица 2.** Ширина запрещенной зоны ( $E_g$ ) и коэрцитивная сила ( $H_c$ ) для  $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$  и композиционных материалов на его основе

**Table 2.** Band gap ( $E_g$ ) and coercive force ( $H_c$ ) for the  $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$  and  $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7\text{-Fe}_2\text{O}_3$  composites

Образец	$E_g$ , эВ	$H_c$ (при 3 К), Э
TNT	3,29	–
TNT/FO-1	3,15	265
TNT/FO-2	2,93	440
TNT/FO-3	2,86	890
TNT/FO-4	2,85	965

Зафиксированные изменения в оптоэлектронных свойствах исследуемых материалов обусловлены, вероятно, образованием гетероперехода между  $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$  и  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ . Ширина запрещенной зоны  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  равна 1,9–2,2 эВ [18],  $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$  – 3,0–3,4 эВ [1,2]. Такое различие в относительном положении зон проводимости и валентных зон трититаната натрия и  $\alpha$ -фазы оксида железа(III) делают возможным переход электронов между  $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$  и  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , что и

приводит к возрастанию активности. Еще одной причиной наблюдаемых изменений может быть встраивание ионов  $\text{Fe}^{3+}$  в решетку  $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ . В таком случае примесные центры  $\text{Fe}^{3+}$  образуют в запрещенной зоне трититаната натрия соответствующие уровни энергии. На рис. 5 представлены результаты исследования магнитных характеристик образцов на основе  $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ .

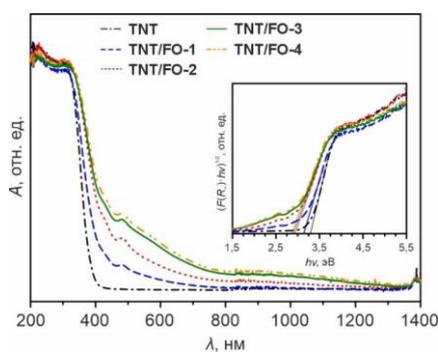


Рис. 4. Спектры диффузного отражения для материалов на основе  $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ . На вставке представлены данные в координатах Тауца

Fig. 4. Diffuse reflectance spectra for the materials based on  $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ . The inset shows Tauc plots

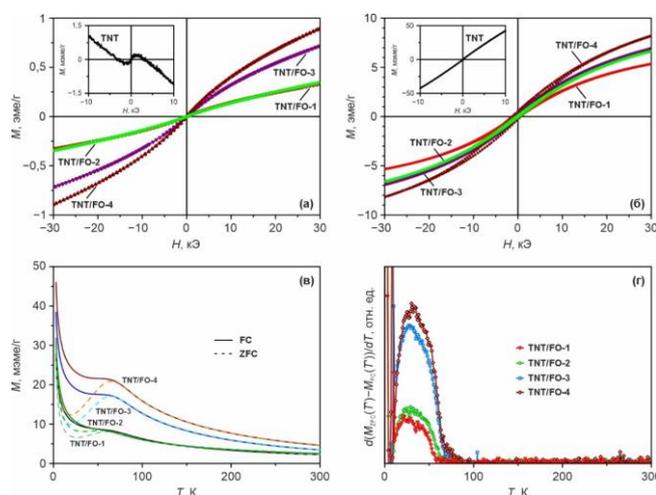


Рис. 5. Полевая зависимость намагниченности нанокмозитов и  $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$  (на вставках) при комнатной температуре (а) и 3 К (б), температурная зависимость намагниченности в режимах ZFC и FC (в), температурная зависимость  $d(M_{\text{ZFC}}(T) - M_{\text{FC}}(T)) / dT$  (г) для нанокмозитов  $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7\text{-Fe}_2\text{O}_3$

Fig. 5. Field dependence of magnetization of the nanocomposites and  $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$  (in insets) at room temperature (a) and 3 K (b), temperature dependence of magnetization in the ZFC and FC modes (c), temperature dependence of  $d(M_{\text{ZFC}}(T) - M_{\text{FC}}(T)) / dT$  (d) of the  $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7\text{-Fe}_2\text{O}_3$  nanocomposites

Согласно полевой зависимости намагниченности (рис. 5а), полученной при комнатной температуре,  $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$  имеет ферромагнитное упорядочение в области малых полей. Увеличение внешнего магнитного поля приводит к росту диамагнитного вклада и при полях больших чем 2 кЭ кривая имеет вид характерный для диамагнитного материала. Такое поведение полевой зависимости намагниченности, вероятнее всего, свидетельствует о наличии примесей в образце. Однако наличие упорядоченных дефектов различного типа в

структуре  $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$  также может оказать сильное влияние на его магнитные свойства. К числу таких упорядочений можно отнести локализацию точечных дефектов приповерхностных слоях  $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ , что обеспечивает появление магнитоупорядоченного состояния [19] Форма кривых намагниченности нанокмозитов  $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7\text{-Fe}_2\text{O}_3$  имеет иной вид, как следует из рис. 5а. Намагниченность нанокмозитов монотонно возрастает с ростом содержания фазы  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . При этом, увеличение количества  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  приводит к большему отклонению от линейности (характерной для

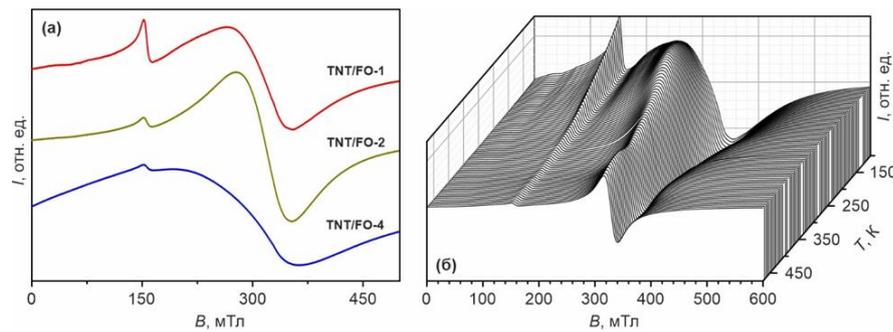
$\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ ) полевой зависимости намагниченности.

Охлаждение  $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$  до 3 К во внешнем магнитном поле (рис. 5б), приводит к тому, что диамагнитный вклад перестает определять вид полевой зависимости намагниченности и кривая приобретает вид характерный для материалов с парамагнитными свойствами. Трансформация полевой зависимости намагниченности композиционных систем  $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7\text{--Fe}_2\text{O}_3$ , при их охлаждении во внешнем магнитном поле до 3 К, заключается в том, что кривые смещаются влево относительно начала координат, происходит резкий рост значений коэрцитивной силы (табл. 2) и намагниченности. Отличительной особенностью полевой зависимости намагниченности наноконпозитов является отсутствие насыщения даже при достаточно больших значениях внешнего магнитного поля как при комнатной температуре, так и при 3 К. Данный факт, равно как и рост коэрцитивной силы при снижении температуры, обусловлен присутствием в наноконпозитах частиц с суперпарамагнитными свойствами (очевидно  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ).

На рис. 5в представлена температурная зависимость намагниченности исследуемых образцов, полученная в режиме охлаждения в отсутствие магнитного поля (ZFC) и во внешнем магнитном поле (FC). Общими особенностями во всех случаях являются различия в значениях намагниченности и ее рост при температурах ниже 25 К как для зависимостей FC, так и для ZFC. Увеличение значения намагниченности в области низких температур, скорее всего, связано с увеличением парамагнитного вклада  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , имеющегося в образцах. Отличия в поведении ZFC и FC зависимостей наноконпозитов объясняются присутствием частиц, проявляющих суперпарамагнитные свойства. Достаточно широкий максимум на ZFC-кривых свидетельствует о том, что данные магнитоактивные частицы обладают широким распределением по температуре блокировки. Приближенный вид функции распределения частиц по температурам блокировки может быть установлен из поведения зависимости  $d(M_{\text{ZFC}}(T) - M_{\text{FC}}(T)) / dT$

[20,21], где  $M_{\text{ZFC}}$  и  $M_{\text{FC}}$  – намагниченность в отсутствие и при наличии внешнего магнитного поля, соответственно. Максимум этой зависимости можно отнести к средней температурой блокировки частиц. Из полученных данных (рис. 5г) следует, что увеличение содержания  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  в наноконпозитах приводит к расширению диапазона распределения по температурам блокировки, появлению дополнительного плеча в области 70–90 К, и смещению максимума на кривой  $d(M_{\text{ZFC}}(T) - M_{\text{FC}}(T)) / dT$  в сторону больших температур. Температура блокировки связана с размером магнитных частиц и постоянной магнитокристаллической анизотропии ( $K$ ) соотношением  $K = 25k_{\text{B}}T_{\text{B}}/V$ , где  $k_{\text{B}}$  – постоянная Больцмана,  $V$  – объем одной наночастицы,  $T_{\text{B}}$  – температура блокировки. Согласно приведенной формуле, можно утверждать, что с увеличением объема наночастицы происходит рост температуры блокировки. То есть, в нашем случае, образцы с большим содержанием  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  содержат в своем составе более крупные наноразмерные частицы. Обнаруженное смещение низкотемпературных полевых зависимостей в сторону отрицательных полей говорит о наличии в изучаемых образцах обменной анизотропии, возникающей на границе раздела между ферромагнитным/антиферромагнитным материалами.

На рис. 6а представлены спектры ЭМР наноконпозитов TNT/FO-1, TNT/FO-2 и TNT/FO-4 при 110 К. В спектрах всех образцов доминирует интенсивный широкий асимметричный резонанс. На его низкополевом крыле присутствует значительно менее интенсивный узкий асимметричный резонанс с эффективным значением  $g$ -фактора, равным 4,32. Такой резонанс характерен для одиночных ионов  $\text{Fe}^{3+}$  в высокоспиновом состоянии, находящихся под воздействием кристаллического поля с сильной ромбической составляющей [22]. Отношение интенсивности этого резонанса к интенсивности основной компоненты спектра тем меньше, чем большее количество железосодержащего прекурсора было использовано при синтезе образца.



**Рис. 6.** Спектры ЭМР нанокмозитов  $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7\text{-Fe}_2\text{O}_3$  при 110 К (а), температурная зависимость спектра ЭМР образца TNT/FO-1 (б)

**Fig. 6.** EMR spectra of the  $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7\text{-Fe}_2\text{O}_3$  nanocomposites at 110 K (a), temperature dependence of EMR spectrum of the TNT/FO-1 sample (b)

При повышении температуры (рис. 6б; на примере образца TNT/FO-1) основной резонанс спектров ЭМР сужается, становится более симметричным, а его кажущийся центр смещается в сторону больших значений магнитного поля. При комнатной температуре и выше форма основного резонанса близка к лоренцевой. Сужение резонансной линии и смещение её в область высоких полей по отношению к резонансному полю свободного электрона, наблюдаемые при увеличении температуры от 110 до ~323 К, являются характерными свойствами суперпарамагнитного резонанса – электронного магнитного резонанса ансамбля однодоменных ферромагнитных частиц при температурах, когда тепловые флуктуации преобладают над анизотропными магнитными взаимодействиями [23–25]. С учетом всех данных ясно, что суперпарамагнитными частицами в исследуемых образцах являются частицы  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ . Присутствие в спектрах ЭМР нанокмозитов резонанса на одиночных ионах  $\text{Fe}^{3+}$  свидетельствует, что не все примесные ионы железа являются элементами суперпарамагнитных частиц, некоторые из них встроены в решетку трититаната натрия.

### Выводы

В настоящем исследовании предложен способ получения магнитных композиционных материалов на основе многослойных нанотрубок  $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$  и  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ . Материалы синтезированы по гидротермальной технологии в ходе одновременной обработки  $\text{TiO}_2$  и  $\text{FeCl}_3$  в сильнощелочной среде  $\text{NaOH}$ . Сочетание нанотрубчатого  $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$  с  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  способствует повышению его чувствительности к видимому свету. Ширина запрещенной зоны нанокмозитов уменьшает-

ся с увеличением содержания фазы  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  вплоть до 2,85 эВ (с 3,29 эВ). Нанокмозиты проявляют суперпарамагнитные свойства. Увеличение их удельной намагниченности и коэрцитивной силы при 3 К происходит с ростом доли  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Достигнутые здесь результаты открывают перспективы применения нанотрубок  $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$  в передовых технологиях в здравоохранении (адресная транспортировка лекарств), в области экологии и сохранения окружающей среды (магнитная сепарация фотокаталитических наночастиц) и т.д.

### Список литературы

1. An Y., Li Z., Xiang H., Huang Y., Shen J. First-principle calculations for electronic structure and bonding properties in layered  $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$  // *Open Physics*. 2011. V. 9, N 6. P. 1488–1492.
2. Abass S.A.H., Seriani N. Structural and Electronic Properties of  $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$  and  $\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$  // *physica status solidi (b)*. 2018. V. 255, N 8. P. 1700612.
3. Lu L., Zhang C., Zou Y., Xu F., Sun L., Xiang C. Room-temperature humidity-resistant highly sensitive ammonia sensor based on a porous MXene/ $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ @polyaniline composite // *Sensors and Actuators B: Chemical*. 2024. V. 405. P. 135323.
4. Zhang Y., Fu W., Yang H., Li M., Li Y., Zhao W., Sun P., Yuan M., Ma D., et al. A novel humidity sensor based on  $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$  nanowires with rapid response-recovery // *Sensors and Actuators B: Chemical*. 2008. V. 135, N 1. P. 317–321.
5. Zhao F., Zhao Y., Liu Y., Hang R. Osteogenic activity of  $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7/\text{SrTiO}_3$  hybrid coatings on titanium // *Surface and Coatings Technology*. 2020. V. 398. P. 126090.

6. Ehlert M., Radtke A., Roszek K., Jędrzejewski T., Piszczek P. Assessment of Titanate Nanolayers in Terms of Their Physicochemical and Biological Properties // *Materials*. 2021. V. 14, N 4. P. 806.
7. Vattikuti S.V.P., Reddy P.A.K., NagaJyothi P.C., Shim J., Byon C. Hydrothermally synthesized  $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$  nanotube- $\text{V}_2\text{O}_5$  heterostructures with improved visible photocatalytic degradation and hydrogen evolution - Its photocorrosion suppression // *Journal of Alloys and Compounds*. 2018. V. 740. P. 574–586.
8. Vattikuti S.V.P., Reddy P.A.K., Bandaru N., Shim J., Byon C. Hydrothermally synthesized highly dispersed  $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$  nanotubes and their photocatalytic degradation and  $\text{H}_2$  evolution activity under UV and simulated solar light irradiation // *Korean Journal of Chemical Engineering*. 2018. V. 35, N 4. P. 1019–1025.
9. Opra D.P., Zheleznov V.V., Sinebryukhov S.L., Sokolov A.A., Ziatdinov A.M., Podgorbunsky A.B., Gerasimenko A.V., Ustinov A.Y., Kuryavy V.G., Saritsky D. A., Neumoin A. I., Zaytsev N. I., Polyakova N. V., Gnedekov S. V. Copper-doped sodium titanate with a hierarchical micro/nano structure as an anode material for Na-ion batteries // *Journal of Power Sources*. 2024. V. 600. P. 234230.
10. Chen Z., Lu L., Li N., Sun C.  $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$  Nanotubes as Anode Materials for Sodium-ion Batteries and Self-powered Systems // *ChemElectroChem*. 2019. V. 6, N 12. P. 3085–3090.
11. Dong S., Shen L., Li H., Nie P., Zhu Y., Sheng Q., Zhang X. Pseudocapacitive behaviours of  $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ @CNT coaxial nanocables for high-performance sodium-ion capacitors // *Journal of Materials Chemistry A*. 2015. V. 3, N 42. P. 21277–21283.
12. Chen J., Mu H., Ding J., Zhang Y., Wang W., Wang G. Stretchable sodium-ion capacitors based on coaxial CNT supported  $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$  with high capacitance contribution // *Nanoscale*. 2022. V. 14, N 23. P. 8374–8384.
13. Wei Y., Shen L., Wang Z., Yang W.-D., Zhu H., Liu H. A novel membrane for DMFC- $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$  nanotubes/Nafion® composite membrane // *International Journal of Hydrogen Energy*. 2011. V. 36, N 8. P. 5088–5095.
14. Ranjous Y., Regdon G., Pintye-Hódi K., Varga T., Szenti I., Kónya Z., Sovány T. Optimization of the Production Process and Product Quality of Titanate Nanotube-Drug Composites // *Nanomaterials*. 2019. V. 9, N 10. P. 1406.
15. Ranjous Y., Regdon G., Pintye-Hódi K., Sovány T. Standpoint on the priority of TNTs and CNTs as targeted drug delivery systems // *Drug Discovery Today*. 2019. V. 24, N 9. P. 1704–1709.
16. Kim G.-S., Kim Y.-S., Seo H.-K., Shin H.-S. Hydrothermal synthesis of titanate nanotubes followed by electrodeposition process // *Korean Journal of Chemical Engineering*. 2006. V. 23, N 6. P. 1037–1045.
17. Ferreira O.P., Souza Filho A.G., Mendes Filho J., Alves O.L. Unveiling the structure and composition of titanium oxide nanotubes through ion exchange chemical reactions and thermal decomposition processes // *Journal of the Brazilian Chemical Society*. 2006. V. 17, N 2. P. 393–402.
18. Seo O., Tayal A., Kim J., Song C., Chen Y., Hiroi S., Katsuya Y., Ina T., Sakata O., et al. Tuning of structural, optical band gap, and electrical properties of room-temperature-grown epitaxial thin films through the  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ :NiO ratio // *Scientific Reports*. 2019. V. 9, N 1. P. 4304.
19. Ермаков А.Е., Уймин М.А., Королев А.В., Волегов А.С., Бызов И.В., Щеголева Н.Н., Минин А.С. Аномальный магнетизм поверхности нанокристаллических оксидов  $\text{TiO}_2$  // *Физика твердого тела*. 2017. № 3 (59). С. 458.
20. Tobia D., Winkler E., Zysler R.D., Granada M., Troiani H.E., Fiorani D. Exchange bias of Co nanoparticles embedded in  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  and  $\text{Al}_2\text{O}_3$  matrices // *Journal of Applied Physics*. 2009. V. 106, N 10. P. 103920.
21. Denardin J.C., Brandl A.L., Knobel M., Panissod P., Pakhomov A.B., Liu H., Zhang X.X. Thermoremanence and zero-field-cooled/field-cooled magnetization study of  $\text{Co}_x(\text{SiO}_2)_{1-x}$  granular films // *Physical Review B*. 2002. V. 65, N 6. P. 064422.
22. Castner T., Newell G.S., Holton W.C., Slichter C.P. Note on the Paramagnetic Resonance of Iron in Glass // *The Journal of Chemical Physics*. 1960. V. 32, N 3. P. 668–673.
23. Berger R., Kliava J., Bissey J.-C., Baïetto V. Superparamagnetic resonance of annealed iron-containing borate glass // *Journal of Physics: Condensed Matter*. 1998. V. 10, N 38. P. 8559–8572.
24. Koksharov Y.A., Gubin S.P., Kosobudsky I.D., Beltran M., Khodorkovsky Y., Tishin A.M. Low temperature electron paramagnetic resonance anomalies in Fe-based nanoparticles // *Journal of Applied Physics*. 2000. V. 88, N 3. P. 1587–1592.
25. Berger R., Bissey J.-C., Kliava J., Daubric H., Estournès C. Temperature dependence of superparamagnetic resonance of iron oxide

nanoparticles // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. 2001. V. 234, N 3. P. 535–544.

### Информация об авторах

Д. П. Опра – кандидат химических наук, заведующий лабораторией функциональных и электрохимически активных материалов Института химии ДВО РАН.

И. А. Ткаченко – кандидат химических наук, руководитель группы исследований магнитных свойств вещества Института химии ДВО РАН.

А. М. Зиятдинов – доктор физико-математических наук, заведующий лабораторией электронных физических методов исследований Института химии ДВО РАН.

А. И. Неумоин – аспирант, младший научный сотрудник лаборатории функциональных и электрохимически активных материалов Института химии ДВО РАН.

Н. С. Саенко – младший научный сотрудник лаборатории электронных физических методов исследований Института химии ДВО РАН.

С. Л. Синебрюхов – член-корреспондент РАН, доктор химических наук, заведующий лабораторией нестационарных поверхностных процессов Института химии ДВО РАН.

С. В. Гнеденков – член-корреспондент РАН, доктор химических наук, профессор, заведующий отделом электрохимических систем и процессов модификации поверхности Института химии ДВО РАН.

### References

- An, Y., Li, Z., Xiang, H., Huang, Y., & Shen, J. (2011). First-principle calculations for electronic structure and bonding properties in layered  $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ . *Open Physics*, 9(6).
- Abass, S. A. H., & Seriani, N. (2018). Structural and Electronic Properties of  $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$  and  $\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ . *Physica Status Solidi (B)*, 255(8), 1700612.
- Lu, L., Zhang, C., Zou, Y., Xu, F., Sun, L., & Xiang, C. (2024). Room-temperature humidity-resistant highly sensitive ammonia sensor based on a porous  $\text{MXene}/\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7/\text{polyaniline}$  composite. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 405, 135323.
- Zhang, Y., Fu, W., Yang, H., Li, M., Li, Y., Zhao, W., Sun, P., Yuan, M., Ma, D., Liu, B., & Zou, G. (2008). A novel humidity sensor based on  $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$  nanowires with rapid response-recovery. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 135(1), 317–321.
- Zhao, F., Zhao, Y., Liu, Y., & Hang, R. (2020). Osteogenic activity of  $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7/\text{SrTiO}_3$  hybrid coatings on titanium. *Surface and Coatings Technology*, 398, 126090.
- Ehlert, M., Radtke, A., Roszek, K., Jędrzejewski, T., & Piszczek, P. (2021). Assessment of Titanate Nanolayers in Terms of Their Physicochemical and Biological Properties. *Materials*, 14(4), 806.
- Vattikuti, S. V. P., Reddy, P. A. K., Naga-Jyothi, P. C., Shim, J., & Byon, C. (2018). Hydrothermally synthesized  $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$  nanotube- $\text{V}_2\text{O}_5$  heterostructures with improved visible photocatalytic degradation and hydrogen evolution – Its photocorrosion suppression. *Journal of Alloys and Compounds*, 740, 574–586.
- Vattikuti, S. V. P., Reddy, P. A. K., Bandaru, N., Shim, J., & Byon, C. (2018). Hydrothermally synthesized highly dispersed  $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$  nanotubes and their photocatalytic degradation and  $\text{H}_2$  evolution activity under UV and simulated solar light irradiation. *Korean Journal of Chemical Engineering*, 35(4), 1019–1025.
- Opra, D. P., Zheleznov, V. V., Sinebryukhov, S. L., Sokolov, A. A., Ziatdinov, A. M., Podgorbunsky, A. B., Gerasimenko, A. V., Ustinov, A. Y., Kuryavy, V. G., Saritsky, D. A., Neumoin, A. I., Zaytsev, N. I., Polyakova, N. V., & Gnednikov, S. V. (2024). Copper-doped sodium titanate with a hierarchical micro/nano structure as an anode material for Na-ion batteries. *Journal of Power Sources*, 600, 234230.
- Chen, Z., Lu, L., Li, N., & Sun, C. (2019).  $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$  Nanotubes as Anode Materials for Sodium-ion Batteries and Self-powered Systems. *ChemElectroChem*, 6(12), 3085–3090.
- Dong, S., Shen, L., Li, H., Nie, P., Zhu, Y., Sheng, Q., & Zhang, X. (2015). Pseudocapacitive behaviours of  $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7/\text{CNT}$  coaxial nanocables for high-performance sodium-ion capacitors. *Journal of Materials Chemistry A*, 3(42), 21277–21283.
- Chen, J., Mu, H., Ding, J., Zhang, Y., Wang, W., & Wang, G. (2022). Stretchable sodium-ion capacitors based on coaxial CNT supported  $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$  with high capacitance contribution. *Nanoscale*, 14(23), 8374–8384.
- Wei, Y., Shen, L., Wang, Z., Yang, W.-D., Zhu, H., & Liu, H. (2011). A novel membrane for DMFC –  $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$  nanotubes/Nafion® composite membrane. *International Journal of Hydrogen Energy*, 36(8), 5088–5095.
- Ranjous, Y., Regdon, G., Pintye-Hódi, K.,

- Varga, T., Szent, I., Kónya, Z., & Sovány, T. (2019). Optimization of the Production Process and Product Quality of Titanate Nanotube–Drug Composites. *Nanomaterials*, 9(10), 1406.
15. Ranjous, Y., Regdon, G., Pintye-Hódi, K., & Sovány, T. (2019). Standpoint on the priority of TNTs and CNTs as targeted drug delivery systems. *Drug Discovery Today*, 24(9), 1704–1709.
16. Kim, G.-S., Kim, Y.-S., Seo, H.-K., & Shin, H.-S. (2006). Hydrothermal synthesis of titanate nanotubes followed by electrodeposition process. *Korean Journal of Chemical Engineering*, 23(6), 1037–1045.
17. Ferreira, O. P., Souza Filho, A. G., Mendes Filho, J., & Alves, O. L. (2006). Unveiling the structure and composition of titanium oxide nanotubes through ion exchange chemical reactions and thermal decomposition processes. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 17(2), 393–402.
18. Seo, O., Tayal, A., Kim, J., Song, C., Chen, Y., Hiroi, S., Katsuya, Y., Ina, T., Sakata, O., Ikeya, Y., Takano, S., Matsuda, A., & Yoshimoto, M. (2019). Tuning of structural, optical band gap, and electrical properties of room-temperature-grown epitaxial thin films through the  $\text{Fe}_2\text{O}_3:\text{NiO}$  ratio. *Scientific Reports*, 9(1), 4304.
19. Ermakov, A. E., Uimin, M. A., Korolev, A. V., Volegov, A. S., Byzov, I. V., Shchegoleva, N. N., & Minin, A. S. (2017). Anomalous surface magnetism of nanocrystalline  $\text{TiO}_2$  oxides. *Solid State Physics*, 59(3), 458. (In Russ.).
20. Tobia, D., Winkler, E., Zysler, R. D., Granada, M., Troiani, H. E., & Fiorani, D. (2009). Exchange bias of Co nanoparticles embedded in  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  and  $\text{Al}_2\text{O}_3$  matrices. *Journal of Applied Physics*, 106(10).
21. Denardin, J. C., Brandl, A. L., Knobel, M., Panissod, P., Pakhomov, A. B., Liu, H., & Zhang, X. X. (2002). Thermoremanence and zero-field-cooled/field-cooled magnetization study of  $\text{Co}_x(\text{SiO}_2)_{1-x}$  granular films. *Physical Review B*, 65(6), 064422.
22. Castner, T., Newell, G. S., Holton, W. C., & Slichter, C. P. (1960). Note on the Paramagnetic Resonance of Iron in Glass. *The Journal of Chemical Physics*, 32(3), 668–673.
23. Berger, R., Kliava, J., Bissey, J.-C., & Baïetto, V. (1998). Superparamagnetic resonance of annealed iron-containing borate glass. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 10(38), 8559–8572.
24. Koksharov, Y. A., Gubin, S. P., Kosobudsky, I. D., Beltran, M., Khodorkovsky, Y., & Tishin, A. M. (2000). Low temperature electron paramagnetic resonance anomalies in Fe-based nanoparticles. *Journal of Applied Physics*, 88(3), 1587–1592.
25. Berger, R., Bissey, J.-C., Kliava, J., Daubric, H., & Estournès, C. (2001). Temperature dependence of superparamagnetic resonance of iron oxide nanoparticles. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 234(3), 535–544.

### Information about the authors

*D. P. Opra – Ph.D., Head of the Laboratory of Functional and Electrochemically Active Materials at the Institute of Chemistry FEB RAS.*

*I. A. Tkachenko – Ph.D., Head of the Group of Researches of Material Magnetic Properties at the Institute of Chemistry FEB RAS.*

*A. M. Ziatdinov – Sc.D., Head of the Laboratory of Electronic Physical Research Methods at the Institute of Chemistry FEB RAS.*

*A. I. Neumoin – Ph.D. student, junior researcher of the Laboratory of Functional and Electrochemically Active Materials at the Institute of Chemistry FEB RAS*

*N. S. Saenko – junior researcher of the Laboratory of Electronic Physical Research Methods at the Institute of Chemistry FEB RAS.*

*S. L. Sinebryukhov – Corr. Member of RAS, Sc.D., Head of the Laboratory of Non-Stationary Surface Processes at the Institute of Chemistry FEB RAS.*

*S. V. Gnedenkov – Corr. Member of RAS, Sc.D., Professor, Head of the Department of Electrochemical Systems and Surface Modification Processes at 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 06.08.2024; одобрена после рецензирования 17.01.2025; принята к публикации 03.02.2025.

The article was received by the editorial board on 06 Aug. 2024; approved after reviewing 17 Jan. 2025; accepted for publication 03 Feb. 2025.

Научная статья

1.3.8. Физика конденсированного состояния (физико-математические науки)

УДК 538.951

doi: 10.25712/ASTU.1811-1416.2025.01.002

## ИЗМЕНЕНИЕ МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ МАТЕРИАЛА ПРОВОДА ПОСЛЕ ДЛИТЕЛЬНОЙ ЭКСПЛУАТАЦИИ НА ВОЗДУШНЫХ ЛИНИЯХ ПЕРЕДАЧИ

Виктор Геннадьевич Кульков<sup>1\*</sup>, Махсуд Мансурович Султанов<sup>2</sup>, Валентина Викторовна Кулькова<sup>3</sup>, Джонибек Шералиевич Норов<sup>4</sup>, Мария Владимировна Нарыкова<sup>5</sup>, Александр Алексеевич Левин<sup>6</sup>

<sup>1, 2, 3, 4</sup> Национальный исследовательский университет «Московский Энергетический Институт», филиал в г. Волжском, 404110 Волжский, Россия

<sup>5, 6</sup> Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук, 194021 Санкт-Петербург, Россия

<sup>1</sup> vikulkov@yandex.ru, <https://orcid.org/0000-0001-8449-026X>

<sup>2</sup> sultanov@vfmei.ru, <https://orcid.org/0000-0002-2920-5515>

<sup>3</sup> vkulkova@vfmei.ru, <https://orcid.org/0000-0002-9695-5690>

<sup>4</sup> norov@vfmei.ru, <https://orcid.org/0000-0003-1320-5702>

<sup>5</sup> narykova\_m@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0001-6673-2392>

<sup>6</sup> aleksandr.a.levin@mail.ioffe.ru, <https://orcid.org/0000-0001-9258-3204>

**Аннотация.** Исследовались механические свойства сталеалюминиевого провода АС50 воздушной линии электропередачи после 52 лет эксплуатации. Измерялись такие характеристики как модуль Юнга, декремент затухания, рентгеновская и интегральная массовые плотности алюминиевой и стальной проволоки. Измеренные характеристики сравнивались с таковыми для нового провода, не подвергавшегося эксплуатации. Представлены зависимости этих величин от положения в пролете между соседними опорами. Показано, что зависимость модуля Юнга и интегральной массовой плотности от части длины пролета имеет  $\Lambda$ - и  $W$ -образный характер для стальной и алюминиевой проволоки соответственно. Зависимость декремента затухания для них имеет  $\Lambda$  и  $V$ -образный характер, а зависимость массовой плотности в приповерхностном слое  $M$ -образный характер. Указанные зависимости связываются с образованием микронесплошностей в материале провода при его деформациях в процессе эксплуатации на линии электропередачи под влиянием ветровых, гололедных и иных воздействий. Повышенная рабочая температура создает условия для возврата или рекристаллизации алюминиевой части провода. Изменение декремента затухания связывается с трансформацией границ зерен в процессе такой деформации. Изменение поверхностной массовой плотности объясняется образованием и залечиванием микропор и микротрещин, а также с изменением химического состава поверхностных слоев, в частности, образованием оксида алюминия.

**Ключевые слова:** модуль Юнга, декремент затухания, массовая плотность, алюминиевый и стальной провод, микропоры, границы зерен.

**Благодарности:** Работа выполнена при финансовой поддержке государственного задания РФ, грант № 0720-2020-0025 «Разработка методов и анализ способов достижения высокого уровня безопасности и конкурентоспособности объектов энергосистем на основе цифровых технологий» с использованием оборудования и программного обеспечения Центра совместного использования «Материаловедение и диагностика в перспективных технологиях» (Физико-технический институт РАН им. А.Ф. Иоффе, Санкт-Петербург, Россия).

**Для цитирования:** В.Г. Кульков, М.М. Султанов, В.В. Кулькова, Д.Ш. Норов, М.В. Нарыкова, А.А. Левин. Изменение механических свойств материала провода после длительной эксплуатации на воздушных линиях передачи // Фундаментальные проблемы современного материаловедения. 2025. Т. 22, № 1. С. 21-30 doi: 10.25712/ASTU.1811-1416.2025.01.002.

Original article

## OPERATION ON OVERHEAD TRANSMISSION LINES

Viktor G. Kul'kov<sup>1</sup>, Makhsud M. Sultanov<sup>2</sup>, Valentina V. Kul'kova<sup>3</sup>, Dzhonibek Sh. Norov<sup>4</sup>,  
Mariya V. Narykova<sup>5</sup>, Aleksandr A. Levin<sup>6</sup><sup>1</sup>Branch of «National Research University «MPEI», Volzhskiy, 404110, Russia<sup>2</sup>Ioffe Institute, St. Petersburg, 194021, Russia<sup>1</sup> vikul'kov@yandex.ru, <https://orcid.org/0000-0001-8449-026X><sup>2</sup> sultanov@vfmei.ru, <https://orcid.org/0000-0002-2920-5515><sup>3</sup> vkulkova@vfmei.ru, <https://orcid.org/0000-0002-9695-5690><sup>4</sup> norov@vfmei.ru, <https://orcid.org/0000-0003-1320-5702><sup>5</sup> narykova\_m@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0001-6673-2392><sup>6</sup> aleksandr.a.levin@mail.ioffe.ru, <https://orcid.org/0000-0001-9258-3204>

**Abstract.** The mechanical properties of the AC50 aluminum steel wire of an overhead power line after 52 years of operation were investigated. Characteristics such as Young's modulus, attenuation decrement, X-ray and integral mass densities of aluminum and steel wires were measured. The measured characteristics were compared with those for a new wire that had not been used. The dependences of these values on the position in the span between adjacent supports are presented. It is shown that the dependence of the Young's modulus and the integral mass density on a part of the span length has a  $\Lambda$ - and W-shaped character for steel and aluminum wire, respectively. The dependence of the attenuation decrement for them has a  $\Lambda$  and V-shaped character, and the dependence of the mass density in the near-surface layer is M-shaped. These dependencies are associated with the formation of micro-gaps in the wire material during its deformation during operation on a power line under the influence of wind, ice and other influences. The increased operating temperature creates conditions for the return or recrystallization of the aluminum part of the wire. The change in the attenuation decrement is associated with the transformation of grain boundaries in the process of such deformation. The change in surface mass density is explained by the formation and healing of micro-pores and microcracks, as well as with a change in the chemical composition of the surface layers, in particular, the formation of aluminum oxide.

**Keywords:** Young's modulus, attenuation decrement, mass density, aluminum and steel samples, micropores, grain boundaries.

**Acknowledgements:** The work was carried out with the financial support of the state task of the Russian Federation, grant No. 0720-2020-0025 "Development of methods and analysis of ways to achieve a high level of safety and competitiveness of energy system facilities based on digital technologies" using equipment and software of the Center for Shared Use "Materials science and diagnostics in advanced technologies" (Ioffe Institute, St. Petersburg, Russia).

**For citation:** Kul'kov, V.G., Sultanov, M.M., Kul'kova, V.V., Norov, D.Sh., Narykova, M.V., Levin, A.A. (2025). Changes in the mechanical properties of the wire material after prolonged operation on overhead transmission lines. *Fundamental'nye problemy sovremennogo materialovedeniya (Basic Problems of Material Science (BPMS))*, 22(1), 21-30. (In Russ.). doi: 10.25712/ASTU.1811-1416.2025.01.002.

## Введение

Воздушные линии электропередачи (ВЛЭП) испытывают воздействие многих природных факторов, снижающих их надежность [1]. К ним относятся воздушные потоки, колебания проводов различных частот, избыточная влажность окружающего воздуха, жизнедеятельность различных организмов, коррозия металла провода, избыточная масса вследствие гололедообразования и др. [2–4]. Такое воздействие приводит к медленно протекающим процессам, изменяющим физические свойства проводов. Серьезным фактором является измене-

ние температурного режима работы провода вследствие выделяющегося джоулева тепла, особенно при обрыве одной или нескольких проволок в повиве из-за усталостных процессов [5].

Обтекание ветром цилиндрического провода приводит к образованию особых вихрей [6]. Их интенсивность изменяется с высотой, что приводит к дополнительной составляющей скорости ветра по вертикали [7]. Нерегулярное ветровое воздействие приводит к возникновению различных типов колебаний. Наибольшую опасность из них представляют низкочастотные колебания большой амплитуды, называемые

«пляской» проводов [8]. Они часто приводят к обрыву провода или отдельных проволок в скрутке. Часто имеет место вибрация провода, возникновение которой не связано с ветровым воздействием, например, рывок с последующей вибрацией при сбрасывании проводом ледяной оболочки. Также в аэродинамическом поведении кабелей воздушных линий электропередачи велика роль турбулентности воздушного потока [9].

В течение длительного времени эксплуатации изменяются механические свойства сталеалюминиевого провода. Знание закономерностей этих изменений необходимо для прогнозирования надежности эксплуатации таких проводов в воздушных линиях. Целью настоящей работы является исследование изменения механических свойств провода АС50 в разных частях пролета между опорами после 52 лет эксплуатации.

### Образцы, методы и результаты измерений

Исследовались отдельные алюминиевые (W) и стальные (С) проволоки из проводов (кабелей) типа АС50, которые представляют собой скрутку (повив) из шести алюминиевых проволок вокруг стальной проволоки-сердечника. Диаметр всех проволок  $\approx 3,2$  мм. Измеренным образцам присвоены следующие обозначения. N0 – образцы нового, еще не используемого провода; N1 – образцы провода, снятые в непосредственной близости от места подвеса, т.е. в самом начале пролета между опорами; N2 – образцы, снятые на расстоянии  $1/4$  пролета от его начала, и N3 – снятые в середине пролета. N1 – N3 – образцы провода после 52 лет эксплуатации в ВЛЭП.

Измерение модуля Юнга  $E$ , декремента затухания  $\delta$  проводились с использованием акустико-резонансного метода. Его сущность заключается в пьезокварцевом возбуждении стоячей продольной ультразвуковой волны в составном вибраторе, представляющем собой комбинацию пьезокварца и исследуемого образца. Для измерений использовались образцы с длиной  $l \approx 25$  мм для алюминиевых проводов и  $l \approx 27$  мм для стальных, что соответствует резонансной частоте около 100 кГц. Подробное описание метода представлено в [11].

Плотность образцов проволоки  $\rho$  измеряли путем гидростатического взвешивания при

комнатной температуре с использованием аналитических весов Shimadzu AUW 120D (Shimadzu Corporation, Киото, Япония), оснащенных приставкой SMK-301. Для измерений использовались образцы проволок длиной  $\approx 70$  мм. В качестве жидкости использовалась дистиллированная вода. Зависимость плотности от температуры такой жидкости известна с необходимой точностью. Относительная погрешность определения массовой плотности составляла  $2 \cdot 10^{-4}$ . Далее в тексте плотность  $\rho$  образцов также называется интегральной массовой плотностью.

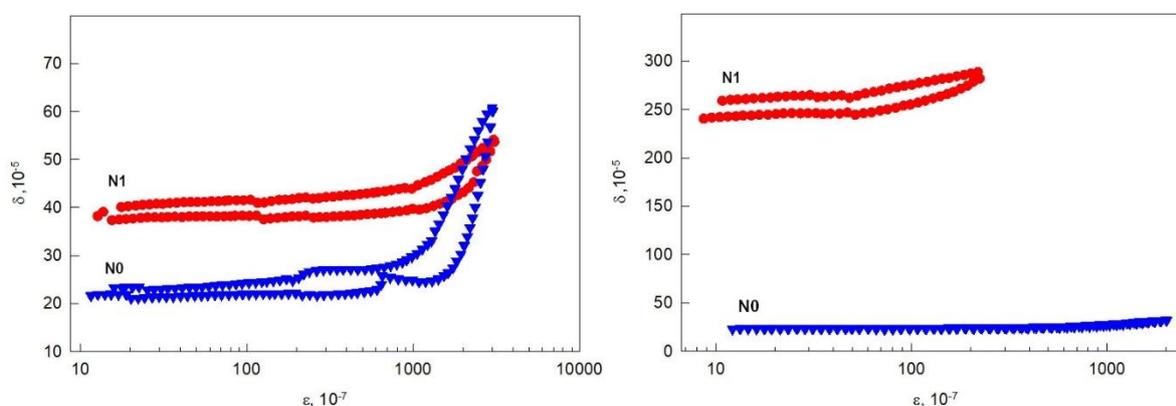
Кроме измерения интегральной плотности  $\rho$  образцов методом гидростатического взвешивания, для алюминиевых проводов вычислялась также массовая плотность из рентгенодифракционных данных, далее обозначаемая как  $\rho_x$  и именуемая рентгеновской массовой плотностью. Рентгеновская плотность  $\rho_x$  вычислялась из объема и массы кубической элементарной ячейки алюминиевого материала проводов. Параметр и объем элементарной ячейки определялись из величин проиндифференцированных рентгенодифракционных рефлексов. Детали методики и необходимые формулы приведены в [11]. Для рентгенодифракционных измерений использовались те же образцы, что и для акустических. Измерялись рентгенодифракционные картины от сторон образцов, контактировавших со стальным сердечником (сторона W-C) и с воздушной атмосферой (W-A). Из-за использования для измерений настольного порошкового рентгеновского дифрактометра (D2 Phaser (Bruker AXS, Карлсруэ, Германия)), температура в камере образца держалась равной  $T = 314 \pm 1$  К. Измеренные рентгенодифракционные картины образцов приводятся в [12]. Согласно оценке проникающей глубины использованного  $\text{Cu-K}_\alpha$  излучения, рентгеновская плотность  $\rho_x$  характеризует не весь образец, а только приповерхностный слой толщиной  $\approx 36$  мкм.

Акустические измерения были проведены при комнатной температуре в диапазоне амплитуд колебательной деформации  $\epsilon$  от  $\sim 10^{-6}$  до  $3 \cdot 10^{-4}$  и  $(0,25-2) \cdot 10^{-4}$  для алюминиевой и стальной проволоки соответственно. Этот диапазон включает в себя как независимые от амплитуды, так и зависимые (при больших  $\epsilon$ ) области. Отметим, что измерения были выполнены при умеренных амплитудах, т.е. дислокационная структура материала не изменялась. В качестве примера на рис. 1 приведены зависимости де-

кремента от амплитуды колебательной деформации  $\delta(\epsilon)$ , измеренные для W и C образцов N0 и N1. Численные характеристики упругопластических свойств для всех образцов приведены в таблице 1. Измерения показали, что модуль Юнга  $E$  практически не зависит от амплитуды колебательной деформации  $\epsilon$  в широком диапазоне от  $\epsilon \approx 2 \cdot 10^{-6}$  до  $\epsilon \approx 2 \cdot 10^{-4}$ . При рассмотрении упругих свойств объема в этом диапазоне можно обозначать его как постоянный параметр  $E$ . Это постоянное значение  $E$  указано в таблице 1. Как видно из таблицы 1, после 52 лет эксплуатации в ВЛЭП величина  $E$  стального сердечника C по сравнению с новым проводом N0 ( $E = 211,67$  ГПа) уменьшается во всех

секциях пролета, причем наиболее сильно в начале пролета (N1,  $E = 205,80$  ГПа). Для алюминиевых образцов W некоторое уменьшение  $E$  по сравнению с N0 ( $E = 71,40$  ГПа) наблюдается только на четверти пролета (N2,  $E = 71,19$  ГПа), а в других секциях пролета величина модуля Юнга показывает обратную тенденцию увеличения ( $E = 71,43$  ГПа и  $71,71$  ГПа для образцов N1 и N3 соответственно).

Что касается декремента  $\delta$ , то его величина остается почти не зависящей от амплитуды до ее значений  $\epsilon \approx 1 \cdot 10^{-4}$  для алюминиевой проволоки и  $\epsilon \approx 2 \cdot 10^{-4}$  для стальной (это значение  $\delta$  также приведено в таблице 1).



**Рис. 1.** Зависимость декремента затухания  $\delta$  от амплитуды деформации  $\epsilon$  алюминиевой (а) и стальной (б) проволок для образцов N0 (новый провод) N1 (у начала пролета).

**Fig.1.** The dependence of the attenuation decrement  $\delta$  on the deformation amplitude  $\epsilon$  of aluminum (a) and steel (b) wires for samples N0 (new wire) N1 (at the beginning of the span).

При больших величинах деформации декремент алюминиевой проволоки становится существенно зависящим от амплитуды. Образцы стальной проволоки, снятые вблизи начала пролета (N1), имеют декремент  $\delta$ , зависящий от амплитуды, при значениях деформации, начиная с  $\epsilon \approx 1 \cdot 10^{-5}$ .

**Таблица 1.** Модуль Юнга  $E$  и амплитудно-независимый декремент упругих колебаний  $\delta$  образцов алюминия (W) и стали (C) в зависимости от доли пролета в кабеле.

**Table 1.** Young's modulus  $E$  and the amplitude-independent decrement of elastic vibrations  $\delta$  of aluminum (W) and steel (C) samples, depending on the proportion of span in the cable.

Образец	Часть пролета	$E$ , ГПа	$\delta \cdot 10^5$
Al (W) N0	-1	71,40	21,6
Al (W) N1	0/1	71,43	37,3
Al (W) N2	1/4	71,19	46,5
Al (W) N3	1/2	71,71	54,2
Сталь (C) N0	-1	211,67	218
Сталь (C) N1	0/1	205,80	240
Сталь (C) N2	1/4	206,53	76,2
Сталь (C) N3	1/2	207,05	34,3

После 52 лет использования в ВЛЭП, независимый декремент  $\delta$  алюминиевых образцов W заметно возрос во всем пролете по сравнению с новым проводом N0 ( $\delta = 21,6 \cdot 10^{-5}$ ), последовательно возрастая в секциях от  $\delta = 37,3 \cdot 10^{-5}$  в начале пролета (N1) до  $\delta = 54,2 \cdot 10^{-5}$  в середине пролета (N3). Для стального сердеч-

ника  $C$ , независимый декремент  $\delta$  показывает разную тенденцию изменения после 52 лет эксплуатации в ВЛЭП по сравнению с новым проводом N0 ( $\delta = 211,67 \cdot 10^{-5}$ ), возрастая до  $\delta = 240 \cdot 10^{-5}$  в начале пролета (N1) и, затем, падая в других секциях пролета до минимума  $\delta = 34,3 \cdot 10^{-5}$  на половине пролета (N3).

На рис. 2 показаны значения модуля Юнга  $E = E_i$  и декремента  $\delta$ , не зависящие от амплитуды колебательной деформации  $\epsilon$ , для образцов в зависимости от относительного расположения на пролете кабеля. С учетом симметрии, образцам N1, N2 и N3 на рис. 3 соответствуют значения начала (0/1) и конца (1/1) пролета, 1/4

и 3/4 его длины, а также его середины (1/2) соответственно. Данные для новых образцов N0 со сроком службы 0 лет показаны на дальнейших рисунках в положении части пролета, обозначенной как "1".

На рис. 3 показаны результаты измерения массовой плотности проводов на разных участках пролета. На рис. 3а приведена рентгеновская массовая плотность  $\rho_x$  в приповерхностном слое алюминиевых проводов, контактирующих либо с сердечником стальной проволоки (W-C), либо с атмосферой (W-A). Интегральная массовая плотность  $\rho$  приводится на рис. 3б.

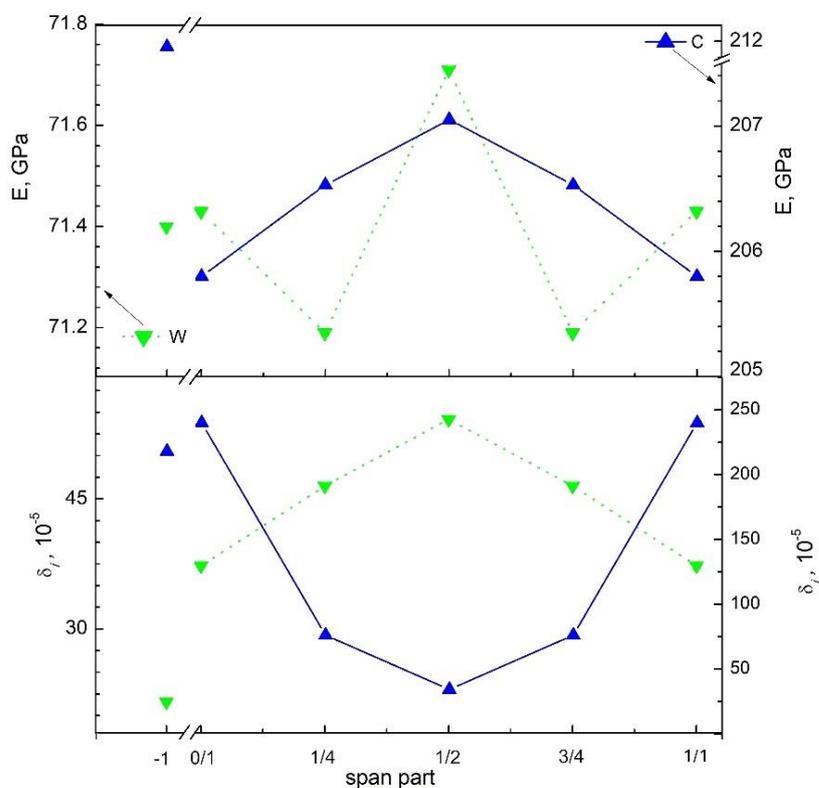


Рис. 2. Зависимости Модуля Юнга  $E$  и декремента  $\delta$  для алюминиевой (W) и стальной (C) проволок в зависимости от части пролета, из которой они вырезаны.

Fig. 2. The dependences of the Young's modulus  $E$  and the decrement  $\delta$  for aluminum (W) and steel (C) wires, depending on the part of the span from which they are cut.

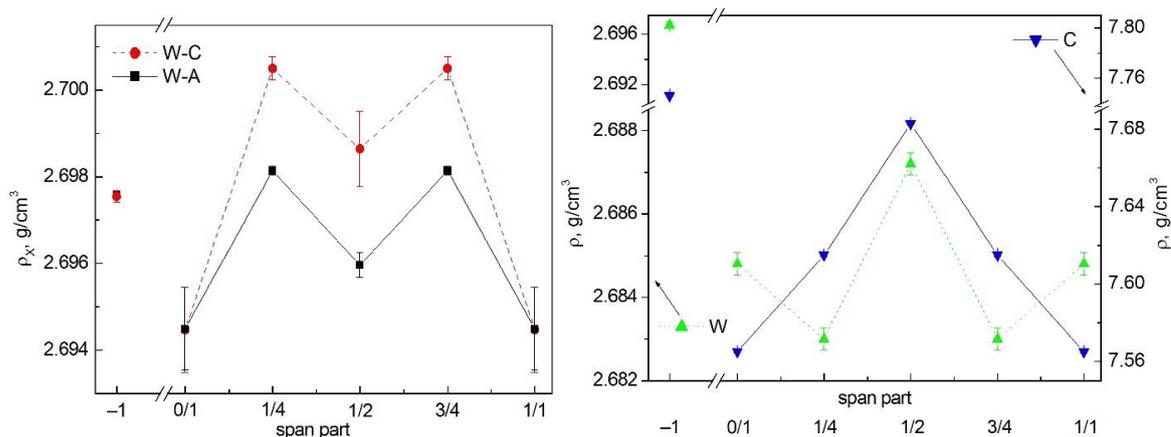


Рис. 3. Массовая плотность  $\rho_x$  (a) в приповерхностном слое алюминиевых проводов и интегральная плотность  $\rho$  (b) алюминиевых (W) и стальных (C) проволок.

Fig. 3. The mass density  $\rho_x$  (a) in the near-surface layer of aluminum wires and the integral density  $\rho$  (b) of aluminum (W) and steel (C) wires.

Наиболее сильно по сравнению с новой проволокой интегральная плотность  $\rho$  алюминиевого провода уменьшается на четверти пролета ( $\rho = 2,6830(3)$  г/см<sup>3</sup> в сравнении с  $\rho = 2,6957(3)$  г/см<sup>3</sup> для образцов N2 и N0 соответственно), немного меньше в начале пролета вблизи зажимов ( $\rho = 2,6846(3)$  г/см<sup>3</sup> для N1) и минимально она уменьшается на половине пролета ( $\rho = 2,6872(3)$  г/см<sup>3</sup> для N3).

Интегральная массовая плотность  $\rho$  проводов Al систематически меньше, чем рентгеновская массовая плотность  $\rho_x$  на  $\approx 0,32-0,64$  % в разных частях пролета. То есть массовая плотность, усредненная по объему вместе с поверхностным слоем (интегральная плотность  $\rho$ ), меньше, чем массовая плотность только в приповерхностном слое (рентгеновская плотность  $\rho_x$ ). Направление изменения  $\rho$  вдоль пролета является обратным направлению изменения  $\rho_x$ , а именно, в местах увеличения рентгеновской плотности  $\rho_x$  уменьшается интегральная плотность  $\rho$ , и наоборот (см. для сравнения рис. 3a и рис. 3b).

Снижение интегральной плотности массы  $\rho$  наиболее сильно для стальной проволоки C вблизи зажимов и постепенно уменьшается к половине пролета ( $\rho = 7,5650(8)$  г/см<sup>3</sup>,  $7,6150(8)$  г/см<sup>3</sup>,  $7,6828(8)$  г/см<sup>3</sup> в сравнении с  $\rho = 7,7462(8)$  г/см<sup>3</sup> для образцов N1, N2, N3 и N0 соответственно). Как и в случае алюминиевой проволоки, интегральная массовая плотность стальной проволоки в середине пролета становится максимально близкой к значению  $\rho$  ново-

го образца N0.

### Обсуждение результатов

Наиболее интенсивная деформация алюминиевого провода происходит вблизи мест его крепления или подвески, на концах пролета, поскольку здесь имеются максимальные неоднородные деформации [13]. При интенсивной пластической деформации активизируются внутризеренные сдвиги по одной или нескольким системам скольжения. Эти сдвиги могут проходить через границу зерен, образуя на ней локализованные или растянутые ступени или наклонные сегменты [14]. Такого рода фрагментация границ может осуществляться не только при изначально неоднородной деформации. Однородная пластическая деформация отдельного зерна, как и монокристалла, в определенных условиях становится неустойчивой. Это приводит к образованию бездефектных каналов [15], внутри которых пластическая деформация отсутствует. Прохождение таких неоднородных сдвигов через границу образует на ней повернутые участки. Кроме того, такой вид деформации приводит к возникновению в зернах большого количества дислокаций.

В процессе эксплуатации проводов ВЛЭП их температура повышается до значений 90–130 °C в результате приложения высокого напряжения. Этого достаточно, чтобы в алюминиевом проводе происходили процессы возврата или рекристаллизации. Первый из них не

затрагивает изменение конфигурации границ зерен. При этом сами зерна избавляются от различных структурных дефектов, таких как дислокации и микронесплошности. Вероятно, этим объясняется большая величина интегральной плотности  $\rho$  алюминиевой проволоки около зажимов (рис. 3b).

Таким образом, форма границ зерен вдоль пролета изменяется. От сильно извилистой или фасетированной в начале она принимает более плавную форму в середине пролета. Внутреннее трение помимо дислокационной имеет также значительную долю зернограницной составляющей. Главным механизмом последней является межзеренное проскальзывание [16]. Такой процесс, происходящий по извилистым границам, имеет неконсервативный характер с участием вакансионных диффузионных потоков между соседними сегментами, различно ориентированными по отношению к среднему сдвиговому напряжению вдоль границы [17, 18]. Одни из них являются источниками, а другие стоками вакансий. Скорость проскальзывания определяется величиной диффузионных потоков между смежными сегментами. Скорость проскальзывания в этих условиях имеет значительно меньшую величину, чем по границам в середине пролета, где они более гладкие, а процесс имеет в значительной степени консервативный характер. На таких границах межзеренное проскальзывание обусловлено локальными атомными перегруппировками, что дает значительно меньшую величину времени релаксации [19]. Поэтому внутреннее трение или декремент затухания, имеющие зернограницную природу, принимают меньшую величину на концах пролета. Этим объясняется  $\Lambda$ -образный характер его изменения вдоль пролета для алюминиевой проволоки (рис. 3).

Из рисунка 3b видно, что интегральная плотность стального провода изменяется вдоль пролета значительно больше, чем алюминиевого. В частности, это связано с наличием в стальном проводе существенного количества микропор, образующихся при эксплуатации. Вблизи концов пролета их больше вследствие большей степени деформации. Температура начала процессов возврата и рекристаллизации в стали значительно выше, чем в алюминии. Поэтому дефектная структура (по крайней мере, распределение микронесплошностей) в стальном проводе при температурах эксплуатации изменяется незначительно, и достаточно

большое количество микропор остается. Внутреннее трение в пористом материале выше, чем в беспористом [20]. Поэтому зависимость декремента затухания для стальной проволоки вдоль пролета имеет V-образный характер, противоположный зависимости в алюминиевом проводе (рис. 2).

Модуль Юнга  $E$  ведет себя подобно интегральной плотности  $\rho$  для проволок обоих типов (см. рис. 2 и 3b для сравнения). Влияние микронесплошностей и пор на обе эти величины имеет одинаковый характер. В областях с повышенной концентрацией пор плотность  $\rho$  и модуль Юнга  $E$  имеют меньшую величину, особенно если поры располагаются на границах зерен, где чаще всего и зарождаются при деформации [21]. Область контакта соседних зерен становится более рыхлой и менее прочной.

Интегральная плотность  $\rho$  проволоки Al характеризуется W-образным ходом вдоль пролета с увеличенным максимумом в его середине (рис. 3b) в отличие от рентгеновской плотности  $\rho_x$ , которая соответствует массовой плотности приповерхностного слоя толщиной  $\sim 36$  мкм и показывает M-образное изменение значения  $\rho_x$  вдоль пролета (рис. 3a). Повышенная плотность  $\rho_x$  алюминиевой проволоки в приповерхностном слое, большая, чем интегральная плотность  $\rho$  проволоки, вероятно, связана с рядом причин. Во-первых, возможно этот эффект возникает из-за залечивания микропор, дислокаций и других структурных дефектов в приповерхностном слое алюминиевой проволоки в результате процессов возврата и рекристаллизации при рабочих температурах ВЛЭП 90–130 °С, как обсуждалось выше. Во-вторых, рентгенодифракционные измерения алюминиевых проволок после 52 лет эксплуатации в ВЛЭП детектировали образованием в этом слое оксидов алюминия  $Al_2O_3$  [12], оказывающих разнонаправленное воздействие. С одной стороны, в результате большей массовой плотности этих оксидов ( $\sim 3,7$  г/см<sup>3</sup> в сравнении с  $\sim 2,7$  г/см<sup>3</sup> для Al), интегральная плотность  $\rho$  должна увеличиваться. С другой стороны, в результате существенно большей (более, чем в 3 раза) твердости этих оксидов, чем Al, оксиды алюминия действуют как абразив для мягкого алюминиевого материала [22], образуя пустотные дефекты в приповерхностном слое в результате фреттинга, что ведет к снижению интегральной плотности  $\rho$  всей проволоки по сравнению с плотностью  $\rho_x$  приповерхностного

слоя. Кроме того, формирующиеся кристаллиты оксидов алюминия сжимают кристаллическую решетку соседних кристаллитов Al в приповерхностном слое (при достаточном их количестве), что приводит к повышению рентгеновской массовой плотности  $\rho_x$ .

После длительной эксплуатации провода имеются и другие изменения химического состава в поверхностных слоях, контактирующих с атмосферой или со стальным сердечником [12].

### Выводы

После 52 лет эксплуатации сталеалюминиевого провода АС50 имеются изменения механических характеристик как алюминиевой части, так и стального сердечника. Вдоль пролета между соседними опорами изменяются значения их модуля Юнга, декремента затухания и массовой плотности в зависимости от положения исследованных образцов в пролете. Величина изменений объясняется уровнем накопленной пластической деформации и изменением химического состава приповерхностного слоя соответствующего материала провода.

### Список литературы

1. Малафеев С.И. Надежность электрооборудования. СПб.: Изд. Лань, 2018. 368 с.
2. Кесельман Л.М. Основы механики воздушных линий электропередачи. М.: Энергоатомиздат, 1992. 352 с.
3. Brettschneider S., Fofana I. Evolution of countermeasures against atmospheric icing of power lines over the past four decades and their applications into field operations // *Energies*. 2021. V. 14, N 19. P. 6291.
4. Lu J., Hu J., Fang Z., Qiao X., Zhang Z. Electric field distribution and AC breakdown characteristics of polluted novel lightning protection insulator under icing conditions // *Energies*. 2021. V. 14, N 22. P. 7493.
5. Cimini C.A., Fonseca B.Q. Temperature profile of progressive damaged overhead electrical conductors // *International journal of electrical power & energy systems*. 2013. V. 49. P. 280–286.
6. Karabay S., Feyzullahoğlu E. Determination of early failure sources and mechanisms for Al 99.7% and Al–Mg–Si alloy bare conductors used in aerial transmission line // *Engineering failure analysis*. 2014. V.38, N 1. P.1–15.
7. Lin W.E., Savory E., McIntyre R.P., Vandelaar C.S., King J.P.C. The response of an overhead electrical power transmission line to two types of wind forcing // *Journal of wind engineering and industrial aerodynamics*. 2012. V. 100, N 1. P. 58–69.
8. Hung P., Yamaguchi H., Isozaki M., J. Gull Large amplitude vibrations of long-span transmission lines with bundled conductors in gusty wind // *Journal of wind engineering and industrial aerodynamics*. 2014. V. 126. P. 48–59.
9. Loredou-Souza A.M., Davenport A.G. The effects of high winds on transmission lines // *Journal of wind engineering and industrial aerodynamics*. 1998. V. 74–76. P. 987–994.
10. Никаноров С.П., Кардашев Б.К. Упругость и дислокационная неупругость кристаллов. М.: Наука, 1985. 256 с.
11. Narykova M.V., Levin A.A., Prasolov N.D., Lihachev A.I., Kardashev B.K., Kadomtsev A.G., Panfilov A.G., Sokolov R.V., Brunkov P.N., Sultanov M.M., Kuryanov V.N., Tyshkevich V. N. The structure of the near-surface layer of the AAAC overhead power line wires after operation and its effect on their elastic, microplastic, and electroresistance properties // *Crystals*. 2022. V. 12, N 2. P.166.
12. Levin A.A., Panfilov A.G., Lihachev A.I., Narykova M.V., Kardashev B.K., Kadomtsev A.G., Prasolov N.D., Sokolov R.V., Brunkov P.N., Sultanov M.M., Kul'kov V.G., Boldyrev I.A., Norov D.Sh. Characteristics of wires of the long-operated aluminum-steel cable at different places on an overhead power line span // *Crystals*. 2023. V. 13, N 8. P. 1253.
13. Кульков В.Г., Курьянов В.Н., Султанов М.М., Тышкевич В.Н., Норов Дж. Ш., Соколов Р.В. Оценка технического состояния и остаточного ресурса проводов и грозотросов воздушных линий электропередачи // *Электроэнергия. Передача и распределение*. 2022. № 5. С. 86–91.
14. Глейтер Г., Чалмерс Б. Большеугловые границы зерен. / Пер. с англ. М.: Мир, 1975. 375 с.
15. Малыгин Г.А. Эстафетный механизм формирования бездислокационных и бездефектных каналов при пластической деформации кристаллов // *Физика твердого тела*. 1991. Т. 33, вып 6. С. 1855–1859.
16. Чувильдеев В.Н. Неравновесные границы зерен в металлах. Теория и приложения. М.: Физматлит, 2004. 304 с.
17. Кульков В.Г., Цирульников П.П., Сыщиков А.А. Зернограничный фон внутреннего

трения с неконсервативным скольжением // *Фундаментальные проблемы современного материаловедения*. 2018. Т. 15, №3. С. 397–402.

18. Кульков В.Г. Диффузионная модель внутреннего трения в нанокристаллическом материале // *Журнал технической физики*. 2007. Т. 77, № 3. С. 43–48.

19. Даринский Б.М., Сайко Д.С., Федоров Ю.А. Скольжение по границе, образующей несоизмеримую структуру // *Изв. Вузов. Физика*. 1987. № 9. С. 53–57.

20. Кульков В.Г., Сыщиков А.А. Вклад пористых границ зерен в высокотемпературный фон внутреннего трения // *Деформация и разрушение материалов*. 2019. № 12. С. 2–6.

21. Терентьев В.Ф. Усталость металлических материалов. М.: Наука, 2003. 254 с.

22. Azevedo C. R. F., Cescon T. Failure analysis of aluminum cable steel reinforced (ACSR) conductor of the transmission line crossing the Paraná River // *Engineering failure analysis*. 2002. V. 9, N 6. P. 645–664.

#### **Информация об авторах**

*В.Г. Кульков – доктор физико-математических наук, профессор, профессор волжского филиала Национального исследовательского университета «Московский энергетический институт», +79876569236*

*М.М. Султанов – доктор технических наук, доцент, директор волжского филиала Национального исследовательского университета «Московский энергетический институт», +79608750006*

*В.В. Кулькова – кандидат физико-математических наук, доцент волжского филиала Национального исследовательского университета «Московский энергетический институт», +79176408627*

*Д.Ш. Норов – старший преподаватель волжского филиала Национального исследовательского университета «Московский энергетический институт», +79047707475*

*М.В. Нарыкова – кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник физико-технического института им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук, +79046436210*

*А.А. Левин – кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник физико-технического института им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук,*

*+79062594291*

#### **References**

1. Malafeev, S.I. (2018). Reliability of power supply. St. Petersburg: Lan' P. 368. (In Russ.)

2. Kesel'man, L.M. (1992). Basic mechanics of overhead power lines. M.: Ehnergoatomizdat. P. 352. (In Russ.)

3. Brettschneider, S. & Fofana, I. (2021). Evolution of countermeasures against atmospheric icing of power lines over the past four decades and their applications into field operations. *Energies*, 14(19), 6291.

4. Lu, J., Hu, J., Fang, Z., Qiao, X. & Zhang Z. (2021). Electric field distribution and AC breakdown characteristics of polluted novel lightning protection insulator under icing conditions. *Energies*, 14(22), 7493.

5. Cimini, C.A. & Fonseca, B.Q. (2013). Temperature profile of progressive damaged overhead electrical conductors. *International journal of electrical power & energy systems*, 49, 280–286.

6. Karabay, S. & Feyzullahoğlu, E. (2014). Determination of early failure sources and mechanisms for Al 99.7% and Al–Mg–Si alloy bare conductors used in aerial transmission line. *Engineering failure analysis*, 38(1), 1–15.

7. Lin, W.E., Savory, E., McIntyre, R.P., Vandelaar, C.S. & King, J.P.C. (2012). The response of an over-head electrical power transmission line to two types of wind forcing. *Journal of wind engineering and industrial aerodynamics*, 100(1), 58–69.

8. Hung, P., Yamaguchi, H., Isozaki, M. & Gull, J. (2014). Large amplitude vibrations of long-span transmission lines with bundled conductors in gusty wind. *Journal of wind engineering and industrial aerodynamics*, 126, 48–59.

9. Loredo-Souza, A.M. & Davenport, A.G. (1998). The effects of high winds on transmission lines. *Journal of wind engineering and industrial aerodynamics*, 74–76, 987–994.

10. Nikanorov, S.P. & Kardashev, B.K. (1985). Elasticity and dislocation inelasticity of crystals. M.: Nauka. P. 256. (In Russ.)

11. Narykova, M.V., Levin, A.A., Prasolov, N.D., Lihachev, A.I. & Kardashev, B.K. et al. (2022). The structure of the near-surface layer of the AAAC overhead power line wires after operation and its effect on their elastic, microplastic, and electroresistance properties. *Crystals*, 12(2), 166.

12. Levin, A.A., Panfilov, A.G., Lihachev,

A.I., Narykova, M.V. & Kardashev, B.K. et al. (2023). Characteristics of wires of the long-operated aluminum-steel cable at different places on an overhead power line span. *Crystals*, 13(8), 1253.

13. Kul'kov, V.G., Kur'yanov, V.N., Sultanov, M.M., Tyshkevich, V.N., Norov, Dzh. SH. & Sokolov, R.V. (2022). Otsenka tekhnicheskogo sostoyaniya i ostatochnogo resursa provodov i grozotrosov vozduzhnykh linii ehlektroperedachi. *Ehlektoehnergiya. Peredacha i raspredelenie*, (5), 86–91.

14. Gleiter, H. & Chalmers, B. (1972). High-angle grain boundaries. Oxford, New York : Pergamon Pres. P. 274.

15. Malygin, G.A. (1991). Ehstafetnyi mekhanizm formirovaniya bezdislokatsionnykh i bezdefektnykh kanalov pri plasticheskoi deformatsii kristallov. *Fizika tverdogo tela*, 33(6), P. 1855–1859. (In Russ.)

16. Chuvil'deev V.N. (2004). Nonequilibrium grain boundaries in metals. Theory and applications. M.: Fizmatlit. P. 304. (In Russ.)

17. Kul'kov, V.G., Tsurul'nikov, P.P. & Syshchikov, A.A. (2018). Zernogranichnyi fon vnutrennego treniya s nekonservativnym skol'zheniem. *Fundamental'nye problemy sovremennogo materialovedeniya*, 15(3), P. 397–402. (In Russ.)

18. Kul'kov V.G. (2007). Diffuzionnaya model' vnutrennego treniya v nanokristallicheskom material. *Zhurnal tekhnicheskoi fiziki*, 77(3), P 43–48. (In Russ.)

19. Darinskii, B.M., Saiko, D.S. & Fedorov, YU.A. (1987). Skol'zhenie po granitse, obrazuyushchei nesoizmerimuyu strukturu. *Izv. Vuzov. Fi-zika*, 9, P. 53-57. (In Russ.)

20. Kul'kov, V.G. & Syshchikov, A.A. 2019.

Vklad poristykh granits zeren v vysokotemperaturnyi fon vnutrennego treniya. *Deformatsiya i razrushenie materialov*, 12, P. 2–6. (In Russ.)

21. Terent'ev V.F. (2003) Fatigue of metal materials. M.: Nauka. P. 254. (In Russ.)

22. Azevedo, C.R.F. & Cescon, T. (2002). Failure analysis of aluminum cable steel reinforced (ACSR) conductor of the transmission line crossing the Paraná River. *Engineering failure analysis*, 9(6), 645–664.

### **Information about the authors**

*V.G. Kul'kov – Doctor of Physical and Mathematical Sciences, Professor, Professor of the National Research University “Moscow Power Energy Institute” volzhskii branch, 79876569236*

*M.M. Sultanov – Doctor of Technical Sciences, Associate Professor, Director of the National Research University “Moscow Power Energy Institute” volzhskii branch, +79608750006*

*V.V. Kul'kova - Candidate of Physical and Mathematical Sciences, Associate Professor of the National Research University “Moscow Power Energy Institute” volzhskii branch, +79176408627*

*D.Sh. Norov – senior lecturer at the National Research University “Moscow Power Energy Institute” volzhskii branch, +79047707475*

*M.V. Narykova - Candidate of Physical and Mathematical Sciences, senior researcher at the A.F. Ioffe Institute of Physics and Technology Russian Academy of Sciences, +79046436210*

*A.A. Levin - Candidate of Physical and Mathematical Sciences, senior researcher at the A.F. Ioffe Institute of Physics and Technology Russian Academy of Sciences, +79062594291*

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 17.01.2025; принята к публикации 03.02.2025.

The article was received by the editorial board on 09 Sep. 2024; approved after reviewing 17 Jan. 2025; accepted for publication 03 Feb. 2025.

Научная статья

1.3.8. Физика конденсированного состояния (физико-математические науки)

УДК 544.344.3+546.8

doi: 10.25712/ASTU.1811-1416.2025.01.003

## ДВА ВАРИАНТА 3D КОМПЬЮТЕРНОЙ МОДЕЛИ ФАЗОВОЙ ДИАГРАММЫ Ag-Sb-Sn, ОПРЕДЕЛЯЕМЫЕ ТЕРМИЧЕСКОЙ СТАБИЛЬНОСТЬЮ $Sb_3Sn_4$

Вера Павловна Воробьева<sup>1</sup>, Анна Эдуардовна Зеленая<sup>2</sup>, Василий Иванович Луцык<sup>3</sup>, Мария Дмитриевна Парфенова<sup>4</sup>

<sup>1,2,3,4</sup>ИФМ СО РАН, Улан-Удэ, Россия

<sup>1</sup>Воробьева Вера Павловна, vvorobjeva@mail.ru ORCID 0000-0002-2714-3808

<sup>2</sup>Зеленая Анна Эдуардовна, zel\_ann@mail.ru ORCID 0000-0001-5232-8567

<sup>3</sup>Луцык Василий Иванович, vluts@ipms.bscnet.ru ORCID 0000-0002-6175-0329

<sup>4</sup>Парфенова Мария Дмитриевна, krygentul@dmil.com ORCID 0000-0001-8572-2763

**Аннотация.** Система Ag-Sb-Sn представляет интерес для микроэлектроники и является перспективным материалом, используемым при высокотемпературной пайке. Анализ фазовых равновесий в системе осложнен отсутствием согласованного мнения о ее строении: различные версии обусловлены неоднозначным описанием образующихся соединений и условий их существования. Так, соединение  $Sb_3Sn_4$  либо считается устойчивым вплоть до комнатной температуры, либо существует в ограниченном диапазоне температур 323-242°C.

Целью работы был анализ фазовых равновесий в системе Ag-Sb-Sn в зависимости от способа образования и температурных границ существования бинарного соединения  $Sb_3Sn_4$ . Для этого были построены две версии трехмерной (3D) компьютерной модели фазовой диаграммы Ag-Sb-Sn. Использовалась технология сборки фазовой диаграммы из поверхностей и/или фазовых областей. Изо- и политермические разрезы рассчитывались по обоим вариантам 3D-модели. Полученные версии обеспечивают полное геометрическое описание фазовой диаграммы, в том числе в твердофазных областях. Кроме того, модель может быть скорректирована при получении новой экспериментальной информации и даже радикальном изменении понимания свойств соединений, образующихся в системе. Обе версии 3D-модели расширяют прогностические функции фазовой диаграммы, и в дальнейшем помогут понять структуру фазовых диаграмм других тройных систем, сформированных на основе бинарной системы Sb-Sn.

**Ключевые слова:** фазовая диаграмма, система Ag-Sb-Sn, компьютерное моделирование

**Источник финансирования:** исследование выполнено в соответствии с госзаданием ФГБУН Институт физического материаловедения СО РАН, проект № 0270-2024-0013.

---

**Для цитирования:** Воробьева, В.П., Зеленая, А.Э., Луцык, В.И., Парфенова, М.Д. (2025) Два варианта 3D компьютерной модели фазовой диаграммы Ag-Sb-Sn, определяемые термической стабильностью  $Sb_3Sn_4$  // Фундаментальные проблемы современного материаловедения. 2025. Т. 22, № 1. С. 31-41. doi: 10.25712/ASTU.1811-1416.2025.01.003.

---

Original article

## TWO VERSIONS OF 3D COMPUTER MODEL OF THE AG-SB-SN PHASE DIAGRAM, DETERMINED BY THE THERMAL STABILITY OF $Sb_3Sn_4$

Vera P. Vorob'eva<sup>1</sup>, Anna E. Zelenaya<sup>2</sup>, Vasily I. Lutsyk<sup>3</sup>, Maria D. Parfenova<sup>4</sup><sup>1,2,3,4</sup>IPMS SB RAS, Ulan-Ude, Russia,<sup>1</sup>Vorob'eva Vera P., vvorobjeva@mail.ru ORCID 0000-0002-2714-3808<sup>2</sup>Zelenaya Anna E., zel\_ann@mail.ru ORCID 0000-0001-5232-8567<sup>3</sup>Lutsyk Vasily I., vluts@ipms.bscnet.ru ORCID 0000-0002-6175-0329<sup>4</sup>Parfenova Maria D., krygentul@dmil.com ORCID 0000-0001-8572-2763

**Abstract.** The Ag-Sb-Sn system is of interest to microelectronics and is a promising material used in high temperature soldering. The analysis of phase equilibria in the system is difficult because of the lack of an agreed opinion on its structure: various versions are due to an ambiguous description of the formed compounds and the conditions for their existence. Thus, compound  $Sb_3Sn_4$  is either considered stable up to room temperature or exists in a limited of 323-242°C temperature range.

The purpose of the work was to analyze phase equilibria in the Ag-Sb-Sn system depending on the method of formation and the temperature boundaries of the existence of the binary compound  $Sb_3Sn_4$ . For this, two versions of a three-dimensional (3D) computer model of the Ag-Sb-Sn phase diagram were constructed. The technology of assembling a phase diagram from surfaces and/or phase regions was used. Iso- and polythermal sections were calculated for both versions of the 3D model. The resulting versions provide a complete geometric description of the phase diagram, including in solid regions. In addition, the model can be adjusted when new experimental information is obtained and even a radical change in the understanding of the properties of compounds formed in the system. Both versions of 3D models expand the predictive functions of the phase diagram, and in the future will help to understand the structure of phase diagrams of other ternary systems formed on the basis of the binary Sb-Sn system.

**Keywords:** phase diagram, Ag-Sb-Sn system, computer simulation

**Funding:** This work has been performed under the program of fundamental research IPMS SB RAS, project No 0270-2024-0013.

**For citation:** Vorob'eva, V.P., Zelenaya, A.E., Lutsyk, V.I., Parfenova, M.D. (2025) Two versions of 3D computer model of the Ag-Sb-Sn phase diagram, determined by the thermal stability of  $Sb_3Sn_4$ . *Fundamental'nye problemy sovremennogo materialovedenia (Basic Problems of Material Science (BPMS))*, 22(1), 31-41. (In Russ.). doi: 10.25712/ASTU.1811-1416.2025.01.003.

### Введение

Сплавы, получаемые на основе системы Ag-Sb-Sn, могут быть предложены в качестве высокотемпературных бессвинцовых припоев, соответствующих современным экологическим стандартам [1, 2]. Использование сплавов на основе Ag также актуально в электронных и оптоэлектронных устройствах в силу своих технических характеристик (стойкость к коррозии, высокая электро- и теплопроводность, высокая механическая прочность) [3]. Поскольку для разработки новых припоев на основе Ag необходимо знание надежных фазовых диаграмм, то целью настоящей работы явилась

разработка компьютерной модели фазовой диаграммы системы Ag-Sb-Sn.

Данные по фазовой диаграмме бинарной системы Sb-Sn имеют противоречивый характер. Разногласия касаются числа соединений, образующихся в системе, их стехиометрии, а также температурных границ, в которых они существуют [4-17]. В наиболее ранней работе [5, цит. по 4] говорится об образовании одного соединения  $\beta$ -SbSn инконгруэнтного типа плавления с широкой областью гомогенности и трансформацией "порядок-беспорядок". В статье [6, цит. по 4] показано, что в системе Sb-Sn имеют место три перитектические реакции, и в результате двух из них образуются соединения  $\beta$ -SbSn и  $Sb_2Sn_3$ , плавящиеся инконгруэнтно.

Согласно [6], соединение  $Sb_2Sn_3$  существует в узком диапазоне температур, тогда как авторы [4] отмечают его существование вплоть до комнатной температуры. Позднее авторы [7] рассказали об изучении области, богатой Sb, и был представлен фрагмент гипотетической фазовой диаграммы, включающей уже четыре соединения:  $SnSb$ ,  $Sn_{12}Sb_{13}$ ,  $Sn_2Sb_3$ ,  $SnSb_2$ .

Авторами [8] в результате совместной экспериментальной и расчетной работы предложена фазовая диаграмма, включающая два инконгруэнтно плавящихся соединения:  $\beta$ - $SbSn$  переменного состава и стехиометрического  $Sb_2Sn_3$ , последнего - в ограниченном диапазоне температур: по данным [9, 10] оно разлагается при  $242.4^\circ C$  на  $\beta$ - $SbSn$  и  $Sn$ . Разложение этого соединения при той же температуре подтверждается при изучении тройной системы Ni-Sb-Sn [11]. Кроме того, в [9] на фазовой диаграмме Sb-Sn учитывается низкотемпературная модификация Sn и образование фазовых областей с ее участием. Данный вид диаграммы подтвержден расчетными исследованиями.

Альтернативный вариант строения фазовой диаграммы Sb-Sn, в котором оба соединения  $\beta$ - $SbSn$  и  $Sb_2Sn_3$  существуют во всем температурном диапазоне, помимо [4], представлен также в работах [12-14]. В этих, более поздних публикациях, соединение  $Sb_2Sn_3$  обозначено как  $Sb_3Sn_4$ . Обосновывается это тем, что изначально соединению  $Sb_2Sn_3$ , имеющему в своем составе 57 ат. % олова [6], приписана неверная стехиометрия [15]. Существование  $Sb_2Sn_3$  также было исключено в [16] и экспериментально обосновано образование двух соединений  $\beta$ - $SbSn$  и  $Sb_3Sn_4$ , существующих во всем температурном диапазоне и разделенных между собой узкой двухфазной областью.

В работе [17] получены два варианта строения фазовой диаграммы Sb-Sn, причем тоже с образованием двух соединений  $\beta$ - $SbSn$  и  $Sb_3Sn_4$ . Один из них подтверждается в [16]: образование в системе двух соединений, образованных по перитектической схеме. Во втором варианте предполагается, что соединение  $Sb_3Sn_4$  формируется в результате кататектической реакции без участия расплава. В расчетной работе [18] предложен "компромиссный" вариант фазовой диаграммы, включающий три соединения  $\beta$ - $SbSn$ ,  $Sb_2Sn_3$  и  $Sb_3Sn_4$ , при этом  $Sb_2Sn_3$  существует в ограниченном температурном интервале.

В настоящее время расхождение во мнениях о температурных границах существования соединения  $Sb_3Sn_4$  до сих пор так и не преодолено: авторы [12, 14] сходятся во мнении, что  $Sb_3Sn_4$  существует вплоть до комнатной температуры, а в работах [9, 10] – его существование ограничено снизу температурой  $515 K (242^\circ C)$ .

Очевидно, что при добавлении третьего металла противоречивые мнения о строении фазовой диаграммы бинарной системы Sb-Sn влияют на строение фазовых диаграмм тройных систем: с серебром [18-20], золотом [14], висмутом [21-23], индием [24-26], магнием [13], никелем [11], свинцом [8]. Следует отметить, что для таких тройных систем (в данном случае – с серебром), целесообразно разработать несколько версий компьютерных 3D-моделей фазовых диаграмм.

Во-первых, такого рода пространственные компьютерные модели дают возможность для более полного понимания геометрического строения фазовых диаграмм и для детальной визуализации трехмерных объектов фазовых диаграмм тройных и четверных систем [27]. Во-вторых, 3D-модель может быть построена как на основе верифицированных исходных данных, так и на основе гипотетических в случае нехватки исходной информации или неоднозначного описании.

### Описание метода

Компьютерная 3D-модель фазовой диаграммы создается в виде 3D-объекта в координатах "состав  $x_1$ ,  $x_2$  – температура  $T$ " с учетом правил физико-химического анализа. В качестве начальных данных используются координаты бинарных и тройных инвариантных точек на контуре поверхностей, учитывается тип образующихся соединений и кривизна поверхностей. Для построения 3D-моделей фазовых диаграмм используется авторское программное обеспечение PD Designer и Neditor [28].

На первом этапе разрабатывается схема моно- и инвариантных состояний системы, учитывающая все взаимосвязи между фазовыми реакциями в бинарных и тройной системе, включая область субсолидуса. В отличие от традиционной схемы Шейла, данная схема дополнительно содержит информацию о траектории фаз на границах трехфазных областей. На следующем этапе схема переводится из табличной формы в графическую. Для этого при

помощи программы PD Designer строятся горизонтальные (изотермические) комплексы, соответствующие невариантным реакциям тройной системы. К этим плоскостям достраиваются линейчатые поверхности - границы трехфазных областей. Затем полученный каркас дополняется поверхностями ликвидуса, солидуса, сольвуса, трансуса и формируются фазовые области, в результате чего получается прототип фазовой диаграммы. Он полностью соответствует топологическому строению фазовой диаграммы изучаемой системы, но точки на контуре его поверхностей разнесены по составам и температурам. В такой форме прототип позволяет избежать наложения линий или точек при их близком расположении, а также вырождения поверхностей и фазовых областей. Использование прототипа дает возможность лучше понять строение фазовой диаграммы, а также наиболее корректно провести расшифровку разрезов. При введении в прототип координат точек, соответствующих реальной системе, он трансформируется в готовую 3D-модель фазовой диаграммы изучаемой системы.

В полученной 3D-модели выполняется соответствие правилу фаз, правилу Палатника о соприкасающихся пространствах состояния и основным принципам геометрической термодинамики [29]. Следует отметить, что в случае недостатка исходных данных или неоднозначном описании в 3D-модель могут быть введены гипотетические данные, которые впоследствии могут уточняться по мере поступления новых данных. Сопоставление сечений, рассчитанных на основе 3D-модели фазовой диаграммы с полученными экспериментально или при помощи термодинамических пакетов, является своего рода проверкой корректности полученных результатов.

Для задания поверхностей в PD Designer выбран кинематический метод, основанный на интерполяционных полиномах  $n$ -й степени, где  $n$  определяется геометрическими особенностями поверхности. Поверхность задается базовыми точками и формируется путем скольжения образующей кривой по направляющим. Сложные поверхности собираются из фрагментов. Фрагментационные и безфрагментационные

технологии позволяют проектировать поверхности с отверстиями, складками, седловыми точками и экстремумами.

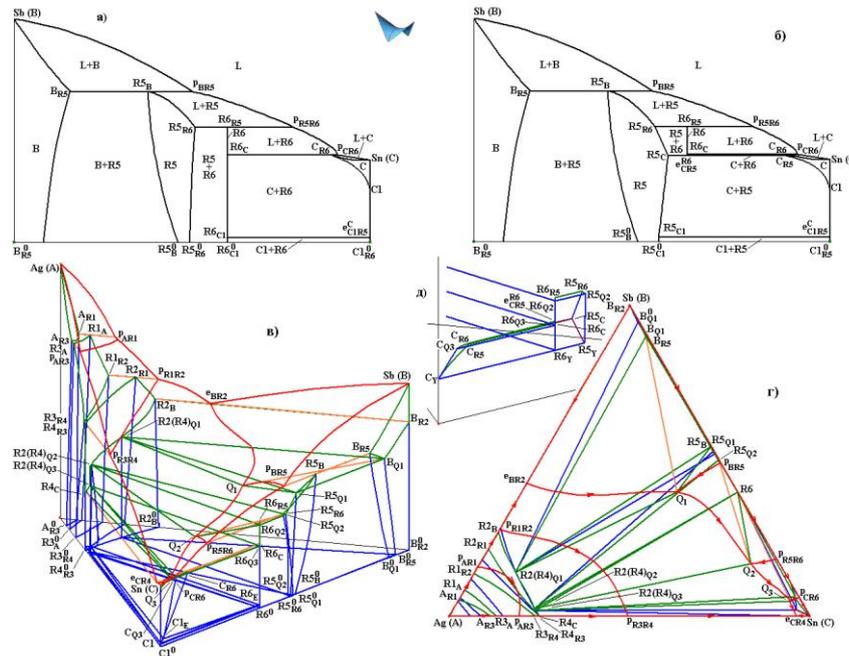
Программы PD Designer и Neditor предоставляют широкие возможности визуализации 3D-модели фазовой диаграммы: вращение трехмерных объектов, построение любых изо- и политермических разрезов, а также путей кристаллизации. Кроме того, они позволяют проводить расчеты материальных балансов на любых этапах кристаллизации, восстанавливать картину формирования микроструктуры путем исследования качественного и количественного состава сосуществующих фаз [30, 31], обнаруживать эффект смены типа трехфазного превращения при изменении знака приращения массовой доли одной из фаз [32], определять условия конкуренции разнородных составляющих в невариантных процессах и формирования материала с заданными свойствами.

Подобного рода 3D-модели могут модифицироваться по мере получения достоверной, экспериментально подтвержденной информации (в данном случае об условиях существования соединения  $Sb_3Sn_4$ ) с минимальными преобразованиями. В связи с этим, были построены два варианта 3D-модели фазовой диаграммы Ag-Sb-Sn, соответствующие двум версиям существования соединения  $Sb_3Sn_4$ : 1)  $Sb_3Sn_4$  не разлагается вплоть до комнатной температуры (по данным экспериментальной [19] и расчетной [20] работ); 2)  $Sb_3Sn_4$  существует в температурных границах 325.1-242.4°C [9]).

Помимо Sb-Sn, фазовые диаграммы других бинарных систем Ag-Sb и Ag-Sn имеют схожее строение: в каждой из них образуются по два инконгруэнтно плавящихся соединения:  $\zeta$ - $Ag_{17}Sb_3$  и  $\varepsilon$ - $Ag_3Sb$  (в системе Ag-Sb);  $\varepsilon$ - $Ag_3Sn$  и  $\zeta$ - $Ag_5Sn$  (в системе Ag-Sn) [19, 20].

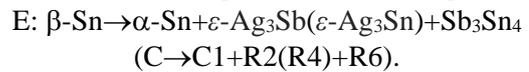
#### **Первая версия: соединение $Sb_3Sn_4$ стабильно во всем температурном диапазоне**

При построении первого варианта 3D-модели учитывается, что соединение  $Sb_3Sn_4$  существует вплоть до комнатной температуры [4] (рис. 1а).

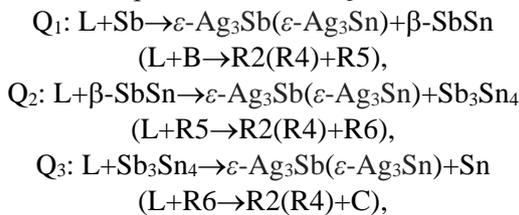


**Рис. 1.** Варианты бинарной системы Sn-Sb: по данным [4, 12] (а), по данным [9] (б), проекции T-x<sub>1</sub>-x<sub>2</sub> (в), x<sub>1</sub>-x<sub>2</sub> (г) 3D-модели фазовой диаграммы Ag-Sb-Sn, построенной по данным [19],

согласно которой соединение Sb<sub>3</sub>Sn<sub>4</sub> (R6) существует вплоть до комнатной температуры (вынесен (д) фрагмент 3D-модели фазовой диаграммы с разложением соединения при Sb<sub>3</sub>Sn<sub>4</sub> (R6) при 242°C)



Согласно [19, 20], тройная система Ag-Sb-Sn (A-B-C) характеризуется тремя инвариантными квазиперитектическими реакциями



в которых участвует твердый раствор  $\varepsilon\text{-Ag}_3\text{Sb}(\varepsilon\text{-Ag}_3\text{Sn})$  или R2(R4) (рис. 1в, 1г). Соединениями  $\zeta\text{-Ag}_{17}\text{Sb}_3$  (R1) и  $\zeta\text{-Ag}_5\text{Sn}$  (R3) в системе формируется еще один твердый раствор  $\zeta\text{-Ag}_{17}\text{Sb}_3(\zeta\text{-Ag}_5\text{Sn})$  или R1(R3).

На основе схемы моно- и инвариантных состояний прогнозируется еще одна инвариантная реакция - в субсолидусе, предположительно эвтектоидного типа с участием двух полиморфных модификаций олова  $\beta\text{-Sn}$  (C) и  $\alpha\text{-Sn}$  (C1):

После преобразования табличной схемы в трехмерную конструкцию получается композиция линейчатых поверхностей – границ трехфазных областей (согласно схеме, таких поверхностей, состоящих из 15 комбинаций по три, - 45) и горизонтальных (изотермических) плоскостей, соответствующих четырем инвариантным реакциям Q<sub>1</sub>-Q<sub>3</sub> и E (4 комплекса, каждый из которых разбивается на 4 симплекса). Далее на них достраиваются по 7 поверхностей ликвидуса и солидуса, а также 2 поверхности трансуса и 11 пар поверхностей сольвуса. В итоге, 3D-модель фазовой диаграммы формируется путем сборки из 99 поверхностей и 42 фазовых областей (рис. 1в), включая 7 двухфазных и 9 трехфазных с расплавом, а также 8, 12 и 6, соответственно, одно-, двух-, трехфазных областей без расплава.

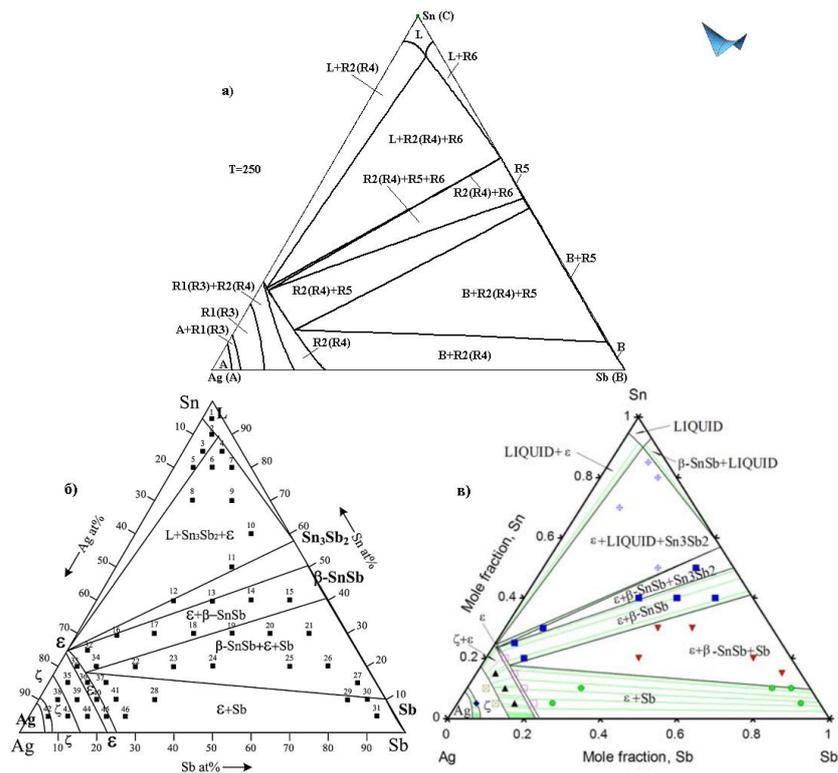


Рис. 2. Изотермический разрез  $T=250^{\circ}\text{C}$ , полученный на основе 3D-модели (а), и представленный в [19] (б), [20] (в)

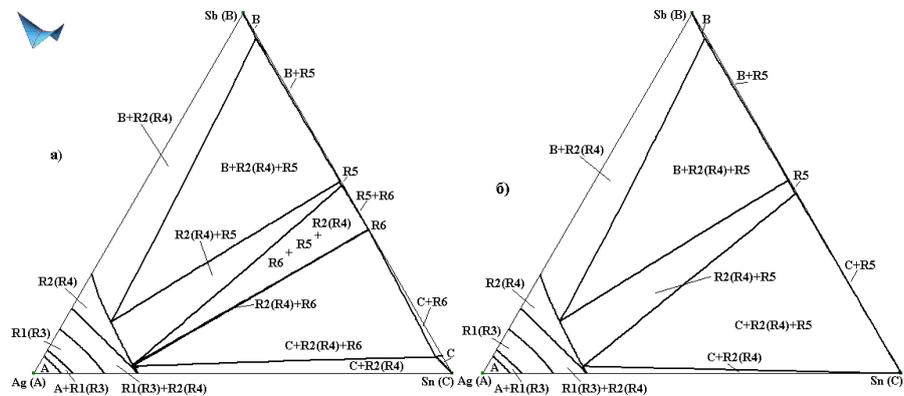


Рис. 3. Изотермический разрез  $T < T_{\gamma}$  двух версий 3D-модели фазовой диаграммы,

построенных по данным [19] (а) и [9] (б)

( $T_{\gamma} \approx 150^{\circ}\text{C}$  - предполагаемая температура разложения соединения  $\text{Sb}_3\text{Sn}_4$  (R6) в тройной системе)

На основе 3D-модели фазовой диаграммы могут быть рассчитаны любые изо- и политермические разрезы. Сопоставление расчетных разрезов с представленными в литературе дает возможность проверить корректность модели, либо, наоборот, провести верификацию исходных данных. Например, при сопоставлении модельного изотермического сечения  $T=250^{\circ}\text{C}$  (рис. 2а) с представленным в [19] (рис. 2б), видно, что авторы [19] пропустили линию на границе фазовых областей L и L+R6 ( $\text{L}+\text{Sn}_3\text{Sb}_2$ ). При этом в работе [20] эта линия

есть, но допущена ошибка в обозначении разрезов фазовых областей: вместо  $\text{L}+\text{Sn}_3\text{Sb}_2$  указано сечение  $\text{L}+\beta\text{-SnSb}$ , (рис. 2в). (В [19, 20] рассматривается соединение  $\text{Sb}_2\text{Sn}_3$ , а не  $\text{Sb}_3\text{Sn}_4$ ).

**Вторая версия: соединение  $\text{Sb}_3\text{Sn}_4$  разлагается при  $242.4^{\circ}\text{C}$**

3D-модель второй версии фазовой диаграммы строится с учетом того, что инконгруэнтно плавящееся бинарное соединение  $\text{Sb}_3\text{Sn}_4$

(R6), образующееся по перитектической реакции  $L+\beta-SbSn \rightarrow Sb_3Sn_4$  ( $L+R5 \rightarrow R6$ ) при  $325.1^\circ C$ , разлагается при  $242.4^\circ C$  на  $\beta-SbSn$  (R5) и Sn (C) (рис. 1б) [9]. Соответственно, по сравнению с первым вариантом, схема моно- и non-вариантных состояний усложняется:

1) разложение  $Sb_3Sn_4$  (R6) на Sn (C) и  $\beta-SbSn$  (R5) в бинарной системе принимает форму реакции разложения по эвтектидной схеме

Y:  $Sb_3Sn_4 \rightarrow Sn + \varepsilon-Ag_3Sb(\varepsilon-Ag_3Sn) + \beta-SbSn$  ( $R6 \rightarrow C+R2(R4)+R5$ )

в тройной системе;

2) если в первом варианте non-вариантная квазиперитектическая реакция при  $Q_2$  заканчивается трехфазным превращением с участием соединений  $\beta-SbSn$  (R5),  $Sb_3Sn_4$  (R6) и твердого раствора  $\varepsilon-Ag_3Sb(\varepsilon-Ag_3Sn)$  или R2(R4), то во втором варианте это фазовое превращение вызывает реакцию  $Q_2$  с non-вариантной реакцией разложения Y.

В остальном схема фазовых реакций схожа с первым вариантом и включает три фазовых превращения с участием расплава и завершающий кристаллизацию полиморфный переход между двумя модификациями олова.

Вторая версия 3D-модели фазовой диаграммы тоже строится методом сборки из поверхностей (фазовых областей). Но ее геометрическое строение немного сложнее, чем у первой версии. Ее образуют 111 поверхностей: по 7 поверхностей ликвидуса и солидуса, 2 – трансуса, 12 пар поверхностей сольвуса, 17 триад линейчатых поверхностей и 5 комплексов, разбиваемых каждый на четыре симплекса и соответствующих пяти non-вариантным реакциям  $Q_1-Q_3$ , Y, E. Количество фазовых областей тоже возрастает до 44-х за счет появления двухфазных C+R5, C1+R5 и трехфазных C+R2(R4)+R5, C+C1+R5, C1+R2(R4)+R5 областей взамен C1+R6, C+C1+R6, C1+R2(R4)+R6 (рис. 1д).

Отличия в строении двух вариантов фазовых диаграмм Ag-Sb-Sn прослеживаются и на разрезах. Если рассмотреть изотермический разрез для обеих версий 3D-моделей, рассчитанный в интервале температур между полиморфным превращением E (~10) и температурой разложения  $Sb_3Sn_4$  (R6) (~150), то на разрезе первого варианта 3D-модели, учитывающего существование  $Sb_3Sn_4$  (R6) во всем температурном диапазоне, проявляются две дополнительные фазовые области R2(R4)+R6 и R2(R4)+R5+R6 (рис. 3а), в отличие от второй

версии 3D-модели, предполагающей существование  $Sb_3Sn_4$  в ограниченном диапазоне температур (рис. 3б). Кроме того, фазовые области C+R6 и C+R2(R4)+R6 (рис. 3а) заменяются на C+R5 и C+R2(R4)+R5 (рис. 3б). Это связано с тем, что в первой версии оба соединения  $\beta-SbSn$  (R5) и  $Sb_3Sn_4$  (R6) существуют при низких температурах, а во второй соединении  $Sb_3Sn_4$  (R6) разлагается при более высокой температуре (рис. 1д).

Аналогично различаются и политермические разрезы, построенные для двух вариантов 3D-модели фазовой диаграммы. При дополнительном экспериментальном изучении тройной системы Ag-Sb-Sn подобного рода разрезы помогут лучше и быстрее определить характеристики соединения  $Sb_3Sn_4$ .

## Выводы

Разработаны две версии компьютерной 3D-модели фазовой диаграммы системы Ag-Sb-Sn, различающиеся температурными границами существования соединения  $Sb_3Sn_4$ . В первой версии предполагается его устойчивость во всем температурном диапазоне вплоть до комнатной температуры. Эта версия характеризуется тремя non-вариантными реакциями с участием расплава и эвтектидным превращением с участием полиморфных модификаций олова, прогнозируемым в субсолидусе. 3D-модель этой версии конструируется из 99-ти поверхностей и 42-х фазовых областей. Второй вариант 3D-модели воспроизводит строение фазовой диаграммы при условии существования  $Sb_3Sn_4$  в ограниченном диапазоне температур  $325-242.4^\circ C$ . В этом случае к трем non-вариантным превращениям с участием расплава дополнительно прогнозируются две четырехфазные реакции в субсолидусе. Модель фазовой диаграммы включает 111 поверхностей и 44 фазовые области.

На основе обоих вариантов 3D-модели фазовой диаграммы Ag-Sb-Sn проведен расчет изо- и политермических сечений. Полученные модели расширяют прогностические функции фазовой диаграммы и могут быть использованы для анализа экспериментальных данных в системах, построенных на основе бинарной системы Sb-Sn. Стоит отметить, что компьютерные 3D-модели фазовых диаграмм могут быть использованы при разработке цифровых паспортов сплавов [33] и, в частности, образую-

щихся в данной системе. Следующим этапом в цифровизации фазовой диаграммы Ag-Sb-Sn должны быть ее цифровые двойники, учитывающие изменение стехиометрии соединения  $Sb_3Sn_4$  при понижении температуры.

### Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет известных финансовых конфликтов интересов или личных отношений, которые могли бы повлиять на работу, представленную в этой статье.

### Список литературы

- Xu, J., Wu, M., Pu, J., Xue, S. (2020) Novel Au-based solder alloys: a potential answer for electrical packaging problem, *Adv. Mater. Science and Engineering*, 4969647. 1-16. <https://doi.org/10.1155/2020/4969647>.
- Peng, J., Wang, M., Sadeghi, B., Wang, R., Liu, H., Cavaliere, P. (2021) Increasing shear strength of Au-Sn bonded joint through nano-grained interfacial reaction products, *J. Mater. Sci.*, 56, 7050-7062. <https://doi.org/10.1007/s10853-020-05623-1>.
- Wang, X., Zhang, L., Li, M. (2022) Structure and properties of Au-Sn lead-free solders in electronic packaging, *Mater. Trans.*, 63, 93-104. <https://doi.org/10.2320/matertrans.MT-M2021200>.
- Chen, S.-W., Chen, C.-C., Gierlotka, W., Zi, A.-R., Chen, P.-Y., Wu, H.-J. (2008) Phase equilibria of the Sn-Sb binary system. *J. Electron. Mater.*, 37(7), 992-1002. <https://doi.org/10.1007/s11664-008-0464-x>.
- Hansen, M., Anderko, K. (1958) Constitution of binary alloys. New York: McGraw Hill. 1175 p.
- Predel, B., Schwermann, W. (1971) Constitution and thermodynamics of the antimony-tin system. *J. Inst. Metals*, 99, 169-172.
- Vassiliev, V., Lelaurain, M., Hertz, J. (1997) A new proposal for the binary (Sn, Sb) phase diagram and its thermodynamic properties based on a new e.m.f. study, *J. Alloys Compd*, 247(1-2), 223-233. [https://doi.org/10.1016/s0925-8388\(96\)02654-0](https://doi.org/10.1016/s0925-8388(96)02654-0).
- Ohtani, H., Okuda, K., Ishida, K. (1995) Thermodynamic study of phase equilibria in the Pb-Sn-Sb system, *J. Phase Equilib*, 16, 416-429. <https://doi.org/10.1007/BF02645349>.
- COST Action 531 - Atlas of Phase Diagrams for Lead-Free Soldering. Vol. 1. Vydavatelství KNIHAR, Brno; 2008. 289 p.
- Kroupa, A., Vízdal, J. (2007) The Thermodynamic database for the development of modern lead-free solders, *Defect Diffus. Forum*, 263, 99-104. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/DDF.263.99>.
- COST MP0602 - Handbook of high-temperature lead-free solders - Atlas of phase diagrams. Vol. 1. K-economy and Tiskárna Helbich, Brno; 2012. 218 p.
- Gierlotka, W.J. (2020) On the binary Sb-Sn system: ab initio calculation and thermodynamic remodeling, *J. Mater. Sci.*, 55, 347-357. <https://doi.org/10.1007/s10853-019-03934-6>.
- Zhang, J., Wang, J., Yuan, Y.A. (2021) Thermodynamic assessment of the Mg-Sn-Sb ternary system, *CALPHAD*, 75, 102361. <https://doi.org/10.1016/j.calphad.2021.102361>.
- Ge, J., Tong, Q., Rong, M., Ye, H., Bai, Y., Wang, J. (2023) Thermodynamic description of the Au-Sb-Sn ternary system, *Metals*, 13(6), 1082-1099. <https://doi.org/10.3390/met13061082>.
- Lysenko, V.A. (2019) Thermodynamic reassessment of the Sb-Sn and In-Sb-Sn systems, *J. Alloys Compd*, 776, 850-857. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.10.223>.
- Schmetterer, C., Polt, J., Flandorfer, H. (2018) The phase equilibria in the Sb-Sn system - Part II: experimental results, *J. Alloys Compd*, 743, 523-536. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.11.367>.
- Borzzone, G., Delsante, S., Li, D., Novakovic, R. (2021) New insights into phase equilibria of the Sb-Sn system, *J. Phase Equilib. Diffus.*, 42, 63-76. <https://doi.org/10.1007/s11669-020-00849-7>.
- Лысенко, В.А. (2020) Термодинамическое моделирование системы Ag-Sb-Sn, *Журн. физ. химии*, 94(9), 1303-1311. [10.31857/S0044453720090174](https://doi.org/10.31857/S0044453720090174).
- Chen, S.-W., Chen, P.-Y., Chin, C.-N., Huang, Y.-C., Wang, C.-H. (2008) Phase equilibria of the Sn-Sb-Ag ternary system (I): experimental, *Metall. Mater. Trans. A*, 39A, 3191-3198. <https://doi.org/10.1007/s11661-008-9673-4>.
- Gierlotka, W., Huang, Y.C., Chen, S.W. (2008) Phase equilibria of the Sn-Sb-Ag ternary system (II): calculation, *Metall. Mater. Trans. A*, 39A, 3199-3209. <https://doi.org/10.1007/s11661-008-9671-6>.
- Ghosh, G., Loomans, M., Fine, M.E. (1994) An investigation of phase equilibria of the

- Bi-Sb-Sn system, *J. Electron. Mater.*, 23(7), 619-623. <https://doi.org/10.1007/BF02653347>.
22. Manasijević, D., Vřešťál, J., Minić, D., Kroupa, A., Živković, D., Živković, Ž. (2007) Phase equilibria and thermodynamics of the Bi-Sb-Sn ternary system, *J. Alloys Compd.*, 438(1-2), 150-157. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2006.08.021>.
23. Minić, D., Kolarević, M., Manasijević, D., Čosović, V., Živković, D., Talijan, N., Marković, M. (2012) Characterization of alloys and liquidus projections of ternary Bi-Sb-Sn system, *High Temp. Mater. Processes*, 31(1), 19-25. <https://doi.org/10.1515/htmp.2011.124>.
24. Manasijević, D., Vřešťál, J., Minić, D., Kroupa, A., Živković, D., Živković, Ž. (2008) Experimental investigation and thermodynamic description of the In-Sb-Sn ternary system, *J. Alloys Compd.*, 450, 193-199. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2006.10.075>
25. Vassiliev, V., Feutelais, Y., Sghaier, M., Legendre, B. (2001) Thermodynamic investigation in In-Sb, Sb-Sn and In-Sb-Sn liquid systems, *J. Alloys Compd.*, 314, 198-205. [https://doi.org/10.1016/S0925-8388\(00\)01243-3](https://doi.org/10.1016/S0925-8388(00)01243-3).
26. Васильев, В.П., Лежандр, Б. (2007) Термодинамические свойства и фазовые равновесия в системе In-Sn-Sb, *Неорган. матер.*, 43(8), 903-916. Режим доступа: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=9550681>.
27. Vorob'eva, V.P., Zelenaya, A.E., Lutsyk, V.I., Lamueva, M.V. (2020) 3D computer models of the T-x-y diagrams, forming the LiF-NaF-CaF<sub>2</sub>-LaF<sub>3</sub> T-x-y-z diagram, *Nanosystems: Physics, Chemistry, Mathematics*, 11(3), 345-354. <https://doi.org/10.17586/2220-8054-2020-11-3-345-354>.
28. Lutsyk, V.I., Zelenaya, A.E., Zyryanov, A.M. (2008) Multicomponent systems simulation by the software of "Diagrams Designer", *J. Materials, Methods & Technologies. International Scientific Publications*, 2(1), 176-184.
29. Prince, A. (1966) Alloy phase equilibria. Amsterdam-London-New York: Elsevier Publ. Comp., 290 p.
30. Луцык, В.И., Воробьева, В.П. (2016) 3D-модель T-x-y диаграммы Bi-In-Sn для конструирования микроструктуры сплавов, *Журн. неорган. химии*, 61(2), 200-219. [10.7868/S0044457X16020124](https://doi.org/10.7868/S0044457X16020124).
31. Воробьева, В.П., Зеленая, А.Э., Луцык, В.И., Парфенова, М.Д., Балданов, В.Д. (2023) Коррекция компьютерной 3D-модели фазовой диаграммы системы LiCl-PrCl<sub>3</sub>-KCl по термограммам, *Журн. неорган. химии*. 68(8) 1090-1098. [10.31857/S0044457X23600524](https://doi.org/10.31857/S0044457X23600524).
32. Lutsyk, V.I., Vorob'eva, V.P., Shodorova, S.Ya. (2015) Determining the conditions for changes of the three-phase reaction type in a V-Zr-Cr system, *Russ. J. Phys. Chem.*, 89(13), 2331-2338. <http://link.springer.com/article/10.1134/S0036024415130245>.
33. Zelenaya, A.E., Vorob'eva, V.P., Lutsyk, V.I., Parfenova, M.D. (2024) Creating a digital passport based on the spatial computer model of the isobaric phase diagram for the Ag-Au-Sb system, *Mater. Sci. Eng. B*, 304(117365). <https://doi.org/10.1016/j.mseb.2024.117365>.

### Информация об авторах

*В.П. Воробьева, д.ф.-м.н., доц., сектор компьютерного конструирования материалов, Институт физического материаловедения Сибирского отделения Российской академии наук (Улан-Удэ, Российская Федерация). 8(3012)415863*

*А.Э. Зеленая, к.ф.-м.н., сектор компьютерного конструирования материалов, Институт физического материаловедения Сибирского отделения Российской академии наук (Улан-Удэ, Российская Федерация). 8(3012)415863*

*В.И. Луцык, д.х.н., проф., сектор компьютерного конструирования материалов, Институт физического материаловедения Сибирского отделения Российской академии наук (Улан-Удэ, Российская Федерация). 8(3012)415863*

*М.Д. Парфенова, сектор компьютерного конструирования материалов, Институт физического материаловедения Сибирского отделения Российской академии наук (Улан-Удэ, Российская Федерация). 8(3012)415863.*

### References

- Xu, J., Wu, M, Pu, J., Xue, S. (2020) Novel Au-based solder alloys: a potential answer for electrical packaging problem, *Adv. Mater. Science and Engineering*, 4969647. 1-16. <https://doi.org/10.1155/2020/4969647>.
- Peng, J., Wang, M., Sadeghi, B., Wang, R., Liu, H., Cavaliere, P. (2021) Increasing shear strength of Au-Sn bonded joint through nano-

- grained interfacial reaction products, *J. Mater. Sci.*, 56, 7050–7062. <https://doi.org/10.1007/s10853-020-05623-1>.
3. Wang, X., Zhang, L., Li, M. (2022) Structure and properties of Au-Sn lead-free solders in electronic packaging, *Mater. Trans.*, 63, 93-104. <https://doi.org/10.2320/matertrans.MT-M2021200>.
4. Chen, S.-W., Chen, C.-C., Gierlotka, W., Zi, A.-R., Chen, P.-Y., Wu, H.-J. (2008) Phase equilibria of the Sn-Sb binary system. *J. Electron. Mater.*, 37(7), 992-1002. <https://doi.org/10.1007/s11664-008-0464-x>.
5. Hansen, M., Anderko, K. (1958) Constitution of binary alloys. New York: McGraw Hill. 1175 p.
6. Predel, B., Schwermann, W. (1971) Constitution and thermodynamics of the antimony-tin system. *J. Inst. Metals*, 99, 169-172.
7. Vassiliev, V., Lelaurain, M., Hertz, J. (1997) A new proposal for the binary (Sn, Sb) phase diagram and its thermodynamic properties based on a new e.m.f. study, *J. Alloys Compd*, 247(1-2), 223-233. [https://doi.org/10.1016/s0925-8388\(96\)02654-0](https://doi.org/10.1016/s0925-8388(96)02654-0).
8. Ohtani, H., Okuda, K., Ishida, K. (1995) Thermodynamic study of phase equilibria in the Pb-Sn-Sb system, *J. Phase Equilib*, 16, 416-429. <https://doi.org/10.1007/BF02645349>.
9. COST Action 531 - Atlas of Phase Diagrams for Lead-Free Soldering. Vol. 1. Vydavatelství KNIHAR, Brno; 2008. 289 p.
10. Kroupa, A., Vízdal, J. (2007) The Thermodynamic database for the development of modern lead-free solders, *Defect Diffus. Forum*, 263, 99-104. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/DDF.263.99>.
11. COST MP0602 - Handbook of high-temperature lead-free solders - Atlas of phase diagrams. Vol. 1. K-economy and Tiskárna Helbich, Brno; 2012. 218 p.
12. Gierlotka, W. J. (2020) On the binary Sb-Sn system: ab initio calculation and thermodynamic remodeling, *J. Mater. Sci.*, 55, 347-357. <https://doi.org/10.1007/s10853-019-03934-6>.
13. Zhang, J., Wang, J., Yuan, Y.A. (2021) Thermodynamic assessment of the Mg-Sn-Sb ternary system, *CALPHAD*, 75, 102361. <https://doi.org/10.1016/j.calphad.2021.102361>.
14. Ge, J., Tong, Q., Rong, M., Ye, H., Bai, Y., Wang, J. (2023) Thermodynamic description of the Au-Sb-Sn ternary system, *Metals*, 13(6), 1082-1099. <https://doi.org/10.3390/met13061082>.
15. Lysenko, V.A. (2019) Thermodynamic re-assessment of the Sb-Sn and In-Sb-Sn systems, *J. Alloys Compd*, 776, 850-857. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.10.223>.
16. Schmetterer, C., Polt, J., Flandorfer, H. (2018) The phase equilibria in the Sb-Sn system - Part II: experimental results, *J. Alloys Compd*, 743, 523-536. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.11.367>.
17. Borzone, G., Delsante, S., Li, D., Novakovic, R. (2021) New insights into phase equilibria of the Sb-Sn system, *J. Phase Equilib. Diffus.*, 42, 63-76. <https://doi.org/10.1007/s11669-020-00849-7>.
18. Lysenko, V.A. (2020) Thermodynamic modeling of the Ag-Sb-Sn system, *Russ. J. Phys. Chem. A*, 94(9), 1747-1755. <https://doi.org/10.34/S0036024420090174>.
19. Chen, S.-W., Chen, P.-Y., Chin, C.-N., Huang, Y.-C., Wang, C.-H. (2008) Phase equilibria of the Sn-Sb-Ag ternary system (I): experimental, *Metall. Mater. Trans. A*, 39A, 3191-3198. <https://doi.org/10.1007/s11661-008-9673-4>.
20. Gierlotka, W., Huang, Y.C., Chen, S.W. (2008) Phase equilibria of the Sn-Sb-Ag ternary system (II): calculation, *Metall. Mater. Trans. A*, 39A, 3199-3209. <https://doi.org/10.1007/s11661-008-9671-6>.
21. Ghosh, G., Loomans, M., Fine, M.E. (1994) An investigation of phase equilibria of the Bi-Sb-Sn system, *J. Electron. Mater.*, 23(7), 619-623. <https://doi.org/10.1007/BF02653347>.
22. Manasijević, D., Vrešćal, J., Minić, D., Kroupa, A., Živković, D., Živković, Ž. (2007) Phase equilibria and thermodynamics of the Bi-Sb-Sn ternary system, *J. Alloys Compd.*, 438(1-2), 150-157. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2006.08.021>.
23. Minić, D., Kolarević, M., Manasijević, D., Čosović, V., Živković, D., Talijan, N., Marković, M. (2012) Characterization of alloys and liquidus projections of ternary Bi-Sb-Sn system, *High Temp. Mater. Processes*, 31(1), 19-25. <https://doi.org/10.1515/htmp.2011.124>.
24. Manasijević, D., Vrešćal, J., Minić, D., Kroupa, A., Živković, D., Živković, Ž. (2008) Experimental investigation and thermodynamic description of the In-Sb-Sn ternary system, *J. Alloys Compd.*, 450, 193-199. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2006.10.075>.
25. Vassiliev, V., Feutelais, Y., Sghaier, M., Legendre, B. (2001) Thermodynamic investigation in In-Sb, Sb-Sn and In-Sb-Sn liquid systems, *J. Al-*

- loys *Compd.*, 314, 198-205. [https://doi.org/10.1016/S0925-8388\(00\)01243-3](https://doi.org/10.1016/S0925-8388(00)01243-3).
26. Vasil'ev, V.P., Legendre, B. (2007) Thermodynamic properties of alloys and phase equilibria in the In-Sb-Sn system, *Inorgan. Mater.*, 43, 803-815. <https://doi.org/10.1134/S0020168507080018>.
27. Vorob'eva, V.P., Zelenaya, A.E., Lutsyk, V.I., Lamueva, M.V. (2020) 3D computer models of the T-x-y diagrams, forming the LiF-NaF-CaF<sub>2</sub>-LaF<sub>3</sub> T-x-y-z diagram, *Nanosystems: Physics, Chemistry, Mathematics*, 11(3), 345-354, <https://doi.org/10.17586/2220-8054-2020-11-3-345-354>.
28. Lutsyk, V.I., Zelenaya, A.E., Zyryanov, A.M. (2008) Multicomponent systems simulation by the software of "Diagrams Designer", *J. Materials, Methods & Technologies. International Scientific Publications*, 2(1), 176-184.
29. Prince, A. (1966) Alloy phase equilibria. Amsterdam-London-New York: Elsevier Publ. Comp., 290 p.
30. Луцък, В.И., Воробьева, В.П. (2016) 3D-модель T-x-y диаграммы Bi-In-Sn для конструирования микроструктуры сплавов, *Журн. неорган. химии*, 61(2), 200-219. [10.7868/S0044457X16020124](https://doi.org/10.7868/S0044457X16020124).
31. Lutsyk, V.I., Vorob'eva, V.P., Shodorova, S.Ya. (2015) Determining the conditions for changes of the three-phase reaction type in a V-Zr-Cr system, *Russ. J. Phys. Chem.*, 89(13), 2331-2338. <http://link.springer.com/article/10.1134/S0036024415130245>.
32. Vorob'eva, V.P., Zelenaya, A.E., Lutsyk, V.I., Parfenova, M.D., Baldanov, V.D. (2023) Correction of the 3D computer model of the phase diagram for the LiCl-PrCl<sub>3</sub>-KCl system using thermoanalytical curves, *Russ. J. Inorgan. Chem.*, 68(8), 1045-1053. <https://doi.org/10.1134/S0036023623601174>.
33. Kimmig, J., Zeche, S., Schubert, U.S. (2021) Digital transformation in materials science: a paradigm change in material's development, *Adv. Mater.*, 33, 2004940. <https://doi.org/10.1002/adma.202004940>.
34. Arroyave, R. (2022) Phase stability through Machine Learning, *J. Phase Equilib. Diffus.*, 43, 606-628. <https://doi.org/10.1007/s11669-022-01009-9>.
35. Milman, B.L., Zhurkovich, I.K. (2020) Big data in modern chemical analysis, *J. Anal. Chem.*, 75, 443-452. <https://doi.org/10.1134/S1061934820020124>.
36. Zelenaya, A.E., Vorob'eva, V.P., Lutsyk, V.I., Parfenova, M.D. (2024) Creating a digital passport based on the spatial computer model of the isobaric phase diagram for the Ag-Au-Sb system, *Mater. Sci. Eng. B*, 304(117365). <https://doi.org/10.1016/j.mseb.2024.117365>.

#### Information about the authors

V.P. Vorob'eva, Dr. Sci. (Phys.-math.), Sector of Computer Materials Design, Institute of Physical Materials Science of Siberian Branch of Russian Academy of Sciences (Ulan-Ude, Russian Federation). +7(3012)415863

A.E. Zelenaya, Cand. Sci. (Phys.-math.), Sector of Computer Materials Design, Institute of Physical Materials Science of Siberian Branch of Russian Academy of Sciences (Ulan-Ude, Russian Federation). +7(3012)415863

V.I. Lutsyk, Dr. Sci. (Chem.), Prof., Sector of Computer Materials Design, Institute of Physical Materials Science of Siberian Branch of Russian Academy of Sciences (Ulan-Ude, Russian Federation). +7(3012)415863

M.D. Parfenova, Sector of Computer Materials Design, Institute of Physical Materials Science of Siberian Branch of Russian Academy of Sciences (Ulan-Ude, Russian Federation). 8(3012)415863.

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

Статья поступила в редакцию 03.10.2024; одобрена после рецензирования 17.01.2025; принята к публикации 03.02.2025.

The article was received by the editorial board on 03 Oct 2024; approved after reviewing 17 Jan. 2025; accepted for publication 03 Feb. 2025.

Научная статья

1.3.8. Физика конденсированного состояния (физико-математические науки)

УДК 69.056.91+67.02+538.9

doi: 10.25712/ASTU.1811-1416.2025.01.004

## МОРФОЛОГИЯ И СОСТАВ БОРСОДЕРЖАЩИХ ПЭО-ПОКРЫТИЙ НА СПЛАВЕ МАГНИЯ МА8

Мария Сергеевна Герасименко<sup>1</sup>, Сергей Николаевич Сучков<sup>2</sup>, Игорь Михайлович Имшинецкий<sup>3</sup>, Константинэ Вахтангович Надараиа<sup>4</sup>, Дмитрий Валерьевич Машталаяр<sup>5</sup>, Андрей Владимирович Герасименко<sup>6</sup>, Сергей Леонидович Синебрюхов<sup>7</sup>, Сергей Васильевич Гнеденков<sup>8</sup>

<sup>1-8</sup> Институт химии Дальневосточного отделения Российской академии наук, проспект 100-летия Владивостока, 159, Владивосток 690022, Россия

<sup>1</sup> gerasimenko.ms00@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0003-0859-749X>

<sup>2</sup> snsuchkov@yandex.ru, <https://orcid.org/0000-0001-9151-3167>

<sup>3</sup> igorimshin@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0002-5055-1834>

<sup>4</sup> nadaraiakv@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0001-7835-2231>

<sup>5</sup> madiva@inbox.ru, <https://orcid.org/0000-0001-9645-4936>

<sup>6</sup> adrgeras@eastnet.febras.ru, <https://orcid.org/0000-0003-2929-8472>

<sup>7</sup> sls@ich.dvo.ru, <https://orcid.org/0000-0002-0963-0557>

<sup>8</sup> svg21@hotmail.com, <https://orcid.org/0000-0003-1576-8680>

**Аннотация.** В работе представлены результаты исследования морфологии и состава покрытий на магниевом сплаве МА8, полученных методом плазменного электролитического оксидирования (ПЭО) в борсодержащих электролитах. Установлено влияние состава электролита и режимов ПЭО на элементный и фазовый состав, морфологию и структуру гетерооскидных покрытий. Установлено, что при ПЭО в электролитах, содержащих частицы бора, поверхность формируемых покрытий содержит до 2,3 ат. % бора в связанном состоянии. Также показано, что при оксидировании в электролитах, содержащих дисперсную фазу в виде борсодержащей суспензии, происходит инертное включение частиц бора в структуру покрытий.

**Ключевые слова:** плазменное электролитическое оксидирование, бор, магний, защитные покрытия.

**Благодарности:** Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (№FWFN-2025-0001).

**Для цитирования:** Герасименко М.С., Сучков С.Н., Имшинецкий И.М., Надараиа К.В., Машталаяр Д.В., Герасименко А.В., Синебрюхов С.Л., Гнеденков С.В. Морфология и состав борсодержащих ПЭО-покрытий на сплаве магния МА8 // Фундаментальные проблемы современного материаловедения. 2025. Т. 22, № 1. С. 42–55. doi: 10.25712/ASTU.1811-1416.2025.01.004.

Original article

## MORPHOLOGY AND COMPOSITION OF BORON-CONTAINING PEO-COATINGS ON MG ALLOY MA8

Mariia S. Gerasimenko<sup>1</sup>, Sergey N. Suchkov<sup>2</sup>, Igor M. Imshinetsky<sup>3</sup>, Konstantine V. Nadaraia<sup>4</sup>, Dmitry V. Mashtalyar<sup>5</sup>, Andrey V. Gerasimenko<sup>6</sup>, Sergey L. Sinebryukhov<sup>7</sup>, Sergey V. Gnedenkov<sup>8</sup>

<sup>1-8</sup> Institute of Chemistry FEB RAS, 159 Pr. 100-Letiya Vladivostoka, Vladivostok, 690022, Russia

<sup>1</sup> gerasimenko.ms00@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0003-0859-749X>

<sup>2</sup> snsuchkov@yandex.ru, <https://orcid.org/0000-0001-9151-3167>

<sup>3</sup> igorimshin@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0002-5055-1834>

<sup>4</sup> nadaraiakv@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0001-7835-2231>

<sup>5</sup> madiva@inbox.ru, <https://orcid.org/0000-0001-9645-4936>

<sup>6</sup> adrgeras@eastnet.febras.ru, <https://orcid.org/0000-0003-2929-8472>

<sup>7</sup> sls@ich.dvo.ru, <https://orcid.org/0000-0002-0963-0557>

<sup>8</sup> svg21@hotmail.com, <https://orcid.org/0000-0003-1576-8680>

**Abstract.** The paper presents the results of a study of the morphology and composition of coatings on magnesium alloy MA8 obtained by plasma electrolytic oxidation (PEO) in boron-containing electrolytes. The effect of electrolyte composition and PEO modes on the elemental and phase composition, morphology and structure of heteroxide coatings has been established. It was found that with PEO in electrolytes containing boron particles, the surface of the formed coatings contains up to 2.3 at. % of boron in the bound state. It is also shown that during oxidation in electrolytes containing a dispersed phase in the form of a boron-containing suspension, inert incorporation of boron particles into the coating structure occurs.

**Keywords:** plasma electrolytic oxidation, boron, magnesium, protective coatings.

**Acknowledgements:** The work was carried out with the support of the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation (No.FWFN-2025-0001).

**For citation:** Gerasimenko, M.S., Suchkov, S.N., Imshinetsky, I.M., Nadaraia, K.V., Mashtalyar, D.V., Gerasimenko, A.V., Sinebryukhov, S.L. & Gnedenkov, S.V. (2024) Morphology and composition of boron-containing PEO-coatings on mg alloy MA8. *Fundamental'nye problemy sovremennogo materialovedeniya (Basic Problems of Material Science (BPMS))*, 22(1), 42–55. (In Russ.). doi: 10.25712/ASTU.1811-1416.2025.01.004.

## Введение

К несомненным преимуществам плазменного электролитического оксидирования (ПЭО) относится возможность модификации состава покрытий путём включения в его компоненты электролита. Тенденция в развитии технологии ПЭО в наши дни заключается в добавлении различных неорганических частиц в состав электролита в виде дисперсной фазы, которые внедряются в поверхностный слой и способствуют получению покрытий с дополнительными функциональными свойствами. В результате такой модификации поверхности металлов и сплавов формируются: антикоррозионные, гидрофобные и антиобледенительные покрытия, получаемые для нужд авиастроения, остеогенерирующие и антибактериальные покрытия для имплантатов и фотокаталитические и адсорбционные покрытия – для решения ряда экологических проблем.

Направленный синтез оксидных структур посредством плазменного электролитического оксидирования в электролитах, содержащих наночастицы, является непростой научной задачей, поскольку большое влияние оказывает химическая природа частиц (оксиды, металлы и др.) их электрокинетический потенциал, состав электролита, его pH, концентрация суспензионных частиц в растворе, режимы формирования покрытий, состав материала подложки и многое другое.

В зависимости от поставленной задачи необходимо целенаправленно подбирать компоненты формирующего электролита для обес-

печения конкретных свойств ПЭО-покрытий. В частности, внедрение бора и его соединений в ПЭО-покрытия [1,2] расширяет область практического использования изделий из магниевых сплавов, так как бор обладает широкой функциональностью и применяется для различных целей [3–8]. В виде волокон бор служит упрочняющим веществом для многих композиционных материалов. Этот элемент используется в электронике в качестве акцепторной добавки для увеличения примесной проводимости кремния [9]. В металлургии бор применяется в качестве микролегирующего элемента, значительно повышающего прокаливаемость сталей [10]. Также бор применяется и в медицине при бор-нейтронозахватной терапии (способ избирательного поражения клеток злокачественных опухолей) [11], а его соединения, в частности борная кислота, служат в качестве антисептического и противомикробного препарата [12,13]. Бор не токсичен и присутствует в костной ткани [14], что позволяет рассматривать борсодержащие покрытия в качестве перспективных для имплантатов [15,16].

В статье приводятся результаты исследования процессов формирования ПЭО-покрытий в электролитах, содержащих частицы и/или соединения бора; изучен состав и морфология полученных поверхностных слоев.

## Материалы и методики исследования

В качестве подложки использовались пластины из магниевого сплава MA8 (в масс. %: 1,30 Mn; 0,15 Ce; остальное – Mg) размером

20 × 15 × 1,5 мм<sup>3</sup>. Унификация поверхности проводилась обработкой на шлифовально-полировальном станке с последовательным уменьшением зернистости абразива наждачной бумаги от P600 до P1200. Затем образцы для очистки поверхности промывались в ультразвуковой ванне, заполненной деионизированной водой и обезжиривались изопропиловым спиртом.

Разработка стабильных электролитических систем для проведения плазменного электролитического оксидирования осуществлялась на основе силикатно-фторидного электролита со следующей концентрацией основных компонентов: 15 г/л – Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>, 5 г/л – NaF [17–19]. В работе использовались коммерческие частицы кристаллического и аморфного бора торговых марок ВВ и ВА (ОСЧ, Россия), соответственно. Для уменьшения агрегации частиц в жидкой среде применяли ультразвуковую обработку (УЗО) при помощи гомогенизатора Bandelin HD 3200 (Bandelin Electronics, Германия), оснащенного титановым зондом.

Метод динамического рассеяния света был применен для измерения размера и электрокинетического потенциала частиц на анализаторе Zetasizer Nano ZS (Malvern Instruments Ltd, Великобритания), оснащенный гелий-неоновым лазером. При анализе полученных данных фиксировались: максимальная интенсивность измеряемого параметра и ширина пика на полувысоте.

Процесс формирования покрытий проводился в биполярном режиме ПЭО. Длительность процесса составляла 800 с. Использовались два режима. Режим № 1 в анодной фазе являлся гальваностатическим ( $j = 3,6$  мА/мм<sup>2</sup>). В катодной фазе на I стадии (длительностью 200 с) напряжение составляло минус 30 В, на II стадии напряжение изменялось потенциодинамически от минус 30 В до минус 10 В со скоростью 2 В/мин. Режим № 2 в анодной фазе был потенциодинамическим: на I стадии анодную составляющую изменяли от 40 до 240 В со скоростью 61 В/мин, катодная составляющая при этом фиксировалась на значении минус 40 В. На II стадии напряжение потенциодинамически снижалось от 240 В до 200 В со скоростью 4 В/мин в анодной фазе и от минус 40 В до минус 10 В со скоростью 3 В/мин в катодной. Данные значения напряжения были определены как оптимальные при заданной площади поверхности оксидируемого изделия на основании предше-

ствующих исследований [19]. Частота поляризующего сигнала составляла 300 Гц. Температура электролита поддерживалась на уровне 10 °С при помощи чиллера Smart H150-3000 (LabTech, Италия).

Фазовый состав полученных покрытий определялся методом рентгенофазового анализа (РФА) на рентгеновском дифрактометре Bruker D8 ADVANCE (Bruker, США) с использованием CuK $\alpha$ -излучения, при напряжении на 40 кВ и токе 40 мА. Дифрактограммы регистрировали в диапазоне 5–90° (2 $\theta$ ) с шагом 0,02°/с.

Анализ морфологии полученных покрытий проводился с помощью сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) EVO40 (Carl Zeiss, Germany), оснащенного энергодисперсионным спектрометром Aztec X-act (Oxford Instruments, Великобритания).

Толщина гетерооксидного слоя измерялась вихретоковым толщиномером ВТ-201 (ООО «Контроль. Измерение. Диагностика», Россия).

Пористость покрытий рассчитывалась из анализа СЭМ-изображений с помощью программного обеспечения ImageJ (National Institutes of Health, США). Долю площади, занятой порами, оценивали по уравнению 1 [19]:

$$P = \frac{\sum_i (S_p)_i}{S_0} \cdot 100\%, \quad (1)$$

где  $(S_p)_i$  площадь  $i$  поры,  $S_0$  – площадь всей поверхности.

Метод цифровой обработки СЭМ-изображений с использованием программных алгоритмов является одним из наиболее распространенных методов определения видимой пористости поверхности ПЭО-покрытий, являясь функциональным, точным и эффективным инструментом [20–22]. В программе Gwyddion 2.45 (Czech Metrology Institute, Чехия) определялись размеры всех пор на участке  $S_0$ , площадью 160×220 мкм<sup>2</sup>, затем с использованием этих данных с использованием программы Origin (OriginLab Corporation, США) была построена гистограмма распределения пор ( $r_p$ ) по размерам.

## Результаты и их обсуждение

В качестве нерастворимой борсодержащей компоненты электролита в данной работе использовались частицы бора. Порошки бора были получены металлургическим методом восстановления бора из оксида (B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) [23,24].

Согласно данным рентгенофазового анализа (Рис. 1), частицы бора марки ВВ находятся в ромбоэдрической  $\beta$ -модификации. Частицы бора марки ВА являются рентгеноаморфными. На РФА спектрах порошков бора также присутствуют линии, соответствующие кристаллам борной кислоты ( $H_3BO_3$ ). Наличие примеси обусловлено технологией получения: невосстановленный борный ангидрид ( $B_2O_3$ ) гидратируется на воздухе с образованием борной кислоты [23].

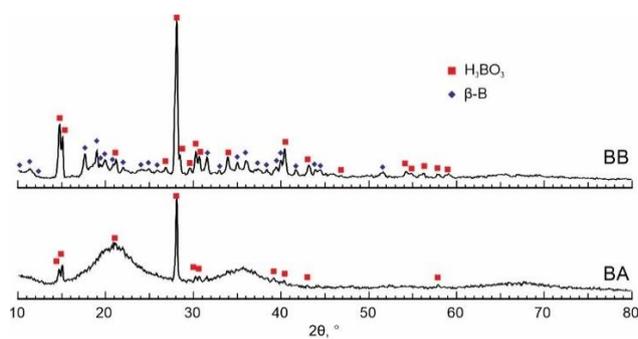


Рис.1. РФА-спектры порошков бора марки ВВ и ВА

Fig.1. XRD patterns of BB and BA grade boron powders

Согласно СЭМ-изображениям частицы бора марки ВВ имеют сложную форму, что характерно для кристаллических частиц (рис. 2а) [25]. Напротив, частицы марки ВА приближенно можно считать сферическими (рис. 2б). Частицы склонны к образованию крупных агломератов, что особенно характерно для кристаллического бора. Поскольку частицы марки ВА различимы на СЭМ-изображениях, возможно определить их средний размер исходя из гистограммы распределения по размерам (рис. 2в).

Таким образом, средний размер частиц бора аморфного составляет порядка 60 нм (доля частиц размером 50 нм составляет около 30 %), но поскольку размеры частиц находятся в диапазоне от 20 до 180 нм, классифицировать данные частицы как наноматериал некорректно, вследствие чего в данной работе частицы бора принимали как микрогабаритные.

Поскольку при измерении методом динамического рассеяния света частицы находятся в жидкости, они образуют достаточно крупные агломераты, что обуславливает значительное различие размера частиц при измерении данным методом и при анализе СЭМ-изображений. Таким образом, методом динамического рассе-

яния света был определен средний размер агломератов частиц бора различных марок.

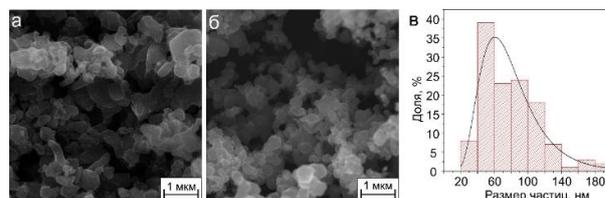


Рис.2. СЭМ-изображения порошков бора марки ВВ (а) и ВА (б), гистограмма распределения частиц бора марки ВА по размерам (в)

Fig.2. SEM images of boron powders of grade BB (a) and BA (b), a histogram of the size distribution of boron particles of grade BA (c)

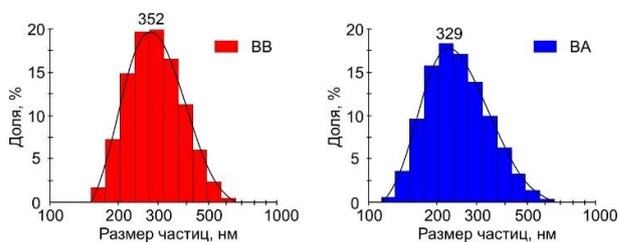


Рис.3. Распределение частиц по размерам: ВВ – кристаллический бор, ВА – аморфный бор

Fig.3. Particle size distribution: BB – crystalline boron, BA – amorphous boron

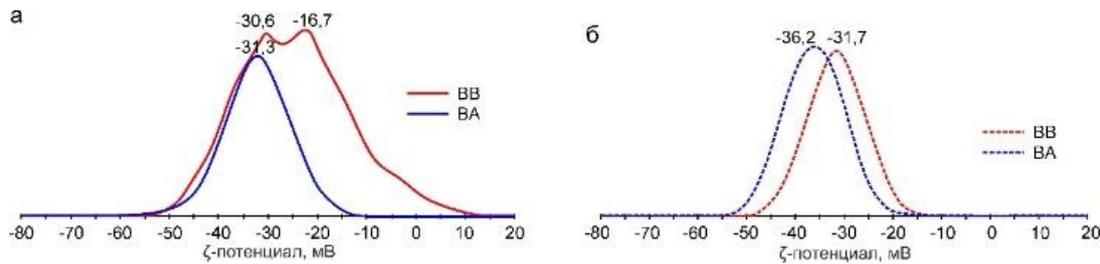
Для создания стабильной дисперсной электролитической системы крайне значимы процессы седиментации и дезагрегации агломератов частиц в растворе. Размер частиц, их форма, состав среды и наличие поверхностно-активных веществ должны быть учтены при приготовлении электролитов. В соответствии с ранее разработанной методикой для приготовления электролитов-суспензий для процесса ПЭО, дезагрегация агломератов частиц производилась УЗО в присутствии анионного поверхностно-активного вещества (ПАВ) [26], додецилсульфата натрия ( $Na_2C_{12}H_{25}SO_4$ ) в концентрации 0,025 г/л. Благодаря эффекту Ребиндера, электролитическая система остается стабильной на протяжении длительного времени (т.е. твердые частицы с сорбированным ПАВ в жидкой среде остаются во взвешенном состоянии). После трехкратной обработки ультразвуком водной суспензии, где дисперсной фазой являлись частицы кристаллического или аморфного бора, средний размер агломератов составил 352 и 329 нм, соответственно (рис. 3).

Электрокинетический потенциал частиц бора (обеих марок) является отрицательным,

причем для кристаллического бора (марки ВВ) в отсутствие ПАВ характерно широкое распределение и наличие более одного пика, что указывает на нестабильность данной системы (рис. 4а).

Из анализа СЭМ-изображений (рис. 2) следует, что частицы кристаллического бора образуют более крупные агломераты (рис. 3), а также имеют сложную геометрию – большое число выступов, острых улов и т.п. Это связано с тем,

что данные частицы представлены кристаллами, что, вероятно, и обуславливает широкое распределение дзета-потенциала. Частицы аморфного бора имеют гладкую поверхность и приближенно сферическую форму, вследствие чего распределение дзета-потенциала для данных частиц близко к нормальному (распределение Гаусса).



**Рис.4.** Распределение электрокинетического потенциала частиц бора кристаллического (ВВ) и аморфного (ВА) без (а) и с добавлением ПАВ (б)

**Fig.4.** Distribution of the electrokinetic potential of crystalline (BB) and amorphous (BA) boron particles without (a) and with the addition of surfactants (b)

Введение додецилсульфата натрия позволяет стабилизировать в жидкой среде дисперсную фазу, уменьшив межмолекулярные взаимодействия между частицами. По классификации, приведенной в работе [27], дзета-потенциал частиц бора, менее минус 30 мВ, обеспечивает стабильность дисперсной системы, что является положительным фактором для разработанных суспензий. Электрокинетический потенциал частиц обеих марок имеет отрицательное значение, причем для частиц аморфного бора данная величина на 12,4 % выше, чем для кристаллического (рис. 4б).

После диспергирования и стабилизации суспензии, содержащей частицы бора, добавлялись компоненты электролита: NaF – 5 г/л и Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> – 15 г/л. Добавление частиц бора как кристаллического, так и аморфного, незначительно снижает проводимость и pH, что обусловлено наличием примеси в виде ортоборной кислоты в содержании 25 масс.% для частиц марки ВВ и 35 масс.% для частиц марки ВА. В соответствии с этим, проводимость и pH электролита, содержащего частицы ВА меньше, чем с частицами ВВ (табл. 1)

**Таблица 1.** Обозначение образцов в зависимости от режима ПЭО и используемого электролита

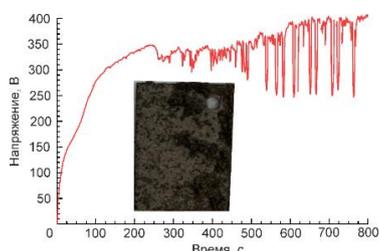
**Table 1.** The designation of samples depending on the PEO mode and the electrolyte used

Образец	Режим	Электролит	pH	Проводимость, мСм/см
ПЭО-2	1	NaF – 5 г/л; Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub> – 15 г/л	11,7	23,7 ± 0,4
ПЭО-4	2			
ВВ12	1	NaF – 5 г/л; Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub> – 15 г/л; ВВ – 5 г/л	11,5	22,0 ± 0,3
ВВ14	2			
ВА22	1	NaF – 5 г/л; Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub> – 15 г/л; ВА – 2,5 г/л	11,3	17,2 ± 0,3

Предварительные результаты исследования демонстрируют, что при концентрации частиц аморфного бора 5 г/л формируемые покрытия

являются в значительной степени дефектными (рис. 5). Из анализа внешнего вида покрытий и графика зависимости напряжения от длитель-

ности процесса ПЭО (рис. 5) можно сделать следующие выводы: высокая концентрация частиц, образующих крупные агломераты (рис. 3), формирует слой на металле, что является следствием повышения напряжения. Данный эффект также наблюдается при оксидировании магния в электролитах, содержащих более 5 г/л частиц кристаллического бора. Таким же поведением характеризуется покрытия, полученные в потенциодинамическом режиме. Соответственно, для формирования покрытий в электролитах, содержащих частицы аморфного бора концентрация частиц была уменьшена вдвое, что позволило сформировать качественные ПЭО-покрытия, а также не использовать потенциодинамический режим.

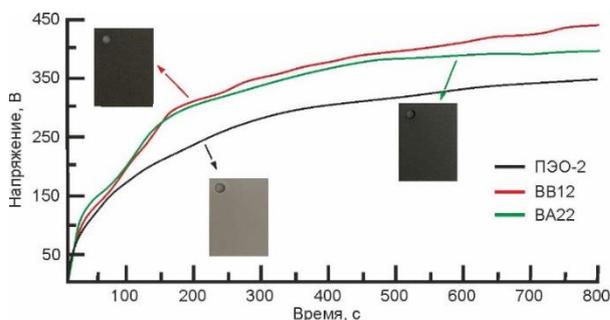


**Рис.5.** Изменение напряжения в процессе ПЭО в электролите с содержанием частиц аморфного бора (ВА) 5 г/л

**Fig.5.** Voltage change during the PEO process in an electrolyte with an amorphous boron (BA) particle content of 5 g/l

На рисунке 6 показаны зависимости напряжения от времени при гальваностатическом режиме процесса ПЭО для магниевого сплава МА8 в базовом электролите и в электролите с частицами бора (№ 1). Для электролитических систем, содержащих частицы, наблюдается повышение анодного напряжения в сравнении с базовым силикатно-фторидным электролитом. Добавление в базовый электролит частиц бора приводит к увеличению конечного напряжения с ~340 В (базовый электролит) до ~385 В (ВА22) или ~440 В (ВВ12). Кривые изменения плотности тока формирования от длительности процесса ПЭО для покрытий, формируемых в потенциодинамическом режиме (№ 2) зависят от состава электролита (рис. 7). Так, в силикатно-фторидном электролите, имеющем наибольшую проводимость пиковое значение плотности тока наступает на 250 – 300 с, после чего идет спад напряжения, характеризующий активный рост оксидного слоя [19]. А в электролите с наименьшей проводимостью (табл. 1)

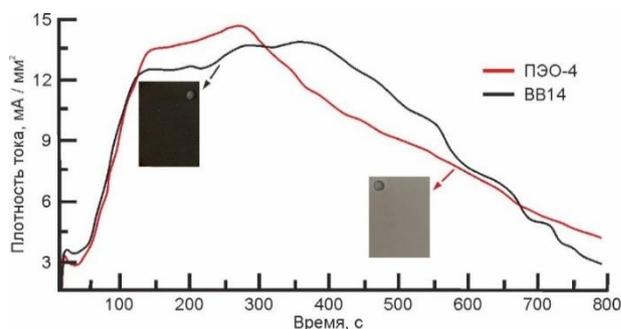
скорость роста плотности тока является самой низкой среди прочих. Наличие частиц бора в формирующем электролите увеличивает скорость роста и защитные свойства образующегося поверхностного слоя. Все данные закономерности в конечном счете будут определять морфологические и структурные различия формируемых покрытий.



**Рис.6.** Графики изменения напряжения в процессе ПЭО для образцов, формируемых в гальваностатическом режиме в электролитах, содержащих бор

**Fig.6.** Plots of voltage changes in the PEO process for samples formed in galvanostatic mode in electrolytes containing boron

Фазовый состав формируемых ПЭО-покрытий представлен соединениями оксида и ортосиликата магния (рис. 8). В составе покрытий, формируемых в электролитах с частицами бора, кристаллических фаз, содержащих соединения бора, методом рентгенофазового анализа установить не удалось. Это может быть связано с малым количеством борсодержащих соединений (порог обнаружения методом РФА порядка 10 масс.%).



**Рис.7.** Графики изменения плотности тока в процессе ПЭО для образцов, формируемых в потенциодинамическом режиме в различных электролитах

**Fig.7.** Plots of current density changes in the PEO process for samples formed in a potentiodynamic mode in various electrolytes

Также на РФА-спектрах присутствуют линии, соответствующие металлическому магнию (Mg), что в свою очередь связано с проникновением рентгеновского излучения до металлической подложки, из-за низкой отражающей способностью ПЭО-слоя [28]. Интенсивность данного пика напрямую связана с толщиной покрытий и отражающей их способностью, обусловленной составом поверхностных слоев. Образование оксида (MgO) и ортосиликата (Mg<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>) магния является следствием термо- и плазмохимических реакций, протекающих в процессе ПЭО в силикатно-фторидных электролитах (3) [28–30].

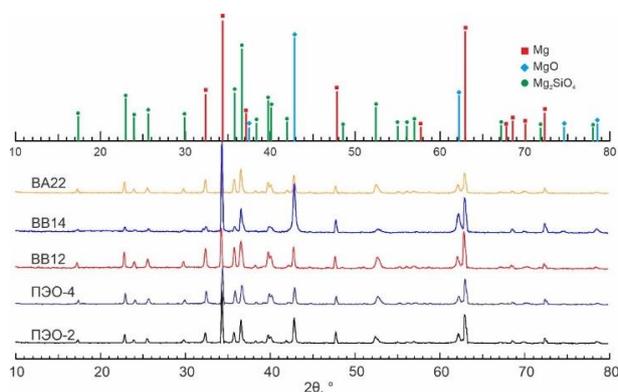
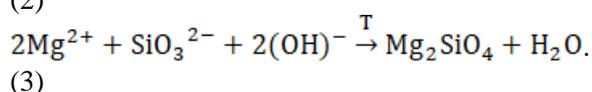
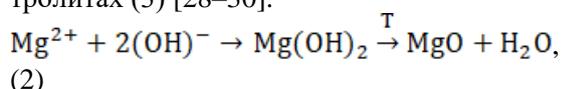


Рис.8. РФА-спектры исследуемых образцов

Fig.8. X-ray spectra of the studied samples

В зависимости от состава электролита по результатам РФА не отмечается никаких существенных различий в фазовом составе покрытий, однако отличия отчетливо наблюдаются при использовании различных режимов формирования (рис. 8). На спектрах покрытий, формируемых в потенциодинамическом режиме (BB14), наблюдается высокая интенсивность пиков оксида магния (MgO) на углах  $2\theta$  43,0°, 62,1°, 74,5°, 78,5°, в сравнении с соответствующими линиями на спектрах покрытий, формируемых в гальваностатических условиях. Также интенсивность некоторых пиков Mg<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> для покрытий, формируемых в потенциодинамических условиях, заметно отличается от формируемых в гальваностатических условиях ( $2\theta = 23,1^\circ, 29,9^\circ, 39,8^\circ, 40,2^\circ$ ).

В зависимости от состава электролита для ПЭО значительно изменяется внешний вид покрытий. Так, в базовом силикатно-фторидном электролите покрытия имеют характерный светлорозовый цвет (рис. 9), оттенки которого могут незначительно отличаться в зависимости от режима формирования (чем выше значения тока формирования, тем более темный оттенок приобретает покрытие). В электролитах, содержащих частицы кристаллического бора, формируемые покрытия имеют цвет от светлого до темного коричневого, в зависимости от режима формирования: в гальваностатическом режиме преимущественно темные оттенки, в потенциодинамическом – светлые (рис. 10). При оксидировании в электролитах с частицами аморфного бора, покрытия имеют серый цвет: при повышении плотности тока формирования покрытие приобретает более темный оттенок (рис. 11).

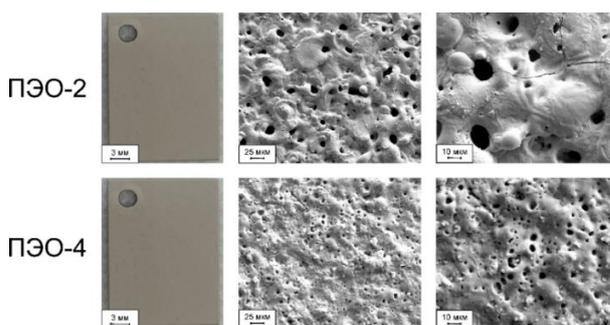


Рис.9. Оптические и СЭМ-изображения покрытий, формируемых в гальваностатическом (ПЭО-2) и потенциодинамическом (ПЭО-4) режимах в базовом силикатно-фторидном электролите

Fig.9. Optical and SEM images of coatings formed in galvanostatic (PEO-2) and potentiodynamic (PEO-4) modes in a basic silicate-fluoride electrolyte

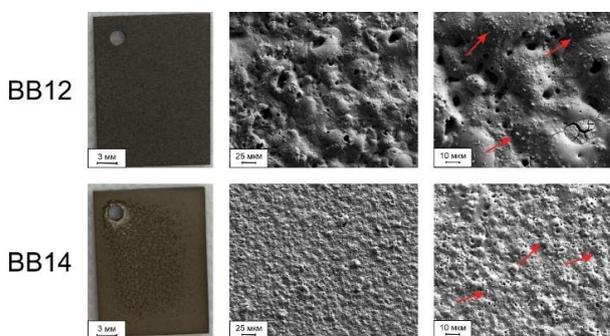
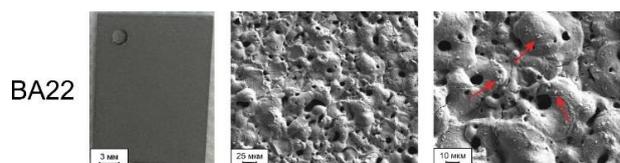


Рис.10. Оптические и СЭМ-изображения покрытий, формируемых в различных режимах, в электролитах, содержащих частицы кристаллического бора

**Fig.10.** Optical and SEM images of coatings formed in various modes in electrolytes containing crystalline boron particles

Факт изменения цвета покрытий является косвенным свидетельством успешного включения частиц бора из электролита в состав сформированных ПЭО-покрытий [31]. Подробный анализ СЭМ-изображений указывает на очевидные различия в морфологии поверхности ПЭО-покрытий, формируемых при различных режимах и электролитах. В первую очередь необходимо отметить, что покрытия ВВ12, ВВ14, а также ВА22, формируемые в электролитах, содержащих частицы бора, имеют значительное количество включений (предположительно борсодержащих частиц, отмеченных стрелочками) в поверхностном слое (рис. 10, 11). Для сравнения, при высоком разрешении СЭМ-изображений покрытий, формируемых в электролитах без частиц бора, данной морфологической особенности не наблюдается (рис. 9, 10).



**Рис.11.** Оптические и СЭМ-изображения покрытия, формируемого в гальваностатическом режиме в электролите, содержащем 2,5 г/л аморфного бора

**Fig.11.** Optical and SEM images of a coating formed in galvanostatic mode in an electrolyte containing 2.5 g/l of amorphous boron

Также к особенностям морфологии покрытий необходимо отнести значительные различия в пористости поверхности образцов, формируемых в гальваностатическом и потенциодинамическом режимах. На СЭМ-изображениях (рис. 9, 10) отчетливо видно, что поверхность покрытий, формируемых в гальваностатическом режиме (ПЭО-2, ВВ12) имеет более крупные поры, по сравнению с поверхностью формируемых в потенциодинамическом режиме (ПЭО-4, ВВ14) покрытий.

В таблице 2 приведены значения толщины ( $d$ ), пористости ( $P$ ) и среднего размера пор ( $r_p$ ) покрытий, формируемых при различных условиях.

**Таблица 2.** Толщина ( $d$ ), пористость ( $P$ ) и средний размер пор ( $r_p$ ) ПЭО-покрытий, формируемых в различных режимах и электролитах

**Table 2.** Thickness ( $d$ ), porosity ( $P$ ) and average pore size ( $r_p$ ) of PEO-coatings formed in various modes and electrolytes

Образец	$d$ , мкм	$P$ , %	$r_p$ , мкм
ПЭО-2	$61 \pm 3$	$5,6 \pm 0,2$	$2,5 \pm 0,4$
ПЭО-4	$37 \pm 2$	$4,8 \pm 0,2$	$0,33 \pm 0,08$
ВВ12	$64 \pm 2$	$8,7 \pm 0,4$	$3,01 \pm 0,13$
ВВ14	$29 \pm 4$	$9,1 \pm 0,3$	$0,61 \pm 0,06$
ВА22	$66 \pm 3$	$7,9 \pm 0,2$	$2,4 \pm 0,2$

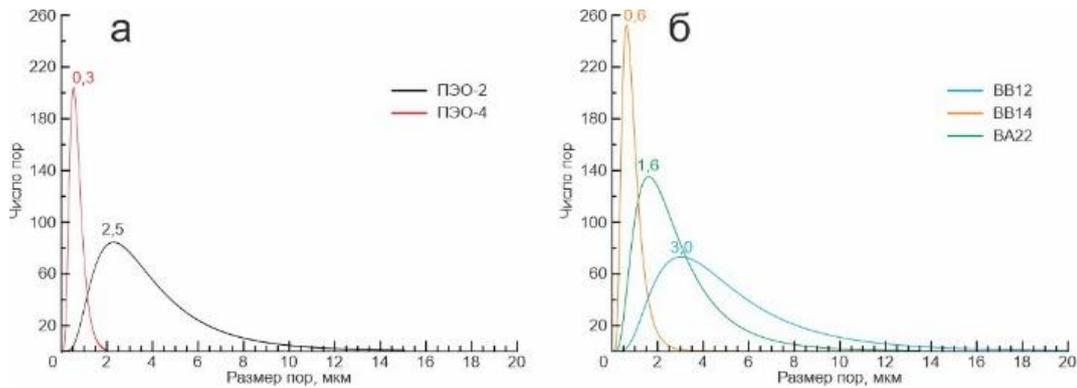
Наблюдается также ряд закономерностей в изменении толщины покрытий, формируемых при различных условиях. Так, толщина ПЭО-покрытий, (ПЭО-4, ВВ14), полученных в потенциодинамическом режиме формирования, составляет 29–37 мкм, в то время как в гальваностатических условиях толщина покрытий достигает 61–66 мкм. Большие значения напряжения между электродами определяют характеристику электрического поля (напряженность) на границе раздела металл / электролит, где индуцируются плазменные разряды. Соответственно, чем выше разность потенциалов в одинаковых условиях, тем выше напряженность электрического поля, а следовательно, интенсивность и мощность плазменных разрядов в данном случае будет значительно выше [19,32,33]. С этим связано как значительное преобладание толщины покрытий, так и размера пор для образцов, полученных в гальваностатическом режиме (табл. 2).

Пористость образцов является сложным параметром, поскольку рассчитанная с помощью программных методов «интегральная» пористость поверхности покрытий является в широком смысле долей поверхности материала, занятой порами. В объективном представлении, при одинаковом значении  $P$ , пористость покрытий может различаться. Для более детальной оценки пористости покрытий на рисунке 12 представлены графики распределения пор по размерам для всех видов сформированных покрытий.

Анализ данных графиков (рис. 12) указывает на то, что покрытия, формируемые в потенциодинамическом режиме, имеют поры малого размера (до 1 мкм) с очень узким распределением (поры более 3 мкм не фиксируются).

В электролитах, содержащих частицы бора, формируемые покрытия имеют высокую пористость (рис. 12 в, г). По аналогии с описанием в работе [34] можно предположить следующий механизм образования большого числа пор: наличие на поверхности подложки твердых частиц приводит к неравномерному распределению электрического поля по поверхности элект-

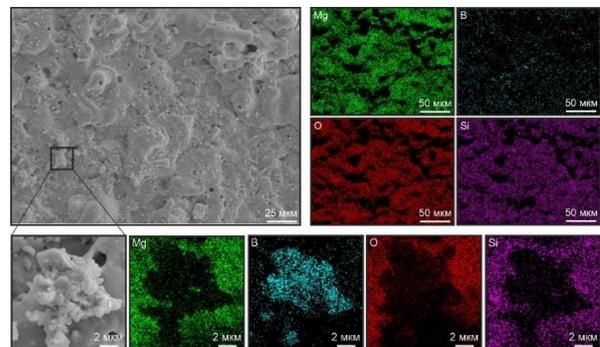
рода, следовательно, электрические разряды будут локализованы в местах гетерогенности, в которых реализуется критически высокие значения напряженности электрического поля ( $10^6$ – $10^7$  В/см). Этим обусловлена высокая пористость покрытий, формируемых в электролитах, содержащих частицы бора.



**Рис.12.** Графики распределения пор по размерам для ПЭО-покрытий, формируемых в различных электролитах: базовом силикатно-фторидном (а), с частицами бора (б)

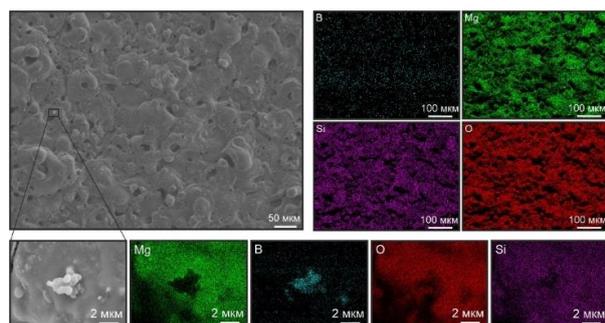
**Fig.12.** Pore size distribution graphs for PEO coatings formed in various electrolytes: basic silicate-fluoride (a), with boron particles (b)

Более детальный анализ СЭМ-изображений покрытий на образцах BB12 и BA22 показывает, что на поверхности BB12 сконцентрировано значительно большее количество вплавленных частиц (рис. 13,14). Агломераты данных частиц в обоих случаях имеют внешнее сходство с исходными частицами порошков бора (рис. 2): для образца BB12 частицы на поверхности имеют большие размеры и угловатую форму, а для образца BA22 агломераты представлены небольшими сферическими частицами. Элементный анализ также показывает, что данные частицы состоят из бора, причем в исходном, то есть неокисленном состоянии (карта распределения кислорода по поверхности, рис. 13, 14).



**Рис.13.** СЭМ-изображение и карты распределения элементов по поверхности ПЭО-покрытия на образце BB12

**Fig.13.** SEM image and maps of the distribution of elements over the surface of the PEO-coating on the BB12 sample



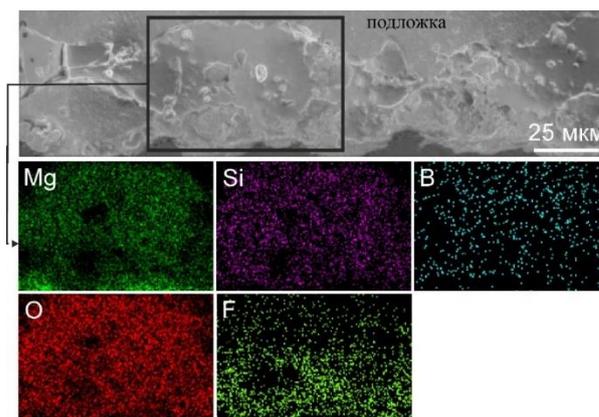
**Рис.14.** СЭМ-изображение и карты распределения элементов по поверхности ПЭО-покрытия на образце BA22

**Fig.14.** SEM image and maps of the distribution of elements over the surface of the PEO-coating on the BA22 sample

Из анализа СЭМ-изображений следует, что покрытие на образце BA22 содержит на поверхности значительно меньшее число частиц, что может быть связано с меньшей их концентрацией в растворе (концентрация частиц кристаллического бора в электролите 5 г/л, в то время как аморфного 2,5 г/л).

ПЭО-покрытия на всех исследуемых образцах состоят из плотного беспористого внутреннего подслоя и пористого внешнего [28]. Толщина исследуемых покрытий различна, что отражено в таблице 2. Сканирующая электронная микроскопия в совокупности с элементным анализом позволила построить карты распределения элементов по поперечному шлифу борсодержащих покрытий (рис. 15).

Согласно анализу карт распределения элементов по толщине покрытий, магний, кремний и кислород равномерно распределены по всей толщине ПЭО-покрытия. Содержание бора незначительно увеличивается по мере приближения к подложке.



**Рис.15.** СЭМ-изображения и карты распределения элементов по толщине ПЭО-покрытия на образце BB12

**Fig.15.** SEM images and maps of the distribution of elements by the thickness of the PEO-coating on the BB12 sample

### Заключение

С использованием метода плазменного электролитического оксидирования разработаны способы формирования борсодержащих ПЭО-покрытий на магниевом сплаве МА8, в том числе в электролитах, содержащих частицы кристаллического и аморфного бора. Разработаны стабильные электролитические системы сложного состава содержащие частицы бора различных торговых марок. Такие электролиты обеспечивают включение диспергированных в них частиц в ПЭО-покрытия при плазменном электролитическом оксидировании.

Установлено влияние состава электролита для ПЭО на элементный и фазовый состав покрытий. Показано, что при ПЭО в электролитах, содержащих порошок бора, формируемые покрытия содержат до 2,3 ат. % бора.

Установлено влияние режимов ПЭО на морфологическую структуру покрытий. Показано, что в гальваностатическом режиме формируемые ПЭО-покрытия являются более толстыми и пористыми, чем в потенциодинамическом.

### Список литературы

1. Sopchenski L. et al. Bioactive and antibacterial boron doped TiO<sub>2</sub> coating obtained by PEO // Appl. Surf. Sci. Elsevier, 2018. Vol. 458. P. 49–58.
2. Kusmanov S.A. et al. Plasma electrolytic treatment of Ti6Al4V alloy in electrolytes with boron-containing compounds // IOP Conf. Ser.

Mater. Sci. Eng. 2020. Vol. 919, № 2. P. 022024.

3. Kaur H., Kaur J., Kumar R. A review on all boron fullerene (B40): A promising material for sensing and device applications // Mater. Today Proc. Elsevier, 2022. Vol. 48. P. 1095–1102.

4. Nanver L.K. et al. Nanolayer boron-semiconductor interfaces and their device applications // Solid. State. Electron. Elsevier, 2021. Vol. 186. P. 108041.

5. Kasana S.S., Pandey O.P. Effect of heat treatment on microstructure and mechanical properties of boron containing Ti-Stabilized AISI-321 steel for nuclear power plant application // Mater. Today Commun. Elsevier, 2021. Vol. 26. P. 101959.

6. Albert B., Hillebrecht H. Boron: elementary challenge for experimenters and theoreticians // Angew. Chemie Int. Ed. Wiley Online Library, 2009. Vol. 48, № 46. P. 8640–8668.

7. Sun X. et al. Two-Dimensional Boron Crystals: Structural Stability, Tunable Properties, Fabrications and Applications // Adv. Funct. Mater. Wiley Online Library, 2017. Vol. 27, № 19. P. 1603300.

8. Guo C. et al. Photoelectrocatalytic interface of boron-doped diamond: Modification, functionalization and environmental applications // Carbon N. Y. Elsevier, 2021. Vol. 175. P. 454–466.

9. Dean C.R. et al. Boron nitride substrates for high-quality graphene electronics // Nat. Nanotechnol. Nature Publishing Group, 2010. Vol. 5, № 10. P. 722–726.

10. Gülsoy H.Ö. et al. Enhancing the wear properties of iron based powder metallurgy alloys by boron additions // Mater. Des. Elsevier, 2007. Vol. 28, № 7. P. 2255–2259.

11. Sauerwein W.A.G. et al. Neutron capture therapy: principles and applications. Springer Science & Business Media, 2012.

12. Saha N. et al. Polymeric biomaterial based hydrogels for biomedical applications // J. Biomater. Nanobiotechnol. Scientific Research Publishing, 2011. Vol. 2, № 01. P. 85.

13. Uluisik I., Karakaya H.C., Koc A. The importance of boron in biological systems // J. Trace Elem. Med. Biol. Elsevier, 2018. Vol. 45. P. 156–162.

14. Jeffrey L., Parks M. Edwards, Boron in the environment // Crit. Rev. Environ. Sci. Technol. 2005. Vol. 35, № 2. P. 81–114.

15. Gültan T., Yurtsever M.Ç.,

Gümüşderelioğlu M. NaOH-etched/boron-doped nanohydroxyapatite-coated PEEK implants enhance the proliferation and differentiation of osteogenic cells // Biomed. Mater. IOP Publishing, 2020. Vol. 15, № 3. P. 035019.

16. Wu C. et al. Proliferation, differentiation and gene expression of osteoblasts in boron-containing associated with dexamethasone deliver from mesoporous bioactive glass scaffolds // Biomaterials. Elsevier, 2011. Vol. 32, № 29. P. 7068–7078.

17. Nadaraia K. V et al. Study of Thermal Stability of Superhydrophobic Properties of Coatings Formed on Magnesium Alloy // Solid State Phenomena. 2021. Vol. 324. P. 3–8.

18. Suchkov S.N. et al. Correlation between the Properties of PEO-Layer and Coating Formation Current Density // Solid State Phenomena. 2020. Vol. 312. P. 361–365.

19. Nadaraia K.V. et al. Some new aspects of the study of dependence of properties of PEO coatings on the parameters of current in potentiodynamic mode // Surf. Coatings Technol. Elsevier, 2021. Vol. 426. P. 127744.

20. Ghasemi A. et al. Study of the structure and corrosion behavior of PEO coatings on AM50 magnesium alloy by electrochemical impedance spectroscopy // Surf. Coatings Technol. 2008. Vol. 202, № 15. P. 3513–3518.

21. Tavares M. de M. et al. Effect of duty cycle and treatment time on electrolytic plasma oxidation of commercially pure Al samples // J. Mater. Res. Technol. Elsevier, 2019. Vol. 8, № 2. P. 2141–2147.

22. Hussein R.O., Nie X., Northwood D.O. An investigation of ceramic coating growth mechanisms in plasma electrolytic oxidation (PEO) processing // Electrochim. Acta. 2013. Vol. 112. P. 111–119.

23. Kohn J.A. et al. Boron Synthesis, Structure, and Properties: Proceedings of the Conference on Boron. Springer, 2013.

24. Харламов А.И., Фоменко В.В., Кириллова Н.В. Взаимодействие оксида алюминия с бором в вакууме. 1996.

25. Sivkov A. et al. Plasma dynamic synthesis and obtaining ultradispersed zinc oxide with single-crystalline particle structure // Adv. Powder Technol. Elsevier, 2016. Vol. 27, № 4. P. 1506–1513.

26. Mashtalyar D. V. et al. Influence of ZrO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> nanomaterial incorporation on the

properties of PEO layers on Mg-Mn-Ce alloy // J. Magnes. Alloy. Elsevier, 2021.

27. Kumar A., Dixit C.K. Methods for characterization of nanoparticles // Advances in nanomedicine for the delivery of therapeutic nucleic acids. Elsevier, 2017. P. 43–58.

28. Gnedenkov S. V. et al. PEO coatings obtained on an Mg-Mn type alloy under unipolar and bipolar modes in silicate-containing electrolytes // Surf. Coatings Technol. 2010. Vol. 204, № 14. P. 2316–2322.

29. Guo H.F. et al. Microstructure characteristic of ceramic coatings fabricated on magnesium alloys by micro-arc oxidation in alkaline silicate solutions // Appl. Surf. Sci. Elsevier, 2006. Vol. 252, № 22. P. 7911–7916.

30. Chaplot S.L., Choudhury N., Rao K.R. Molecular dynamics simulation of phase transitions and melting in MgSiO<sub>3</sub> with the perovskite structure // Am. Mineral. Mineralogical Society of America, 1998. Vol. 83, № 9–10. P. 937–941.

31. Chaharmahali R. et al. Improving surface characteristics of PEO coatings of Mg and its alloys with zirconia nanoparticles: a review // Appl. Surf. Sci. Adv. Elsevier B.V., 2021. Vol. 6. P. 100131.

32. Sinebryukhov S.L. et al. Protective oxide coatings on Mg-Mn-Ce, Mg-Zn-Zr, Mg-Al-Zn-Mn, Mg-Zn-Zr-Y, and Mg-Zr-Nd magnesium-based alloys // Prot. Met. Phys. Chem. Surfaces. Springer, 2012. Vol. 48, № 6. P. 678–687.

33. Egorkin V.S. et al. Increasing thickness and protective properties of PEO-coatings on aluminum alloy // Surf. Coatings Technol. 2018. Vol. 334. P. 29–42.

34. Sun X. et al. A biomimetic hierarchical structure on selective laser melting titanium with enhanced hydrophilic/hydrophobic surface // J. Alloys Compd. Elsevier, 2022. Vol. 895. P. 162585.

### **Информация об авторах**

*М.С. Герасименко – инженер Института химии ДВО РАН.*

*С.Н. Сучков – инженер Института химии ДВО РАН.*

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

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

*Д.В. Машталяр – доктор химических наук, заведующий лабораторией композиционных покрытий биомедицинского назначения ИХ ДВО РАН.*

*А.В. Герасименко – кандидат химических наук, заведующий лабораторией рентгеноструктурного анализа ИХ ДВО РАН.*

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

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

### **References**

1. Sopchenski, L., Cogo, S., Dias-Ntipanyj, M. F., Elifio-Espósito, S., Popat, K. C., & Soares, P. (2018). Bioactive and antibacterial boron doped TiO<sub>2</sub> coating obtained by PEO. Applied Surface Science, 458, 49–58.

2. Kusmanov, S. A., Tambovskiy, I. V., Kusmanova, I. A., & Belkin, P. N. (2020, September). Plasma electrolytic treatment of Ti6Al4V alloy in electrolytes with boron-containing compounds. In IOP Conference Series: Materials Science and Engineering (Vol. 919, No. 2, p. 022024). IOP Publishing.

3. Kaur, H., Kaur, J., & Kumar, R. (2022). A review on all boron fullerene (B40): A promising material for sensing and device applications. Materials Today: Proceedings, 48, 1095–1102.

4. Nanver, L. K., Qi, L., Liu, X., & Knežević, T. (2021). Nanolayer boron-semiconductor interfaces and their device applications. Solid-State Electronics, 186, 108041.

5. Kasana, S. S., & Pandey, O. P. (2021). Effect of heat treatment on microstructure and mechanical properties of boron containing Ti-Stabilized AISI-321 steel for nuclear power plant application. Materials Today Communications, 26, 101959.

6. Albert, B., & Hillebrecht, H. (2009). Boron: elementary challenge for experimenters and theoreticians. Angewandte Chemie International Edition, 48(46), 8640–8668.

7. Sun, X., Liu, X., Yin, J., Yu, J., Li, Y., Hang, Y., ... & Guo, W. (2017). Two-dimensional boron crystals: structural stability, tunable properties, fabrications and applications. Advanced Functional Materials, 27(19), 1603300.

8. Guo, C., Zheng, J., Deng, H., Shi, P., & Zhao, G. (2021). Photoelectrocatalytic interface of boron-doped diamond: Modification, functional-

- zation and environmental applications. *Carbon*, 175, 454-466.
9. Dean, C. R., Young, A. F., Meric, I., Lee, C., Wang, L., Sorgenfrei, S., ... & Hone, J. (2010). Boron nitride substrates for high-quality graphene electronics. *Nature nanotechnology*, 5(10), 722-726.
10. Gülsoy, H. Ö., Bilici, M. K., Bozkurt, Y., & Salman, S. (2007). Enhancing the wear properties of iron based powder metallurgy alloys by boron additions. *Materials & design*, 28(7), 2255-2259.
11. Sauerwein, W. A., Wittig, A., Moss, R., & Nakagawa, Y. (Eds.). (2012). *Neutron capture therapy: principles and applications*. Springer Science & Business Media.
12. Saha, N., Saaraı, A., Roy, N., Kitano, T., & Saha, P. (2011). Polymeric biomaterial based hydrogels for biomedical applications. *Journal of Biomaterials and nanobiotechnology*, 2(01), 85.
13. Uluisik, I., Karakaya, H. C., & Koc, A. (2018). The importance of boron in biological systems. *Journal of Trace Elements in Medicine and Biology*, 45, 156-162.
14. Jeffrey, L., & Parks, M. (2005). Edwards, Boron in the environment. *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol*, 35(2), 81-114.
15. Gültan, T., Yurtsever, M. Ç., & Gümüşderelioglu, M. (2020). NaOH-etched/boron-doped nanohydroxyapatite-coated PEEK implants enhance the proliferation and differentiation of osteogenic cells. *Biomedical Materials*, 15(3), 035019.
16. Wu, C., Miron, R., Sculean, A., Kaskel, S., Doert, T., Schulze, R., & Zhang, Y. (2011). Proliferation, differentiation and gene expression of osteoblasts in boron-containing associated with dexamethasone deliver from mesoporous bioactive glass scaffolds. *Biomaterials*, 32(29), 7068-7078.
17. Nadaraia, K. V., Mashtalyar, D. V., Suchkov, S. N., Mostovaya, V. V., Imshinetskiy, I. M., Sinebryukhov, S. L., & Gnedenkoy, S. V. (2021). Study of Thermal Stability of Superhydrophobic Properties of Coatings Formed on Magnesium Alloy. *Solid State Phenomena*, 324, 3-8.
18. Suchkov, S. N., Gerasimenko, M. S., Nadaraia, K. V., Imshinetskiy, I. M., Mashtalyar, D. V., Minaev, A. N., ... & Gnedenkoy, S. V. (2020). Correlation between the properties of PEO-layer and coating formation current density. *Solid State Phenomena*, 312, 361-365.
19. Nadaraia, K. V., Suchkov, S. N., Imshinetskiy, I. M., Mashtalyar, D. V., Sinebryukhov, S. L., & Gnedenkoy, S. V. (2021). Some new aspects of the study of dependence of properties of PEO coatings on the parameters of current in potentiodynamic mode. *Surface and Coatings Technology*, 426, 127744.
20. Ghasemi, A., Raja, V. S., Blawert, C., Dietzel, W., & Kainer, K. U. (2008). Study of the structure and corrosion behavior of PEO coatings on AM50 magnesium alloy by electrochemical impedance spectroscopy. *Surface and Coatings Technology*, 202(15), 3513-3518.
21. Tavares, M. D. M., Vitoriano, J. D. O., da Silva, R. C., Franco, A. R., de Souza, G. B., da Costa, J. A. P., & Alves-Junior, C. (2019). Effect of duty cycle and treatment time on electrolytic plasma oxidation of commercially pure Al samples. *Journal of Materials Research and Technology*, 8(2), 2141-2147.
22. Hussein, R. O., Nie, X., & Northwood, D. O. (2013). An investigation of ceramic coating growth mechanisms in plasma electrolytic oxidation (PEO) processing. *Electrochimica Acta*, 112, 111-119.
23. Kohn, J. A., Nye, W. F., & Gaulé, G. K. (2013). *Boron Synthesis, Structure, and Properties: Proceedings of the Conference on Boron*. Springer.
24. Харламов, А. И., Фоменко, В. В., & Кириллова, Н. В. (1996). Взаимодействие оксида алюминия с бором в вакууме.
25. Sivkov, A., Ivashutenko, A., Shanenkova, Y., & Shanenkoy, I. (2016). Plasma dynamic synthesis and obtaining ultradispersed zinc oxide with single-crystalline particle structure. *Advanced Powder Technology*, 27(4), 1506-1513.
26. Mashtalyar, D. V., Imshinetskiy, I. M., Nadaraia, K. V., Gnedenkoy, A. S., Sinebryukhov, S. L., Ustinov, A. Y., ... & Gnedenkoy, S. V. (2022). Influence of ZrO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> nanomaterial incorporation on the properties of PEO layers on Mg-Mn-Ce alloy. *Journal of Magnesium and Alloys*, 10(2), 513-526.
27. Kumar, A., & Dixit, C. K. (2017). Methods for characterization of nanoparticles. In *Advances in nanomedicine for the delivery of therapeutic nucleic acids* (pp. 43-58).
28. Gnedenkoy, S. V., Khrisanfova, O. A., Zavidnaya, A. G., Sinebryukhov, S. L., Egorokin, V. S., Nistratova, M. V., ... & Matthews, A. (2010). PEO coatings obtained on an Mg-Mn type alloy under unipolar and bipolar modes in silicate-containing electrolytes. *Surface and Coatings Technology*, 204(14), 2316-2322.

29. Guo, H. F., An, M. Z., Huo, H. B., Xu, S., & Wu, L. J. (2006). Microstructure characteristic of ceramic coatings fabricated on magnesium alloys by micro-arc oxidation in alkaline silicate solutions. *Applied surface science*, 252(22), 7911-7916.

30. Chaplot, S. L., Choudhury, N., & Rao, K. R. (1998). Molecular dynamics simulation of phase transitions and melting in MgSiO<sub>3</sub> with the perovskite structure. *American Mineralogist*, 83(9-10), 937-941.

31. Chaharmahali, R., Fattah-alhosseini, A., Nouri, M., & Babaei, K. (2021). Improving surface characteristics of PEO coatings of Mg and its alloys with zirconia nanoparticles: A review. *Applied Surface Science Advances*, 6, 100131.

32. Sinebryukhov, S. L., Sidorova, M. V., Egorkin, V. S., Nedozorov, P. M., Ustinov, A. Y., Volkova, E. F., & Gnednikov, S. V. (2012). Protective oxide coatings on Mg-Mn-Ce, Mg-Zn-Zr, Mg-Al-Zn-Mn, Mg-Zn-Zr-Y, and Mg-Zr-Nd magnesium-based alloys. *Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces*, 48, 678-687.

33. Egorkin, V. S., Gnednikov, S. V., Sinebryukhov, S. L., Vyaliy, I. E., Gnednikov, A. S., & Chizhikov, R. G. (2018). Increasing thickness and protective properties of PEO-coatings on aluminum alloy. *Surface and coatings Technology*, 334, 29-42.

34. Sun, X., Lin, H., Zhang, C., Liu, Y., Jin, J., & Di, S. (2022). A biomimetic hierarchical

structure on selective laser melting titanium with enhanced hydrophilic/hydrophobic surface. *Journal of Alloys and Compounds*, 895, 162585.

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

*M.S. Gerasimenko – engineer of the Institute of Chemistry, FEB RAS.*

*S.N. Suchkov – engineer of the Institute of Chemistry, FEB RAS.*

*I.M. Imshinetsky – PhD of Chemical Sciences, Senior Researcher Officer of the Institute of Chemistry, FEB RAS.*

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

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

*A.V. Gerasimenko – PhD of Chemical Sciences, Head of the Laboratory of X-ray Diffraction Analysis of Institute of Chemistry FEB RAS.*

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

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

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

Статья поступила в редакцию 04.10.2024; одобрена после рецензирования 17.01.2025; принята к публикации 03.02.2025.

The article was received by the editorial board on 04 Oct. 2024; approved after reviewing 17 Jan. 2025; accepted for publication 03 Feb. 2025.

Научная статья

1.3.8. Физика конденсированного состояния (физико-математические науки)

УДК 538.931

doi: 10.25712/ASTU.1811-1416.2025.01.005

## СТРУКТУРА И ФАЗОВЫЙ СОСТАВ МЕТАЛЛОМАТРИЧНЫХ КОМПОЗИТОВ, ПОЛУЧЕННЫХ КРУЧЕНИЕМ ПОД ВЫСОКИМ ДАВЛЕНИЕМ МНОГОСЛОЙНЫХ ПЛАСТИН МЕДИ И АЛЮМИНИЯ

Валерий Николаевич Даниленко<sup>1</sup>, Лейла Ураловна Киеккужина<sup>2</sup>, Юрий Анатольевич Лебедев<sup>3</sup>, Виль Даянович Ситдигов<sup>4</sup>

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

<sup>3</sup> Институт физики молекул и кристаллов УФИЦ РАН, пр. Октября, 71, 450054, Уфа, Россия

<sup>4</sup> ООО «РН-БашНИПИнефть», ул. Ленина 86/1, 450006, Уфа, Россия

<sup>1</sup> vdan@anrb.ru, <https://orcid.org/0000-0003-3159-0894>

<sup>2</sup> leilamtm@mail.ru, <https://orcid.org/0009-0004-0527-5641>

<sup>3</sup> lebedev@anrb.ru, <https://orcid.org/0000-0002-5873-8046>

<sup>4</sup> SitdikovVD@bnipi.rosneft.ru, <https://orcid.org/0000-0002-9948-1099>

**Аннотация.** Методами растровой электронной микроскопии, рентгенофазового и энергодисперсионного анализа изучена структура и фазовый состав металломатричных композитов, полученных кручением под высоким давлением пластин Al и Cu с различной укладкой слоев: 6Cu-5Al - и 6Al-5Cu. Образцы деформировали кручением под высоким давлением 6 ГПа, на 5 оборотов со скоростью 1 об/мин. Показано, что образец с укладкой пластин 6Al-5Cu имеет более однородную структуру, чем образец с укладкой 6Cu-5Al. Процесс перемешивания в образце 6Al-5Cu протекает более интенсивно во все объеме образца, а в образце 6Cu-5Al только на краю. Рентгенофазовый и энергодисперсионный анализ показал, что фазовый состав исследованных образцов заметно отличается. Интерметаллидные фазы AlCu, Al<sub>2</sub>Cu, Al<sub>4</sub>Cu, а также твердый раствор алюминия в меди присутствуют в образце 6Al-5Cu, основу составляет алюминий и медь. В образце 6Cu-5Al также наблюдаются аналогичные интерметаллидные фазы, а основу составляет медь и твердый раствор алюминия в меди. Микротвердость исследованных образцов, измеренная в поперечном сечении, значительно выше микротвердости исходных металлов. Микротвердость формируется в зависимости от полученной структуры и фазового состава исследованных образцов.

**Ключевые слова:** металломатричные композиты, кручение под высоким давлением, многослойные образцы, интенсивная пластическая деформация, интерметаллидные соединения, твердые растворы

**Благодарности:** Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ №22-19-00347 и частичной поддержке государственного задания ИПСМ РАН № 122011900426-4. Исследования электронной микроскопии проводились на базе центра коллективного пользования ИПСМ РАН «Структурные и физико-механические исследования материалов». Рентгенофазовый анализ проводился на базе РЦКП УФИЦ РАН «Агидель».

---

**Для цитирования:** Даниленко В.Н., Киеккужина Л.У., Лебедев Ю.А., Ситдигов В.Д. Структура и фазовый состав металломатричных композитов, полученных кручением под высоким давлением многослойных пластин меди и алюминия // Фундаментальные проблемы современного материаловедения. 2025. Т. 22, № 1. С. 56-66. doi: 10.25712/ASTU.1811-1416.2025.01.005.

---

Original article

**STRUCTURE AND PHASE COMPOSITION OF MULTILAYER METAL MATRIX COMPOSITE PRODUCED BY HIGH PRESSURE TORSION OF ALUMINUM AND COPPER PLATES**Valeriy N. Danilenko<sup>1</sup>, Leila U. Kiekkuzhina<sup>2</sup>, Yuriy A. Lebedev<sup>3</sup>, Vill D. Sitdikov<sup>4</sup><sup>1,2</sup> Institute for Problems of Superplasticity of Metals of the Russian Academy of Sciences, Khalturina Str., 39, Ufa, 450001, Russia<sup>3</sup> Institute of Molecule and Crystal Physics UFRC of the Russian Academy of Sciences, Pr. Oktyabrya, 71, Ufa, 450054, Russia<sup>4</sup> LLC "RN-BashNIPIneft" Lenina Str., 86/1, Ufa, 450006, Russia<sup>1</sup> vdan@anrb.ru, <https://orcid.org/0000-0003-3159-0894><sup>2</sup> leilamtm@mail.ru, <https://orcid.org/0009-0004-0527-5641><sup>3</sup> lebedev@anrb.ru, <https://orcid.org/0000-0002-5873-8046><sup>4</sup> SitdikovVD@bnipti.rosneft.ru, <https://orcid.org/0000-0002-9948-1099>

**Abstract.** The structure and phase composition of metal matrix composites obtained by high-pressure torsion of Al and Cu plates with different layer arrangements: 6Cu-5Al and 6Al-5Cu were studied using scanning electron microscopy, X-ray diffraction and energy dispersive analysis. The samples were deformed by high-pressure torsion of 6 GPa for 5 revolutions at a speed of 1 rpm. It was shown that the sample with the 6Al-5Cu plate arrangement has a more uniform structure than the sample with the 6Cu-5Al arrangement. The mixing process in the 6Al-5Cu sample occurs more intensively throughout the entire volume of the sample, while in the 6Cu-5Al sample it occurs only at the edge. X-ray diffraction and energy dispersive analysis showed that the phase composition of the studied samples differs significantly. Intermetallic phases AlCu, Al<sub>2</sub>Cu, Al<sub>4</sub>Cu<sub>9</sub>, as well as a solid solution of aluminum in copper are present in the 6Al-5Cu sample, the basis is aluminum and copper. Similar intermetallic phases are also observed in the 6Cu-5Al sample, and the basis is copper and a solid solution of aluminum in copper. The microhardness of the studied samples, measured in the cross section, is significantly higher than the microhardness of the original metals. Microhardness is formed depending on the obtained structure and phase composition of the studied samples

**Keywords:** metal matrix composites, high pressure torsion, severe plastic deformation, intermetallic compounds, solid solutions.

**Acknowledgements:** The work was supported by the RSF grant №22-19-00347 and partially supported by the state assignment of the IMSP RAS №122011900426-4. Electron microscopy studies were carried out on the facilities of the shared services center of IMSP RAS "Structural and Physical-Mechanical Studies of Materials". XRD studies were carried out on the facilities of regional shared services center of UFRCRAS "Agidel".

**For citation:** Danilenko V.N., Kiekkuzhina L.U., Lebedev Y.A., Sitdikov V.D. (2025). Structure and phase composition of multilayer metal matrix composite produced by high pressure torsion of aluminum and copper plates. *Fundamental'nye problemy sovremennoy materialovedeniya (Basic Problems of Material Science (BPMS))*, 22(1), 56-66. (In Russ.). doi: 10.25712/ASTU.1811-1416.2025.01.005.

**Введение**

Твердофазные реакции являются одним из основных методов для получения материалов с улучшенными свойствами [1]. Твердофазные реакции протекающие под действием деформации позволяют получать твердые материалы с уникальным комплексом свойств. Интенсивная пластическая деформация (ИПД) открывает в этом направлении большие возможности [2]. Как показано в [3] деформация кручением под высоким давлением (КВД) хорошо подходит для получения композитов. Деформация разнородных материалов позволяет получать металломатричные композиты [4-6]. Для этой цели используют стопку разнородных металлов, где число слоев  $n \geq 3$ , причем одного металла всегда

на единицу больше. Если взять алюминий и медь, то можно использовать два типа укладки: Al-Cu-Al и Cu-Al-Cu [7]. Деформацией КВД в бинарных системах Al-Nb [8], Al-Mg [9], Al-Cu [10], Cu-Al [4], и др. были получены металломатричные композиты.

В настоящее время появились работы, где методом КВД деформировали образцы, отличающиеся не только составом, но и наличием дальнего порядка. В работе [11] деформировали трехслойную стопку, где аморфную ленту состава Fe<sub>50</sub>Ni<sub>33</sub>B<sub>17</sub> положили между двумя кристаллическими лентами состава Fe<sub>50</sub>Ni<sub>25</sub>Cu<sub>25</sub>. Было показано, что при совместной деформации КВД происходит консолидация двух разнородных слоев, которая растет от центра к краю образцов. Деформация трехслойных сто-

пок для получения металломатричных композитов в настоящее время используется наиболее часто, в тоже время имеются работы, где для получения более однородной структуры деформируют многослойные стопки пластин двух металлов. В работах [8,12] проведено сравнение формирования трех и пятислойных стопок в бинарных системах Al-Nb и Al-Mg соответственно. В обоих бинарных системах в пятислойных стопках была получена более однородная структура, чем в трехслойных стопках. В [13] деформировали КВД трехслойный образец Al-Ti-Al, после 50 оборотов, наблюдали образование интерметаллидных соединений (ИМС)  $Al_3Ti$  и  $AlTi_{33}$ . После деформации КВД пятислойного образца Al-Ti-Al-Ti-Al [14] на 50 оборотов наблюдали образование более широкого набора ИМС:  $AlTi$ ,  $Al_3Ti$  и  $AlTi_3$ , а также твердые растворы Al и Ti.

Как показано выше деформация КВД стопки разнородных металлов из пяти дисков улучшает процесс формирования однородной структуры. В работе [15] для КВД использовали многослойный образец из 19 медных и 18 танталовых фольг. В несмешивающейся системе Cu-Ta была получена достаточно однородная микроструктура с высокой микротвердостью по Виккерсу. Полученная микроструктура чрезвычайно стабильна даже после отжига при температуре 1000 С в течение 1 ч. Микротвердость после такой термообработки снижается всего на 25%.

Фазовый переход ГПУ – ГЦК наблюдали при деформации КВД многослойного образца Al-Zn состоящего из 13 дисков Al и 12 дисков Zn под давлением 3 ГПа на 50 оборотов со скоростью вращения 1 об/мин [16].

Влияние деформации КВД на формирование микроструктуры изучали в системах: Ag-Cu, которая является примером практически несмешивающейся системы и Al-Cu, которая частично смешивается. Многослойные стопки тонких фольг для деформации состояли из чередующихся 11 фольг Cu и 10 фольг Ag или Al. Образцы деформировали под давлением 4.5 ГПа со скоростью 1 об/мин вращая на 5 оборотов для Ag-Cu и 3 оборота для Al-Cu. Визуализацию деформации многослойных систем Ag-Cu и Al-Cu проводили с помощью трехмерной (3D) рентгеновской синхротронной томографии. Эксперимент и численное моделирование показало, что в системе Ag-Cu происходит расслоение, вызванное упаковкой слоев, а в систе-

ме Al-Cu наблюдается образование вихрей [17].

В [18] показано, что при деформации КВД двадцати пяти слойных образцов Al-Cu и Al-Ni наблюдали образование вихре-подобной структуры. Образование вихрей позволяет получать более однородную структуру, которая улучшает механические свойства получаемых композитов [8,15].

В работе [19], предложен новый метод ИПД, названный авторами, аккумулирующим КВД. Суть метода заключается в добавлении новой операции в процесс традиционного КВД. Образец деформируют на один, два оборота затем разрезают его на четыре части и складывают полученные части друг на друга и снова деформируют на один, два оборота и снова разрезают на четыре части. Таких циклов может быть несколько. В завершении, после очередного цикла, стопку еще деформируют на необходимое число оборотов. Метод аккумулирующего КВД привел к более существенной трансформации структуры аморфного сплава на основе Zr, чем традиционное КВД с тем же числом оборотов. Если для деформации аккумулирующим КВД использовать разнородные металлы, то начиная со второго цикла деформируется многослойный образец. Использование этого метода для деформации изначально трех слойных стопок Cu-Al-Cu приводит к значительно более однородной структуре, чем традиционной КВД при одинаковом числе оборотов и формированию металломатричного композита с улучшенными свойствами [20-22].

Целью данной работы является исследование структуры, фазового состава и механических свойств металломатричных композитов, полученных из многослойных пластин меди и алюминия.

### Материалы и методики эксперимента.

Листы технической чистой алюминия и меди толщиной 0,2 мм использовали для вырезания пластин размерами 7×7 мм. Для получения исходных стопок образцов использовали два способа укладки: Cu-Al-Cu-Al-Cu-Al-Cu-Al-Cu-Al-Cu (6Cu-5Al) и Al-Cu-Al-Cu-Al-Cu-Al-Cu-Al-Cu-Al (6Al-5Cu). Обработку КВД одиннадцати слойных стопок проводили при комнатной температуре в неограниченных условиях (плоские бойки). Было приложено давление 6 ГПа и деформация кручением на 5 оборотов со

скоростью вращения 1 об/мин. Были получены дискообразные образцы толщиной: 6Cu-5Al – 0.18 мм и 6Al-5Cu – 0.21 мм.

Исследование структуры и химического состава полученных образцов применяли растровый электронный микроскоп (РЭМ) Tescan Vega 3 SBH с приставкой для энергодисперсионного анализа (ЭДА). Для удобства анализа поперечное сечение полученных образцов исследовали в трех зонах: центр, середина радиуса и край полученных образцов.

Удельную длину межфазных границ Al/Cu измеряли по изображениям полученным в РЭМ, как отношение общей длины межфазных границ к площади анализируемой области.

Для нахождения фазового состава полученные образцы исследовали методом рентгенофазового анализа (РФА). Съемку образцов проводили с плоскости полученных образцов на дифрактометре Bruker D8 Advance при ускоряющем напряжении  $U = 40$  кВ и токе  $I = 40$  мА, используя  $\text{Cu-K}\alpha$  излучение в интервале углов рассеяния  $2\theta$  от  $15^\circ$  до  $140^\circ$  с шагом  $0,02^\circ$ , в геометрии Брегга – Брентано.

Качественный фазовый анализ, проводили с использованием базы рентгеновских данных PDF-2 в программном пакете EVA, а количе-

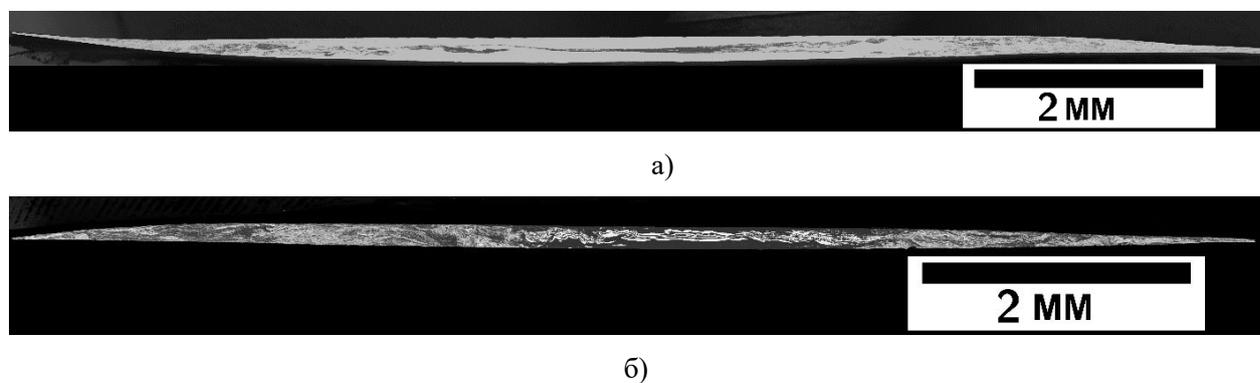
ственное содержание фаз определяли методом Ритвельда в программе TOPAS v. 4.2.

Микротвердость измеряли по методу Виккерса в поперечном сечении образцов. Применяя микротвердомер AFFRI DM8A с нагрузкой 10 г и временем выдержки 10 с. Среднее значение микротвердости в точке определяли по результатам 6 измерений с доверительной вероятностью 95%.

### Результаты эксперимента и обсуждение

На РЭМ изображениях показана макроструктура поперечного сечения полученных образцов (рис. 1). Как в образце 6Cu-5Al (рис. 1 а), так и в образце 6Al-5Cu (рис. 1 б) наблюдаются элементы структуры со светлым и темным контрастом.

В образце 6Cu-5Al сравнительно небольшая доля элементов структуры с темным контрастом, и эти элементы структуры в центре образца более крупные. По направлению к краю образца они становятся мельче и встречаются чаще. В образце 6Al-5Cu элементов структуры с темным контрастом наблюдается больше, и они распределены более однородно по всему объему по сравнению с образцом 6Cu-5Al.



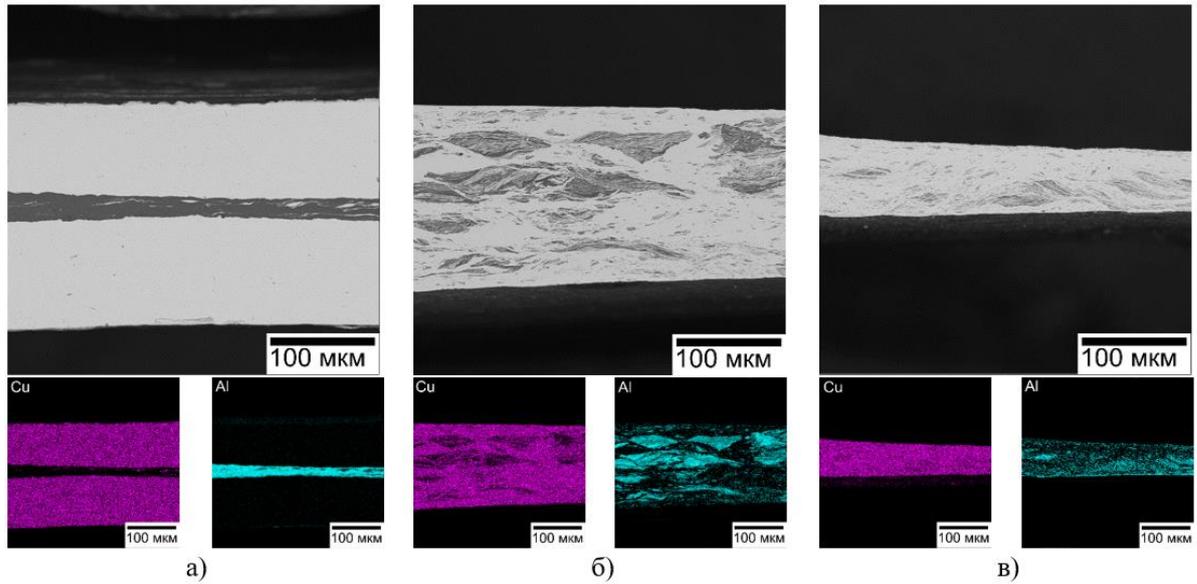
**Рис. 1.** Макроструктура деформированных многослойных образцов: а) 6Cu-5Al и б) 6Al-5Cu

**Fig. 1.** Macrostructure of the samples after deformation: а) 6Cu-5Al and б) 6Al-5Cu

Микроструктура и композиционные карты образцов 6Cu-5Al и 6Al-5Cu представлены на рис. 2 и 3 соответственно. Согласно композиционным картам в изображении структуры светлomu контрасту соответствуют участки богатые медью, а темному — богатые алюминием.

В центре образца 6Cu-5Al (рис. 2а) наблюдается трехслойная структура: между слоями

меди находится слой, состоящий из алюминия с вкраплениями богатыми медью. В середине радиуса образца наблюдаются равномерно распределенные участки богатые алюминием (рис. 2б), что показывает заметное перемешивание слоев меди и алюминия. На краю образца (рис. 2в) участки богатые алюминием имеют существенно меньший размер, более однородное распределение, а их контраст стал менее ярким.

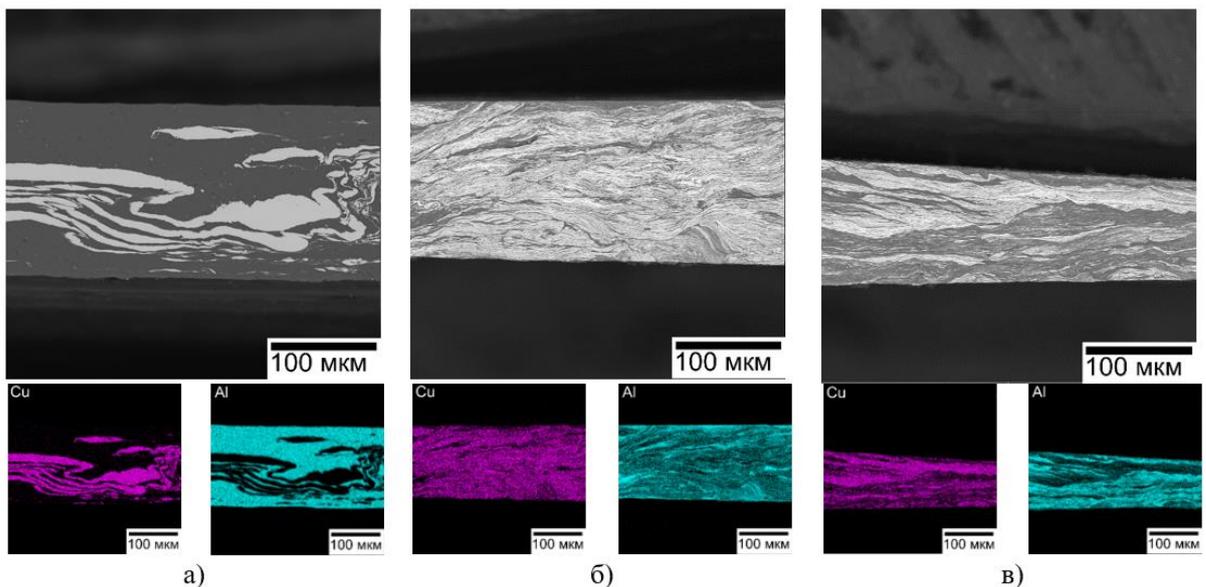


**Рис. 2.** Микроструктура поперечного сечения образца 6Cu–5Al в зонах центра (а), середины радиуса (б) и края (в) и соответствующие карты состава.

**Fig. 2.** Microstructure in the cross section of 6Cu–5Al in zones of the center (a), mid–radius (b) and edge (c), and respective elemental compositional maps

В центре образца 6Al–5Cu наблюдаются отдельные включения меди и четко различимые слои меди, которые изгибаются, и начинают разрываться по направлению к краю (рис. 3а). В зоне середины радиуса наблюдается заметно более однородная структура, состоящая из тон-

ких светлых (насыщенных медью) и темных (насыщенных алюминием) структурных элементов (рис. 3б). На краю образца (рис. 3в) участки богатые алюминием занимают большее пространство и имеют более яркий контраст, чем на изображении середины радиуса.



**Рис. 3.** Микроструктура поперечного сечения образца 6Al–5Cu в зонах центра (а), середины радиуса (б) и края (в) и соответствующие карты состава

**Fig. 3.** Microstructure in the cross section of 6Al–5Cu in zones of the center (a), mid–radius (b) and edge (c), and respective elemental compositional maps

Как видно на рис. 1-3 макро и микроструктура полученных образцов заметно отличается. В образце с укладкой 6Cu-5Al (рис.1а и рис 2) наблюдаем перемешивание в области середины радиуса и края образца, в центре процесс перемешивания сводится к образованию в основном трехслойной структуру. В работах [7,20] исследовали металломатричные композиты, полученные из стопок с трехслойной укладкой Cu-Al-Cu (2Cu-1Al) заметное перемешивание наблюдали только на краю образца, при этом деформация для получения образцов была больше. В образце с укладкой 6Al-5Cu (рис.1б и рис.3) перемешивание начинается уже в центре и усиливается к краю образца. В образцах из стопок с трехслойной укладкой Al-Cu-Al (2Al-1Cu) перемешивание начинается с середины радиуса и усиливается на краю образца [7]. Известно, что деформация КВД протекает неоднородно [3]. Для получения хорошего пере-

мешивания, при деформации разнородных материалов, определяющую роль играют условия деформации и способ укладки исходных пластин.

В [10] наиболее однородное перемешивание в центре образца с укладкой Al-Cu-Al получили после деформации кручением на 200 оборотов, а в образце с укладкой Cu-Al-Cu применением аккумулялирующего КВД [20].

В таблице 1 приведены результаты измерения удельной длины межфазных границ в полученных образцах. Сравнение полученных результатов с данными работы [7], где удельную длину межфазных границ измеряли для оценки степени перемешивания при получении металломатричных композитов с трехслойной укладкой, показало, что процесс перемешивания в одиннадцати слойных образцах меди и алюминия протекает более интенсивно.

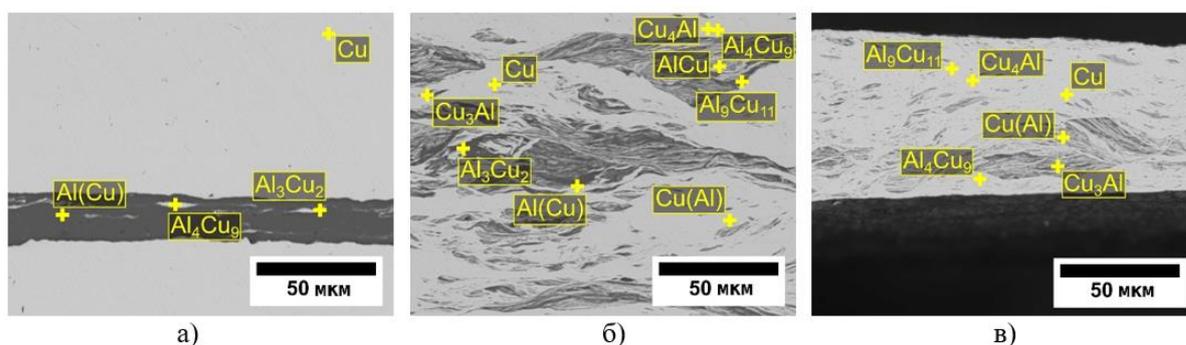
**Таблица 1.** Удельной длины межфазных границ деформированных образцов, мкм<sup>-1</sup>

**Table 1.** Specific length of interphase boundaries of the samples after НРТ, μm<sup>-1</sup>

Образец	центр	½ радиуса	край
6Cu-5Al	0.021	0.299	0.415
2Cu-1Al [7]	0.030	0.051	0.085
6Al-5Cu	0.118	0.631	0.214
2Al-1Cu [7]	0.046	0.123	0.355

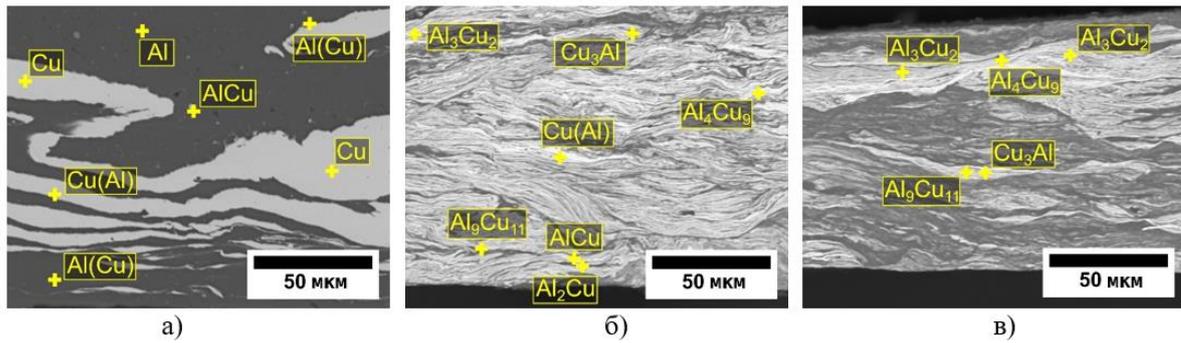
Результаты ЭДА поперечных сечений исследованных образцов приведены на рис.4 и 5. На изображениях структуры отмечены точки, в которых проведен ЭДА, и фазы, которым соответствует состав в этих точках. В образце 6Cu-5Al были обнаружены точки, состав которых соответствует следующим фазам: медь, твер-

дый раствор меди в алюминии (Al(Cu)), твердый раствор алюминия в меди (Cu(Al)) и точки соответствующие различным ИМС (рис.4). В образце 6Al-5Cu были обнаружены точки состоящие из меди, алюминия, Al(Cu), Cu(Al) и более богатым набором точек соответствующих ИМС (рис.5).



**Рис. 4.** Точечные спектры распределения меди и алюминия, полученные ЭДА в зонах центра (а), половины радиуса (б) и края (в) образца 6Cu-5Al

**Fig 4.** Points of EDS spectra of the distribution of copper and aluminum in the zones of center (a), mid-radius (b) and edge (c) in the sample 6Cu-5Al



**Рис. 5.** Точечные спектры распределения меди и алюминия, полученные ЭДА в зонах центра (а), половины радиуса (б) и края (в) образца 6Al-5Cu

**Fig 5.** Points of EDS spectra of the distribution of copper and aluminum in the zones of center (a), mid-radius (b) and edge (c) in the sample 6Al-5Cu

Рентгенофазовым анализом в обоих образцах обнаружены медь, алюминий, твердые растворы алюминия в меди и интерметаллидные соединения, частично совпадающими с результатами ЭДА.

Количественный фазовый состав изученных образцов заметно различается. В образце 6Cu-5Al наиболее представительными фазами являются медь и твердый раствор алюминия в меди 95.9 %, с небольшим количеством интерметаллидов AlCu, Al<sub>2</sub>Cu, Al<sub>4</sub>Cu<sub>9</sub> и алюминия. Медь и твердый раствор алюминия в меди (в таблице 2 обозначен как Cu(Al)) имеют различ-

ные параметры решётки. Параметр кристаллической решётки меди равен  $a=0.36158(2)$  нм, параметр кристаллической решётки твердого раствора Cu(Al) составляет  $a=0.36347(2)$  нм.

В образце 6Al-5Cu преобладают алюминий 66.2 % и медь 26 % с небольшим количеством интерметаллидных соединений и твердого раствора алюминия в меди. Здесь медь и твердый раствор алюминия в меди Cu(Al) также различаются параметром кристаллической решётки. Для меди  $a=0.36156(2)$  нм, для твердого раствора Cu(Al)  $a=0.36557(2)$  нм.

**Таблица 2.** Фазовый состав исследованных образцов по данным РФА

**Table 2.** Phase composition of the samples obtained by XRD

Фазы, %	6Cu-5Al	6Al-5Cu
Al	1.2	66.2
Cu	64.1	26.5
Cu(Al)	31.8	4.7
AlCu	0.8	0.4
Al <sub>2</sub> Cu	0.5	0.9
Al <sub>4</sub> Cu <sub>9</sub>	1.6	1.3

Заметим, что формирование твердого раствора алюминия в меди в процессе получения металломатричных композитов методом акку-

мулирующего КВД после отжига наблюдали в [21].

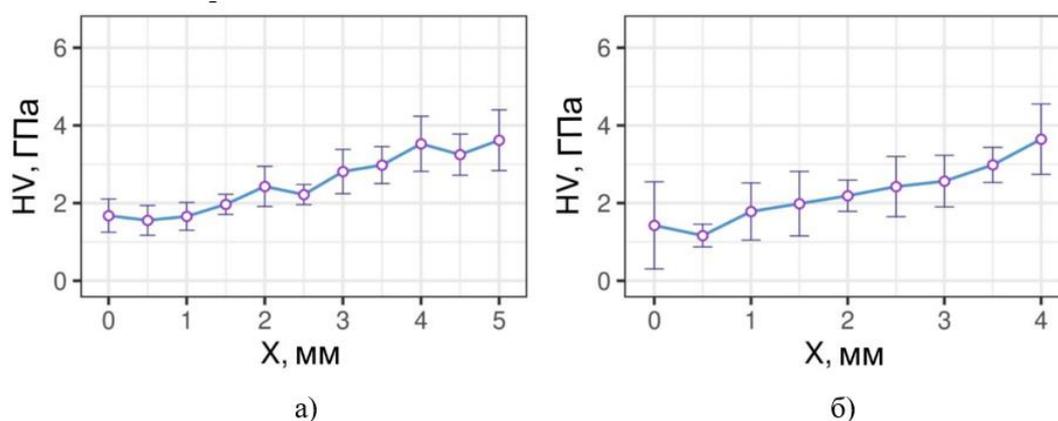


Рис. 6. Распределение микротвердости по радиусу на поперечном сечении образцов 6Cu-5Al (а) и 6Al-5Cu (б)

Fig. 6. Microhardness distribution along the radius in the cross-section of the samples 6Cu-5Al (a) и 6Al-5Cu (b)

Распределение микротвердости по радиусу на поперечном сечении исследованных многослойных образцов после КВД представлена на рис 6. Микротвердость растет от 1.5 ГПа в центре до 3.5 ГПа к краю в обоих образцах. Отметим, что значения микротвердости исходных образцов меди и алюминия после деформации КВД ниже [4], чем у полученных образцов. В [23] трёхслойный образец с укладкой Al-Cu-Al имел значительно меньшую микротвердость даже после деформации КВД на 100 оборотов.

Механические свойства полученных металлматричных композитов тесно связаны со структурой и фазовым составом исследованных образцов. В образце 6Cu-5Al структура менее однородна, в фазовом составе преобладает медь и твердый раствор алюминия в меди. В образце 6Al-5Cu структура значительно более однородна, в фазовом составе преобладает алюминий, медь и твердый раствор алюминия в меди. Суммарная массовая доля интерметаллидов примерно одинаковая в области проведения РФА в обоих образцах. Вероятно, такое сочетание структуры и фазового состава в исследованных образцах привело к подобному поведению микротвердости.

Отметим, что результате деформации многослойных образцов получены достаточно тонкие образцы. Значительная часть материала была выдавлена из-под бойков в процессе КВД в облой. При дальнейшем исследовании деформацию надо проводить в ограниченных условиях (бойки с канавкой) [3] и уменьшить толщину исходных пластин [18].

## Выводы

Проведенное исследование показало, что деформацией кручением под давлением 6 ГПа на 5 оборотов 11 слойных стопок алюминия и меди с различным чередованием слоев были получены металлматричные композиты системы Al-Cu. Структура полученных образцов значительно различается: в образце с укладкой 6Al-5Cu алюминий и медь перемешались в большей части образца, включая центральную часть, в то же время как в образце с укладкой 6Cu-5Al центральная часть слабо перемешана и имеет трехслойную структуру.

Фазовый состав полученных образцов также заметно отличается. В образце 6Al-5Cu в процессе КВД наблюдаются алюминий, медь, твердый раствор алюминия в меди, интерметаллидные фазы AlCu, Al<sub>2</sub>Cu, Al<sub>4</sub>Cu<sub>9</sub>. В образце 6Cu-5Al обнаружены 95.9 % меди и твердого раствора алюминия в меди, а также присутствие небольшого количества интерметаллидов AlCu, Al<sub>2</sub>Cu, Al<sub>4</sub>Cu<sub>9</sub> и алюминия. Рентгенофазовый анализ показал, что в образце 6Cu-5Al вместе с медью присутствует фаза твердого раствора алюминия в меди ( $a = 0.36347(2)$  нм). В образце 6Al-5C вместе с медью и алюминием присутствуют интерметаллидные фазы и твердый раствор алюминия в меди  $a=0.36557(2)$  нм.

Микротвердость исследованных образцов, измеренная в поперечном сечении, значительно выше микротвердости исходных металлов и практически не зависит от способа укладки. За счет более однородной структуры и фазового

состава микротвердость 11 слойных образцов превосходит микротвердость образцов, полученных при деформации стопок меди и алюминия с трехслойной укладкой

### Список литературы

1. Третьяков Ю.Д. Твердофазные реакции. М.: Химия. 1978. 360 с.
2. Valiev R.Z., Zhilyaev A.P., Langdon T.G. Bulk Nanostructured Materials: Fundamentals and Applications. John Wiley & Sons, Hoboken, NJ, USA, 2014. 440 p.
3. Zhilyaev A.P., Langdon T.G. Using high-pressure torsion for metal processing. // *Fundament. Appl. Prog. Mater. Sci.* 2008. V. 53, P. 893–979.
4. Danilenko V.N., Sergeev S.N., Baimova J.A., Korznikova G.F., Nazarov K.S., Khisamov R.K., Glezer A.M., Mulyukov R.R. An approach for fabrication of Al-Cu composite by high pressure torsion // *Materials Letters*. 2019. V. 236, P. 51-55.
5. Han J. K., Herndon T., Jang J.I., Langdon T.G., Kawasaki M. Synthesis of Hybrid Nanocrystalline Alloys by Mechanical Bonding through High-Pressure Torsion // *Advanced Engineering Materials*. 2020. V. 22, P. 1901289.
6. Oh-Ishi K., Edalati K., Kim H.S., Hono K., Horita, Z. High-pressure torsion for enhanced atomic diffusion and promoting solid-state reactions in the aluminum–copper system // *Acta Materialia*. 2013. V. 61, P. 3482-3489.
7. Korznikova G.F., Mulyukov R.R., Zhilyaev A.P., Danilenko V.N., Khisamov R.K., Nazarov K.S., Sergeev S.N., Khalikova G.R., Kabirov R.R. Al-Cu layered composites fabricated by deformation // *AIP Conference Proceedings*. 2018. V. 2053, 030028.
8. Даниленко В.Н., Гальшев С.Н., Мулюков Р.Р. Получение сплава алюминия с ниобием методом механического легирования сдвигом под давлением // *Перспективные материалы*. 2009. № 7, С. 94-97.
9. Ahn B., Zhilyaev A.P., Lee H.-J., Kawasaki M., Langdon T.G. Rapid synthesis of an extra hard metal matrix nanocomposite at ambient temperature // *Materials Science and Engineering A*. 2015. V. 635, P. 109-117.
10. Bazarnik P., Bartkowska A., Romelczyk-Baishya B., Adamczyk-Cieslak B., Dai J., Huang Yi., Lewandowska M., Langdon T.G. Superior strength of tri-layered Al-Cu-Al nano-composites processed by high-pressure torsion // *Journal of Alloys and Compounds*. 2020. V. 846, 156380.
11. Sundeev R.V., Shalimova A. V., Rogachev S.O., Chernogorova O.P., Glezer A.M., Ovcharov A.V., Karateev I.A. Role of structural changes in the composite consolidation from dissimilar layers upon high-pressure torsion // *Materials Letters*. 2023. V.331, P. 133513.
12. Kawasaki M., Langdon T.G. Fabrication of High Strength Hybrid Materials through the Application of High-Pressure Torsion // *Acta Physica Polonica Series a*. 2018. V. 134, P. 615-623.
13. Bartkowska A., Bazarni, P., Huang Y., Lewandowska M., Langdon T. G. Using high-pressure torsion to fabricate an Al – Ti hybrid system with exceptional mechanical properties // *Materials Science and Engineering A*. 2021. V. 799, 140114.
14. Bazarnik P., Bartkowska A., Huang Y., Szlązak K., Adamczyk-Cieślak B., Sort, J., Lewandowska M., Langdon, T.G. Fabrication of hybrid nanocrystalline Al–Ti alloys by mechanical bonding through high-pressure torsion// *Materials Science and Engineering A*. 2022. V. 833, P. 142549.
15. Ibrahim N., Peterlechner M., Friederike Emeis F., Wegner M., Divinski S.V., Wilde G. Mechanical alloying via high-pressure torsion of the immiscible Cu<sub>50</sub>Ta<sub>50</sub> system // *Materials Science and Engineering A*. 2017. V. 685, P. 19-30.
16. Chen C., Yu J., Lu J., Zhang J., Su X., Qian C.-H., Liu M. Phase Transformation in Al/Zn Multilayers during Mechanical Alloying // *Acta Metallurgica Sinica*. 2023. V. 36, P. 1709-1718.
17. Pouryazdan M., Kaus B.J.P., Rack A., Ershov A., Hahn H. Mixing instabilities during shearing of metals. // *Nature communications*. 2017. V. 8, 1611.
18. Kulagin R., Beygelzimer Y., Ivanisenko Yu., Mazilkin A., Straumal A., Hahn H. Instabilities of interfaces between dissimilar metals induced by high pressure torsion // *Materials Letters*, 2018. V. 222, P.172-175.
19. Gunderov D.V., Churakova A.A., Astanin V.V., Asfandiyarov R N., Hahn H. & Valiev R.Z. Accumulative HPT of Zr-based bulk metallic glasses // *Materials Letters*. 2020. V. 261, 127000
20. Danilenko V.N., Kiekkuzhina L.U., Parkhimovich N.Y., Khafizova E.D., Gunderov D.V. Cu-Al metal matrix composite fabricated by accumulative HPT // *Materials Letters*. 2021. V. 300, 130240.

21. Danilenko V.N., Kiekkuzhina L.U., Parkhimovich N.Y., Gunderov D.V. Effect of annealing on the structure and phase composition of Cu-Al composite produced by conventional and accumulative HPT // Letters on Materials. 2022. V 12 (4), P. 276-281.

22. Danilenko V.N., Parkhimovich N.Y., Kiekkuzhina L.U., Gunderov D.V. The effect of route and post-deformation annealing on the mechanical properties and structure of the Cu-Al composite produced by accumulative HPT // Letters on Materials. 2023. V 13 (4s), P. 444-449.

23. Khisamov R.Kh., Khalikova G.R., Kistanov A.A., Korznikova G.F., Korznikova E.A., Nazarov K.S., Sergeev S.N., Shayakhmetov R.U., Timiryayev R.R., Yumaguzin Yu.M., Mulyukov R.R.. Microstructure, microhardness and work function of in-situ Al-Cu composite processed by mechanical alloying by means of high-pressure torsion // Continuum Mechanics and Thermodynamics. 2023. V. 35, P. 1433-1444.

### Информация об авторах

*В. Н. Даниленко – кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник Института проблем сверхпластичности металлов РАН.*

*Л.У. Киеккужина – аспирант и стажер-исследователь Института проблем сверхпластичности металлов РАН.*

*Ю.А. Лебедев кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник Института физики молекул и кристаллов УФИЦ РАН*

*В.Д. Ситдиков - доктор физико-математических наук, старший эксперт ООО «РН-БашНИИНефть»*

### References

1. Tretyakov, Yu. D. (1978) Solid phase reactions. M. Chemistry. P. 360. (In Russ.)
2. Valiev, R. Z., Zhilyaev, A. P. & Langdon, T. G. (2014). Bulk Nanostructured Materials: Fundamentals and Applications. John Wiley & Sons, Hoboken, NJ, USA. P. 440.
3. Zhilyaev, A. P., & Langdon, T. G. (2008). Using high-pressure torsion for metal processing: Fundamentals and applications. Progress in Materials science, 53(6), 893-979.
4. Danilenko, V. N., Sergeev, S. N., Baimova, J. A., Korznikova, G. F., Nazarov, K. S., Khisam-

ov, R. K., Gleizer, A. M. & Mulyukov, R. R. (2019). An approach for fabrication of Al-Cu composite by high pressure torsion. Materials Letters, 236, 51-55.

5. Han, J. K., Herndon, T., Jang, J. I., Langdon, T. G., & Kawasaki, M. (2020). Synthesis of hybrid nanocrystalline alloys by mechanical bonding through high-pressure torsion. Advanced Engineering Materials, 22(4), 1901289.

6. Oh-Ishi, K., Edalati, K., Kim, H. S., Hono, K., & Horita, Z. (2013). High-pressure torsion for enhanced atomic diffusion and promoting solid-state reactions in the aluminum-copper system. Acta Materialia, 61(9), 3482-3489.

7. Korznikova, G. F., Mulyukov, R. R., Zhilyaev, A. M., Danilenko, V. N., Khisamov, R. K., Nazarov, K. S., Sergeev, S.N., Khalikova, G.R., & Kabirov, R. R. (2018,). Al-Cu layered composites fabricated by deformation. AIP Conference Proceedings, 2053, 030028.

8. Danilenko, V. N., Galishev, S. N. & Mulyukov, R. R. (2009) Preparation of an aluminum alloy with niobium by mechanical alloying by shear under pressure. Perspective Materials, 7, 94 (In Russ)

9 Ahn, B., Zhilyaev, A. P., Lee, H. J., Kawasaki, M., & Langdon, T. G. (2015). Rapid synthesis of an extra hard metal matrix nanocomposite at ambient temperature. Materials Science and Engineering: A, 635, 109-117.

10 Bazarnik, P., Bartkowska, A., Romelczyk-Baishya, B., Adamczyk-Cieślak, B., Dai, J., Huang, Y., Lewandowska, M. & Langdon, T. G. (2020). Superior strength of tri-layered Al-Cu-Al nano-composites processed by high-pressure torsion. Journal of Alloys and Compounds, 846, 156380.

11. Sundeev, R. V., Shalimova, A. V., Rogachev, S. O., Chernogorova, O. P., Glezer, A. M., Ovcharov, A. V., & Karateev, I. A. (2023). Role of structural changes in the composite consolidation from dissimilar layers upon high-pressure torsion. Materials Letters, 331, 133513.

12. Kawaski, M., & Langdon, T. G. (2018). Fabrication of high strength hybrid materials through the application of high-pressure torsion. Acta Physica Polonica A, 134(3), 615-622.

13. Bartkowska, A., Bazarnik, P., Huang, Y., Lewandowska, M., & Langdon, T. G. (2021). Using high-pressure torsion to fabricate an Al-Ti hybrid system with exceptional mechanical properties. Materials Science and Engineering: A, 799, 140114.

14. Bazarnik, P., Bartkowska, A., Huang, Y., Szlązak, K., Adamczyk-Cieślak, B., Sort, J., Levandovska, M. & Langdon, T. G. (2022). Fabrication of hybrid nanocrystalline Al–Ti alloys by mechanical bonding through high-pressure torsion. *Materials Science and Engineering: A*, 833, 142549.
15. Ibrahim, N., Peterlechner, M., Friederike, Emeis, F., Wegner, M., Divinski, S. V., Wilde, G. (2017). Mechanical alloying via high-pressure torsion of the immiscible Cu50Ta50 system // *Materials Science & Engineering A*. V. 685, P. 19-30.
16. Chen, C., Yu, J., Lu, J., Zhang, J., Su, X., Qian, C.-H., & Liu, M. (2023). Phase transformation in Al/Zn multilayers during mechanical alloying. *Acta Metallurgica Sinica (English Letters)*, 36, 1709-1718.
17. Pouryazdan, M., Kaus, B. J. P., Rack, A., Ershov, A., & Hahn, H. (2017). Mixing instabilities during shearing of metals. *Nature communications*, 8(1), 1611.
18. Kulagin, R., Beygelzimer, Y., Ivanisenko, Yu., Mazilkin, A., Straumal A. & Hahn H. (2018) Instabilities of interfaces between dissimilar metals induced by high pressure torsion // *Materials Letters*. V. 222. P.172-175.
19. Gunderov, D. V., Churakova, A. A., Astanin, V. V., Asfandiyarov, R. N., Hahn, H., & Valiev, R. Z. (2020). Accumulative HPT of Zr-based bulk metallic glasses. *Materials Letters*, 261, 127000.
20. Danilenko, V. N., Kiekkuzhina, L. U., Parkhimovich, N. Y., Khafizova, E. D., & Gunderov, D. V. (2021). Cu-Al metal matrix composite fabricated by accumulative HPT. *Materials Letters*, 300, 130240.
21. Danilenko, V. N., Kiekkuzhina, L. U., Parkhimovich, N. Y., & Gunderov, D. V. (2022). Effect of annealing on the structure and phase composition of Cu-Al composite produced by conventional and accumulative HPT. *Letters on Materials*, 12(4), 276-281.
22. Danilenko, V. N., Parkhimovich, N.Y., Kiekkuzhina, L.U., Gunderov, D.V.. (2023) The effect of route and post-deformation annealing on the mechanical properties and structure of the Cu-Al composite produced by accumulative HPT *Letters on Materials*, 13 (4s), 444-449.
23. Khisamov, R. K., Khalikova, G. R., Kistanov, A. A., Korznikova, G. F., Korznikova, E. A., Nazarov, K. S., Sergeev, S .N., Shayakhmetov, R. U., Timiryayev, R. R., Yumaguzin, Yu. M. & Mulyukov, R. R. (2023). Microstructure, microhardness and work function of in-situ Al-Cu composite processed by mechanical alloying by means of high-pressure torsion. *Continuum Mechanics and Thermodynamics*, 35, 1433-1444.

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

*V.N. Danilenko – Candidate of Physical-Mathematic Sciences, Senior Researcher, Institute for Metals Superplasticity Problems of Russian Academy of Sciences.*

*L.U. Kiekkuzhina - Post-Graduate Student Research Intern, Institute for Metals Superplasticity Problems of Russian Academy of Sciences.*

*Yu.A. Lebedev - Candidate of Physical and Mathematical Sciences, Senior Researcher, Institute of Molecular and Crystal Physics UFRC RAS*

*V.D. Sitdikov Doctor of Sciences (Physics and Mathematics), senior expert, LLC "RN-BashNIPIneft"*

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

Статья поступила в редакцию 07.10.2024; одобрена после рецензирования 17.01.2025; принята к публикации 03.02.2025.

The article was received by the editorial board on 07 Oct. 2024; approved after reviewing 17 Jan. 2025; accepted for publication 03 Feb. 2025.

Научная статья

1.3.8. Физика конденсированного состояния (физико-математические науки)

УДК 538.911

doi: 10.25712/ASTU.1811-1416.2025.01.006

## ПОСЛОЙНОЕ ИНСТРУМЕНТАЛЬНОЕ ИДЕНТИФИКАЦИОННОЕ СПЛАВА АА7075, ПОЛУЧЕННОГО МЕТОДОМ АДДИТИВНЫХ ТЕХНОЛОГИЙ

Ирина Алексеевна Панченко<sup>1</sup>, Владислав Константинович Дробышев<sup>2</sup>, Сергей Валерьевич Коновалов<sup>3</sup>, Мария Михайловна Баженова<sup>4</sup>, Дмитрий Николаевич Лабунский<sup>5</sup>

<sup>1,2,3,4,5</sup>Сибирский государственный индустриальный университет, ул. Кирова, 42, 654007, Новокузнецк, Россия

<sup>1</sup> panchenko.sibsiu@yandex.ru, 0000-0002-1631-9644

<sup>2</sup> drobyshev\_v.k@mail.ru, 0000-0002-1532-9226

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

<sup>4</sup> kotok04@bk.ru, 0000-0002-1751-7554

<sup>5</sup> info@kana-t.ru

**Аннотация.** Алюминиевые сплавы широко применяются в различных отраслях промышленности, включая авиацию, электронику, автомобильную и военную промышленность. Нанотвердость и модуль Юнга алюминиевых сплавов играют значимую роль в их исследовании и оптимизации, так как результаты измерения предоставляют более точную информацию о механических свойствах материалов на наноуровне, что особенно актуально при разработке новых деталей и улучшении характеристик имеющихся сплавов. Изучение нанотвердости алюминиевого сплава 7075 позволяет исследовать воздействие различных добавок и легирующих компонентов на их механические качества. Полученные данные используются для оптимизации режимов получения сплавов, методом аддитивного производства и формирования новых материалов с усовершенствованными свойствами.

Использование методов инструментального индентирования позволило установить присутствие в верхней области фаз, влияющих на нанотвердость детали. Образование вторичных фаз, имеющих плохую растворимость в металлической матрице, обусловлено более высоким градиентом температур, за счет межслоевого охлаждения. Вторичные фазы затрудняют движение границ зерен, что способствует увеличению нанотвердости и модуля упругости до  $2,3 \pm 3,27$  ГПа и  $100,1 \pm 0,6$  ГПа соответственно. Методами СЭМ установлено, что в слоях рядом с подложкой, где скорость охлаждения детали становится меньше с увеличением высоты наплавленного образца, средний размер зерна составляет от 10 до 15 мкм, а в областях с более высоким температурным градиентом за счет межслоевого охлаждения размер зерен уменьшается до 5-10 мкм.

**Ключевые слова:** нанотвердость, модуль Юнга, алюминиевый сплав, микроструктура, аддитивные технологии, межслоевое охлаждение

**Благодарности.** Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 22-79-10245, <https://rscf.ru/project/22-79-10245/>.

---

**Для цитирования:** Панченко И.А., Дробышев В.К., Баженова М.М. Послойное инструментальное индентирование сплава АА7075, полученного методом аддитивных технологий // Фундаментальные проблемы современного материаловедения. 2025. Т. 22, № 1. С. 67–76. doi: 10.25712/ASTU.1811-1416.2025.01.006.

---

Original article

**LAYER-BY-LAYER TOOL INDENTATION OF AA7075 ALLOY PRODUCED BY ADDITIVE TECHNOLOGY METHOD****Irina A. Panchenko<sup>1</sup>, Vladislav K. Drobyshev<sup>2</sup>, Sergey V. Konovalov<sup>3</sup>, Maria M. Bazhenova<sup>4</sup>, Dmitry N. Labunsky<sup>5</sup>**<sup>1,2,3,4,5</sup> Siberian State Industrial University, Kirova str., 42, 654006, Novokuznetsk, Russia<sup>1</sup> panchenko.sibsiu@yandex.ru 0000-0002-1631-9644<sup>2</sup> drobyshev\_v.k@mail.ru 0000-0002-1532-9226<sup>3</sup> konovalov@sibsiu.ru 0000-0003-4809-8660<sup>4</sup> kotok04@bk.ru 0000-0002-1751-7554<sup>5</sup> info@kana-t.ru

**Abstract.** Aluminum alloys are widely used in various industries, including aviation, electronics, automotive and military industries. Nanohardness and Young's modulus of aluminum alloys play a significant role in their study and optimization, since the measurement results provide more accurate information on the mechanical properties of materials at the nanolevel, which is especially important when developing new parts and improving the characteristics of existing alloys. Studying the nanohardness of aluminum alloy 7075 allows us to study the effect of various additives and alloying components on their mechanical properties. The data obtained are used to optimize the modes of obtaining alloys, by additive manufacturing and the formation of new materials with improved properties.

The use of instrumental indentation methods made it possible to establish the presence of phases in the upper region that affect the nanohardness of the part. The formation of secondary phases with poor solubility in the metal matrix is due to a higher temperature gradient due to interlayer cooling. Secondary phases hinder the movement of grain boundaries, which contributes to an increase in nanohardness and elastic modulus to  $2.3\pm 3.27$  GPa and  $100.1\pm 0.6$  GPa, respectively. SEM methods have shown that in layers near the substrate, where the cooling rate of the part becomes lower with increasing height of the deposited sample, the average grain size is from 10 to 15  $\mu\text{m}$ , and in areas with a higher temperature gradient, due to interlayer cooling, the grain size decreases to 5-10  $\mu\text{m}$ .

**Keywords:** nanohardness, Young's modulus, aluminum alloy, microstructure, additive technologies, interlayer cooling

**Acknowledgments.** The study was supported by the Russian Science Foundation grant No. 22-79-10245, <https://rscf.ru/project/22-79-10245/>.

**For citation:** Panchenko I.A., Drobyshev V.K., Bazhenova M.M. (2025). Layered instrumental indentation of alloy AA7075 obtained by the method of additive technologies. *Fundamental'nye problemy sovremennogo materialovedeniya (Basic Problems of Material Science (BPMS))*, 22(1), 67-76 (In Russ.). doi: 10.25712/ASTU.1811-1416.2025.01.006.

**Введение**

Алюминиевые сплавы представляют собой сплав алюминия с другими элементами, такими как медь, магний, кремний, цинк и марганец [1]. Добавление различных элементов приводит к изменению свойств получаемого сплава. Медь увеличивает прочность и коррозионную стойкость, магний улучшает пластичность и обрабатываемость, кремний повышает литейные свойства, цинк повышает коррозионную стойкость в морской атмосфере, а марганец улучшает свариваемость [2-4].

В работах Головина Ю. И. и его коллег были проведены исследования нанотвердости различных материалов, в том числе алюминии-

вых сплавов. Было выявлено значительное отличие нанотвердости от микротвердости, что свидетельствует о важности проведения исследований на наноуровне для получения более точной информации о свойствах материалов [5]. Алюминиевые сплавы представляют собой важный и перспективный класс материалов, широко используемых в различных отраслях промышленности, их развитие продолжает активно поддерживаться современными исследованиями [6-8].

В настоящее время, наноразмерные исследования становятся все более актуальными, так измерения нанотвердости и модуля Юнга позволяют получить представление о жесткости и стойкости материала к деформации, что

крайне важно для применений в легких конструкциях [9,10]. Нанотвердость материалов является одним из основных параметров, определяющих их свойства и поведение в различных условиях эксплуатации. В частности, изучение нанотвердости сплавов приобретает особую значимость, так как позволяет выявить степень влияния различных добавок и легирующих элементов на механические свойства материалов.

За последнее десятилетие увеличилось использование алюминиевых сплавов [11] и армированных алюминиево-матричных материалов [12]. Они используются в различных отраслях, таких как аэрокосмическая [13, 14], электроника [15], автомобилестроение [16], военная промышленность [17] и многие другие. Сплав Al7075 содержит алюминия (70%), меди (2,5%), магния (1%) и марганца (0,6%), что обеспечивает ему высокую прочность, жесткость и коррозионную стойкость. Однако он имеет недостаток — относительно низкую нанотвердость. Существуют различные методы получения алюминиевых сплавов, включая литье, ковку, штамповку и аддитивные технологии.

Аддитивные технологии, или технологии послойного наращивания, охватывают различные методы, включая селективное лазерное плавление (SLM), прямое лазерное спекание металла (DMLS) и электроника-лучевое плавление (EBM), среди прочих. Эти процессы позволяют производить сложные геометрические формы, которые сложно или невозможно со-

здать с помощью традиционных методов обработки металлов.

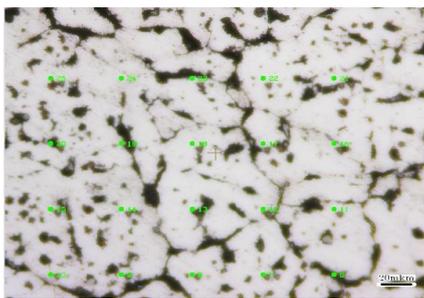
В настоящей работе проведено послойное исследование нанотвердости, модуля Юнга и размера зерен в структурных зонах алюминиевого сплава AA7075, полученного методом проволоочно-дугового аддитивного производства (WAAM), наибольшее внимание уделено анализу центральной, периферийной и приграничной к подложке областям.

### Материалы и методы исследования

Образцы из сплава AA7075 (табл. 1) получены на 3D принтере Anycubic Chiron, работающем по технологии моделирования методом послойного наплавления (FDM), в качестве источника питания для наплавки использовался сварочный аппарат Сварог MIG TECH 250, со следующими параметрами: расход аргона  $\approx 10$  л/мин, сила тока 70-80 А, напряжение 13,8 В, скорость подачи проволоки 4,5 м/мин, скорость наплавки 100 мм/мин. Для проведения дальнейших исследований, образцы из полученного слитка были вырезаны на электроэрозионном станке струйного типа ДК7732 М11. Для измерения значений нанотвердости и модуля упругости в областях рядом с подложкой, средней и периферийной использовался метод инструментального indentирования на приборе «Наноскан-4D», нагрузка на индентор составила 25 мН, расстояние между отпечатками 40 мкм (рис. 1).

**Табл. 1.** Химический состав алюминиевой проволоки и наплавленного образца, вес. %  
**Table 1.** Chemical composition of aluminum wire and deposited sample, weight. %

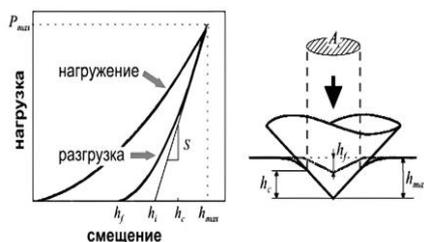
Материал исследования	Al	Si	Fe	Mn	Cu	Mg	Cr	Zn	Ti
Проволока AA7075	88,87	0,4	0,1	0,3	1,6	2,51	0,18	6,02	0,02
Наплавленный слой	91,3	-	0,1	0,6	0,8	2,8	0,2	4,1	0,1



**Рис.1.** Характерный участок отпечатков на образце AA7075 с сеткой 5x5

**Fig. 1.** Characteristic area of prints on sample AA7075 with 5x5 grid

Общий вид кривой нагружения в виде графика, состоящего из двух частей, соответствующих процессу нагружения и разгрузки зависимости нагрузки ( $P$ ) от глубины вдавливания ( $h$ ), представлен на рисунке 2.



**Рис.2.** Общий вид кривой нагружения, и схема контакта с обозначениями величин, используемых в методике расчета модуля упругости и твердости [18].

**Fig. 2.** General view of the loading curve and contact diagram with designations of quantities used in the methodology for calculating the elastic modulus and hardness.[18].

## Результаты и обсуждение

Исследование изменения нанотвердости и модуля Юнга в наплавленной заготовке из алюминиевого сплава AA7075 выявило зависимость механических свойств от локализации в следующих областях исследования: приграничной к подложке, центральной и периферийной (рис. 3). Максимальные значения нанотвердости ( $2,3 \pm 0,3$  ГПа) и модуля Юнга ( $100 \pm 6,5$  ГПа), получены в слое на границе центральной и периферийной области. Минимальные показатели нанотвердости ( $1,9 \pm 0,15$ ) ГПа и модуля Юнга ГПа ( $96,3 \pm 4,6$ ) ГПа наблюдались в приграничной к подложке области.

В работе [19] было отмечено, что снижение скорости охлаждения материала в ходе аддитивного производства оказывает влияние на механические свойства и структуру материала.

В приграничной к подложке области наблюдается снижение эффективности скорости охлаждения наплавленной заготовки, что приводит к уменьшению температурного градиента в процессе послойного формирования изделия. Полученные данные позволяют заключить, что сниженная скорость охлаждения в приподложечной области способствовала формированию смешанной морфологии микроструктуры, сочетающей столбчатые и равноосные кристаллиты (рис. 4).

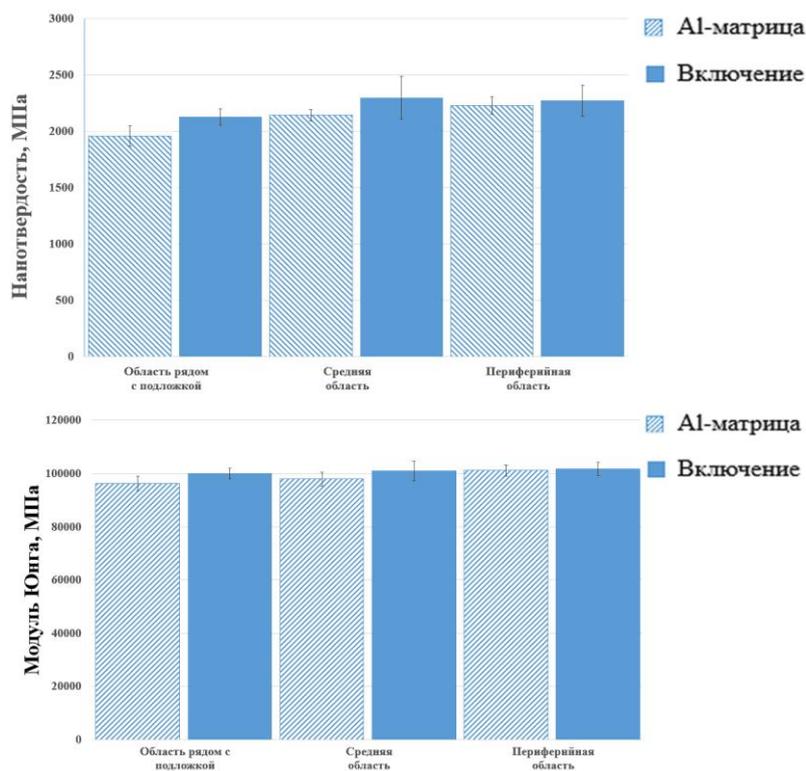


Рис.3. Нанотвердость и модуль Юнга AA7075 приграничной к подложке, центральной и периферийной области

Fig. 3. Nanohardness and Young's modulus of AA7075 near the substrate, central and peripheral regions

По мере послойного изготовления слитка от подложки к поверхности "снизу-вверх" при визуальном измерительном контроле следы затвердевших трещин не наблюдались (рис. 5). Методом оптической и электронной микроскопии отмечено изменение размера пор от 300 до 20 мкм (рис. 5 а,с). Снижение пористости материала связано с оптимальным режимом наплавки, обеспечивающим низкое разбрызгивание присадочного материала (проволоки) и минимизацию активных газов влияющих на термическое разложение присадочных материалов.

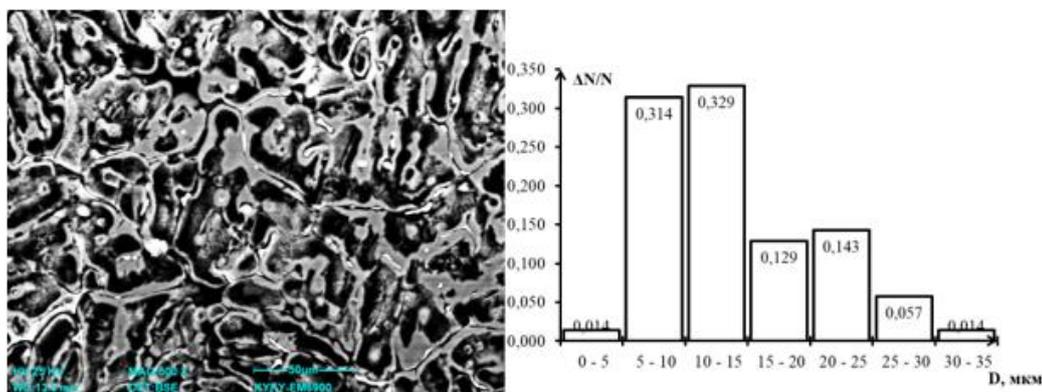
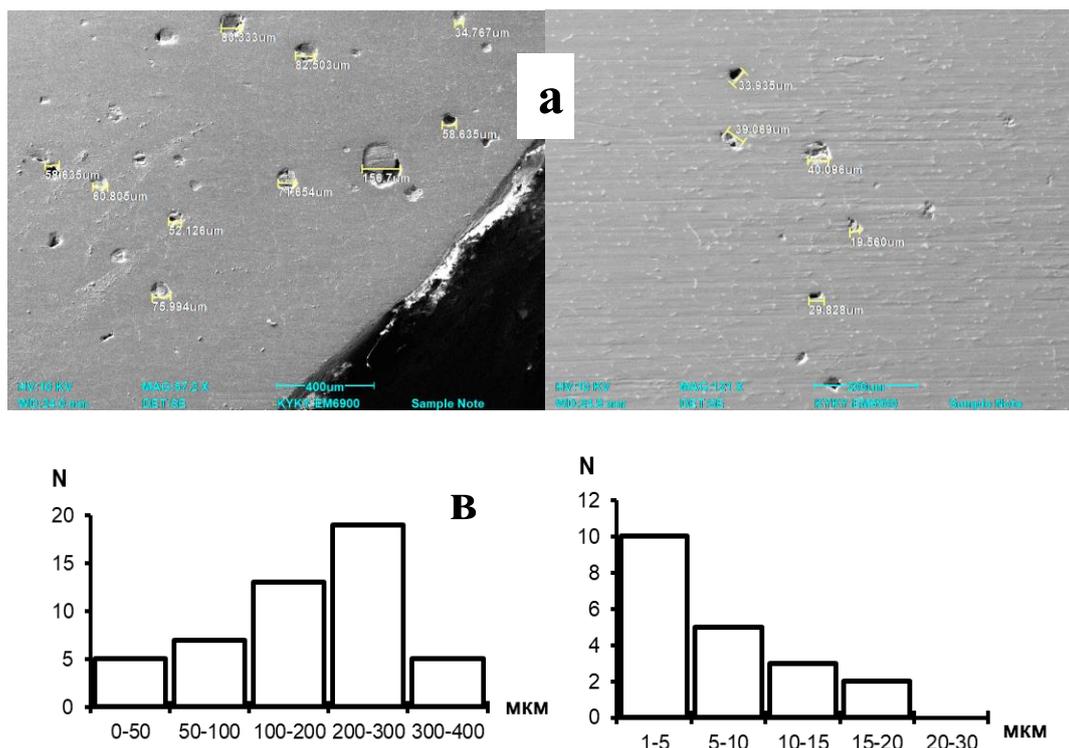


Рис.4. СЭМ изображение и график изменения размера зерен AA7075 в области на границе с подложкой

Fig. 4. SEM image and graph of grain size change of AA7075 in the region near the substrate



**Рис.5.** Электронно-микроскопическое изображение пор в различных областях сплава AA7075 и диаграммы изменения пористости а) СЭМ изображение размера пор в приграничной к подложке области б) СЭМ изображения размера пор в периферийной области в) диаграмма распределения пористости в приграничной области г) диаграмма распределения пористости периферийной области

**Fig. 5.** Electron microscopic image of pores in different areas of the AA7075 alloy and diagrams of porosity changes а) SEM image of pore size in the area adjacent to the substrate б) SEM image of pore size in the peripheral area в) diagram of porosity distribution in the border area д) diagram of porosity distribution in the peripheral area

В периферийной области, характеризующейся повышенным температурным градиентом вследствие межслойного охлаждения, наблюдается образование вторичных фаз с не полной растворимостью в металлической матрице. Вторичные фазы затрудняют движение границ зерен и положительно сказываются на значениях твердости и модуле упругости полученного сплава. В слоях рядом с подложкой, где скорость охлаждения слитка из сплава

AA7075 становится меньше, средний размер зерна составляет от 10 до 15 мкм, в областях с более высоким температурным градиентом за счет межслоевого охлаждения размер зерен уменьшается до 5 мкм, что подтверждает прямую связь между термомеханическими параметрами проволоочно-дуговой аддитивной наплавки (WAAM) и изменением механических свойств материала.

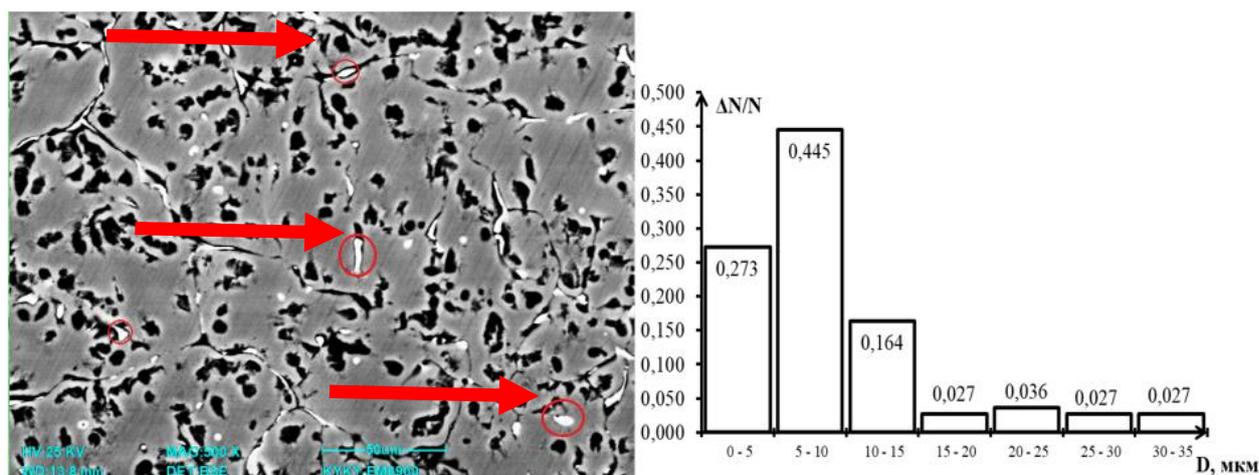


Рис. 6. СЭМ изображение и диаграмма размера зерен сплава AA7075 в периферийной области

Fig. 6. SEM image and grain size diagram of AA7075 alloy in the peripheral region

Анализ данных выявил повышенную концентрацию вторичных фаз, представленных на (рис. 6) и отмеченных стрелкой. В работах [20, 21] данные фазы идентифицируют, как интерметаллидные  $MgZn_2$ ,  $Al_2CuMg$  (S - фаза) и  $Al_2Zn_3Mg_3$  (T-фаза), которые способствуют увеличению механических и коррозионных свойств алюминиевого сплава AA7075. Для количественной оценки неоднородности распределения нанотвердости на поверхности образца проведено многократ-

ное инструментальное-indentирование с регистрацией глубины внедрения индентора по длине и ширине. Построен график распределения нанотвердости в центральной (средней), периферийной и приграничной к подложке области (рис. 7). Увеличение нанотвердости материала до 2,3 - 2,7 ГПа связано, с наличием в периферийной области интерметаллида  $Al_2CuMg$  (S - фаза), повышающего прочность сплава AA7075.

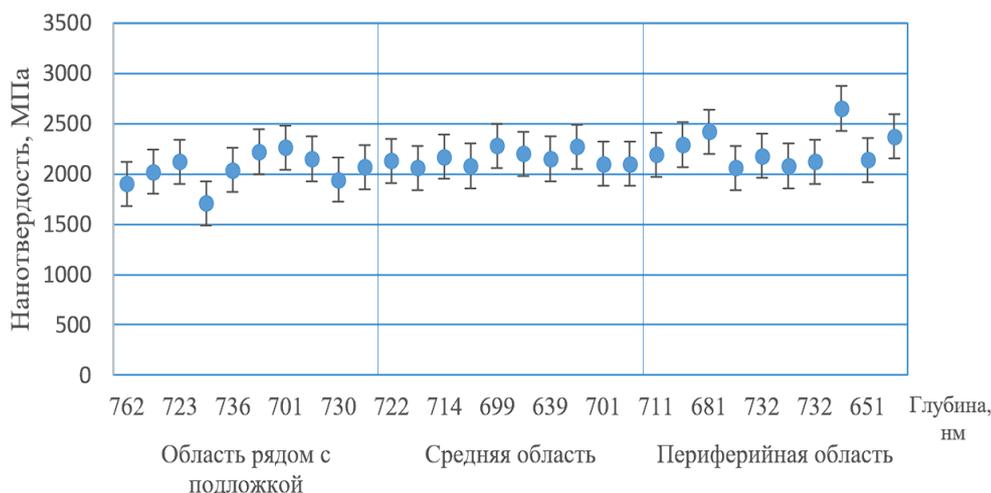


Рис. 7. График изменения нанотвердости от глубины погружения индентора при нагрузке 25 мН.

Fig. 7. Graph of change in nanohardness from the depth of indenter immersion under a load of 25 mN.

**Закключение.**

Проведён анализ изменения нанотвердости, модуля Юнга и микроструктуры алюми-

евого сплава AA7075, изготовленного проволоочно-дуговым аддитивным производством с использованием оптимальных технологических параметров. Выбранный режим наплавки обеспечил формирование материала с низкой пористостью (менее 20 мкм в периферийных слоях) и полным отсутствием трещин. Установлено, что повышенный температурный градиент в периферийной области, вызванный межслоевым охлаждением, инициирует выделение вторичных интерметаллидных фаз  $MgZn_2$ ,  $Al_2CuMg$  (S - фаза),  $Al_2Zn_3Mg_3$  (T-фаза) с неполной растворимостью в алюминиевой матрице и размером зерна до 5 мкм. Данные фазы, увеличивают механические свойства материала, а именно повышают нанотвердость до  $2,7 \pm 0,3$  ГПа и модуль упругости до  $100,1 \pm 0,6$  ГПа, что подтверждает их роль в упрочнении сплава AA7075. Приграничные к подложке слои демонстрируют минимальные значения нанотвердости ( $2,1 \pm 0,2$  ГПа), что обусловлено низкой скоростью охлаждения слитка в ходе проволоочно-дуговой аддитивной наплавки (WAAM), способствующей формированию крупнозернистой структуры размером до 20 мкм. Указанная зависимость между температурой охлаждения, морфологией зерен и механическими свойствами подтверждает необходимость управления параметрами WAAM для получения оптимальных свойств материала.

#### Список литературы:

1. Klimova A. et al. The effect of magnesium on the microstructure and mechanical properties of Al–Mg–Si–Cu alloys // *Materials Today: Proceedings*, 2021, vol. 48, pp. 3199–3205.
2. Sahoo S. et al. Effect of Si on microstructure and properties of Al-based alloys: a review // *Materials Science and Engineering: R: Reports*, 2009, vol.64, no.2, pp.35–76.
3. Bhardwaj R. et al. Corrosion resistance of Al-Zn-Mg-Cu alloys in seawater: a review // *Journal of Marine Science and Application*, 2017, vol.16, no.3, pp.271–282.
4. Rajendran R. et al. Recent advances in aluminum alloys for automotive applications // *JOM*, 2015, vol.67, no.6, pp.1234–1245.
5. Горицкий В.М., Головин Ю.И. Нанотвердость и ее влияние на механические свойства материалов // *Перспективные материалы и технологии*. 2015. № 4. С. 5–14.
6. Panchenko I. A. Study of influence of additive wire-arc manufacturing modes on microstructure of AA7075 alloy / I. A. Panchenko, D. A. Bessonov, S. V. Konovalov, D. N. Labunsky. – *Non-Ferrous Metals*. – 2024. – № 2. – P. 84–89. – DOI 10.17580/nfm.2024.02.13
7. Дробышев, В. К. Механические свойства и микроструктура сплавов системы CoCrFeMnNi / В. К. Дробышев, И. А. Панченко, С. В. Коновалов // *Ползуновский вестник*. – 2024. – № 2. – С. 249–254.
8. Д. Н. Лабунский, И. А. Панченко, С. В. Коновалов [и др.] Исследование структуры и свойств алюминиевого сплава 7075, полученного проволоочно-дуговым аддитивным способом // *Ползуновский вестник*. 2023. № 2. С. 147–154.
9. Yu, Z., Tan, Z., Fan, G., Lin, R., Xiong, D.-B., Guo, Q., Su, Y., Li, Z., & Zhang, D. (2018). Young's Modulus Enhancement and Measurement in CNT/Al Nanocomposites. *Acta Metallurgica Sinica (English Letters)*, 31(11), 1121–1129. <https://doi.org/10.1007/S40195-018-0730-8>
10. Cooke, K. O., & Chudasama, P. (2022). Aluminium surface impregnated with nano constituents for enhanced mechanical performance. *Results in Physics*, 40, 105826. <https://doi.org/10.1016/j.rinp.2022.105826>
11. Khomutov M.G., Pozdniakov A.V., Churyumov A.Y., Barkov R.Y., Solonin A.N., Glavatskikh M.V. Flow stress modelling and 3D processing maps of Al4.5Zn4.5Mg1Cu0.12Zr alloy with different scandium contents. // *Applied Sciences*. 2021. 11. P. 4587
12. Zulfia A., Raga K., Narottama W., Yunus S. Al6061 reinforced Al2O3 metal matrix composite produced by double blade stir casting // *International Journal on Advanced Science, Engineering and Information Technology*. 2019. 9. P. 1544–1549.
13. Zhang X., Li S., Pan B., Pan D., Liu L., Hou X., Chu M., Kondoh K, Zhao M. Regulation of interface between carbon nanotubes/aluminum and its strengthening effect in CNTs reinforced aluminum matrix nanocomposites. // *Carbon N Y/* 2019. 155. P. 686–696.
14. Alekseev A.V., Yesikov M.A., Strekalov V.V., Mali V.I., Khasin A.A., Predtechensky M.R. Effect of single wall carbon nanotubes on strength properties of aluminum composite produced by spark plasma sintering and extrusion. // *Materials Science and Engineering A*. 2020. 793 P. 139746.

15. Lotfy A., Pozdniakov A.V., Zolotorevskiy V.S., Mohamed E., el-Khair M.T.A., Daoud A., Fairouz F. Microstructure, compression and creep properties of Al-5%Cu-0.8Mn/5%B4C composites. // Mater Res Express 2019. P. 6.
16. Chawla N., Chawla K.K. Metal matrix composites // Springer New York, New York, NY. 2022. P. 409.
17. Ding W., Cheng Y., Chen T., Zhao X., Liu X. Research status and application prospect of aluminum matrix composites // Res Appl Mater Sci. 2020. 2.
18. Головин, Ю. И. Наноидентифицирование и его возможности. Учебное пособие / Ю. И. Головин. – Москва: Машиностроение, 2009. – 312 с. – ISBN 978-5-94275-476-1. – EDN RAYDMX.
19. Panchenko, I., Gudala, S., Labunskii, D. et al. Micro-structural evolution and the effect of electron beam melting on the fatigue characteristics of 7075 Al alloy deposited by MIG arc additively manufacturing. Int J Interact Des Manuf (2024). <https://doi.org/10.1007/s12008-023-01729-3>.
20. Mahant, D., & Rao, V. (2023). Intermediate phase analysis of cast Al7075 after the addition of high-temperature oxides. Materials Today: Proceedings. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2023.07.330>
21. Vlach, M., Kodetová, V., Cizek, J., Leibner, M., Kekule, T., Lukáč, F., Cieslar, M., Bajtošová, L., Kudrnová, H., Šíma, V., Zikmund, S., Černošková, E., Kutálek, P., Neubert, V., & Neubert, V. (2020). Role of Small Addition of Sc and Zr in Clustering and Precipitation Phenomena Induced in AA7075. 11(1), 8. <https://doi.org/10.3390/MET11010008>

### Информация об авторах

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

*В.К. Дробышев – научный сотрудник лаборатории электронной микроскопии и обработки изображений Сибирского государственного индустриального университета;*

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

*М.М. Баженова – обучающийся 2 курса бакалавриата по направлению Физика Сибирского государственного индустриального университета;*

*Д.Н. Лабунский – соискатель ученой степени кандидата наук, Сибирского государственного индустриального университета*

### References

1. Klimova A. et al. The effect of magnesium on the microstructure and mechanical properties of Al–Mg–Si–Cu alloys // Materials Today: Proceedings, 2021, vol. 48, pp. 3199-3205.
2. Sahoo S. et al. Effect of Si on microstructure and properties of Al-based alloys: a review // Materials Science and Engineering: R: Reports, 2009, vol.64, no.2, pp.35-76.
3. Bhardwaj R. et al. Corrosion resistance of Al-Zn-Mg-Cu alloys in seawater: a review // Journal of Marine Science and Application, 2017, vol.16, no.3, pp.271-282.
4. Rajendran R. et al. Recent advances in aluminum alloys for automotive applications // JOM, 2015, vol.67, no.6, pp.1234-1245.
5. Goritsky V.M., Golovin Yu.I. Nanohardness and its influence on the mechanical properties of materials // Advanced Materials and Technologies. 2015. No. 4. P. 5-14.
6. Panchenko I. A. Study of influence of additive wire-arc manufacturing modes on microstructure of AA7075 alloy / I. A. Panchenko, D. A. Bessonov, S. V. Konovalov, D. N. Labunsky. – Non-Ferrous Metals. – 2024. – № 2. – P. 84–89. – DOI 10.17580/nfm.2024.02.13
7. Drobyshev, V. K. Mechanical properties and microstructure of alloys of the CoCrFeMnNi system / V. K. Drobyshev, I. A. Panchenko, S. V. Konovalov // Polzunovsky Vestnik. - 2024. - No. 2. - P. 249-254.
8. D. N. Labunsky, I. A. Panchenko, S. V. Konovalov [et al.] Study of the structure and properties of aluminum alloy 7075 obtained by wire-arc additive method // Polzunovsky Vestnik. 2023. No. 2. P. 147-154.
9. Yu, Z., Tan, Z., Fan, G., Lin, R., Xiong, D.-B., Guo, Q., Su, Y., Li, Z., & Zhang, D. (2018). Young's Modulus Enhancement and Measurement in CNT/Al Nanocomposites. Acta Metallurgica Sinica (English Letters), 31(11), 1121–1129. <https://doi.org/10.1007/S40195-018-0730-8>
10. Cooke, K. O., & Chudasama, P. (2022). Aluminium surface impregnated with nano

- constituents for enhanced mechanical performance. *Results in Physics*, 40, 105826. <https://doi.org/10.1016/j.rinp.2022.105826>
11. Khomutov M.G., Pozdniakov A.V., Churyumov A.Y., Barkov R.Y., Solonin A.N., Glavatskikh M.V. Flow stress modelling and 3D processing maps of Al<sub>4.5</sub>Zn<sub>4.5</sub>Mg<sub>1</sub>Cu<sub>0.12</sub>Zr alloy with different scandium contents. // *Applied Sciences*. 2021. 11. P. 4587
  12. Zulfia A., Raga K., Narottama W., Yunus S. Al6061 reinforced Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> metal matrix composite produced by double blade stir casting // *International Journal on Advanced Science, Engineering and Information Technology*. 2019. 9. P. 1544-1549.
  13. Zhang X., Li S., Pan B., Pan D., Liu L., Hou X., Chu M., Kondoh K, Zhao M. Regulation of interface between carbon nanotubes/aluminum and its strengthening effect in CNTs reinforced aluminum matrix nanocomposites. // *Carbon N Y*/ 2019. 155. P. 686–696.
  14. Alekseev A.V., Yesikov M.A., Strekalov V.V., Mali V.I., Khasin A.A., Predtechensky M.R. Effect of single wall carbon nanotubes on strength properties of aluminum composite produced by spark plasma sintering and extrusion. // *Materials Science and Engineering A*. 2020. 793 P. 139746.
  15. Lotfy A., Pozdniakov A.V., Zolotarevskiy V.S., Mohamed E., el-Khair M.T.A., Daoud A., Fairouz F. Microstructure, compression and creep properties of Al-5%Cu-0.8Mn/5%B<sub>4</sub>C composites. // *Mater Res Express* 2019. P. 6.
  16. Chawla N., Chawla K.K. *Metal matrix composites* // Springer New York, New York, NY. 2022. P. 409.
  17. Ding W., Cheng Y., Chen T., Zhao X., Liu X. Research status and application prospect of aluminum matrix composites // *Res Appl Mater Sci*. 2020. 2.
  18. Golovin, Yu. I. Nanoindentation and its Possibilities. *Study Guide / Yu. I. Golovin.* – Moscow: Mashinostroenie, 2009. – 312 p. – ISBN 978-5-94275-476-1. – EDN RAYDMX.
  19. Panchenko, I., Gudala, S., Labunskii, D. et al. Micro-structural evolution and the effect of electron beam melting on the fatigue characteristics of 7075 Al alloy deposited by MIG arc additively manufacturing. *Int J Interact Des Manuf* (2024). <https://doi.org/10.1007/s12008-023-01729-3>.
  20. Mahant, D., & Rao, V. (2023). Intermediate phase analysis of cast Al7075 after the addition of high-temperature oxides. *Materials Today: Proceedings*. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2023.07.330>
  21. Vlach, M., Kodetová, V., Cizek, J., Leibner, M., Kekule, T., Lukáč, F., Cieslar, M., Bajtošová, L., Kudrnová, H., Šíma, V., Zikmund, S., Černošková, E., Kutálek, P., Neubert, V., & Neubert, V. (2020). Role of Small Addition of Sc and Zr in Clustering and Precipitation Phenomena Induced in AA7075. 11(1), 8. <https://doi.org/10.3390/MET11010008>

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

*I.A. Panchenko – Candidate of Technical Sciences, Associate Professor, Head of the Laboratory of Electron Microscopy and Image Processing, Siberian State Industrial University*

*V.K. Drobyshev – Researcher, Laboratory of Electron Microscopy and Image Processing, Siberian State Industrial University;*

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

*M.M. Bazhenova – 3rd year Bachelor's student in Physics, Siberian State Industrial University;*

*D.N. Labunsky – Candidate of Science degree candidate, Siberian State Industrial University*

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

Статья поступила в редакцию 13.10.2024; одобрена после рецензирования 17.01.2025; принята к публикации 03.02.2025.

The article was received by the editorial board on 13 Oct. 2024; approved after reviewing 17 Jan. 2025; accepted for publication 03 Feb. 2025.

Фундаментальные проблемы современного материаловедения. 2025. Т. 22. № 1. С. 77-84  
Fundamental'nye problemy sovremennogo materialovedenia (Basic Problems of Material Science (BPMS)). 2025; 1(22): 74-84

Научная статья

1.3.8. Физика конденсированного состояния (физико-математические науки)

УДК 539.22

doi: 10.25712/ASTU.1811-1416.2025.01.007

## ДВУМЕРНЫЕ ДИСКРЕТНЫЕ БРИЗЕРЫ И ИХ ВЛИЯНИЕ НА МАКРОСКОПИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МОНОКРИСТАЛЛА АЛЮМИНИЯ

Бачурина Ольга Владимировна<sup>1,2†</sup>, Мурзаев Рамиль Тухфатович<sup>3</sup>, Бачурин Дмитрий Владимирович<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Уфимский государственный нефтяной технический университет, ул. Космонавтов 1, 450062, Уфа, Россия

<sup>2</sup>Институт физики молекул и кристаллов, Уфимский федеральный исследовательский центр РАН, пр. Октября, 71, 450054, Уфа, Россия

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

<sup>†</sup>obachurina@yahoo.com, <https://orcid.org/0000-0002-3702-2532>

<sup>3</sup>murzaevrt@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0002-2691-7031>

<sup>3</sup>dvbachurin@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0001-8995-211X>

**Аннотация.** Интерес к дискретным бризерам (ДБ), то есть периодическим во времени и пространственно-локализованным колебательным модам в бездефектной нелинейной решетке, связан с их способностью локализовать колебательную энергию порядка нескольких эВ на атом. В настоящей работе методом молекулярной динамики впервые проведено исследование влияния двумерного ДБ на макроскопические свойства (теплоемкость и тепловое расширение) бездефектного монокристалла ГЦК алюминия. Для этой цели применялся стандартный межатомный потенциал с использованием метода погруженного атома. Все расчеты проводились при нулевой абсолютной температуре. Возбуждение ДБ происходило путем смещения атомов из их равновесных решеточных положений соответствующим трем делокализованным нелинейным колебательным модам (ДНКМ), обнаруженным ранее для двумерной треугольной решетки. Выявлено, что сжимающее напряжение увеличивается с увеличением начальной амплитуды, то есть возбуждение двумерного ДБ приводит к тепловому расширению кристалла. Двумерный ДБ приводит к уменьшению теплоемкости кристалла при увеличении амплитуды начальной амплитуды колебаний атомов ДНКМ. При высоких амплитудах колебательная энергия может достигать значений в диапазоне 0,6-1,1 эВ на атом. Все изученные ДБ характеризуются жестким типом нелинейности, то есть увеличением частоты с ростом амплитуды колебаний.

**Ключевые слова:** делокализованная нелинейная колебательная мода, двумерные дискретные бризеры, нелинейная динамика, молекулярно-динамическое моделирование, теплоемкость, ГЦК металл.

**Благодарности:** Работа Бачуриной О.В. была поддержана грантом Российского научного фонда № 24-11-00139. Работа Мурзаева Р.Т. выполнена при поддержке Государственного задания 124022900108-3.

**Для цитирования:** Бачурина О.В., Мурзаев Р.Т., Бачурин Д.В., Двумерные дискретные бризеры и их влияние на макроскопические свойства монокристалла алюминия // Фундаментальные проблемы современного материаловедения. 2025. Т. 22, № 1. С. 77-84. doi: 10.25712/ASTU.1811-1416.2025.01.007.

---

Original article

**TWO-DIMENSIONAL BREATHERS AND THEIR INFLUENCE ON MACROSCOPIC PROPERTIES OF ALUMINUM MONOCRYSTAL****Olga V. Bachurina<sup>1,2†</sup>, Ramil T. Murzaev<sup>3</sup>, Dmitry V. Bachurin<sup>3</sup>**<sup>1</sup>Ufa State Petroleum Technological University, Kosmonavtov St. 1, 450062, Ufa, Russia<sup>2</sup>Institute of Molecule and Crystal Physics, Ufa Federal Research Centre of RAS, Oktyabrya Pr., 71, Ufa, 450054, Russia<sup>3</sup>Institute for Metals Superplasticity Problems, Russian Academy of Sciences, Khalturin St. 39, 450001, Ufa, Russia<sup>†</sup>obachurina@yahoo.com, <https://orcid.org/0000-0002-3702-2532><sup>3</sup>murzaevrt@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0002-2691-7031><sup>3</sup>dvbachurin@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0001-8995-211X>

**Abstract.** The interest in discrete breathers (DB), i.e. time-periodic and spatially localized vibrational modes in a defect-free nonlinear lattice, is related to their ability to localize vibrational energy of the order of several eV per atom. In this paper, the molecular dynamics method is used for the first time to study the effect of a two-dimensional DB on the macroscopic properties (heat capacity and thermal expansion) of a defect-free fcc aluminum single crystal. The standard embedded atom method interatomic potential was applied. All calculations were carried out at zero absolute temperature. The DBs were excited by displacing the atoms from their equilibrium lattice sites corresponding to three delocalized nonlinear vibrational modes (DNVMs) previously discovered for a two-dimensional triangular lattice. It was found that the compressive stress increases with increasing initial amplitude, i.e., excitation of a two-dimensional DB leads to thermal expansion of the crystal. The two-dimensional DB results in a decrease in heat capacity of a crystal with increasing in the initial amplitude of oscillations of the DNVM atoms. At high amplitudes, the vibrational energy can reach values in the range of 0.6-1.1 eV per atom. All studied DBs are characterized by a hard type of nonlinearity, i.e. an increase in frequency with increasing vibration amplitude.

**Keywords:** delocalized nonlinear vibrational mode, two-dimensional discrete breathers, nonlinear dynamics, molecular dynamics simulation, heat capacity, FCC metal.

**Acknowledgements:** The work of Bachurina O.V. was supported by the grant of the Russian Science Foundation № 24-11-00139. The work of Murzaev R.T. was supported by the State Assignment 124022900108 - 3.

**For citation:** Bachurina O.V., Murzaev R.T., Bachurin D.V., (2025). Two-dimensional breathers and their influence on macroscopic properties of aluminum monocrystal. *Fundamental'nye problemy sovremennogo materialovedeniya (Basic Problems of Material Science (BPMS))*, 22(1), 77-84 (In Russ.). doi: 10.25712/ASTU.1811-1416.2025.01.007.

**Введение**

В последние десятилетия наблюдается значительный интерес к физическим и технологическим процессам, в которых материалы подвергаются воздействию высокоэнергетических частиц [1]. В результате чего происходят значительные смещения атомов из равновесных решеточных положений, что приводит к тепловому расширению кристалла и изменению его макроскопических свойств, таких как теплоемкость, теплопроводность, упругие постоянные и др. В этом случае, в полной мере начинает проявляться нелинейный характер межатомных взаимодействий.

В настоящее время в нелинейной физике активно изучаются делокализованные нелинейные колебательные моды (ДНКМ) большой амплитуды в различных кристаллах. ДНКМ являются точными решениями нелинейных уравнений движения атомов, которые полностью определяются симметрией кристаллической решетки [2].

Нелинейные колебания кристаллической решетки можно разделить на делокализованные

и пространственно-локализованные. В первом случае, группа атомов колеблется с амплитудами, значительно превышающими амплитуды остальных атомов решетки, и обладает трансляционной симметрией в заданных координатных направлениях; во втором случае, колебания атомов с большими амплитудами локализованы в пространстве и не обладают трансляционной симметрией.

Периодическая во времени и пространственно-локализованная колебательная мода в бездефектной нелинейной решетке получила название дискретный бризер (ДБ). Для того, чтобы ДБ не излучал свою энергию в кристаллическую решетку, его частота должна лежать вне фононного спектра кристалла. ДБ может проявлять нелинейность жесткого или мягкого типа, при которых частота моды соответственно увеличивается или уменьшается с увеличением амплитуды. Фононные спектры кристаллов могут быть как бесщелевыми, так и обладать щелью. Например, чистые металлы всегда имеют бесщелевой фононный спектр, и, следовательно, в них могут реализоваться только ДБ с жестким типом нелинейности с частотами выше фононного спектра. В случае упорядо-

ченных сплавов спектр может иметь щель, и в таких кристаллах могут быть возбуждены ДБ как с мягким, так и с жестким типом нелинейности и иметь частоты, лежащие как в щели, так и выше фонового спектра кристалла. Таким образом, главными условиями существования ДБ являются дискретность среды, которая обеспечивает наличие верхней границы спектра, и нелинейность, вызывающая зависимость частоты колебаний от амплитуды и, тем самым, возможность выхода частоты из фонового спектра.

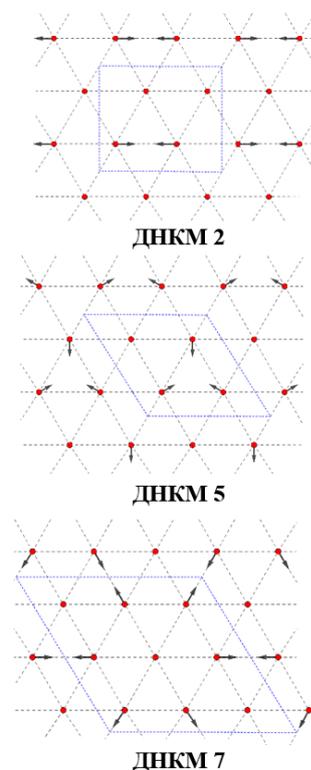
Одним из механизмов возбуждения ДБ в кристаллах является модуляционная неустойчивость ДНКМ, приводящая к пространственной локализации энергии в виде ДБ большой амплитуды [3, 4]. Интенсивное развитие методов молекулярной динамики и межатомных потенциалов позволило изучить свойства нульмерных и одномерных ДБ в материалах с различной кристаллической решеткой [5-15]. Свойства двумерных ДБ, то есть локализованных в одном пространственном измерении и делокализованных в двух других, были изучены в ГЦК [16, 17] и ГПУ решетках [18].

Целью настоящей работы является исследование влияния двумерных ДБ на макроскопические свойства (теплоемкость и тепловое расширение) трехмерного ГЦК-кристалла алюминия с помощью молекулярно-динамического моделирования. Для возбуждения двумерных ДБ используются однокомпонентные ДНКМ, то есть характеризующиеся только одним параметром (амплитудой колебаний), в отличие от многокомпонентных ДНКМ (с двумя или тремя разными амплитудами колебаний в пределах одной моды), исследованных ранее в работе [19].

### ДНКМ и методика компьютерного моделирования

Авторы [20, 21] с помощью теоретико-группового подхода определили восемь однокомпонентных ДНКМ в двумерной треугольной решетке. Согласно проведенным молекулярно-динамическим исследованиям [16], только три из этих восьми однокомпонентных ДНКМ для ГЦК алюминия оказались стабильными, то есть способными поддерживать периодические колебания в течение времени порядка нескольких пикосекунд, а также накапливать и сохранять свою колебательную энергию. Поскольку плотноупакованная плоскость (111) в ГЦК-кристалле в точности представляет собой двумерную треугольную решетку, то эти однокомпонентные ДНКМ можно использовать в качестве начальных схем смещений для возбуждения двумерных ДБ в ГЦК-решетке.

На рис. 1 изображены три стабильные однокомпонентные ДНКМ 2, 5 и 7. Во избежание путаницы, в настоящей работе сохранена использованная ранее нумерация мод [21]. Черные стрелки на рис. 1 указывают смещения атомов из равновесных узлов решетки. Длина всех векторов смещения в начальный момент времени одинакова для всех атомов ДНКМ и равна  $A$ . Следует отметить, что согласно работе [21] ДНКМ 2 и 5 являются симметричными, так как максимальные положительные и отрицательные смещения атомов от равновесных решеточных положений равны по абсолютной величине, а ДНКМ 7 – асимметричной, поскольку у нее соответствующие положительные и отрицательные смещения не равны.



**Рис. 1.** Стабильные ДНКМ в ГЦК-решетке. Красными точками обозначены атомы алюминия, а черными стрелками показаны атомные смещения из положений равновесия.

**Fig. 1.** Stable DNVMs in the fcc lattice. Red dots indicate aluminum atoms and black arrows show atomic displacements from equilibrium sites

Пакет программ LAMMPS [22] использовался для молекулярно-динамического моделирования. Метод молекулярной динамики очень эффективен при изучении ДБ. Поскольку последние локализованы в пространстве, то нет необходимости использования больших расчетных ячеек. Межатомные взаимодействия описывались с помощью потенциала для ГЦК

алюминия [23] на основе метода погруженного атома, взятого из библиотеки LAMMPS.

Одной из основных трудностей, возникающих при исследовании, является поиск начальных условий, при которых возможно успешное возбуждение ДБ. Поэтому амплитуды начальных смещений атомов ДНКМ (указаны черными стрелками на рис. 1) из равновесных узлов решетки варьируются в широком диапазоне от 0,05 до 0,75 Å. Остальные атомы в начальный момент времени имеют нулевые начальные смещения. Шаг по времени выбран равным 1 фс, а время моделирования 20 пс, что оказалось достаточным для такого типа расчетов. Периодические граничные условия используются вдоль трех ортогональных направлений расчетной ячейки.

Для исследования были выбраны расчетные ячейки размером  $125,1 \times 78,8 \times 76,6$  Å для ДНКМ 2 и 5 (23232 атома) и  $119,4 \times 59,1 \times 76,6$  Å для ДНКМ 7 (33264 атома). Параметр кристаллической решетки  $a_0 = 4.05$  Å при  $T = 0$  К. Для выбранного потенциала межатомного взаимодействия, верхняя граница фононного спектра алюминия равна 10 ТГц [16].

### Результаты и обсуждение

ДНКМ 2, 5 и 7 являются стабильными, поскольку способны поддерживать периодические во времени колебания [16]. Все атомные колебания двумерных ДНКМ остаются локализованными в одной атомной плоскости трехмерного кристалла, где они первоначально возбуждались, а амплитуда атомных колебаний экспоненциально убывает по мере удаления от этой плоскости. Поэтому такие ДНКМ можно назвать двумерными ДБ. В то время как остальные возбужденные в алюминии ДНКМ 1, 3, 4, 6 и 8 оказались нестабильными, и после нескольких периодов колебаний рассеивали свою колебательную энергию на соседних атомах в виде малоамплитудных волн, что привело к быстрому разрушению структуры этих мод.

На рис. 2а представлены зависимости времени жизни и частоты для трех стабильных ДБ, возбужденных на основе однокомпонентных ДНКМ 2, 5 и 7 от начальной амплитуды. В области малых начальных амплитуд  $A = 0,05-0,15$  Å для всех ДНКМ времена жизни малы и не превышают 2 пс. Интересно отметить, что максимальные времена жизни достигаются для ДБ, возбужденных на основе симметричных ДНКМ 2 и 5, и составляют 22 и 17 пс при начальных амплитудах 0,20 и 0,25 Å соответственно (см. рис. 2а). Для ассиметричной ДНКМ 7 максимальное время жизни значительно меньше и составляет 7 пс при начальной амплитуде 0,5 Å.

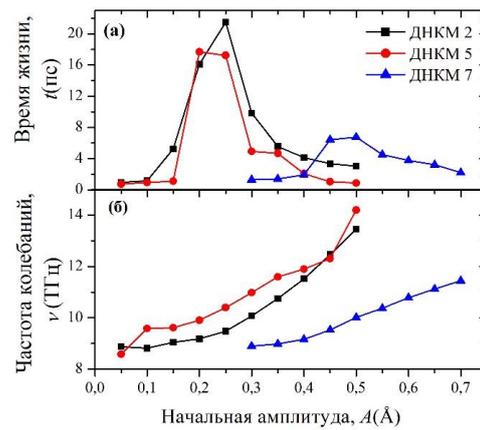


Рис. 2. Зависимость а) времени жизни и б) частоты колебаний атомов двумерного ДБ от начальной амплитуды.

Fig. 2. Dependence of a) the lifetime and b) vibrational frequency of atoms of a two-dimensional DB.

На рис. 2 б видно, что все исследованные двумерные ДБ демонстрируют жесткий тип нелинейности, то есть рост частоты колебаний с ростом амплитуды. Отметим, что при малых амплитудах наклон зависимости частоты от начальной амплитуды отличается от такового при более высоких амплитудах. Это связано с тем, что при больших смещениях атомов от равновесных узлов решетки ядро межатомного потенциала вносит больший вклад в динамику системы, чем его мягкий хвост. Атомы стабильных ДБ не взаимодействуют с фононами решетки, так как частота колебаний ДБ находится выше верхнего края фононного спектра кристалла.

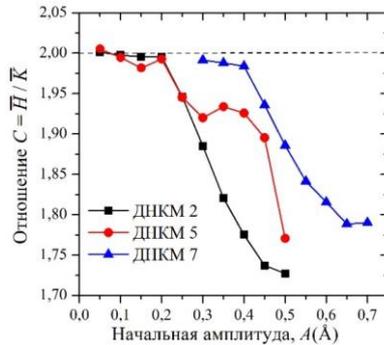
Для того, чтобы оценить вклад двумерного ДБ в теплоемкость кристалла, необходимо найти отношение усредненных значений полной энергии системы  $\bar{H}$  и кинетической энергии  $\bar{K}$ :

$$C = \frac{\bar{H}}{\bar{K}} = \frac{\bar{P} + \bar{K}}{\bar{K}} = 1 + \frac{\bar{P}}{\bar{K}} \quad (1)$$

В гармонических системах наблюдается равенство потенциальной  $\bar{P}$  и кинетической  $\bar{K}$  энергии, что приводит к тому, что  $C = 2$ . Однако, в нелинейных системах  $\bar{P} \neq \bar{K}$ , и тогда  $C \neq 2$ . Таким образом, отклонение от отношения  $C = 2$  является мерой нелинейности, которую вносит в систему ДБ, и связано с теплоемкостью кристалла. Иными словами, чем больше это отклонение, тем меньше теплоемкость.

Зависимость отношения  $C$  от начальной амплитуды, рассчитанное для трех двумерных ДБ, возбужденных на основе ДНКМ 2, 5 и 7, представлена на рис. 3. Видно, что нелинейность колебательной моды сравнительно мала при низких значениях амплитуд. Это связано с тем, что частота колебаний атомов в этом ин-

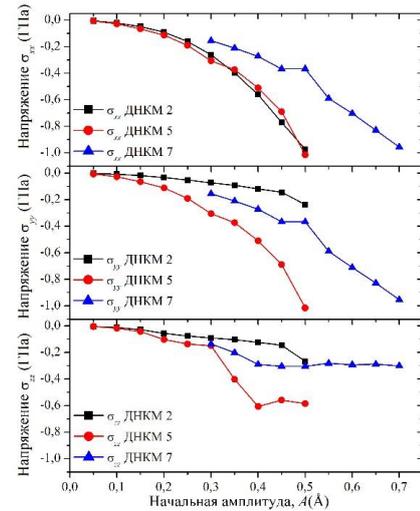
тервале амплитуд находится ниже верхней границы фононного спектра. При увеличении амплитудных колебаний двумерного ДБ, отношение  $C$  для всех ДБ начинает уменьшаться. Возможность сохранять энергию наиболее проявляется у симметричной ДНКМ 5, в отличие от ДНКМ 2. Ассиметричная ДНКМ 7, которая возбуждается в диапазоне начальных амплитуд 0,35-0,75 Å, обладает приблизительно одинаковыми значениями отношения  $C$  с симметричной ДНКМ 2.



**Рис. 3.** Отношение  $C$ , характеризующее теплоёмкость и нелинейность системы, как функция начальной амплитуды.

**Fig. 3.** The ratio  $C$  characterizing the heat capacity and non-linearity of the system as a function of the initial amplitude.

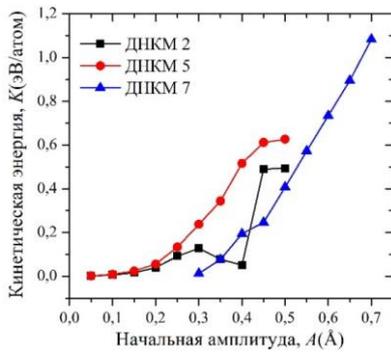
На рис. 4 показана зависимость компонент напряжений  $\sigma_{xx}$ ,  $\sigma_{yy}$  и  $\sigma_{zz}$ , возникающих в расчетной ячейке при возбуждении двумерных ДБ, от начальной амплитуды. Отметим, что для каждой ДНКМ значения двух компонент напряжений будут приблизительно равны, согласно схемам амплитудных смещений (см. рис. 1). То есть, для ДНКМ 5 и 7 имеет место соотношение  $\sigma_{xx} \approx \sigma_{yy}$ , а для ДНКМ 2 выполняется следующее  $\sigma_{yy} \approx \sigma_{zz}$ . Кроме того, значения напряжений  $\sigma_{xx}$  для симметричных ДНКМ 2 и 5 приблизительно одинаковы и значительно отличаются от ассиметричной ДНКМ 7. Таким образом, как хорошо видно из рис. 4, с увеличением начальной амплитуды атомных колебаний происходит рост сжимающих напряжений в кристалле, что соответствует тому, что возбуждение двумерного ДБ приводит к тепловому расширению кристалла. Причём возникающие в кристалле напряжения приблизительно равны для симметричных и несимметричных ДНКМ.



**Рис. 4.** Зависимость компонент напряжений  $\sigma_{xx}$ ,  $\sigma_{yy}$ ,  $\sigma_{zz}$ , возникающих при возбуждении двумерного ДБ от начальной амплитуды.

**Fig. 4.** Dependence of the stress components  $\sigma_{xx}$ ,  $\sigma_{yy}$ ,  $\sigma_{zz}$  arising in the lattice upon excitation of a two-dimensional DB on the initial amplitude.

На рис. 5 представлена зависимость кинетической энергии, приходящейся на один колеблющийся атом ДБ, от начальной амплитуды. Как видно, кинетическая энергия увеличивается с ростом амплитуды. При малых начальных амплитудах  $A \leq 0,2$  Å, различия между зависимостями  $K(A)$  для ДБ, возбуждённых на основе ДНКМ 2 и 5, очень малы, и точки практически перекрывают друг друга. При более высоких амплитудах  $A \geq 0,2$  Å, поведение кривых заметно различается. В частности, для ДБ, возбуждённых на основе ДНКМ 2 и 5, наблюдается насыщение колебательной энергии от начальной амплитуды. В то же время, этого не происходит для ассиметричной ДНКМ 7, у которой энергия продолжает линейно возрастать с ростом амплитуды. При высоких начальных амплитудах, при которых времена жизни двумерных ДБ малы (см. рис. 2а), накопленная колебательная энергия может достигать значений 1,1 эВ для ассиметричной ДНКМ 7 и 0,62 эВ для симметричной ДНКМ 5. Таким образом, ДБ, возбуждённый на основе ассиметричной ДНКМ, может аккумулировать больше колебательной энергии, чем ДБ, для возбуждения которого используются симметричные ДНКМ, что, очевидно, напрямую связано с начальной амплитудой колебаний.



**Рис. 5.** Зависимость кинетической энергии на атом от начальной амплитуды атомных смещений.

**Fig. 5.** Dependence of the kinetic energy per atom on the initial amplitude of atomic displacement.

### Выводы

Впервые исследовано влияние двумерных ДБ, локализованных вдоль одного направления и делокализованных вдоль двух других пространственных направлений, на макроскопические свойства трехмерного монокристалла алюминия с помощью молекулярно-динамического моделирования. Основные выводы могут быть сформулированы следующим образом.

- Время жизни двумерного ДБ существенно зависит как от симметрии ДНКМ, используемой для его возбуждения, так и от начальной амплитуды колебаний. Максимальные времена жизни достигают 22 пс для ассиметричной ДНКМ 7.

- Исследованные двумерные ДБ демонстрируют жесткий тип нелинейности, характеризующийся увеличением частоты с ростом начальной амплитуды колебаний.

- Наличие двумерного ДБ влияет на теплоемкость кристалла, которая уменьшается при увеличении начальной амплитуды атомных колебаний.

- Возбуждение двумерного ДБ приводит к тепловому расширению кристалла.

- Двумерные ДБ, которые возбуждаются при помощи ассиметричных ДНКМ, могут аккумулировать больше колебательной энергии, в отличие от ДБ, возбужденных на основе симметричных ДНКМ. При высоких амплитудах накопленная колебательная энергия может достигать значений 0,6-1,1 эВ на атом.

### Список литературы

1. Fundamentals of radiation materials science: metals and alloys. / Was G. S.: Springer, 2007.
2. Chechin G. M., Sakhnenko V. P. Interactions between normal modes in nonlinear dynamical

systems with discrete symmetry. Exact results // *Physica D: Nonlinear Phenomena*. – 1998. – Т. 117, № 1-4. – С. 43-76.

3. Kavitha L., Muniyappan A., Prabhu A., Zdravković S., Jayanthi S., Gopi D. Nano breathers and molecular dynamics simulations in hydrogen-bonded chains // *Journal of Biological Physics*. – 2013. – Т. 39, № 1. – С. 15-35.

4. Kivshar Y. S., Peyrard M. Modulational instabilities in discrete lattices // *Physical Review A*. – 1992. – Т. 46, № 6. – С. 3198.

5. Baimova J. A., Murzaev R. T., Lobzenko I. P., Dmitriev S. V., Zhou K. Discrete breathers in graphane: Effect of temperature // *Journal of Experimental and Theoretical Physics*. – 2016. – Т. 122, № 5. – С. 869-873.

6. Barani E., Lobzenko I. P., Korznikova E. A., Soboleva E. G., Dmitriev S. V., Zhou K., Marjaneh A. M. Transverse discrete breathers in unstrained graphene // *The European Physical Journal B*. – 2017. – Т. 90, № 3. – С. 38.

7. Dmitriev S. V., Korznikova E. A., Baimova Y. A., Velarde M. G. Discrete breathers in crystals // *Physics - Uspekhi* – 2016. № 59. – С. 446–461.

8. Khadeeva L. Z., Dmitriev S. V. Discrete breathers in crystals with NaCl structure // *Physical Review B*. – 2010. – Т. 81, № 21. – С. 214306.

9. Kistanov A. A., Semenov A. S., Dmitriev S. V. Properties of moving discrete breathers in a monoatomic two-dimensional crystal // *Journal of Experimental and Theoretical Physics*. – 2014. – Т. 119. – С. 766-771.

10. 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. – Т. 90, № 2. – С. 23.

11. Liu B., Baimova J. A., Dmitriev S. V., Wang X., Zhu H., Zhou K. Discrete breathers in hydrogenated graphene // *Journal of Physics D: Applied Physics*. – 2013. – Т. 46, № 30. – С. 305302.

12. Medvedev N. N., Starostenkov M. D., Manley M. E. Energy localization on the Al sublattice of Pt3Al with L12 order // *Journal of Applied Physics*. – 2013. – Т. 114, № 21.

13. Murzaev R. T., Bachurin D. V., Korznikova E. A., Dmitriev S. V. Localized vibrational modes in diamond // *Physics Letters A*. – 2017. – Т. 381, № 11. – С. 1003-1008.

14. Terentyev D. A., Dubinko A. V., Dubinko V. I., Dmitriev S. V., Zhurkin E. E., Sorokin M. I. V. Interaction of discrete breathers with primary

lattice defects in bcc Fe // Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering. – 2015. – Т. 23, № 8. – С. 085007.

15. Murzaev R. T., Babicheva R. I., Zhou K., Korznikova E. A., Fomin S. Y., Dubinko V. I., Dmitriev S. V. Discrete breathers in alpha-uranium // The European Physical Journal B. – 2016. – Т. 89. – С. 1-6.

16. Bachurina O. V., Kudreyko A. A. Two-dimensional discrete breathers in fcc metals // Computational Materials Science. – 2020. – Т. 182. – С. 109737.

17. Бачурина О. В., Мурзаев Р. Т., Дмитриев С. В. Двумерная нелинейная колебательная мода в никеле // Фундаментальные проблемы современного материаловедения. – 2018. – Т. 15, № 2. – С. 203-207.

18. Bachurina O. V., Murzaev R. T., Kudreyko A. A., Dmitriev S. V., Bachurin D. V. Atomistic study of two-dimensional discrete breathers in hcp titanium // The European Physical Journal B. – 2022. – Т. 95, № 7. – С. 104.

19. Bachurina O. V., Murzaev R. T., Shcherbinin S. A., Kudreyko A. A., Dmitriev S. V., Bachurin D. V. Multi-component delocalized nonlinear vibrational modes in nickel // Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering. – 2023. – Т. 31, № 7. – С. 075009.

20. Chechin G. M., Ryabov D. S., Shcherbinin S. A. Nonlinear vibrational modes in graphene: group-theoretical results // Letters on materials. – 2016. – Т. 6, № 1. – С. 9-15.

21. Semenova M. N., Semenov A. S., Bebikhov Y. V., Ryabov D. S., Chechin G. M., Rakhmatullina Z. G., Korznikova E. A., Dmitriev S. V. Some characteristics of one-dimensional delocalized nonlinear vibrational modes of triangular lattice with Morse interaction // Basic Problems Material Science – 2018. – Т. 15, № 2. – С. 257–264.

22. LAMMPS. <http://lammps.sandia.gov/>. –

23. Jacobsen K. W., Norskov J., K., Puska M., J. Interatomic interactions in the effective-medium theory // Physical Review B. – 1987. – Т. 35, № 14. – С. 7423.

### 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

Р.Т. Мурзаев – кандидат физико-математических наук, научный сотрудник, заведующий лабораторией «Нелинейная физика и механика материалов» Института проблем сверхпластичности металлов РАН

Д. В. Бачурин – доктор физико-математических наук, научный сотрудник лаборатории «Нелинейная физика и механика материалов» Института проблем сверхпластичности металлов РАН

### References

1. Was, G. S. (2007). Fundamentals of radiation materials science: metals and alloys (Vol. 73): Springer.

2. 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.

3. Kavitha, L., Muniyappan, A., Prabhu, A., Zdravković, S., Jayanthi, S., & Gopi, D. (2013). Nano breathers and molecular dynamics simulations in hydrogen-bonded chains. Journal of Biological Physics, 39(1), 15-35.

4. Kivshar, Y. S., & Peyrard, M. (1992). Modulational instabilities in discrete lattices. Physical Review A, 46(6), 3198.

5. Baimova, J. A., Murzaev, R. T., Lobzenko, I. P., Dmitriev, S. V., & Zhou, K. (2016). Discrete breathers in graphene: Effect of temperature. Journal of Experimental and Theoretical Physics, 122(5), 869-873.

6. Barani, E., Lobzenko, I. P., Korznikova, E. A., Soboleva, E. G., Dmitriev, S. V., Zhou, K., & Marjaneh, A. M. (2017). Transverse discrete breathers in unstrained graphene. The European Physical Journal B, 90(3), 38.

7. Dmitriev, S. V., Korznikova, E. A., Baimova, Y. A., & Velarde, M. G. (2016). Discrete breathers in crystals. Physics - Uspekhi, (59), 446–461.

8. Khadeeva, L. Z., & Dmitriev, S. V. (2010). Discrete breathers in crystals with NaCl structure. Physical Review B, 81(21), 214306.

9. Kistanov, A. A., Semenov, A. S., & Dmitriev, S. V. (2014). Properties of moving discrete breathers in a monoatomic two-dimensional crystal. Journal of Experimental and Theoretical Physics, 119, 766-771.

10. 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.
11. Liu, B., Baimova, J. A., Dmitriev, S. V., Wang, X., Zhu, H., & Zhou, K. (2013). Discrete breathers in hydrogenated graphene. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 46(30), 305302.
  12. Medvedev, N. N., Starostenkov, M. D., & Manley, M. E. (2013). Energy localization on the Al sublattice of Pt3Al with L12 order. *Journal of Applied Physics*, 114(21).
  13. Murzaev, R. T., Bachurin, D. V., Korznikova, E. A., & Dmitriev, S. V. (2017). Localized vibrational modes in diamond. *Physics Letters A*, 381(11), 1003-1008.
  14. Terentyev, D. A., Dubinko, A. V., Dubinko, V. I., Dmitriev, S. V., Zhurkin, E. E., & Sorokin, M. I. V. (2015). Interaction of discrete breathers with primary lattice defects in bcc Fe. *Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering*, 23(8), 085007.
  15. Murzaev, R. T., Babicheva, R. I., Zhou, K., Korznikova, E. A., Fomin, S. Y., Dubinko, V. I., & Dmitriev, S. V. (2016). Discrete breathers in alpha-uranium. *The European Physical Journal B*, 89, 1-6.
  16. Bachurina, O. V., & Kudreyko, A. A. (2020). Two-dimensional discrete breathers in fcc metals. *Computational Materials Science*, 182, 109737.
  17. Бачурина, О. В., Мурзаев, Р. Т., & Дмитриев, С. В. (2018). Двумерная нелинейная колебательная мода в никеле. *Фундаментальные проблемы современного материаловедения*, 15(2), 203-207.
  18. Bachurina, O. V., Murzaev, R. T., Kudreyko, A. A., Dmitriev, S. V., & Bachurin, D. V. (2022). Atomistic study of two-dimensional discrete breathers in hcp titanium. *The European Physical Journal B*, 95(7), 104.
  19. Bachurina, O. V., Murzaev, R. T., Shcherbinin, S. A., Kudreyko, A. A., Dmitriev, S. V., & Bachurin, D. V. (2023). Multi-component delocalized nonlinear vibrational modes in nickel. *Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering*, 31(7), 075009.
  20. Chechin, G. M., Ryabov, D. S., & Shcherbinin, S. A. (2016). Nonlinear vibrational modes in graphene: group-theoretical results. *Letters on materials*, 6(1), 9-15.
  21. Semenova, M. N., Semenov, A. S., Bebikhov, Y. V., Ryabov, D. S., Chechin, G. M., Rakhmatullina, Z. G., Korznikova, E. A., & Dmitriev, S. V. (2018). Some characteristics of one-dimensional delocalized nonlinear vibrational modes of triangular lattice with Morse interaction. *Basic Problems Material Science*, 15(2), 257–264.
  22. LAMMPS. <http://lammps.sandia.gov/>.
  23. Jacobsen, K. W., Norskov, J., K., & Puska, M., J. (1987). Interatomic interactions in the effective-medium theory. *Physical Review B*, 35(14), 7423.

#### *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.*

*R.T. Murzaev - Candidate of Physical and Mathematical Sciences, Researcher, Head of Laboratory "Nonlinear Physics and Mechanics of Materials", Institute for Metals Superplasticity Problems Russian Academy of Sciences.*

*D. V. Bachurin – Doctor of Physical and Mathematical Sciences, Researcher at the Laboratory of "Nonlinear Physics and Mechanics of Materials", Institute for Metals Superplasticity Problems Russian Academy of Sciences..*

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

Статья поступила в редакцию 17.10.2024; одобрена после рецензирования 17.01.2025; принята к публикации 03.02.2025.

The article was received by the editorial board on 17 Oct. 2024; approved after reviewing 17 Jan. 2025; accepted for publication 03 Feb. 2025.

Научная статья

1.3.8. Физика конденсированного состояния (физико-математические науки)

УДК 621.791.92

doi: 10.25712/ASTU.1811-1416.2025.01.008

## ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НАНОСТРУКТУРИРОВАННОЙ КЕРАМИКИ НА ОСНОВЕ $Al_2O_3$ УПРОЧНЕННОЙ YSZ

Егор Дмитриевич Кузьменко<sup>1</sup>, Сергей Вениаминович Матренин<sup>2</sup>

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

<sup>1</sup> kuzmenko70egor@yandex.ru, <https://orcid.org/0009-0006-7995-9776>

<sup>2</sup> msv@tpu.ru, <https://orcid.org/0000-0002-2188-8120>

**Аннотация.** В проведенной работе были исследованы физико-механические свойства керамики на основе корунда, упрочненного диоксидом циркония, стабилизированным оксидом иттрия. Исследуемый материал был получен на основе механоактивированных нанодисперсных порошков данных компонентов. В работе применялись следующие давления прессования: 50, 100, 200 и 300 МПа. Полученные заготовки были спечены в высокотемпературной печи при температуре 1700 °С в воздушной среде. При проведении растровой электронной микроскопии с картированием элементов было установлено наличие корундовой матрицы с равномерно распределенной в ней фазы твердого раствора диоксида циркония и оксида иттрия. После спекания в исследуемых материалах наблюдалась мелкозернистая структура с преобладающим размером частиц 1-9 мкм. Было установлено, что давление 300 МПа является предельным при прессовании данных керамических шихт, при превышении которого возможно появление дефектов прессования. При данном давлении была достигнута наибольшая относительная плотность материала среди исследуемых – 85,12%. Было установлено, что при изменении давления прессования становится возможным достижение свойств материалов в широком диапазоне и адаптирование их под требуемые условия эксплуатации. Так было установлено, что при проведении спекания заготовок полученных в указанном диапазоне давлений прессования модули Юнга изменялись в пределах от 126 до 297 ГПа, а твердость индентирования от 2,25 до 7,95 ГПа.

**Ключевые слова:** оксид алюминия, оксид циркония, оксид иттрия, керамика, наноиндентирование, EDX-картирование, механоактивация, твердость, модуль Юнга.

**Благодарности:** в работе применялось оборудование ЦКП НОИЦ НМНТ ТПУ, поддержанного проектом Минобрнауки России № 075-15-2021-710.

**Для цитирования:** Кузьменко Е.Д., Матренин С.В. Физико-механические свойства наноструктурированной керамики на основе  $Al_2O_3$  упрочненного YSZ // Фундаментальные проблемы современного материаловедения. 2025. Т. 22, № 1. С. 85 – 91. doi: 10.25712/ASTU.1811-1416.2025.01.008.

Original article

## PHYSICAL AND MECHANICAL PROPERTIES OF NANOSTRUCTURED CERAMICS BASED ON $Al_2O_3$ TOUGHENED YSZ

Egor D. Kuzmenko<sup>1</sup>, Sergey V. Matrenin<sup>2</sup>

<sup>1,2</sup> Tomsk Polytechnic University, Lenin Ave. 30, 634050, Tomsk, Russia

<sup>1</sup> kuzmenko70egor@yandex.ru, <https://orcid.org/0009-0006-7995-9776>

<sup>2</sup> msv@tpu.ru, <https://orcid.org/0000-0002-2188-8120>

**Abstract.** In the conducted work, the physical and mechanical properties of ceramics based on corundum reinforced with zirconium dioxide stabilized with yttrium oxide were investigated. The studied material was obtained on the basis of mechanically activated nanodispersed powders of these components. The following pressing pressures were used in the work: 50, 100, 200 and 300 MPa. The obtained blanks were sintered in a high-temperature furnace at a temperature of 1700 °C in an air environment. When conducting scanning electron microscopy with mapping of

elements, the presence of a corundum matrix with a uniformly distributed phase of a solid solution of zirconium dioxide and yttrium oxide in it was established. After sintering, a fine-grained structure with a predominant particle size of 1-9  $\mu\text{m}$  was observed in the studied materials. It was found that a pressure of 300 MPa is the limiting pressure for pressing these ceramic batches, above which pressing defects may occur. At this pressure, the highest relative density of the material among those studied was achieved – 85.12%. It was found that by changing the pressing pressure, it becomes possible to achieve the properties of materials in a wide range and adapt them to the required operating conditions. Thus, it was found that when sintering the blanks obtained in the specified range of pressing pressures, Young's moduli varied within the range from 126 to 297 GPa, and the indentation hardness from 2.25 to 7.95 GPa.

**Keywords:** zirconium oxides, aluminum oxides, yttrium oxides, ceramics, nanoindentation, EDX mapping, mechanoactivation, hardness, Yang modulus.

**Acknowledgements:** the research was carried out using the equipment of the CSU NMNT TPU, supported by the RF MES project #075-15-2021-710

**For citation:** Kuzmenko E.D., Matrenin S.V. (2025). Physical and mechanical properties of nanostructured ceramics based on  $\text{Al}_2\text{O}_3$  toughened YSZ. *Fundamental'nye problemy sovremennoy materialovedeniya (Basic Problems of Material Science (BPMS))*, 22(1), 85–91. (In Russ.). doi: 10.25712/ASTU.1811-1416.2025.01.008.

## Введение

Керамика на основе оксида алюминия отличается высокой твердостью, значительной прочностью и высокими показателями модуля упругости [1]. Для данного материала характерна устойчивость к воздействию кислот и солей, а также повышенная коррозионная стойкость. Также данный материал обладает высокой температурой плавления и может быть применен в условиях воздействия агрессивных внешних сред [2].

При создании композитной структуры, путем введения диоксида циркония в корундовую матрицу, так называемой ZTA керамики, становится возможным качественно улучшить механические свойства [3]. Данное влияние обеспечивается за счет предотвращения полиморфного превращения диоксида циркония [4]. В этом случае оксид алюминия за счет повышенного модуля упругости создает жесткую матрицу, в которой равномерно распределены частицы диоксида циркония, находящиеся в поле сжимающих напряжений, предотвращающих мартенситную трансформацию. Однако считается, что для достижения данного эффекта важно применять порошки близких гранулометрических составов ультра- или нанодисперсные [5]. В работах [6, 7] сообщается что наибольшие прочностные свойства ZTA керамики достигаются при введении свыше 20 мас.% диоксида циркония, что делает данный интервал ввода добавки наиболее перспективным для дальнейших исследований.

За счет получения данного материала методами порошковой металлургии становится

возможным воздействовать и модифицировать процесс получения ZTA керамики различными способами. Среди данных способов следует выделить: воздействие на технологические свойства порошков и изменение способов спекания, а также изменение параметров спекания. Одним из наиболее экономически выгодных методов обработки порошков является механоактивация. Данный метод позволяет привести порошки в активированное состояние, путем накопления дефектов кристаллической структуры, создания предварительно напряженного состояния частиц, способствующих интенсификации процессов спекания [8]. Методы спекания оксидных керамик также могут быть различны, такие как искровое плазменное спекание, горячее прессование и др. Однако наиболее широкое применение получило так называемое свободное спекание, основанное на предварительном прессовании порошков и последующем спекании полученных заготовок в кислородной высокотемпературной печи. Для данного способа характерны следующие параметры, изменением которых возможно оказать воздействие на достигаемые физико-механические свойства: температура спекания, время выдержки в печи при заданной температуре и давление прессования подготовленных шихт. В работах [9, 10] сообщается о достижении низкой пористости исследуемых материалов при температуре спекания от 1700 °C и выше, что делает данную температуру наиболее актуальной при консолидировании материалов данного класса. Однако выбор давления прессования зависит от большого количества факторов и во многом опирается на технологические свойства

порошков, что требует определение оптимального значения данного параметра экспериментальными методами при работе с определенными порошками.

Эффективное воздействие на свойства ZTA керамики также возможно осуществить при усложнении композиционной структуры или воздействии дополнительном воздействии на оксид алюминия или диоксид циркония. За счет того, что диоксид циркония может образовывать твердые растворы с рядом стабилизирующих добавок, у которых ионный радиус атомов замещения близок к радиусу атома циркония, но незначительно превышает его, таких атом иттрия, существует возможность стабилизации диоксида циркония, путем воздействия сразу нескольких факторов: создания твердого раствора и образования композитной структуры. Однако создание сложных оксидных систем, состоящих из трех или более компонентов оксидных керамик, не изучено в достаточной степени.

Целью настоящей работы являлось исследование физико-механических свойств и структуры керамики сложной оксидной системы:  $Al_2O_3$ - $ZrO_2$ - $Y_2O_3$ .

### Методы

В ходе работы были применены наноструктурные порошки оксида алюминия, диоксида циркония и оксида иттрия. Были подготовлены шихты следующего состава: 80 мол.%  $Al_2O_3$  – 19 мол.%  $ZrO_2$  – 1 мол.%  $Y_2O_3$ . Полученная керамическая шихта была механоактивирована при использовании энергонапряженной планетарной шаровой мельнице «Активатор 2SL». Режим механоактивации: 10 минут при частоте вращения размольных сосудов 10 Гц. В качестве мелющих тел использовали шары из диоксида циркония диаметром 5мм. Соотношение массы шаров к массе навески составляло 3:1.

Подготовленные шихты были пластифицированы водным раствором карбоксиметилцеллюлозы (КМЦ) из расчета: 5 мас. % КМЦ – 95 % порошка.

После грануляции и сушки пластифицированные порошки формовали методом одноосного прессования с помощью «Универсальной Разрывной машины Р-20» в стальной пресс-

форме, диаметр матрицы составил 2,6 см при давлении прессования 50, 100, 200 и 300 МПа.

Спекание прессовок проводили в высокотемпературной печи сопротивления, с режимом: скорость нагрева – 10 град/мин, температура и время изотермической выдержки – 1700 °С и 1 ч, охлаждение с печью.

Плотность спеченных образцов  $\rho$  определяли методом гидростатического взвешивания в 96%-ом этиловом спирте. На основании полученных данных и теоретической плотности, определенной по правилу аддитивности рассчитывали относительную плотность образцов.

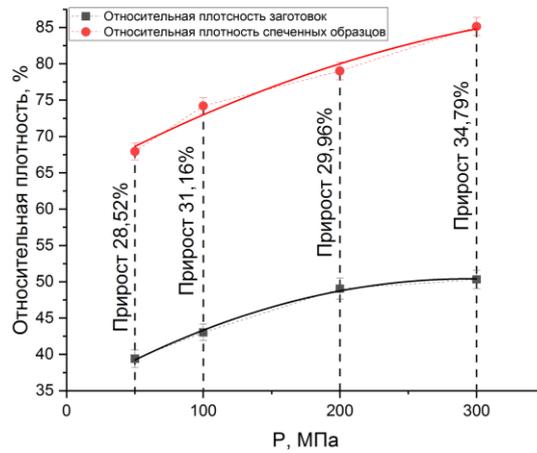
Исследование микроструктуры полученных образцов было выполнено при проведении растровой электронной микроскопии. Определение размеров частиц осуществлялось методом секущих. Также при проведении растровой электронной микроскопии был выполнен элементный анализ – edx картирование.

Исследование механических свойств образцов осуществлялось с помощью прибора Nano Indenter G 200. Индентирование выполнялось при использовании пирамиды Берковича, при нагрузке 500 мН (50 г).

Для определения прочности исследуемой керамики была применена методика Скратч тестинг на приборе Nano Indenter G 200.

### Результаты и их обсуждение

Расчет плотностей спрессованных образцов – заготовок, с использованием правила аддитивности привел к значению ряду плотностей от 39,41 до 50,33%, возрастающих при увеличении давления прессования, рис. 1. При этом построенная аппроксимирующая кривая при давлении прессования 300 МПа достигает наибольшего значения, после которого возрастание уплотняемости материала прекращается, что свидетельствует о характере данного давления прессования как предельного, при превышении которого будет оказываться эффект перепрессования, заключающийся в расслоении материала после спекания и образовании трещин. После спекания плотность образцов возросла в интервале 67,93–85,12%, рис. 1. Наблюдалось качественное увеличение плотности образцов при увеличении давления прессования до 300 МПа.

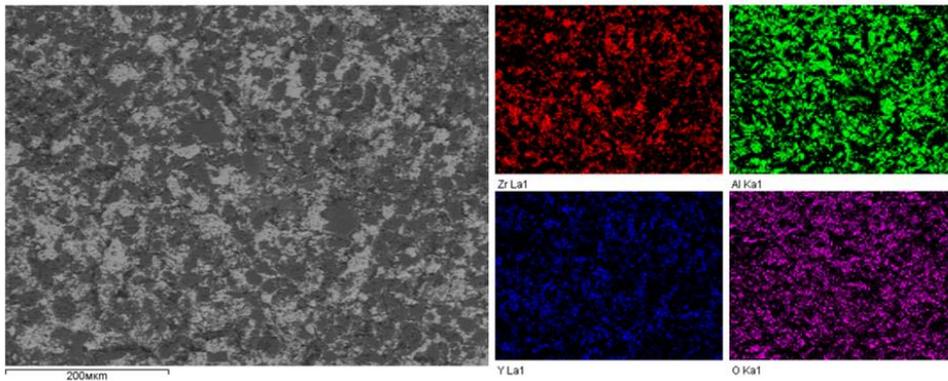


**Рис. 1.** График зависимости относительной плотности заготовок и спеченных образцов от давления прессования

**Fig. 1.** Graph of the dependence of the relative density of pressed samples and sintered samples on the pressing pressure

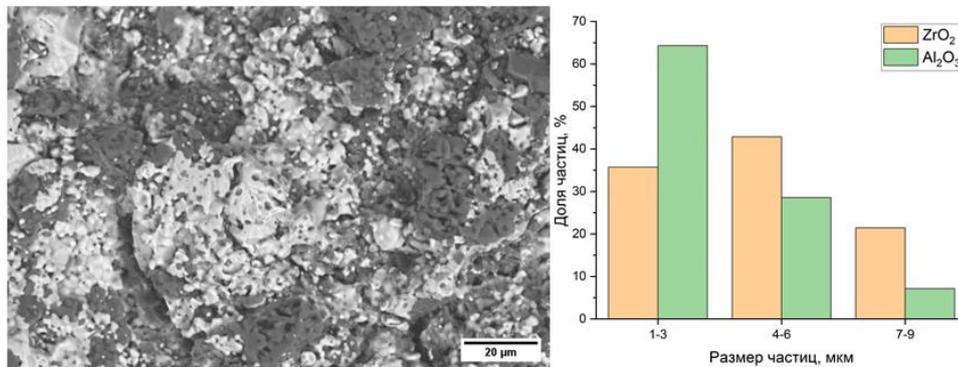
В ходе работы был выполнен элементный анализ для исследуемых образцов путем проведения edx картирования, рис. 2, а также выпол-

нен микроструктурный анализ исследуемых образцов при использовании растровой электронной микроскопии.



**Рис. 2.** Элементный анализ спеченного образца, полученного при давлении прессования 300 МПа

**Fig. 2.** Elemental analysis of sintered sample obtained at pressing pressure of 300 MPa



**Рис. 3.** Микроструктура и распределение размера частиц для образца, полученного при давлении прессования 300 МПа

**Fig. 3.** Microstructure and particle distribution for a sample obtained at a pressing pressure of 300 MPa

При проведении картирования было установлено, что в исследуемых образцах наблюдается образование корундовой матрицы – темная фаза. В ней наблюдалось равномерное распределение твердого раствора диоксида циркония с оксидом иттрия, приводящее к образованию твердого раствора и стабилизации данного материала – светлая фаза. Таким образом, при проведении спекания создается жесткая корундовая матрица с равномерно распределенным диоксидом циркония.

При проведении микроструктурного анализа было установлено, что размер частиц спеченной керамики находился в диапазоне 1-9 мкм. Для корундовой матрицы наблюдалось характерное преобладание частиц размером порядка 1 мкм. При этом для фазы твердого раствора диоксида циркония и оксида иттрия распределение размеров частиц было более равномерное, с незначительным преобладанием в диапазоне 4-6 мкм. Подобное наблюдение было зафиксировано в работе [7] при меньшем содержании оксида алюминия. Что показывает независимость данного параметра от содержания матричной фазы.

При проведении наноиндентирования были определены твердость и модули Юнга исследуемых образцов, рис. 4. Было установлено, что при снижении пористости образцов твердость индентирования и модуль Юнга возрастают до значений 7,95 ГПа и 297 ГПа соответственно. При малых давлениях прессования 50 и 100 МПа наблюдалось значительное снижение механических свойств материалов. Так модуль Юнга уменьшался до значений 126 и 154 ГПа при данных давлениях. Полученные данные свидетельствуют о том, что исследуемый материал при различных давлениях прессования может быть применен в различных сферах. Так высокие твердость и модуль Юнга требуются при производстве инструментальных материалов, обеспечивая значительную износостойкость материала. При этом малые показатели модуля Юнга, характерные для давлений прессования – 50 и 100 МПа, требуются в производстве имплантов, где одной из основных задач является снижение модуля Юнга материала до значений близких к модулю Юнга кости человека, составляющую порядком 30 ГПа [11].

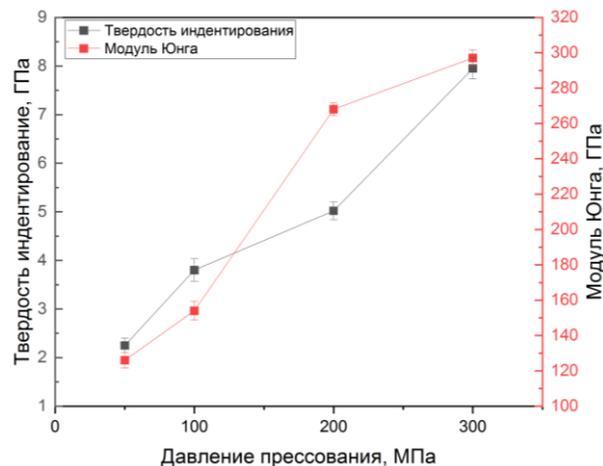


Рис. 4. Твердость индентирования и модуль Юнга

Fig. 4. Indentation hardness and Yang modulus

Для наиболее плотного материала было проведено исследование прочности методом скратч-тестирования. Было установлено, что предел прочности для исследуемого образца составил 572,98 МПа. Полученное значение значительно превышает данные по прочности на изгиб в работе [7], что свидетельствует о положительном влиянии увеличения содержания оксида алюминия на прочностные свойства.

### Закключение

В результате проведенной работы были исследованы физико-механические свойства керамик на основе сложной оксидной системы:  $Al_2O_3$ – $ZrO_2$ – $Y_2O_3$ . При проведении картирования было установлено создание корундовой матрицы с равномерно распределенной в ней фазой твердого раствора диоксида циркония и оксида иттрия. Наблюдается создание мелкозернистая структура с преобладающим размером частиц 1-9 мкм. В ходе работы было показано, что при увеличении давления прессования до 300 МПа плотность заготовок и спеченных образцов возрастает, при этом по аппроксимирующей кривой было определено, что данное давление прессования является предельным при превышении которого будет наблюдаться перепрессовывание. Было установлено, что при варьировании давления прессования становиться возможным достижение различных свойств и адаптация материала к требуемым условиям. Так при малых давлениях прессования 50 и 100 МПа были получены керамики с низкими модулями Юнга 126 и 154 ГПа соответственно. Также для данных материалов наблюдались ма-

лые твердости – 2,25 и 3,8 ГПа. При увеличении давления прессования до 200 и 300 МПа наблюдается качественное увеличение механических свойств. Так при максимальном давлении прессования модуль Юнга увеличивается до значений в 297 ГПа, а твердость индентирования до 7,95 ГПа. Для материала, полученного при максимальном давлении прессования определена прочность методом Скратч-тестирования, она составила 572,98 МПа.

### Список литературы

1. Болдин М.С., Сахаров Н.В., Шотин С.В., Чувильдеев, В. Н., Нохрин А.В., Котков Д.Н., Писклов А.В. Композиционные керамики на основе оксида алюминия, полученные методом электроимпульсного плазменного спекания для трибологических применений // Вестник Нижегородского университета им. НИ Лобачевского. 2012. №. 6–1. С. 32–37.

2. Zych L., Lach R., Haberko K., Rutkowski P., Trybalska B., Piekarczyk J. The effect of nanometric zirconia particle additives on microstructure and mechanical properties of dense alumina. // Processing and Application of Ceramics. 2009. V. 3, No. 3. P. 131–135.

3. Wakily H. Mehrali M., Metselaar H.S.C. Preparation of Homogenous dense composite of zirconia and alumina (ZTA) using colloidal filtration // World Academy of Science, Engineering and Technology. 2010. No 46. P. 140–145

4. Nevarez-Rascon A., Aguilar-Elguezabal A., Orrantia E., Vocanegra-Bernal M.H. On the wide range of mechanical properties of ZTA and ATZ based dental ceramic composites by varying the  $Al_2O_3$  and  $ZrO_2$  content // International J. of Refractory Metals and Hard Materials. 2009. V. 27, No.6. P. 962–970

5. Задорожная О.Ю., Тиунова О.В., Богаев А.А., Хабас Т.А., Непочатов Ю.К., Шкодкин А.В. Влияние добавок наноразмерного  $ZrO_2$  и технологических параметров процессов прессования на свойства композитов на основе  $Al_2O_3$  и  $ZrO_2$  // Новые огнеупоры. 2016. №. 10. С. 21–26.

6. Aragon-Duarte M. C., Nevarez-Rascon A., Esparza-Ponce H.E., Nevarez-Rascon M.M., Talamantes R.P., Ornelas C., Hurtado-Macias A. Nanomechanical properties of zirconia-yttria and alumina zirconia-yttria biomedical ceramics, subjected to low temperature aging // Ceramics International. 2017. V. 43, No. 5. P. 3931–3939.

7. Задорожная О.Ю., Аввакумов Е.Г., Хабас Т. А., Богаев А.А. Керамика на основе  $Al_2O_3$  и наноразмерного  $ZrO_2$  стабилизированного  $3Y$  // Огнеупоры и техническая керамика. 2013. №. 11-12. С. 8–14.

8. Анциферова И.В., Кульметьева В.Б., Порозова С.Е., Ряпосов И.В. Механическая активация ультрадисперсных порошков оксида алюминия и свойства корундовой керамики // Огнеупоры и техническая керамика. 2008. №. 1. С. 29–33.

9. Naglieri V., Palmero P., Montanaro L., Chevalier J. Elaboration of Alumina-Zirconia Composites: Role of the Zirconia Content on the Microstructure and Mechanical Properties // Materials. 2013. No 6. P. 2090–2102.

10. Nikolay D., Kollenberg W., Deller K., Oswald M., Tontrup C. Manufacturing and properties of ZTA ceramics with nanoscaled  $ZrO_2$  // Ceramic forum international. 2006. № 4. P. E35–E37

Choroszynski M., Choroszynski M.R., Skrzypek S.J. Biomaterials for hip implants—important considerations relating to the choice of materials // Bio-Algorithms and Med-Systems. 2017. V. 13, No. 3. P. 133-145.

### Информация об авторах

Е. Д. Кузьменко – магистрант отделения материаловедения Томского политехнического университета.

С. В. Матренин – кандидат технических наук, доцент отделения материаловедения Томского политехнического университета.

### References

1. Boldin, M. S., Sakharov, N. V., Shotin, S. V., Chuvildeev, V. N., Nokhrin, A. V., Kotkov, D. N., & Pisklov, A. V. (2012). Composite ceramics based on aluminum oxide obtained by electric pulse plasma sintering for tribological applications. Bulletin of the Lobachevsky University of Nizhny Novgorod, 6, 32-37. (In Russ.).

2. Zych, L., Lach, R., Haberko, K., Rutkowski, P., Trybalska, B., & Piekarczyk, J. (2009) The effect of nanometric zirconia particle additives on microstructure and mechanical properties of dense alumina. Processing and Application of Ceramics, 3(3), 131–135.

3. Wakily, H. Mehrali, M., & Metselaar, H. S. C. (2010) Preparation of Homogenous dense

composite of zirconia and alumina (ZTA) using colloidal filtration. *World Academy of Science, Engineering and Technology*, 46, 140–145

4. Nevarez-Rascon, A., Aguilar-Elguezabal, A., Orrantia, E., & Bocanegra-Bernal, M. H. (2009) On the wide range of mechanical properties of ZTA and ATZ based dental ceramic composites by varying the  $Al_2O_3$  and  $ZrO_2$  content. *International J. of Refractory Metals and Hard Materials*, 27(6), 962–970

5. Zadorozhnaya, O. Yu., Tiunova, O. V., Bogaeв, A. A., Khabas, T. A., Nepochatov, Yu. K., & Shkodkin, A. V. (2016) The influence of nanosized  $ZrO_2$  additives and technological parameters of pressing processes on the properties of  $Al_2O_3$  and  $ZrO_2$ -based composites, *New refractories*, 10, 21-26. (In Russ.).

6. Aragon-Duarte, M. C., Nevarez-Rascon, A., Esparza-Ponce, H. E., Nevarez-Rascon, M. M., Talamantes R. P., Ornelas C., & Hurtado-Macias A. (2017) Nanomechanical properties of zirconia-yttria and alumina zirconia-yttria biomedical ceramics, subjected to low temperature aging. *Ceramics International*, 43(5), 3931–3939.

7. Zadorozhnaya, O. Yu., Avvakumov, E. G., Khabas, T. A., & Bogaeв, A. A. (2013) Ceramics based on  $Al_2O_3$  and nanosized 3Y-stabilized  $ZrO_2$  obtained by the exchange reaction method.

*Refractories and technical ceramics*, 11-12, 8-14. (In Russ.).

8. Antsiferova, I. V., Kulmetyeva, V. B., Porozova, S. E., & Ryapov, I. V. (2008) Mechanical activation of ultrafine aluminum oxide powders and properties of corundum ceramics. *Refractories and technical ceramics*, 1, 29-33. (In Russ.).

9. Naglieri, V., Palmero, P., Montanaro, L., & Chevalier, J. (2013) Elaboration of Alumina-Zirconia Composites: Role of the Zirconia Content on the Microstructure and Mechanical Properties. *Materials*, 6, 2090–2102.

10. Nikolay, D., Kollenberg, W., Deller, K., Oswald, M., & Tontrup, C. (2006) Manufacturing and properties of ZTA ceramics with nanoscaled  $ZrO_2$ . *Ceramic forum international*, 4, 35–37

11. Choroszynski, M., Choroszynski, M. R., & Skrzypek, S. J. (2017) Biomaterials for hip implants—important considerations relating to the choice of materials. *Bio-Algorithms and Med-Systems*, 13(3), 133-145.

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

*E. D. Kuzmenko – Master's student of the Department of Materials Science, Tomsk Polytechnic University.*

*S. V. Matrenin – Candidate of Technical Sciences, Associate Professor of the Department of Materials Science, Tomsk Polytechnic University.*

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

Статья поступила в редакцию 31.10.2024; одобрена после рецензирования 17.01.2025; принята к публикации 03.02.2025.

The article was received by the editorial board on 31 Oct. 2024; approved after reviewing 17 Jan. 2025; accepted for publication 03 Feb. 2025.

Научная статья

1.3.8. Физика конденсированного состояния (физико-математические науки)

УДК 539.52

doi: 10.25712/ASTU.1811-1416.2025.01.009

## МОДЕЛИРОВАНИЕ УЛЬТРАЗВУКОВОЙ СВАРКИ НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ МЕДИ

Рамиль Тухфатович Мурзаев<sup>1†</sup>, Марьям Азаматовна Идрисова<sup>2</sup>, Айрат Ахметович Назаров<sup>3</sup>

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

<sup>1</sup>murzaevrt@gmail.com<sup>†</sup>, <https://orcid.org/0000-0002-2691-7031>

<sup>2</sup>mariam22122000@gmail.com, <https://orcid.org/0009-0001-1488-4842>

<sup>3</sup>aanazarov@imsp.ru, <https://orcid.org/0000-0001-7241-9386>

**Аннотация.** С использованием метода молекулярной динамики (МД) проведено исследование соединения двух нанокристаллических блоков меди путем знакопеременных взаимных смещений под действием приложенного давления, моделирующих процесс ультразвуковой сварки металлов (УЗС). Расчетная ячейка для моделирования состояла из двух блоков меди с колончатými зернами размером 6.26 нм, имеющими общую ось колонны [112] и сечение в форме правильного шестиугольника. Поверхности блоков содержали неровности, описываемые синусоидой с амплитудой 10 Å. Система вначале релаксировалась под заданным давлением от 0.25 до 2 ГПа для достижения равновесия при температуре 300 К, затем блокам сообщались синусоидальные смещения с амплитудой 5 нм в противоположных направлениях. Моделирование показало, что соединение формируется путем расширения области контакта блоков при взаимных сдвигах последних, а первоначальная полость трансформируется в пору, размер которой уменьшается с повышением давления. При некотором критическом давлении происходит полное залечивание поры и образование сплошного соединения. Нанокристалл, образовавшийся в результате соединения, имеет повышенный атомный объем, что связано с релаксацией поры под действием сдвиговых деформаций и напряжения растяжения. Знакопеременная деформация сдвига, происходящая при моделируемой УЗС, приводит к росту зерен, в том числе путем объединения зерен, первоначально принадлежавших двум разным блокам. Это является важным фактором, приводящим к формированию бездефектного соединения при УЗС.

**Ключевые слова:** ультразвуковая сварка, молекулярная динамика, твердофазное соединение, нанокристалл.

**Благодарности:** Работа поддержана Российским научным фондом (грант № 22-19-00617).

**Для цитирования:** Мурзаев Р.Т., Идрисова М.А., Назаров А.А. Моделирование ультразвуковой сварки нанокристаллической меди // Фундаментальные проблемы современного материаловедения. 2025. Т. 22, № 1. С. 92-99. doi: 10.25712/ASTU.1811-1416.2025.01.009.

Original article

## SIMULATION OF ULTRASONIC WELDING OF NANOCRYSTALLINE COPPER

Ramil T. Murzaev<sup>†</sup>, Maryam A. Idrisova<sup>2</sup>, Ayrat A. Nazarov<sup>3</sup>

<sup>1,2,3</sup>Institute for Metals Superplasticity Problems of Russian Academy of Sciences, 39 Stepan Khalturin str., 450001 Ufa, Russia

<sup>1</sup>murzaevrt@gmail.com<sup>†</sup>, <https://orcid.org/0000-0002-2691-7031>

<sup>2</sup>illumnus102@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0002-9341-4178>

<sup>3</sup>aanazarov@imsp.ru, <https://orcid.org/0000-0001-7241-9386>

**Abstract.** Using the molecular dynamics (MD) method, we simulated the joining of two nanocrystalline copper blocks by alternating mutual displacements under the action of applied pressure, simulating the process of ultrasonic

welding (USW) of metals. The computational cell for the simulation consisted of two copper blocks with columnar grains 6.26 nm in size, having a common column axis [112] and a cross-section in the form of a regular hexagon. The surfaces of the blocks contained irregularities described by a sinusoid with an amplitude of 10 Å. The system was initially relaxed under a given pressure from 0.25 to 2 GPa until equilibrium was reached at a temperature of 300 K, then sinusoidal displacements with an amplitude of 5 nm in opposite directions were imparted to the blocks. The simulation showed that the joint was formed by expanding the contact area of the blocks during mutual shifts of the latter, and the initial cavity is transformed into a pore, the size of which decreases with increasing pressure. At a certain critical pressure, the pore is completely healed and a continuous joint is formed. The nanocrystal formed as a result of joining has an increased atomic volume, which is associated with the relaxation of the pore under the action of shear deformations and tensile stress. The alternating shear deformation occurring during the simulated USW leads to grain growth, including the coalescence of grains that originally belonged to two different blocks. This is an important factor leading to the formation of a defect-free joint during USW.

**Keywords:** ultrasonic welding, molecular dynamics, solid state joint, nanocrystal.

**For citation:** Murzaev, R.T., Idrisova, M.A., Nazarov, A.A. (2025). Simulation of ultrasonic welding of nanocrystalline copper. *Fundamental'nye problemy sovremennogo materialovedeniya (Basic Problems of Material Science (BPMS))*, 22(1), 92–99. (In Russ.). doi: 10.25712/ASTU.1811-1416.2025.01.009.

## Введение

В последние годы значительно возрос интерес материаловедов к ультразвуковой сварке (УЗС), которая является одним из перспективных методов твердофазного соединения металлов [1-3]. Этот интерес, прежде всего, связан с возрастанием возможностей метода. В частности, изобретение ультразвуковой аддитивной технологии расширило область применения УЗС в сторону получения объемных материалов и конструкций [4]. В исследовании механизмов формирования соединений при УЗС, влияния различных параметров сварки (давления, амплитуды и т.п.) на структуру и прочность соединений, наряду с экспериментальными исследованиями, играет большую роль моделирование. В частности, молекулярно-динамическое (МД) моделирование способно предоставить сведения о процессах, происходящих при УЗС на атомном уровне.

В настоящее время работ, посвященных МД моделированию УЗС, сравнительно мало. В первых работах главным образом исследовалось взаимодействие двух одинаково ориентированных блоков кристаллов, приведенных в соприкосновение, при взаимных синусоидальных перемещениях параллельно плоскости соприкосновения [5-9]. При этом поверхности кристаллов считались либо атомно-плоскими [6], либо на них задавались полуцилиндрические или синусоидальные выступы, моделирующие шероховатость [5,7-9]. Взаимное проскальзывание блоков моделировалось в условиях их фиксированного положения вдоль норма-

ли к плоскости соприкосновения или их сближения с небольшой скоростью. В ряде работ анализировалась диффузия в области соединения при моделируемой УЗС однородных или разнородных металлов [6,9]. В работе [6] исследовалось также распределение температуры при моделируемой сварке блоков алюминия. Ма и др. [7,8] подробно исследовали процессы образования и разрушения соединения при проскальзывании блоков Al и Cu с выступами.

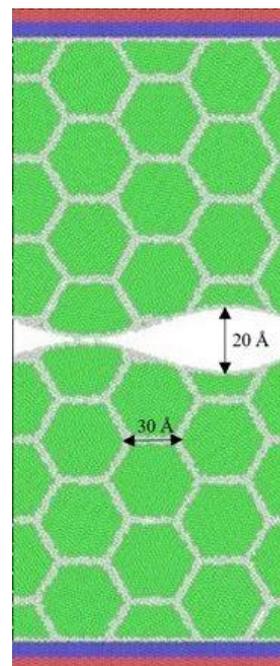
В работе [10] впервые было осуществлено моделирование УЗС меди в условиях постоянного давления в нормальном направлении, наиболее реалистично отражающих условия процесса УЗС. При этом также впервые была рассмотрена система, в которой решетки блоков разориентированы друг по отношению к другу, и было показано, что наличие разориентировки существенно ускоряет образование соединения и удаление пор. В предыдущей работе авторов [11] было проведено моделирование эволюции атомной структуры при УЗС системы с разориентацией решеток блоков в зависимости от амплитуды колебаний.

Обычно свариваемые материалы представляют собой поликристаллы, и представляет наибольший интерес моделирование УЗС таких материалов. Настоящая работа посвящена исследованию эволюции атомной структуры, пористости и температуры при ультразвуковой сварке нанокристаллической меди методом МД.

### Методика моделирования

Для исследования была создана компьютерная модель, включающая два блока нанокристаллической меди размерами  $187.83 \times 445.8 \times 13.28 \text{ \AA}^3$  с нанокристаллической структурой и неровностями, которые имитируют шероховатости (Рис. 1). Нанокристаллические блоки состояли из колончатых зерен, поперечное сечение которых представляло собой правильный шестиугольник, большая диагональ которого, принятая за размер зерен, составляла величину 6.26 нм. Зерна имели общую кристаллографическую ориентацию [112] в направлении оси колонн и были развернуты на случайные углы вокруг этой оси по отношению к заданной исходной ориентации. Соответственно, границы между зернами представляли собой границы наклона [112] со случайным углом разориентировки. Профиль поверхности описывался синусоидой с амплитудой  $10 \text{ \AA}$ , то есть разность уровней пиков и впадин составляла  $20 \text{ \AA}$ . Атомная система была разделена на три разные области: внешние слои с жестко зафиксированными атомами, находящиеся под ними слои-термостаты с температурой, поддерживаемой на уровне 300 К, и внутренние слои с атомами, движущимися свободно в соответствии с законами Ньютона («ньютоновские» атомы). Толщина фиксированных и термостатных слоев в верхнем и нижнем блоках составляла  $10.22 \text{ \AA}$ . Построенная таким образом расчетная ячейка содержала 87554 атома.

Моделирование процесса ультразвуковой сварки включало три этапа. На первом этапе осуществлялась релаксация системы при абсолютном нуле температуры и заданном внешнем давлении вдоль оси  $y$ . При этом атомы внешнего слоя верхнего блока были жестко закреплены, а к атомам внешнего слоя нижнего блока прикладывались внешние силы в направлении оси  $y$ , которые обеспечивали заданное давление. Моделирование осуществлялось при давлениях в интервале  $p = 0.25 - 2.00 \text{ ГПа}$ .



**Рис. 1.** Исходная структура, использованная для атомистического моделирования процесса УЗС. Поверхностные слои с ограничениями изображены красным цветом, термостаты – синим, слои со свободными атомами – зеленым цветом.

**Fig. 1.** Initial structure used for atomistic simulation of USW. Fixed surface atoms are represented by red, thermostats by blue and free atoms by green colors

На втором этапе координаты всех атомов и размеры расчетной ячейки умножались на 1.004, чтобы согласовать параметр решетки с температурой  $T=300 \text{ К}$ , и система приводилась к равновесию в течение 100 пс при этой температуре при сохранении тех же ограничений на внешние слои и при том же давлении.

На третьем этапе моделирования атомам верхнего и нижнего фиксированных слоев задавались периодические синусоидальные смещения в противоположных направлениях вдоль оси  $x$  при сохранении координат  $y$ :  $x(t) = \pm x_0 \sin \frac{2\pi}{T} t$ , где амплитуда  $x_0$  составляла 5 нм, а период колебаний  $T = 500 \text{ пс}$ . Шаг по времени при моделировании составлял 2 фс.

После каждого полупериода колебаний сохранялись координаты и скорости атомов, на основе которых анализировались кинетические энергии атомов и температурные профили вблизи границы раздела. В соответствии с концепцией локальной квазitemпературы [12], для каждого атома рассчитывалась квазitemпера-

тура  $T_i(t) = \frac{2}{3k_B} K_i(t)$ , где кинетическая энергия хаотического движения атомов вычислялась как  $K_i(t) = \frac{1}{2} m [\langle v_i(t)^2 \rangle - \langle v_i(t) \rangle^2]$ , где угловые скобки обозначают усреднение по времени. Усреднение осуществлялось по скоростям атомов, сохраненным для 1000 последних шагов каждого полуцикла. Для построения температурного профиля расчетная ячейка была поделена на 30 слоев, параллельных оси  $x$ , в каждом из которых определялась температура путем усреднения по всем атомам, находящимся в этом слое.

Для определения значения давления в процессе сдвиговых колебаний рассчитывалась компонента  $F_y$  суммарной силы, действующей на все атомы нижнего фиксированного слоя. Для уменьшения флуктуационного разброса эта сила усреднялась по 250 шагам времени.

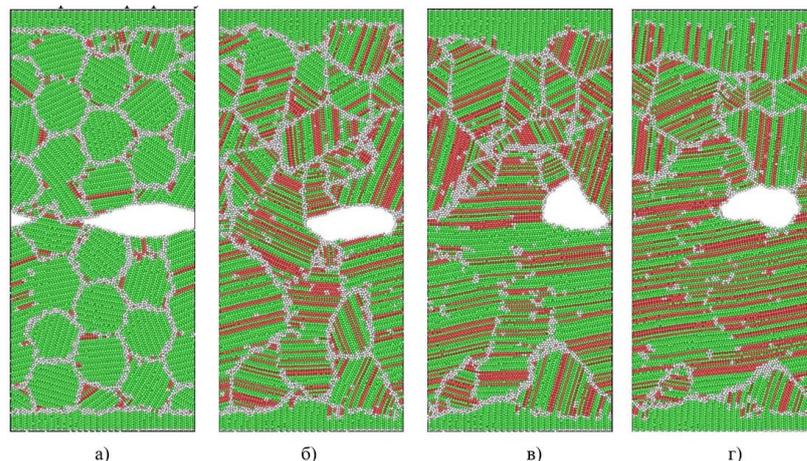
Для моделирования была использована программа молекулярной динамики XMD, межатомные взаимодействия описывались с помощью потенциала для меди, основанного на методе погруженного атома [13]. Для визуализации и структурного анализа использовалась программа Ovito [14]. Для идентификации дефектов (дислокаций, дефектов упаковки, границ зерен и т.д.) применялся метод анализа общих соседей, который встроен в программу OVITO.

## Результаты и обсуждение

На Рис. 2 представлены атомные структуры системы после релаксации при температуре  $T = 300$  К под давлением  $p = 0.25$  ГПа и последующих циклов синусоидального сдвига.

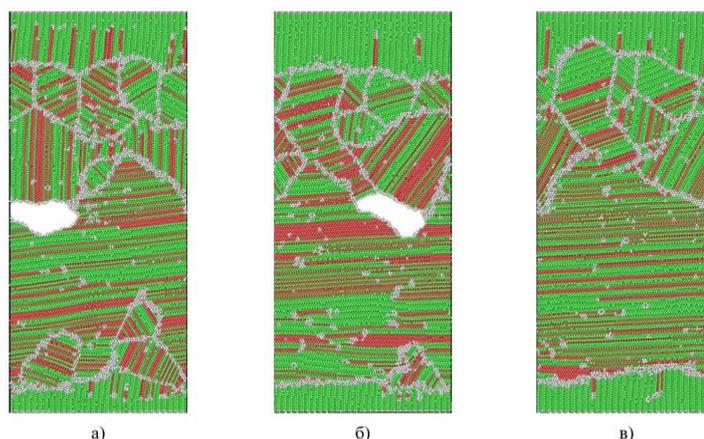
Видно, что под влиянием сдвигов возрастает площадь контакта между блоками, и первоначально широкая полость трансформируется в пору. При этом объем поры оказывается несколько меньше, чем до начала сдвигов. Так, при данном значении давления площадь поперечного сечения полости равна примерно  $2600 \text{ \AA}^3$  до начала сдвигов и  $2240 \text{ \AA}^3$  после 5 циклов сдвига.

Чем выше давление, тем меньше размер остающейся поры. На Рис. 3 изображены атомные структуры системы после 5 циклов сдвига при давлениях  $p = 0.50, 0.75$  и  $1.00$  ГПа. Таблица 1 показывает значения площади поперечного сечения полости до сдвига  $S_0$  и после 5 циклов сдвига  $S_5$  при различных давлениях. При увеличении давления до  $0.75$  ГПа объем поры уменьшается постепенно, но при значении давления между  $0.75$  и  $1.00$  МПа происходит скачкообразное уменьшение до нуля. То есть, при давлении выше некоторого критического, значение которого, видимо, зависит от размера исходных неровностей, происходит полное заживление пор при синусоидальных сдвигах.



**Рис. 2.** Атомные структуры системы после релаксации под давлением  $p = 0.25$  МПа при температуре  $T = 300$  К (а) и после 1 (б), 3 (в) и 5 (г) циклов синусоидального сдвига.

**Fig. 2.** Atomic structures of the system after relaxation under pressure  $p = 0.25$  МПа at temperature  $T = 300$  К (a) and after 1 (b), 3 (c) and 5 (d) cycles of sinusoidal shear.



**Рис. 3.** Структуры системы после 5 циклов сдвига при давлениях  $p = 0.50$  (а),  $0.75$  (б) и  $1.00$  (в) ГПа.

**Fig. 3.** Structures of the system after 5 shear cycles at pressures  $p = 0.50$  (a),  $0.75$  (b) and  $1.00$  (c) GPa.

Интересно посчитать свободный объем системы в состоянии с залеченной порой после 5 циклов сдвига под давлением 1 ГПа. Под этим давлением размер системы в направлении оси  $y$  составляет  $426.08 \text{ \AA}$ , откуда, с учетом других размеров расчетной ячейки при температуре 300 К и количества атомов, можно получить среднее значение атомного объема  $v_a = 12.24 \text{ \AA}^3$  против равновесного атомного объема кристалла меди при той же температуре  $v_{a0} = 11.95 \text{ \AA}^3$ . Следовательно, избыточный объем составляет 2.4%. Чтобы понять природу такого большого избыточного объема, оценим давление вдоль оси  $y$ , которое действует на систему. Для этого были рассчитаны усредненные по 250 шагам значения полной силы, действующей на атомы нижнего фиксированного слоя, которые испытывают только заданные смещения вдоль оси  $x$ . На Рис. 4 показаны значения этой силы в течение пятого цикла колебаний. Эти силы испытывают значительный разброс, однако видно, что они отрицательны, то есть, растягивают систему. Для оценки возьмем значение  $3 \cdot 10^{-8} \text{ Н}$ , близкое к среднему значению этих сил. Тогда напряжение растяжения, которое они вызывают, составляет примерно 1.2 ГПа. Взяв для модуля Юнга меди величину  $E = 120 \text{ ГПа}$ , можно тогда определить величину упругой деформации системы  $\varepsilon \approx 1\%$ .

Таким образом, свободный объем нанокристалла вызван большим напряжением растяжения. Релаксация этого напряжения приводит к увеличению свободного объема в дефектных участках (ядрах дислокаций, границах зерен), в которых сосредотачивается 1.4% свободного

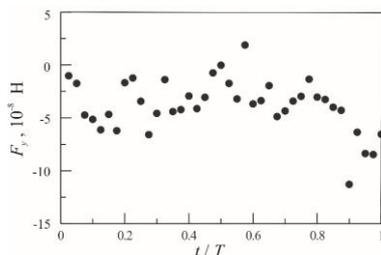
объема, а оставшийся 1% деформации сохраняет упругий характер.

**Таблица 1.** Значения площади поперечного сечения полости до сдвига  $S_0$  и после 5 циклов сдвига  $S_5$  при различных давлениях

**Table 1.** Values of the cross-sectional area of a pore before shear  $S_0$  and after 5 shear cycles  $S_5$  at different pressures

Давление, ГПа	0.25	0.50	0.75	1.00
$S_0, \text{ \AA}^3$	2600	2465	2300	1580
$S_5, \text{ \AA}^3$	2240	1680	1580	0

Из Рис. 2 видно, что уже при сжатии системы нормальным давлением в зернах начинается пластическая деформация. Границы зерен испускают частичные дислокации, которые пересекают все зерно и поглощаются противоположными границами, образуя в зернах дефекты упаковки (их следы обозначены красными атомами). Сдвиги приводят к резкому повышению дислокационной активности в зернах по тому же механизму испускания границами частичных дислокаций. Этот механизм был исследован в ряде работ, посвященных пластической деформации нанокристаллов [15].

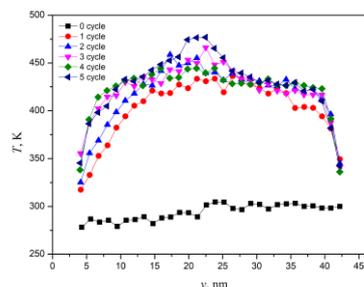


**Рис. 4.** Зависимость суммарной силы  $F_y$ , действующей на атомы нижнего слоя от времени в течение пятого цикла колебаний

**Fig. 4.** Dependence of the total force  $F_y$  acting on the atoms of the lower layer on time during the fifth cycle of oscillations

Характерной особенностью является рост зерен в нанокристалле в процессе знакопеременной сдвиговой деформации. Такой рост зерен многократно наблюдался в моделировании деформации нанокристаллических металлов в условиях монотонной деформации [16,17]. Как видим, аналогичный рост зерен может происходить и при знакопеременной сдвиговой деформации. В области первоначальной границы между блоками рост зерен приводит к объединению зерен, принадлежащих к разным блокам. В работах, посвященных экспериментальным исследованиям, неоднократно отмечалось, что подобное объединение зерен через границу контакта приводит к формированию сварных соединений с наименьшим количеством дефектов [18-20].

Анализ температуры при различных давлениях показывает, что ее величина и распределение только незначительно зависят от количества циклов и практически не зависят от давления. На Рис. 5 представлены профили температуры при давлении 0.75 ГПа в течение 5 циклов деформации. Ввиду малого размера системы, повышение температуры незначительно, а значения ее испытывают большой пространственный разброс. Максимальное повышение температуры в области соединения составляет примерно 150 К.



**Рис. 5.** Профили температуры в системе во время циклических сдвигов под давлением 0.75 МПа

**Fig. 5.** Temperature profiles in the system during cyclic shifts under pressure of 0.75 MPa

### Выводы

Таким образом, методом молекулярной динамики было проведено моделирование процесса ультразвуковой сварки двух блоков нанокристаллической меди с неровностями под различными давлениями. Моделирование показало, что соединение формируется путем расширения области контакта блоков при взаимных сдвигах последних, а первоначальная полость трансформируется в пору, размер которого уменьшается с повышением давления.

При некотором критическом давлении происходит полное залечивание поры и образование сплошного соединения. Нанокристалл, образовавшийся в результате соединения, имеет повышенный атомный объем, что связано с релаксацией поры под действием сдвиговых деформаций и напряжения растяжения.

Знакопеременная деформация сдвига, происходящая при моделируемой УЗС, приводит к росту зерен, в том числе путем объединения зерен, первоначально принадлежавших двум разным блокам. Это является важным фактором, приводящим к формированию бездефектного соединения при УЗС.

### Список литературы

1. Ni Z.L., Ye F.X. Ultrasonic spot welding of aluminum alloys: A review // J. Manuf. Process. 2018. V. 35. P. 580-594.
2. Shayakhmetova E.R., Mukhametgalina A.A., Murzinova M.A., Nazarov A.A. Structure and shear strength of ultrasonically welded nickel joints // Lett. Mater. 2023. V. 13. P. 456-461.

3. Mukhametgalina A.A., Murzinova M.A., Nazarov A.A. Microstructure of a titanium sample produced by ultrasonic consolidation // *Lett. Mater.* 2022. V. 12. P. 153-157.
4. Hehr A., Norfolk M. A comprehensive review of ultrasonic additive manufacturing // *Rapid Prototyp. J.* 2019. V. 26. P. 445–458.
5. Long Y., He B., Cui W., Ji Y., Zhuang X., Twiefel J. Investigations on the mechanism of micro-weld changes during ultrasonic wire bonding by molecular dynamics simulation // *Mater. Design.* 2020. V. 192. 108718.
6. Mostafavi S., Bamer F., Markert B. Molecular dynamics simulation of interface atomic diffusion in ultrasonic metal welding // *Int. J. Adv. Manuf. Technol.* 2022. V. 118. P. 2339-2353.
7. Ma Q., Ma J., Zhou J., Ji H. Intrinsic dependence of welding quality and recrystallization on the surface-contacted micro-asperity scale during ultrasonic welding of Cu-Cu joints // *J. Mater. Res. Technol.* 2022. V. 17. P. 353-364.
8. Ma Q., Song, C., Zhou J., Zhang L., Ji H. Dynamic weld evolution during ultrasonic welding of Cu–Al joints. *Mater. Sci. Eng. A.* 2021. V. 823. 141724.
9. Yang J., Zhang J., Qiao J. Molecular dynamics simulations of atomic diffusion during the Al–Cu ultrasonic welding process. *Materials.* 2019. V. 12. 2306.
10. Nazarov A.A., Bachurin D.V., Ni Z. Atomistic simulation of ultrasonic welding of copper // *Metals.* 2022. V. 12. 2033.
11. Murzaev R.T., Idrisova M.A., Nazarov A.A. Simulation of ultrasonic welding of copper: effect of the amplitude of vibrations // *Lett. Mater.* 2024. V. 14. P. 45-50.
12. Hayashi K., Sakudo N., Kawai T. A new measure of local temperature distribution in non-equilibrium molecular dynamics simulation of friction // *Surf. Coat. Technol.* 1996. V. 83. P. 313–316.
13. Foiles S.M., Baskes M.I., Daw M.S. Embedded-atom-method functions for the fcc metals Cu, Ag, Au, Ni, Pd, Pt, and their alloys // *Phys. Rev. B.* 1986. V. 33. P. 7983–7991.
14. Stukowski A. Visualization and analysis of atomistic simulation data with OVITO-the Open Visualization Tool // *Model. Simul. Mater. Sci. Eng.* 2010. V. 18. 15012
15. Wolf D., Yamakov V., Phillpot S.R., Mukherjee A., Gleiter H. Deformation of nanocrystalline materials by molecular-dynamics simulation: relationship to experiments? // *Acta Materialia.* 2005. V. 53. P. 1-40.
16. Корзникова Е.А., Дмитриев С.В. Механизмы деформационно-индуцированного роста зерен двумерного нанокристалла при различных температурах деформации // *ФММ.* 2014. Т. 115. С. 607-614.
17. Haslam A.J., Moldovan D., Yamakov V., Wolf D., Phillpot S.R., Gleiter H. Stress-enhanced grain growth in a nanocrystalline material by molecular-dynamics simulation // *Acta Materialia.* 2003. V. 51. P. 2097-2112.
18. Haddadi F., Tsivoulas D. Grain structure, texture and mechanical property evolution of automotive aluminium sheet during high power ultrasonic welding // *Mater. Charact.* 2016. V. 118. P. 340–351.
19. Yang J., Cao B., Lu Q. The effect of welding energy on the microstructural and mechanical properties of ultrasonic-welded copper joints // *Materials.* 2017. V. 10. 193.
20. Shayakhmetova E.R., Murzinova M.A., Mukhametgalina A.A., Nazarov A.A. Structure evolution in ultrafine-grained nickel induced by ultrasonic welding // *Lett. Mater.* 2024. V. 14. P. 91-96.

#### **Информация об авторах**

*Р.Т. Мурзаев – кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник Института проблем сверхпластичности металлов РАН.*

*М.А. Идрисова – аспирант, стажер-исследователь Института проблем сверхпластичности металлов РАН.*

*А.А. Назаров – доктор физико-математических наук, главный научный сотрудник, заместитель директора по научной работе Института проблем сверхпластичности металлов РАН.*

#### **References**

1. Ni, Z.L., Ye, F.X. (2018). Ultrasonic spot welding of aluminum alloys: A review. *J. Manuf. Process*, 35, 580-594.
2. Shayakhmetova, E.R, Mukhametgalina, A.A., Murzinova, M.A., & Nazarov, A.A. (2023) Structure and shear strength of ultrasonically welded nickel joints. *Lett. Mater.*, 13, 456-461.
3. Mukhametgalina, A.A., Murzinova, M.A., & Nazarov, A.A. (2022). Microstructure of a tita-

- mium sample produced by ultrasonic consolidation. *Lett. Mater.*, 12, 153-157.
4. Hehr, A., & Norfolk, M. (2019). A comprehensive review of ultrasonic additive manufacturing. *Rapid Prototyp. J.*, 26, 445–458.
  5. Long, Y., He, B., Cui, W., Ji, Y., Zhuang, X., & Twiefel, J. (2020). Investigations on the mechanism of microweld changes during ultrasonic wire bonding by molecular dynamics simulation. *Mater. Design*, 192, 108718.
  6. Mostafavi, S., Bamer, F., & Markert, B. (2022). Molecular dynamics simulation of interface atomic diffusion in ultrasonic metal welding. *Int. J. Adv. Manuf. Technol.*, 118, P. 2339-2353.
  7. Ma, Q., Ma, J., Zhou, J., & Ji, H. (2022). Intrinsic dependence of welding quality and recrystallization on the surface-contacted micro-asperity scale during ultrasonic welding of Cu-Cu joints. *J. Mater. Res. Technol.*, 17, 353-364.
  8. Ma, Q., Song, C., Zhou, J., Zhang, L., & Ji, H. (2021). Dynamic weld evolution during ultrasonic welding of Cu–Al joints. *Mater. Sci. Eng. A*, 823, 141724.
  9. Yang, J., Zhang, J., & Qiao, J. (2019). Molecular dynamics simulations of atomic diffusion during the Al–Cu ultrasonic welding process. *Materials*, 12, 2306.
  10. Nazarov, A.A., Bachurin, D.V., & Ni, Z. (2022). Atomistic simulation of ultrasonic welding of copper. *Metals*, 12, 2033.
  11. Murzaev, R.T., Idrisova, M.A., & Nazarov, A.A. (2024). Simulation of ultrasonic welding of copper: effect of the amplitude of vibrations. *Lett. Mater.*, 14, 45-50.
  12. Hayashi, K., Sakudo, N., & Kawai, T. (1996). A new measure of local temperature distribution in non-equilibrium molecular dynamics simulation of friction. *Surf. Coat. Technol.*, 83, 313–316.
  13. Foiles, S.M., Baskes, M.I., & Daw, M.S. (1986). Embedded-atom-method functions for the fcc metals Cu, Ag, Au, Ni, Pd, Pt, and their alloys. *Phys. Rev. B*, 33, 7983–7991.
  14. Stukowski, A. (2010). Visualization and analysis of atomistic simulation data with OVITO- the Open Visualization Tool. *Model. Simul. Mater. Sci. Eng.*, 18, 15012
  15. Wolf, D., Yamakov, V., Phillpot, S.R., Mukherjee A., & Gleiter H. (2005). Deformation of nanocrystalline materials by molecular-dynamics simulation: relationship to experiments? *Acta Materialia*, 53, 1-40.
  16. Korznikova, E.A., & Dmitriev, S.V. (2014). Mechanisms of deformation-induced grain growth of a two-dimensional nanocrystal at different deformation temperatures. *Phys. Metals Metallogr.*, 115, 570–575.
  17. Haslam, A.J., Moldovan, D., Yamakov, V., Wolf D., Phillpot S.R., & Gleiter H. (2003). Stress-enhanced grain growth in a nanocrystalline material by molecular-dynamics simulation. *Acta Materialia*, 51, 2097-2112.
  18. Haddadi, F., & Tsivoulas, D. (2016). Grain structure, texture and mechanical property evolution of automotive aluminium sheet during high power ultrasonic welding, *Mater. Charact.*, 118, P. 340–351.
  19. Yang, J., Cao, B., & Lu, Q. (2017). The effect of welding energy on the microstructural and mechanical properties of ultrasonic-welded copper joints. *Materials*, 10, 193.
  20. Shayakhmetova, E.R., Murzinova, M.A., Mukhametgalina, A.A., & Nazarov, A.A. (2024). Structure evolution in ultrafine-grained nickel induced by ultrasonic welding. *Lett. Mater.*, 14, 91-96.

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

*R. T. Murzaev - Candidate of Physical and Mathematical Sciences, Senior Researcher at the Institute for Metals Superplasticity Problems of the Russian Academy of Sciences.*

*M.A. Idrisova – PhD student, Probation Researcher at the Institute for Metals Superplasticity Problems of the Russian Academy of Sciences.*

*A.A. Nazarov – Doctor of Science, Principal Researcher, Deputy Director at the Institute for Metals Superplasticity Problems of the Russian Academy of Sciences..*

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

Статья поступила в редакцию 08.11.2024; одобрена после рецензирования 17.01.2025; принята к публикации 03.02.2025.

The article was received by the editorial board on 08 Nov. 2024; approved after reviewing 17 Jan. 2025; accepted for publication 03 Feb. 2025.

Научная статья

1.3.8. Физика конденсированного состояния (физико-математические науки)

УДК 538.911

doi: 10.25712/ASTU.1811-1416.2025.01.010

## ПРИМЕНЕНИЕ БЫСТРОГО ДЖОУЛЕВА НАГРЕВА ДЛЯ СИНТЕЗА УГЛЕРОДНЫХ НАНОПЛЕНОК

Ефим Петрович Неустроев<sup>1</sup>, Айсен Русланович Прокопьев<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Северо-Восточный федеральный университет им. М.К. Аммосова, 677000, г. Якутск, Российская Федерация

<sup>2</sup>Академия наук Республики Саха (Якутия), г. Якутск, 677000, Российская Федерация

<sup>1</sup>neustr@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-8163-2012>

<sup>1,2</sup>aisenprokopiev@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-2212-2485>

**Аннотация.** В работе представлен двухэтапный синтез углеродных нанопленок, содержащих в своей структуре графеновые чешуйки. На первом этапе были получены аморфные а-С:Н пленки в низкотемпературном осаждении в плазме метана атомов углерода на подложки Si/SiO<sub>2</sub>. Быстрый джоулев нагрев (fast Joule heating) образцов производился при электрическом разряде конденсаторов емкостью 180 мФ, заряженных до напряжения от 100 до 300 В. Для исследований привлечены методы спектроскопии комбинационного рассеяния, сканирующей электронной микроскопии, рентгеновской энергодисперсионной спектроскопии и вольт-амперных характеристик. Установлено, что нагрев приводит к значительному росту электропроводности и повышению гидрофобности материала. Максимальные результаты получены при разряде конденсаторного блока, заряженного до напряжения 160 В. Также, при данном напряжении разряда, наблюдается высокая степень структурной упорядоченности углеродных пленок по отношению к образцам, полученных при иных параметрах быстрого джоулева нагрева. Полученные результаты объяснены переходом исходной аморфной углеродной пленки в кристаллическую структуру с преобладанием sp<sup>2</sup>-гибридизированных связей, имеющую малое электрическое сопротивление. Причиной возникновения водоотталкивающих свойств может являться «эффект лотоса», вызванный формированием сферических частиц размерами до 1 мкм и их конгломератов на поверхности пленки.

**Ключевые слова:** углеродные пленки, плазменное осаждение, быстрый джоулев нагрев, графеновые чешуйки, спектроскопия комбинационного рассеяния света, эффект лотоса.

**Благодарности:** Работа выполнена в рамках гранта Российского научного фонда (проект №24-22-20087).

**Для цитирования:** Неустроев Е.П., Прокопьев А.Р. Применение быстрого джоулева нагрева для синтеза углеродных нанопленок // Фундаментальные проблемы современного материаловедения. 2025. Т. 22, № 1. С. 100-108/ doi: 10.25712/ASTU.1811-1416.2025.01.010.

Original article

## APPLICATION OF FAST JOULE HEATING FOR SYNTHESIS OF CARBON NANOFILMS

Efim P. Neustroev<sup>1</sup>, Aisen R. Prokopiev<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>M.K. Ammosov North-Eastern Federal University, 677000, Yakutsk, Russian Federation

<sup>2</sup>Academy of Sciences of the Republic of Sakha (Yakutia), 677000, Yakutsk, Russian Federation

<sup>1</sup>neustr@mail.ru, [/orcid.org/0000-0002-8163-2012](https://orcid.org/0000-0002-8163-2012)

<sup>1,2</sup>aisenprokopiev@mail.ru, [orcid.org/0000-0002-2212-2485](https://orcid.org/0000-0002-2212-2485)

**Abstract.** The paper presents a two-step synthesis of carbon nanofilms containing graphene flakes in their structure. In the first stage, amorphous a-C:H films were obtained in low-temperature plasma deposition of methane on Si/SiO<sub>2</sub> substrates. Fast Joule heating of the samples was carried out by electric discharge of 180 mF capacitors charged to a voltage of 100 to 300 V. The studies involved the methods of Raman spectroscopy, scanning electron

microscopy, X-ray energy-dispersive spectroscopy and current-voltage characteristics. It was found that heating leads to a significant increase in electrical conductivity and an increase in the hydrophobicity of the material. The maximum results were obtained when discharging a capacitor block charged to a voltage of 160 V. Also, at this discharge voltage, a high degree of structural ordering of carbon films is observed in relation to samples obtained with other parameters of fast Joule heating. The obtained results are explained by the transition of the initial amorphous carbon film into a crystalline structure with a predominance of  $sp^2$ -hybridized bonds, which has low electrical resistance. The reason for the emergence of water-repellent properties may be the "lotus effect" caused by the formation of spherical particles up to 1  $\mu\text{m}$  in size and their conglomerates on the surface of the film.

**Keywords:** carbon nanofilms, plasma deposition, fast Joule heating, graphene nanoflakes, Raman spectroscopy, Lotus effect.

**Acknowledgments:** This work was carried out within the framework of a grant from the Russian Science Foundation (project No. 24-22-20087).

**For citation:** Neustroev E.P., Prokopen A.R. (2025). Application of fast joule heating for synthesis of carbon nanofilms. *Fundamental'nye problemy sovremennogo materialovedeniya (Basic Problems of Material Science (BPMS))*, 22(1), 100-108/ (In Russ.). doi: 10.25712/ASTU.1811-1416.2025.01.010.

## Введение

Графен, гексагональная углеродная структура толщиной в один атомный слой, сочетает в себе уникальные электрические, оптические, тепловые и механические свойства, представляющий интерес для многих практических приложений, в диапазоне от нано- и спиновой электроники до несущих частей летательных аппаратов и элементов строительных конструкций [1,2]. Масштабируемые методы производства углеродных пленок, такие как химический газофазовый метод осаждения (CVD) или химическое расслоение в растворах (метод Хаммерса), имеют ограничения по площади, монослойности, дефектности и необходимости переноса формируемых пленок. Эти проблемы стимулируют исследователей всего мира искать новые способы и методы синтеза графена. Одним из перспективных направлений является получение графена из углеродных прекурсоров методом быстрого (<100 мс) джоулевого (или омического) нагрева (флэш-нагрев), предложенный недавно Луонгом и др. [3]. В настоящее время класс углеродных прекурсоров, которые были использованы исследователями для синтеза графена данным методом носит ограниченный характер и не в полной мере охватывает весь круг возможных материалов [3-7]. Кроме того, исследованные материалы были структурно неоднородные (пластиковые отходы, полимеры, природные материалы), что вызывает затруднения в понимании природы структурной трансформации при флэш-нагреве. Применение исходно однородного прекурсора способствовало бы решению этой проблемы. В данной работе исследуется воздействие быст-

рого джоулевого нагрева на аморфную углеродную пленку, осажденную в плазме метана на подложку  $\text{SiO}_2/\text{Si}$ .

## Методика эксперимента

В качестве исходного материала была использована пленка, полученная осаждением атомов углерода на поверхность подложки  $\text{SiO}_2/\text{Si}$  в плазме метана. Толщины  $\text{SiO}_2$  и  $\text{Si}$  составляли 300 нм и 400 мкм, соответственно. Осаждение углерода проводилось на установке ЭТНА-100-ПТ (Зеленоград, Россия) с индуктивно связанным источником плазмы. Мощность высокочастотного (13,56 МГц) генератора плазмы составляла 200 Вт при отраженной мощности 1-2 Вт. Метан запускался в реакционную камеру, предварительно откачанную до давления 0,005 мбар, со скоростью потока 60  $\text{cm}^3/\text{min}$ , что увеличивало давление до 0,08 мбар. Длительность процесса осаждения составляла от 6 до 9 минут. Температура образца в процессе обработки не превышала 50 °C. В результате осаждения формировались пленки гидрированного аморфного углерода (a-C:H) толщиной 70-80 нм, имеющие цветовой оттенок отличный от подложки. Толщины пленок были измерены с помощью рефлектометра Thetrametrisis SA FR-pOrtable (Греция) и атомно-силового микроскопа (АСМ) в составе нанолaborатории Интегра Спектра (Зеленоград, Россия).

Установка быстрого джоулевого нагрева была собрана согласно схеме, приведенной в работе Луонга и др. [3]. На установке, использованной в данной работе, конденсаторный блок имел суммарную ёмкость 180 мФ (конденсато-

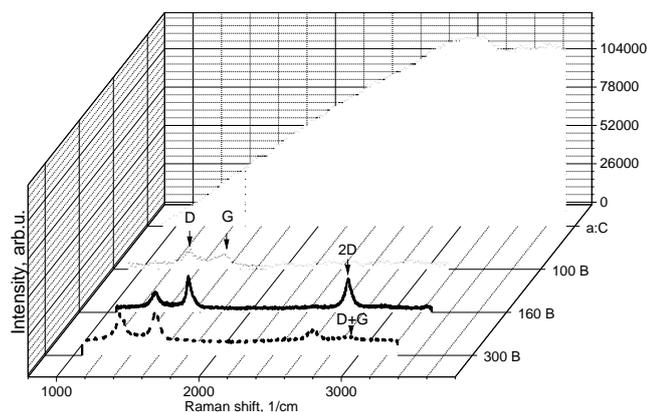
ры Jianghai CD135 емкостью 18 мФ, Китай) и был заряжен от 100 до 300 В. Образец помещался в реакционную камеру и обхватывался прижимными контактами. При замыкании ключа через заземленный держатель с образцом происходила разрядка батареи конденсаторов длительностью до 100 мс. Процесс проводился в атмосфере азота при давлении  $\sim 0,3$  бар.

Для исследований спектров комбинационного рассеяния света (КРС) использовалась нанолaborатория Интегра Спектра (Зеленоград, Россия) с длиной волны излучения лазера 532 нм (2,32 эВ) и диаметром светового пучка  $\sim 1$  мкм. Мощность лазера составляла 1 мВт для устранения перегрева исследуемых образцов. Сканирующий электронный микроскоп (СЭМ) JEOL 7800F с приставкой рентгеновской энергодисперсионной спектроскопии (РЭДС) использован для изучения морфологии поверхности и проведения элементного анализа состава поверхности образцов. Измерения вольтамперных характеристик полученных образцов были проведены двухзондовым методом при постоянном напряжении и комнатной температуре. Для создания контактов использована серебряная паста.

### Результаты и обсуждение

На рисунке 1 представлены спектры КРС до и после разряда батареи конденсаторов, заряженных до различных напряжений (100 В,

160 В и 300 В), через исследуемые образцы. Исходная углеродная пленка, полученная плазменным осаждением в метане на поверхность  $\text{SiO}_2/\text{Si}$ , имеет типичную для аморфного углерода широкую и интенсивную полосу фотолюминесценции [8,9], которая полностью затмевает спектр КРС. Проведенная флэш-обработка приводит к структурной перестройке аморфной пленки с формированием графитовой кристаллической структуры. Это следует как из подавления интенсивной полосы фотолюминесценции аморфного углерода, так и появления характерных для кристаллической структуры пиков в окрестности  $\sim 1580 \text{ см}^{-1}$  (G-пик) и  $\sim 1350 \text{ см}^{-1}$  (D-пик) в спектрах КРС. Следует отметить, что воздействие омического нагрева неоднородно по поверхности пленки. При разряде конденсаторов через образец образуются локальные пути протекания тока, в которых происходит наибольший разогрев. По мере удаления от этих областей степень кристаллизации значительно снижается и на окраинах пленки мало отличается от исходной. Прохождение тока разряда через образец вызывает почернение, связанное с графитизацией углеродной пленки, различной степени интенсивности в токопроводящих каналах и прилегающих областях. Для сравнения спектров КРС были выбраны области пленок с наибольшей степенью воздействия тока разряда батареи конденсаторов.



**Рис.1.** Спектры КРС углеродной пленки после плазменного осаждения в метане (a-C:H) и быстрого джоулевого нагрева при напряжениях 100, 160 и 300 В.

**Fig.1.** Raman spectra of carbon film after plasma deposition in methane (a-C:H) and rapid Joule heating at voltages of 100, 160 and 300 V.

В спектрах КРС природа пиков G и D связаны с дважды вырожденной (продольной оптической и плоскостной поперечной оптической) фононной модой (симметрия  $E_{2g}$ ) в центре зоны Бриллюэна [10] и «дыхательными» колебаниями шестиугольных ароматических колец атомов углерода [11], соответственно. Движение атомов, вызывающее появление D-пика в идеальной решетке графита, является запрещенным, но становится возможным при наличии разупорядочения в плоской структуре шестиугольных ячеек графита (или графена) [10]. Отношение интенсивностей пиков D и G ( $I_D/I_G$ ) используется для оценки степени дефектности кристаллической структуры графена [10]. Значение  $I_D/I_G$  в образцах, подвергнутых флэш-обработке представлено в таблице 1. Наименьшее значение  $I_D/I_G$  достигается при напряжении разряда  $U_{\text{разр}} = 160$  В и составляет  $\sim 0,8$ , что свидетельствует о значительной степени упорядоченности сформированной структуры. Как при уменьшении, так и увеличении напряжения от 160 В отношения  $I_D/I_G$  пиков возрастают. В первом случае это может быть вызвано недостаточной степенью кристаллизации, связанной с малой тепловой мощностью, выделяемой при джоулевым нагреве. В то же время, происходят перестройки в структуре, которые приводят к формированию  $sp^2$ -гибридизированных связей и подавлению люминесценции аморфного углерода. При большем напряжении ( $U_{\text{разр}} = 300$  В) избыточная тепловая мощность вероятно приводит к росту степени дефектообразования формируемых графитовых структур, на что указывает увеличение интенсивности D-пика.

**Таблица 1.** Отношение интенсивностей пиков в спектрах КРС в образцах, подвергнутых джоулеву нагреву при разряде батареи конденсаторов, заряженных до различных напряжений.

**Table 1.** Ratio of peak intensities in Raman spectra of samples subjected to Joule heating during discharge of a bank of capacitors charged to different voltages.

U, В	$I_D/I_G$	$I_{2D}/I_G$
100 В	$\sim 2$	-
160 В	$\sim 0,8$	$\sim 1,2$
300 В	$\sim 1,1$	$\sim 0,5$

В спектрах КРС, помимо G- и D-пиков, имеются полосы в окрестностях волновых чи-

сел  $\sim 2700$   $\text{см}^{-1}$  (2D-пик) и  $\sim 2930$   $\text{см}^{-1}$  (D+G-полоса) (рис.1). 2D-пик является обертоном D-пика, но для его наблюдения в спектрах КРС не требуется наличие нарушений структуры решетки [10,12]. Интенсивность этого пика максимальна при  $U_{\text{разр}} = 160$  В и значительно уменьшается при повышении напряжения разряда до 300 В. При флэш-обработке с  $U_{\text{разр}} = 100$  В данный пик не проявляется. Отношение интенсивностей пиков 2D и G ( $I_{2D}/I_G$ ) в спектрах КРС используется для оценки количества слоев графена [7,13], где  $I_{2D}/I_G < 1$  обозначает наличие многослойного мультиграфена, а  $I_{2D}/I_G > 1$  означает присутствие однослойного графена [7]. Оценки интенсивностей этих пиков представлены в таблице 1. Как следует из полученных данных, при  $U_{\text{разр}} = 160$  В формируется больше однослойного графена, чем при 300 В, в котором преобладают многослойные графеновые чешуйки. Вместе с этим, незначительное значение соотношения  $I_{2D}/I_G$  ( $\sim 1,2$ ) и достаточно высокое значение  $I_D/I_G$  ( $\sim 0,8$ ) свидетельствуют в пользу того, что формируются чешуйки сморщенного графена [14].

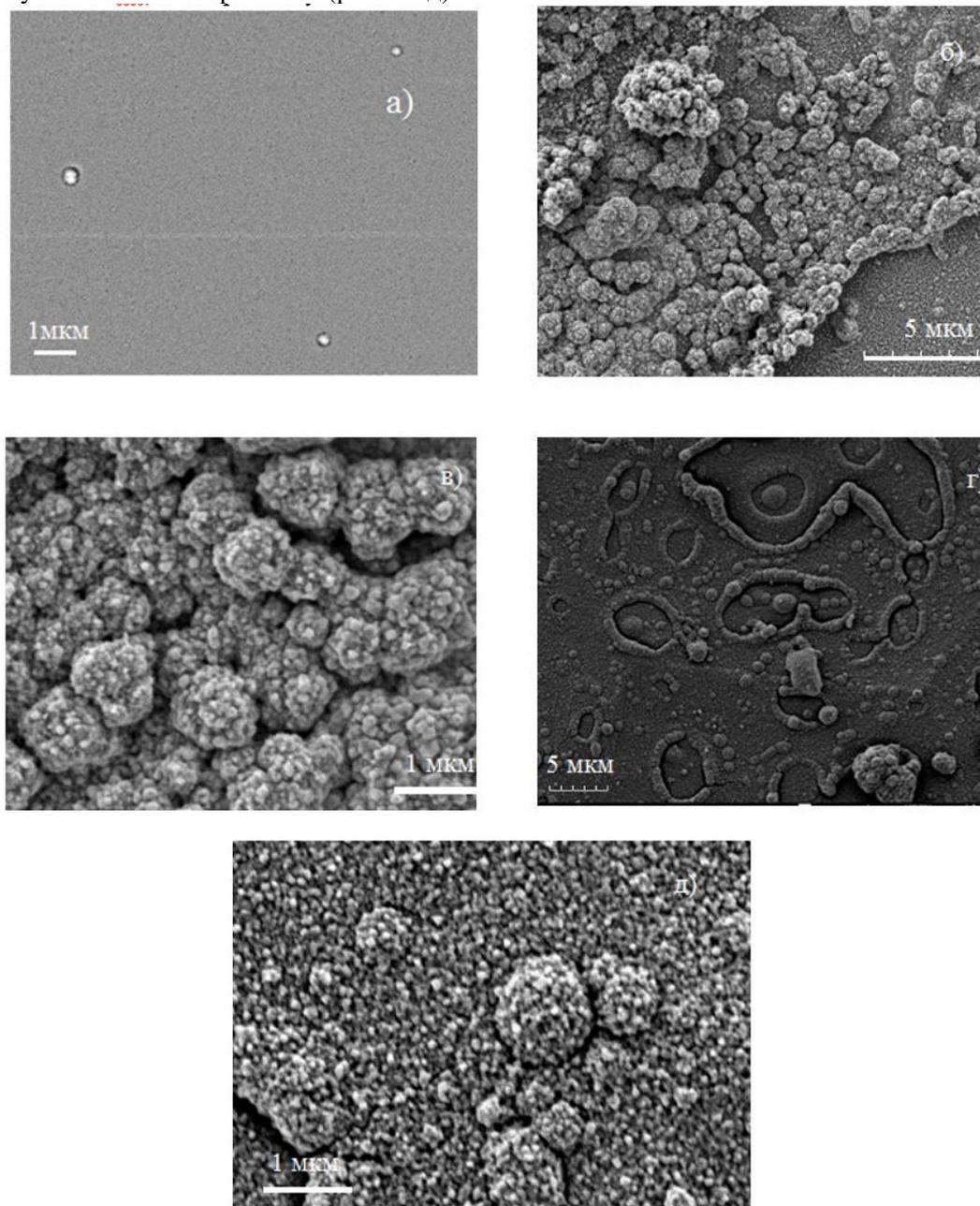
Слабая и широкая полоса D+G-полоса является комбинацией D- и G-пиков и проявляется в спектрах КРС при наличии дефектов [10]. Пики  $TS_1$  ( $1886$   $\text{см}^{-1}$ ) и  $TS_2$  ( $2031$   $\text{см}^{-1}$ ), соответствующие турбостратному графену и наблюдаемые в спектрах КРС после флэш-обработки углеродных прекурсоров [3,5,6,14], не обнаружены.

Таким образом, проведенный анализ спектров КРС показывает наличие оптимальных условий флэш-обработки, которые могут привести к формированию графеноподобных структур высокой степени совершенства.

Изображения исходной поверхности аморфной пленки углерода и после её флэш-обработок при  $U_{\text{разр}} = 160$  В-300 В, полученные методом СЭМ, показаны на рисунке 2. Поверхность а-С:Н, полученная осаждением в плазме метана, имеет ровную и однородную структуру (рис.2 а). Флэш-обработка при  $U_{\text{разр}} = 160$  В приводит к значительному изменению морфологии поверхности (рис.2 б, в). На поверхности можно выделить частицы округлой формы размерами до 1 мкм. Местами эти объекты слипаются между собой, образуя агрегации размерами до нескольких единиц микрометров (рис.2 б). Также видно, что эти образования имеют зернистую структуру с диаметром зерен около 100 нм (рис.2 в). При разряде батареи, заряженной до напряжения 300 В, на поверхности по-

являются «кратеры» размерами от нескольких единиц до десятков микрометров (рис. 2 г). Количество шарообразных частиц становится заметно меньше, вместе с этим увеличивается концентрация мелких зерен размерами  $\sim 100$  нм, которыми усеяна вся поверхность (рис. 2 д).

Увеличение числа таких зерен могло быть вызвано распадом крупных  $\sim 100$  нм шаровидных частиц при увеличении напряжения воздействия, сопровождаемое ростом тока разряда и выделяемого количества теплоты.

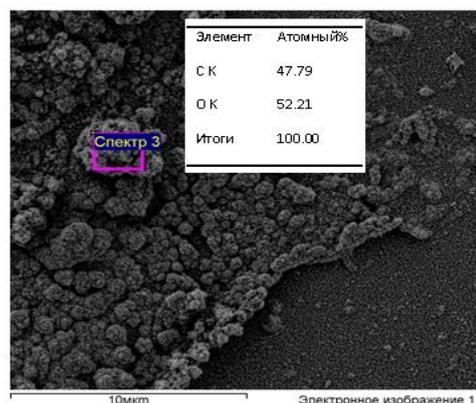


**Рис.2.** Изображения, полученные методом СЭМ: а) исходной поверхности аморфной пленки углерода; б) и в) после флэш-обработки при разряде батареи напряжением 160 В при различных увеличениях; г) и д) после флэш-обработки при разряде батареи напряжением 300 В при различных увеличениях

**Fig.2.** SEM images of a) the initial surface of the amorphous carbon film; b) and c) after flash treatment with a battery discharge of 160 V at different magnifications; d) and e) after flash treatment with a battery discharge of 300 V at different magnifications.

Элементный анализ, проведенный методом РЭДС, показал высокое содержание кислорода в полученных пленках (вставка на рис.3). Отношение содержания атомов кислорода и углерода (О/С) в разных точках на поверхности пленок варьирует в пределах от 0,9 до 1,1 при напряжении разряда 160 В. При увеличении напряжения до 300 В это отношение увеличивается до 1,25. Разброс значений О/С может быть вызван неравномерным разогревом образца от каналов протекания электрического тока разряда к периферийным областям, приводящее к разным скоростям реакций, идущих с участием кислорода. Особенностью

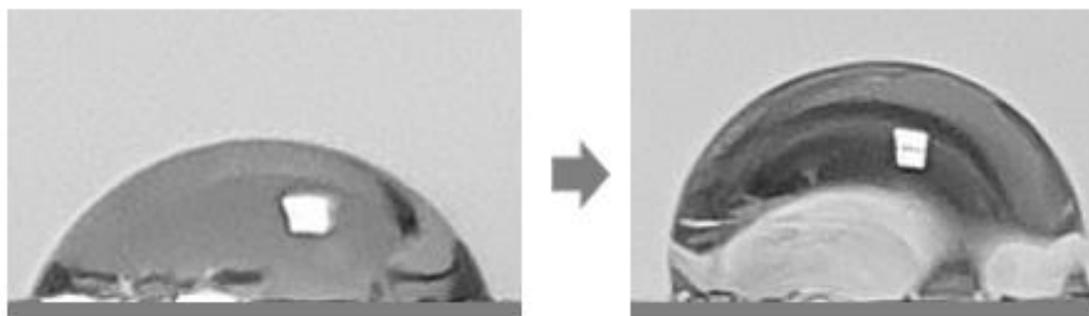
методики РЭДС является нечувствительность к содержанию атомов водорода, но проведенные предварительные исследования показали наличие интенсивных пиков в ИК-спектрах, связанных с наличием комплексов водорода, в термообработанных при 650 °С аморфных углеродных пленках, полученных осаждением в плазме метана [15]. Наблюдаемые на рисунке 2 г кратеры могли быть вызваны интенсивным выходом газов (прежде всего водорода) из структуры материала при разогреве.



**Рис.3.** Содержание кислорода и углерода на поверхности пленки в области, обозначенной как «Спектр 3»

**Fig.3.** Oxygen and carbon content on the film surface in the area designated as «Спектр 3»

Для исследования гидрофильных свойств наносилась капля дистиллированной воды на поверхность образца (рис.4). Краевой угол смачивания показан на рисунке 4. В результате флэш-обработки при  $U_{\text{разр}}=160$  В краевой угол смачивания, возрастает от  $\sim 70^\circ$  (гидрофильное состояние), соответствующий аморфному углероду, до  $\sim 105^\circ$  (гидрофобное состояние). Такой переход из гидрофильного состояния в гидрофобное может быть вызван «эффектом лотоса» [16], связанного с наличием большого числа сферических частиц микрометровых размеров и их агломераций на поверхности пленки.



**Рис.4.** Изменение краевого угла смачивания углеродной пленки до и после флэш-обработки при напряжении  $U = 160$  В

Измерения вольт-амперных характеристик показали значительное уменьшение электрического сопротивления исходной аморфной углеродной пленки, являющейся изолятором ( $R > 10^{12}$  Ом), до значений  $\sim 1,5$  кОм/квadrat после флэш-обработки ( $U=160$  В). Увеличение элек-

тропроводности объясняется переходом углерода из аморфного состояния в электропроводящую графитизированную структуру.

При быстром джоулевым нагреве углеродных прекурсоров в основном формируются две углеродные структуры – это турбостратный

флэш-графен (тФг) и листы сморщенного графена [14]. Проведенное в работе Стэнфорда и др. [14] атомистическое моделирование показало, что при термическом отжиге преимущественно формируется сморщенный графен, в котором выравнивание графитовых плоскостей минимально или вовсе отсутствует, в отличие от тФг, формируемого при прямом воздействии тока, проходящего через материал. Источником формирования кристаллической структуры в обоих случаях служит подвижный углерод из аморфного слоя. В соответствии с этим механизмом на начальных этапах нагрева аморфный углерод не имеет жесткой ~~значительной~~ структуры и подвергается быстрой кристаллизации, сопровождаемой дегазацией, что приводит к образованию графеноподобной структуры. Быстрое охлаждение приводит к «застыванию» образовавшейся структуры. Этот процесс приводит к существенной трансформации спектров КРС, приводящей к преобладанию  $sp^2$ -гибридизированных связей в структуре материала (рис.1).

Наблюдаемые в СЭМ шарообразные формирование подобны сферическим частицам, формируемым в флэш-графене, и которые являются зародышами тФг [14]. Отсутствие пиков  $TS_1$  и  $TS_2$ , связанных с присутствием тФг, в спектрах КРС может быть вызвано недостаточной тепловой мощностью, выделяемой при джоулевым нагреве образцов и их слабой интенсивностью [3]. В результате этого не происходит слияния сфероидальных частиц и образование ориентированных турбостратных листов графена. Как следует из данных РЭДС, полученные пленки имеют высокие значения отношения содержания атомов кислорода к углероду (О/С) (от 0,9 до 1,25), существенно превышающие этот параметр для оксида графена (до 0,49) и чистого графена (0,052) [17]. Размеры формируемых углеродных сферических частиц могут существенно возрастать при впитывании воды или ее паров из окружающей среды. Как было показано в работе Цай и др. [18], размеры частиц Q-графена значительно расширились (от 100 нм до 1,5 мкм в диаметре) при погружении в воду. Это объясняет наличие крупных сферических объектов (до 1 мкм) в полученных пленках (рис.2). Кроме того, наличие водорода в исходных пленках углерода, а также поглощение кислорода из окружающей среды в процессе флэш-обработки и/или после

флэш-обработки могут быть причиной высокого содержания воды в пленках.

### Заключение

Впервые проведено исследование воздействия быстрого (<100 мс) джоулевого нагрева на свойства аморфных углеродных пленок, сформированных осаждением в плазме метана. Ток разряда батареи конденсаторов емкостью 180 мФ, заряженных до напряжения в пределах от 100 до 300 В, вызывает выделение значительного количества тепла и нагрев образцов до высоких температур за короткий промежуток времени. Анализ спектров КРС показал наличие оптимальных условий быстрого джоулевого нагрева, которые приводят к формированию графеноподобных структур высокой степени совершенства. В результате такой обработки происходит структурная перестройка а-С:Н, приводящая к графитизации и значительному повышению электропроводности (от состояния изолятора до 1,5 кОм/квадрат). Исследования морфологии поверхности показали формирование шарообразных частиц и их агломератов размерами до единиц микрометров, состоящих из зерен диаметром около 100 нм. Такая структура вероятно ответственна за переход состояния поверхности из гидрофильного в гидрофобное благодаря «эффекту лотоса». Полученные результаты могут быть востребованы для лучшего понимания физических процессов, протекающих при флэш-обработке углеродных прекурсоров, с целью получения графеноподобных материалов, пригодных для широкого круга практического применения.

### Список литературы

1. Aslan N. Structural, photovoltaic and optoelectronic properties of graphene–amorphous carbon nanocomposite //Journal of Materials Science: Materials in Electronics. 2021. V. 32. N. 12. P. 16927-16936.
2. Mbayachi V. B., Ndayiragije E., Sammani T., Taj S., Mbuta E. R. Graphene synthesis, characterization and its applications: A review //Results in Chemistry. 2021. V. 3. P. 100163.
3. Luong D. X., Bets K. V., Algozeeb W. A., Stanford M. G., Kittrell C., Chen W., Tour J. M. Gram-scale bottom-up flash graphene synthesis //Nature. 2020. V. 577. N. 7792. P. 647-651.
4. Sun Z., Hu Y. H. Ultrafast, low-cost, and mass production of high-quality graphene

//Angewandte Chemie International Edition. 2020. V. 59. N. 24. P. 9232-9234.

5. Wyss K. M., Luong D. X., Tour J. M. Large-scale syntheses of 2D materials: flash joule heating and other methods //Advanced materials. 2022. Vol. 34. N. 8. P. 2106970.

6. Advincula, P. A., Luong, D. X., Chen, W., Raghuraman, S., Shahsavari, R., Tour, J. M. Flash graphene from rubber waste //Carbon. 2021. V. 178. P. 649-656.

7. Liu X., Luo H. Preparation of Coal-Based Graphene by Flash Joule Heating //ACS omega. 2024. V. 9. N. 2. P. 2657-2663.

8. Ferrari A. C., Robertson J. Resonant Raman spectroscopy of disordered, amorphous, and diamondlike carbon //Physical review B. 2001. V. 64. N. 7. P. 075414.

9. Casiraghi C., Ferrari A. C., Robertson J. Raman spectroscopy of hydrogenated amorphous carbons //Physical Review B—Condensed Matter and Materials Physics. 2005. V. 72. N. 8. P. 085401.

10. Wu, J. B., Lin, M. L., Cong, X., Liu, H. N., Tan, P. H. Raman spectroscopy of graphene-based materials and its applications in related devices //Chemical Society Reviews. 2018. V. 47. N. 5. P. 1822-1873.

11. Thapliyal, V., Alabdulkarim, M. E., Whelan, D. R., Mainali, B., Maxwell, J. L. A concise review of the Raman spectra of carbon allotropes //Diamond and Related Materials. 2022. V. 127. P. 109180.

12. Тимофеева, Т. Е., Неустроев, Е. П., Попов, В. И., Винокуров, П. В., Тимофеев, В. Б. Применение вейвлет-преобразований к анализу компонентов 2D-пика рамановского спектра трех-и четырехслойного графена //Оптика и спектроскопия. – 2018. – Т. 125. – №. 5. – С. 588-594.

13. Beams R., Cañado L. G., Novotny L. Raman characterization of defects and dopants in graphene //Journal of Physics: Condensed Matter. 2015. V. 27. N. 8. P. 083002.

14. Stanford M. G., Bets K. V., Luong D. X., Advincula P. A., Chen W., Li J. T., Tour J. M. Flash graphene morphologies //ACS nano. 2020. V. 14. N. 10. P. 13691-13699.

15. Neustroev E. P., Prokopiev A. R., Popov V. I., Protopopov F. F., Semenov S. O. Optical properties of thin films formed by carbon deposition in methane plasma and subsequent annealing //AIP Conference Proceedings. AIP Publishing, 2021. V. 2328. N. 1.

16. Zhang C., Liang F., Zhang W., Liu H., Ge M., Zhang Y., Tang Y. Constructing mechanochemical durable and self-healing superhydrophobic surfaces //ACS omega. – 2020. V. 5. N. 2. P. 986-994.

17. Randviir E. P., Brownson D. A., Gómez-Mingot M., Kampouris D. K., Iniesta J., Banks C. E. Electrochemistry of Q-graphene //Nanoscale. 2012. V. 4. N. 20. P. 6470-6480.

18. Cai Y., Feng L., Hua Y., Liu H., Yin M., Lv X., Wang H. Q-Graphene-loaded metal organic framework nanocomposites with water-triggered fluorescence turn-on: fluorimetric test strips for directly sensing trace water in organic solvents //Chemical Communications. 2018. V. 54. N. 96. P. 13595-13598.

### Информация об авторах

*Е. П. Неустроев – кандидат физико-математических наук, доцент, доцент кафедры радиофизики и электронных систем физико-технического института Северо-Восточного федерального университета имени М.К. Аммосова.*

*А. Р. Прокопьев – кандидат технических наук, старший научный сотрудник лаборатории «Дизайн-центр электроники «Север»» Северо-Восточного федерального университета имени М.К. Аммосова, ведущий научный сотрудник Академии наук РС(Я).*

### References

1. Aslan, N. (2021). Structural, photovoltaic and optoelectronic properties of graphene–amorphous carbon nanocomposite. Journal of Materials Science: Materials in Electronics, 32(12), 16927-16936.

2. Mbayachi, V. B., Ndayiragije, E., Sammani, T., Taj, S., & Mbuta, E. R. (2021). Graphene synthesis, characterization and its applications: A review. Results in Chemistry, 3, 100163.

3. Luong, D. X., Bets, K. V., Algozeeb, W. A., Stanford, M. G., Kittrell, C., Chen, W., ... & Tour, J. M. (2020). Gram-scale bottom-up flash graphene synthesis. Nature, 577(7792), 647-651.

4. Sun, Z., & Hu, Y. H. (2020). Ultrafast, low-cost, and mass production of high-quality graphene. Angewandte Chemie International Edition, 59(24), 9232-9234.

5. Wyss, K. M., Luong, D. X., & Tour, J. M. (2022). Large-scale syntheses of 2D materials:

- flash joule heating and other methods. *Advanced materials*, 34(8), 2106970.
6. Advincula, P. A., Luong, D. X., Chen, W., Raghuraman, S., Shahsavari, R., & Tour, J. M. (2021). Flash graphene from rubber waste. *Carbon*, 178, 649-656.
  7. Liu, X., & Luo, H. (2024). Preparation of Coal-Based Graphene by Flash Joule Heating. *ACS omega*, 9(2), 2657-2663.
  8. Ferrari, A. C., & Robertson, J. (2001). Resonant Raman spectroscopy of disordered, amorphous, and diamondlike carbon. *Physical review B*, 64(7), 075414.
  9. Casiraghi, C. F. A. R. J., Ferrari, A. C., & Robertson, J. (2005). Raman spectroscopy of hydrogenated amorphous carbons. *Physical Review B—Condensed Matter and Materials Physics*, 72(8), 085401.
  10. Wu, J. B., Lin, M. L., Cong, X., Liu, H. N., & Tan, P. H. (2018). Raman spectroscopy of graphene-based materials and its applications in related devices. *Chemical Society Reviews*, 47(5), 1822-1873.
  11. Thapliyal, V., Alabdulkarim, M. E., Whelan, D. R., Mainali, B., & Maxwell, J. L. (2022). A concise review of the Raman spectra of carbon allotropes. *Diamond and Related Materials*, 127, 109180.
  12. Timofeeva, T.E., Neustroev, E.P., Popov, V.I., Vinokurov, P.V., & Timofeev, V.B. (2018). Primenenie vejrlet-preobrazovanij k analizu komponentov 2D-pika ramanovskogo spektra trekh-i chetyrekh-slojnogo grafena. *Optika i spektroskopija*, 125(5), 588-594.
  13. Beams, R., Cançado, L. G., & Novotny, L. (2015). Raman characterization of defects and dopants in graphene. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 27(8), 083002.
  14. Stanford, M. G., Bets, K. V., Luong, D. X., Advincula, P. A., Chen, W., Li, J. T., ... & Tour, J. M. (2020). Flash graphene morphologies. *ACS nano*, 14(10), 13691-13699.
  15. Neustroev, E. P., Prokopiev, A. R., Popov, V. I., Protopopov, F. F., & Semenov, S. O. (2021, March). Optical properties of thin films formed by carbon deposition in methane plasma and subsequent annealing. In *AIP Conference Proceedings* (Vol. 2328, No. 1). AIP Publishing.
  16. Zhang, C., Liang, F., Zhang, W., Liu, H., Ge, M., Zhang, Y., ... & Tang, Y. (2020). Constructing mechanochemical durable and self-healing superhydrophobic surfaces. *ACS omega*, 5(2), 986-994.
  17. Randviir, E. P., Brownson, D. A., Gómez-Mingot, M., Kampouris, D. K., Iniesta, J., & Banks, C. E. (2012). Electrochemistry of Q-graphene. *Nanoscale*, 4(20), 6470-6480.
  18. Cai, Y., Feng, L., Hua, Y., Liu, H., Yin, M., Lv, X., ... & Wang, H. (2018). Q-Graphene-loaded metal organic framework nanocomposites with water-triggered fluorescence turn-on: fluorimetric test strips for directly sensing trace water in organic solvents. *Chemical Communications*, 54(96), 13595-13598.

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

*E. P. Neustroev – Candidate of Physical and Mathematical Sciences, Associate Professor, Associate Professor of the Department of Radiophysics and Electronic Systems of the Physics and Technology Institute of the M.K. Ammosov North-Eastern Federal University.*

*A. R. Prokopev – Candidate of Technical Sciences (PhD in Technics), Senior Researcher of the Laboratory of Electronics Design Center “Sever” of the M.K. Ammosov North-Eastern Federal University, Leading Researcher of the Academy of Sciences of the Republic of Sakha (Yakutia).*

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

Статья поступила в редакцию 08.11.2024; одобрена после рецензирования 17.01.2025; принята к публикации 03.02.2025.

The article was received by the editorial board on 08 Nov. 2024; approved after reviewing 17 Jan. 2025; accepted for publication 03 Feb. 2025.

Научная статья

1.3.8. Физика конденсированного состояния (физико-математические науки)

УДК 539.911

doi: 10.25712/ASTU.1811-1416.2025.01.011

## СТРУКТУРНО-ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ В ИНТЕРМЕТАЛЛИДЕ NiAl ПРИ ОДНООСНЫХ ВЫСОКОСКОРОСТНЫХ ДЕФОРМАЦИЯХ В ОТСУТСТВИИ ДИССИПАЦИИ ЭНЕРГИИ

Михаил Дмитриевич Старостенков<sup>1†</sup>, Евгений Викторович Лакман<sup>2</sup>, Цзян Би<sup>3</sup>, Гоцзян Донг<sup>4</sup>, Нгуен Чонг Хоанг Чунг<sup>5</sup>

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

<sup>3,4</sup> Яншаньский университет, Западный проспект Хэбэй № 438, 066004, Циньхуандао, Китай

<sup>5</sup> Ядерный исследовательский институт, Далат, Вьетнам

<sup>1</sup> genphys@mail.ru†, <https://orcid.org/0000-0002-6326-761>

<sup>2</sup> lakman.e00@gmail.com, <https://orcid.org/0009-0000-6994-741X>

<sup>3</sup> bijiang198905@163.com, <http://orcid.org/0000-0002-7573-U37X>

<sup>4</sup> dgj@ysu.edu.cn, <https://orcid.org/0000-0001-9123-8599>

<sup>5</sup> trungth@gmail.com, <https://orcid.org/0009-0006-4350-8439>

**Аннотация.** Методом компьютерного эксперимента проведено исследование структурно-фазовых превращений возможных в интерметаллиде NiAl состава 50 % (ат.) Al и 50 % (ат.) Ni в условиях воздействия высокоскоростной деформации со скоростями превышающими скорость звука  $5 \cdot 10^9$  с<sup>-1</sup> и  $5 \cdot 10^{10}$  с<sup>-1</sup>. Условия эксперимента задавались такими, чтобы не было диссипации энергии в волнах разгрузки. Взаимодействия между атомами в сплаве задавались в приближении многочастичного потенциала Мишина с соавторами. Монокристалл представлялся в виде куба с длиной сторон ребер 57,6 Å с ориентацией осей [100], [010], [001]. Показано, что одноосное растяжение сопровождается двумя фазовыми превращениями ОЦК – ОЦК+ГЦК и ОЦК+ГЦК – ГЦК. При одноосном сжатии происходят фазовые превращения ОЦК – ОЦК+ГПУ и ОЦК+ГПУ – ГПУ. Сжатие при температуре 300 К в структуре возникают дефекты упаковки с ГЦК прослойками. При более высоких температурах подобных дефектов не образуется. С ростом скоростей деформации возрастает предел текучести материала. На всех этапах деформация происходит по квазиупругому механизму. В переходных этапах наблюдаются области пластической деформации, однако движение дислокаций реализуется за счет прикладываемого внешнего напряжения без вклада тепловых колебаний решетки.

**Ключевые слова:** интерметаллид, сверхструктура, фазовый переход, фаза, симметрия, деформация, напряжение, растяжение, сжатие, монокристалл, дислокация.

---

**Для цитирования:** Старостенков М.Д., Лакман Е.В., Цзян Би, Гоцзян Донг, Чунг Н.Ч.Х. Структурно-фазовые превращения в интерметаллиде NiAl при одноосных высокоскоростных деформациях в отсутствии диссипации энергии // Фундаментальные проблемы современного материаловедения. 2025. Т. 22, № 1. С. 109–115. doi: 10.25712/ASTU.1811-1416.2025.01.011.

---

Original article

## STRUCTURAL PHASE TRANSFORMATIONS IN INTERMETALLIC NiAl UNDER UNIAXIAL HIGH-SPEED DEFORMATIONS IN THE ABSENCE OF ENERGY DISSIPATION

Mikhail D. Starostenkov<sup>1†</sup>, Evgenii V. Lakman<sup>2</sup>, Jiang Bi<sup>3</sup>, Guojiang Dong<sup>4</sup>, N. T. H. Trung<sup>5</sup><sup>1,2</sup> I.I. Polzunov Altai State Technical University, Lenin Pr., 46, Barnaul, 656038, Russia<sup>3,4</sup> Yanshan University, West Hebei Avenue No. 438, Qinhuangdao, 066004, China<sup>5</sup> Nuclear Research Institute, Dalat, Vietnam<sup>1</sup> genphys@mail.ru†, <https://orcid.org/0000-0002-6326-761><sup>2</sup> lakman.e00@gmail.com, <https://orcid.org/0009-0000-6994-741X><sup>3</sup> bijiang198905@163.com, <http://orcid.org/0000-0002-7573-U37X><sup>4</sup> dgj@ysu.edu.cn, <https://orcid.org/0000-0001-9123-8599><sup>5</sup> trungnth@gmail.com, <https://orcid.org/0009-0006-4350-8439>

**Abstract.** Using a computer experiment, the structural and phase transformations possible in the intermetallic compound NiAl 50% (at.) Al and 50% (at.) Ni under conditions of high-speed deformation at speeds exceeding the speed of sound of  $5 \cdot 10^9 \text{ s}^{-1}$  and  $5 \cdot 10^{10} \text{ s}^{-1}$  were studied. The experimental conditions were set in such a way that no energy dissipation occurred in the unloading waves. The interactions between atoms in the alloy were specified in the approximation of the many-particle potential of Mishin et al. The single crystal was represented as a cube with an edge length of 57.6 Å with the orientation of the axes [100], [010], [001]. It is shown that uniaxial tension is accompanied by two phase transformations: BCC – BCC+FCC and BCC+FCC – FCC. During uniaxial compression, phase transformations BCC – BCC+HCP and BCC+HCP – HCP occur. Compression at 300 K at the last front, manufacturing defects with FCC interlayers. At higher temperatures, such defects do not form. As the deformation rate increases, the yield strength of the material increases. At all stages, deformation occurs according to a quasi-elastic mechanism. At transition stages, areas of plastic deformation are observed, but the movement of dislocations is carried out due to the applied external stress without the contribution of thermal vibrations of the lattice. At transition stages, areas of plastic deformation are observed, but the movement of dislocations is carried out due to the applied external stress without the contribution of thermal vibrations of the lattice.

**Keywords:** intermetallic, superstructure, phase transition, phase, symmetry, strain, stress, tension, compression, single crystal, dislocation.

**For citation:** Starostenkov, M. D., Lakman, E. V., Bi, j., Dong, G., Trung, N. T. H. (2025). Structural phase transformations in intermetallic NiAl under uniaxial high-speed deformations in the absence of energy dissipation. *Fundamental'nye problemy sovremennoy materialovedeniya (Basic Problems of Material Science (BPMS))*, 22(1), 109–115. (In Russ.). doi: 10.25712/ASTU.1811-1416.2025.01.011.

## Введение

Среди огромного набора сплавов, находящихся широкое применение в качестве высокопрочных материалов, используемых на практике и возможных для последующих целей, выделяется система Ni–Al. Интересной особенностью данного сплава является его фазовая стабильность в интервале  $\pm 5 \%$  (ат.) вблизи эквиатомного состава. Сплав представляется интерметаллидом со сверхструктурой B2 на основе ОЦК решетки. Отметим, что интерметаллид NiAl обладает достаточно высокой температурой плавления, составляющей 1911 К, более чем на 180 К превышающей температуру плавления Ni (1728 К) и даже температуру плавления Fe<sub>8</sub> (1811 К) [1, 2].

Как следует ожидать в ряду сплавов могут быть системы с достаточно высокой температурой плавления, по сравнению с «чистыми» металлами. В то же время данный тип сплава обладает ценной для практического применения особенностью – низкой плотностью, что является полезным фактором его использования в аэрокосмических технологиях. Внешнее интенсивное воздействие на сплав может вызвать серию фазовых превращений, меняющих структуру и сверхструктуру интерметаллида, а следовательно, создавать новые физические и физико-механические свойства, которые могут находить определенное практическое применение. К таким воздействиям относятся одно и трехстороннее сжатие или растяжение, гидростатическое сжатие и растяже-

ние, импульсное тепловое и радиационное воздействие, ионная имплантация, микролегирование.

В системе NiAl в диапазоне концентраций компонентов  $50 \pm 5\%$  (ат.) в процессах высокоскоростных импульсных воздействий на наноровне могут возникать новые метастабильные образования (фазы), которые меняют физические и физико-механические свойства материала [3].

Наиболее простым способом для понимания возможных превращений является проведение компьютерного эксперимента. В настоящей работе представляются результаты исследований, выполняемых на основе метода молекулярной динамики [4]. При проведении подобных экспериментов следует найти наиболее адекватное представление межатомных взаимодействий, достаточно надежно описывающий известный набор экспериментальных данных материала: равновесный параметр решетки, энергии межатомных связей компонентов сплава, объемные модули упругие константы энергии образования точечных дефектов, динамические характеристики и другие [5]. В последние годы наиболее удачное представление межатомных связей для сплава NiAl на основе ОЦК решетки было выполнено в работах Мишина с соавторами [6]. В диссертации [7-9] было выполнено молекулярно-динамическое моделирование радиационных повреждений в сплаве NiAl со сверхструктурой B2 в приближении многочастичного потенциала (ЕАМ), в модели Мишина и др [6]. Для исследования процессов ионной бомбардировки авторы [7] модифицировали потенциал Мишина.

В данной работе проведено одноосное сжатие и растяжение монокристалла NiAl при различных скоростях деформации. Интервалы скоростей деформации были взяты значительно превышающими скорость звука в интерметаллиде NiAl, которая составляет  $8 \cdot 10^3 \text{ c}^{-1}$ . В выбранной модели скорость деформации составляла  $5 \cdot 10^9 \text{ c}^{-1}$  и  $5 \cdot 10^{10} \text{ c}^{-1}$ . Такие скорости достигаются лишь при ударно-волновом воздействии. В нашем случае отсутствует волна разгрузочного воздействия на материал [10]. Это возможно в каналах прохождения треков в материале, облучаемом частицами высокой энергии [11].

### Материалы и методика эксперимента

Объектом исследования является монокристалл NiAl со сверхструктурой B2 с параметром решетки  $a = 2,88 \text{ \AA}$ . Монокристалл представлял собой куб с длиной ребра  $57,6 \text{ \AA}$  с кристаллографической ориентацией [100], [010], [001] по осям X, Y и Z. Граничные условия во всех направлениях периодические.

Для описания межатомных взаимодействий использовался многочастичный потенциал Мишина [6], имеющий вид:

$$V_{NiAl}(r) = \psi\left(\frac{r - r_c}{h}\right) \times [a_1 e^{-b_1 r} V_{NiNi}(c_1(r - r_1)) + a_2 e^{-b_2 r} V_{AlAl}(c_2(r - r_2))], \#(1)$$

где  $\psi(x)$  – функция обрезания, имеющая вид:

$$\psi(x) = f(x) = \begin{cases} x^4 & x < 0 \\ \frac{1}{1 + x^4} & x < 0 \\ 0 & x \geq 0 \end{cases} \#(2)$$

Функция  $\psi(x)$  позволяет, плавно устремить к нулю межатомные взаимодействия на расстоянии  $r \geq r_c$ . Параметры потенциала подгонялись под экспериментальные значения параметра решетки, энергии упорядочения и упругих постоянных интерметаллида NiAl путем оптимизации среднеквадратичного отклонения свойств от целевых значений с применением метода имитации отжига.

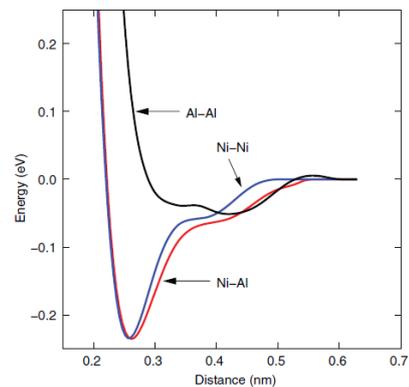


Рис.1. Вид функций парного взаимодействия потенциала Мишина [2]

Fig.1. Type of pair interaction functions of the Mishin potential [2]

Молекулярно-динамическое моделирование проводилось с использованием программного пакета LAMMPS (Large-scale Atomic/Molecular Massively Parallel Simulator) [12]. Для визуализации, полученных результа-

тов использовался пакет OVITO (Open Visualization Tool) [13].

Перед проведением одноосного растяжения и сжатия всем атомам присваивалась начальная скорость, которая соответствовала температуре 300 К. Затем структура уравнивалась при 300 К с использованием NPT ансамбля в течении 10 пс, временной шаг 0,001 пс. Деформация монокристалла проводилась в направлении [100], со скоростью  $5 \cdot 10^9 \text{ c}^{-1}$  и  $5 \cdot 10^{10} \text{ c}^{-1}$  при растяжении и  $-5 \cdot 10^9 \text{ c}^{-1}$  и  $-5 \cdot 10^{10} \text{ c}^{-1}$  при сжатии до момента достижения деформации 50 %. Атомные напряжения были рассчитаны с использованием теоремы Вириала [11]:

$$PV = \sum_i^N m_i \vartheta_i \otimes \vartheta_i + \frac{\sum_i^{N'} \mathbf{r}_i \otimes \mathbf{f}_i}{d}, \#(3)$$

где  $\mathbf{P}$  – тензор давления,  $V$  – объем системы,  $N$  – количество атомов в кристалле,  $m$  – масса атома  $i$ ,  $\vartheta$  – вектор скорости атома  $i$ , символ  $\otimes$  обозначает скалярное произведение,  $N'$  – количество атомов внутри расчетного блока и за его пределами (для периодических граничных условий),  $\mathbf{r}$  – положение атома  $i$ , определяемое радиус-вектором,  $\mathbf{f}$  – вектор силы действующий на атом  $i$ ,  $d$  – размерность системы, равная трем.

Для построения зависимости напряжения от деформации, использовалась компонента тензора напряжений  $\sigma_{xx}$ . В процессе растяжения температура поддерживалась постоянной (300 К) с использованием NPT ансамбля.

### Результаты и их обсуждение

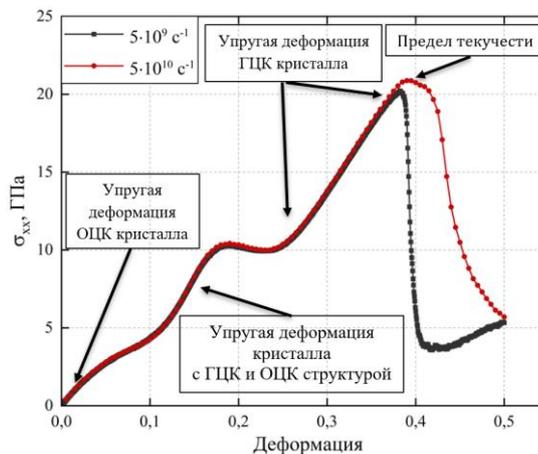


Рис.2. Зависимость компоненты тензора напряжений  $\sigma_{xx}$  от деформации

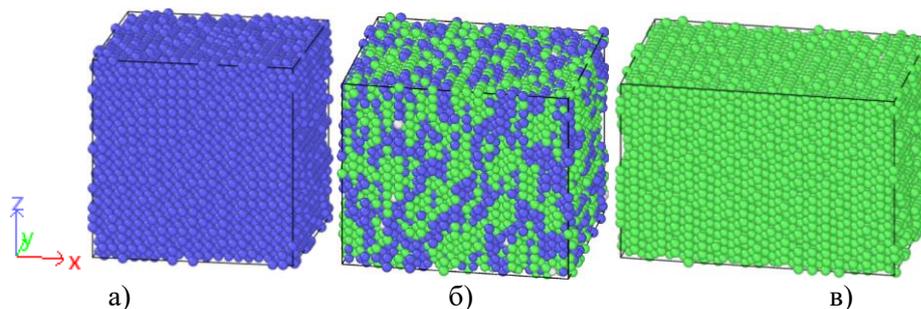
Fig.2. Dependence of the stress tensor component  $\sigma_{xx}$  on strain

На рисунке 2 представлены результаты по одноосному растяжению монокристалла NiAl при различной скорости деформации.

Структурное окружение атома анализировалось с помощью модификатора common neighbor analysis в системе OVITO. По результатам анализа, одноосная деформация растяжения монокристалла NiAl сопровождается двумя фазовыми превращениями. Первое фазовое превращение происходит при деформации 8 % и приводит к образованию областей с гранецентрированной кубической решеткой в монокристалле с объемноцентрированной кубической решеткой. Второе фазовое превращение происходит при значении деформации 21 % и сопровождается образованием монокристалла NiAl с гранецентрированной кубической решеткой.

Упругая деформация монокристалла с гранецентрированной кубической решеткой завершается текучестью с образованием дислокаций типа Шокли с вектором Бюргера  $\mathbf{b} = a/6 <112>$ . Увеличение скорости деформации, приводит к плавному снижению напряжений после достижения предела текучести, растяжение при низкой скорости деформации отличается меньшим по значению пределом текучести и резким уменьшением напряжений после его достижения.

Анализ ближайших соседей атома на различных стадиях деформации приведен на рисунке 3. На рисунке 3 синему цвету соответствует ОЦК структура, зеленому цвету соответствует ГЦК структура, а белому цвету неизвестная координационная структура.



**Рис.3.** Анализ ближайших соседей в программе OVITO: а) структура блока при значении деформации 0 %, б) структура блока при значении деформации 13 %, в) структура блока при значении деформации 35 %

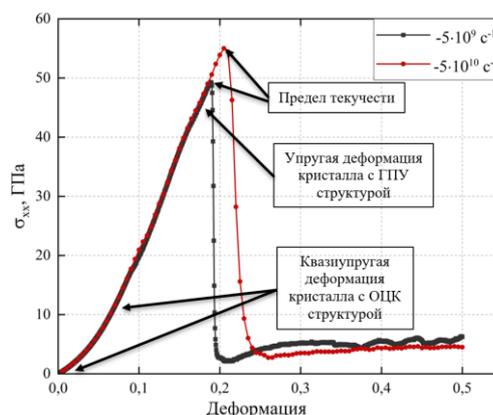
**Fig.3.** Common neighbors analysis in the OVITO program: a) block structure with a deformation value of 0 %, b) block structure with a deformation value of 13 %, c) block structure with a deformation value of 35 %

Для случая одноосного сжатия со скоростью деформации  $-5 \cdot 10^9 \text{ c}^{-1}$ , характерны следующие стадии: квазиупругая деформация кристалла с ОЦК решеткой 0 – 9 %, квазиупругая деформация монокристалла с ОЦК и ГПУ структурой 9 – 17%, упругая деформация кристалла с ГПУ структурой 17 – 18,9 %, пластическая деформация. При большей скорости деформации, наблюдается увеличение предела текучести, с сохранением стадий деформации в упругой области.

При формировании ГПУ структуры происходит образование дислокаций с вектором Бюргерса  $\mathbf{b} = a/3 \langle 1\bar{1}00 \rangle$ . Монокристалл с ГПУ структурой содержал прослойки с ГЦК

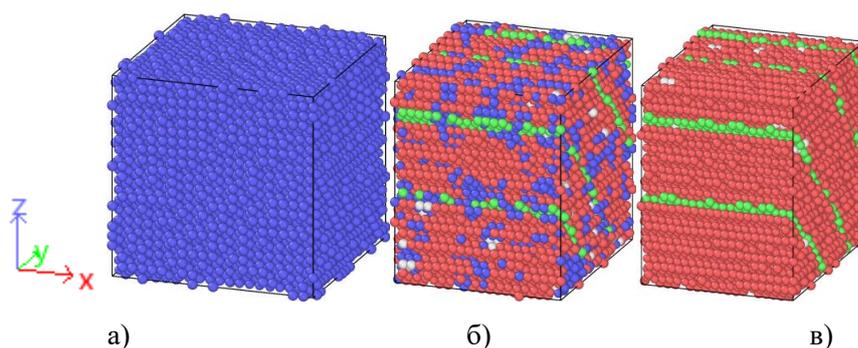
упаковкой атомных слоев. Проведение одноосного сжатия при температурах 600 К и 900 К, происходит без образования данного дефекта упаковки в ГПУ структуре. Зависимость компоненты тензора напряжений  $\sigma_{xx}$  от деформации для случая одноосного сжатия приведена на рисунке 4.

Структурное окружение атома на различных этапах одноосного сжатия приведено на рисунке 5, где синим цветом обозначены атомы с ОЦК структурой, зеленому цвету соответствуют атомы с ГЦК структурой, красным цветом показаны атомы с ГПУ структурой, белым отмечены атомы с неизвестной координационной структурой.



**Рис.4.** Одноосное сжатие монокристалла NiAl при различной скорости деформации

**Fig.4.** Uniaxial compression of a NiAl single crystal at various strain rates



**Рис.5.** Анализ ближайших соседей в программе OVITO при одноосном сжатии: а) структура блока при значении деформации 0 %, б) структура блока при значении деформации 12 %, в) структура блока при значении деформации 17 %

**Fig.5.** Common neighbors analysis in the OVITO program with uniaxial compression: a) block structure with a deformation value of 0 %, b) block structure with a deformation value of 13 %, c) block structure with a deformation value of 35%

### Заключение

С использованием метода молекулярной динамики, проведено моделирование одноосного сжатия и растяжения. При температуре 300 К в ГПУ структуре происходит образование дефекта упаковки с ГЦК структурой, проведение деформации при температурах 600 К и 900 К происходит без образования данного дефекта. Повышение скорости деформации сжатия и растяжения приводит к увеличению предела текучести монокристалла. Скорости деформации, используемые в работе, сравнимы со скоростями, возникающими при ударном нагружении материала порядка  $10^6 \text{ c}^{-1}$ . В таких условиях движение дислокаций осуществляется только за счет прикладываемого внешнего напряжения без вклада тепловых колебаний решетки (фононов), что приводит к возрастанию предела текучести.

### Список литературы

1. Pearson W. B. Handbook of spacing lattice and Structures of Metals and Alloys. Vol. 1. London, N. Y.: Pergamon Press, 1958. P. 939.
2. Pearson W. B. Handbook of spacing lattice and Structures of Metals and Alloys. Vol. 2. London, N. Y.: Pergamon Press, 1967. P. 1446.
3. Козлов Э. В., Дементьев В. М., Кормин Н. М., Штерн Д. М. Структура и стабильность упорядоченных фаз. – Томск: Изд-во ТГУ, 1994. 247 с.
4. Starostenkov M. D., Zakharov P. V., Markidonov A. V., Tabakov P. V. Nonlinear Effects in Model Lattice of Metals Solitons, Dis-

crete Breathers, Quasi-Breathers, Shock Waves / Material Research Foundations Vol. 156. 2024, P. 130.

5. Starostenkov M. D., Markidonov A. V., Zakharov P. V., Tabakov P. V. Computer Modeling of Structural Transformations of Nanopores in fcc Metals / Material Research Foundations Vol. 63. 2019, P. 184.

6. Purja Pun G. P., Mishin Y. Development of an interatomic potential for the NiAl system // Phil. Mag. 2009. Vol. 89, № 3245.

7. Чунг Н. Ч. Х. Молекулярно-динамическое моделирование радиационного повреждения в сплаве NiAl со сверхструктурой B2: дис. ... канд. физ.-мат. наук: 01.04.07. Барнаул, 2020. 172 с.

8. Trung N. T. H., Phuong H. S. M., Starostenkov M. D., Romanenko V. V., Popov V. A. Threshold displacement energy in Ni, Al and B2 NiAl // IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering. 2018. V. 447, N 1. P. 12004

9. Starostenkov M., Chaplygin P., Chaplygina A., Potekaev A., Investigation of growth ordered phaseses in the alloy NiAl equatomic composition during stepwise cooling // Procedia IUTAM. 2017. V. 23. P. 78-83.

10. Канель Г. И., Фортов В. Е., Разоренов С. В. Ударные волны в физике конденсированного состояния // Успехи физических наук. 2007. Т. 177, № 8. С. 771-791.

11. Thompson A. P., Plimpton S. J., Mattson W. D. General formulation of pressure and stress tensor for arbitrary many-body interaction potentials under periodic boundary conditions // The Journal of chemical physics. 2009. V. 131, N 15. P. 154107.

12. Plimpton S. Fast parallel algorithms for short-range molecular dynamics // J Comp Phys. 1995. Vol. 117. P. 1-19.

13. 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. P. 015012.

### *Информация об авторах*

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

*Е. В. Лакман – аспирант Алтайского государственного технического университета им. И.И. Ползунова.*

*Ц. Би – доктор наук Яньшанского университета.*

*Г. Донг – профессор Яньшанского университета.*

*Н. Ч. Х. Чунг – научный сотрудник Ядерного исследовательского института.*

### **References**

1. Pearson, W. B. (1958). Handbook of spacing lattice and Structures of Metals and Alloys. Pergamon Press, 1, 939.
2. Pearson, W. B. (1967). Handbook of spacing lattice and Structures of Metals and Alloys. Pergamon Press, 2, 1446.
3. Kozlov, E. V., Dementyev, V. M., Kormin, N. M., Shtern, D. M. (1994). Structure and stability of ordered phases, P. 247.
4. Starostenkov, M. D., Markidonov, A. V., Zakharov, P. V., Tabakov, P. V. (2024). Nonlinear Effects in Model Lattice of Metals Solitons, Discrete Breathers, Quasi-Breathers, Shock Waves. Material Research Foundations, 156, 130.
5. Starostenkov, M. D., Markidonov, A. V., Zakharov, P. V., Tabakov, P. V. (2019). Computer Modelling of Structural Transformations of Nanopores in fcc Metals. Material Research Foundations, 63, 184.
6. Purja Pun, G. P., Mishin, Y. (2009). Development of an interatomic potential for the NiAl system. Philosophical Magazine, 89(34), 3245-3267.

7. Trung, N. T. H. (2020). Molecular Dynamics Simulation of Radiation Damage in NiAl Alloy with B2 Superstructure. PhD Thesis. Barnaul, 172.

8. Trung, N. T. H., Phuong, H. S. M., Starostenkov, M. D., Romanenko, V. V., Popov, V. A. (2018). Threshold displacement energy in Ni, Al and B2 NiAl. IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering, 447(1), 12004.

9. Starostenkov, M., Chaplygin, P., Chaplygina, A., Potekaev, A. (2017). Investigation of growth ordered phases in the alloy NiAl equatomic composition during stepwise cooling. Procedia IUTAM, 23, 78-83.

10. Kanel, G. I., Fortov, V. E., Razorenov, S. V. (2007). Shock waves in condensed matter physics. Advances in Physical Sciences, 177(8), 771-791.

11. Thompson, A. P., Plimpton, S. J., Mattson, W. D. (2009). General formulation of pressure and stress tensor for arbitrary many-body interaction potentials under periodic boundary conditions. The Journal of chemical physics, 131(15), 154107.

12. Plimpton, S. (1995). Fast parallel algorithms for short-range molecular dynamics. J Comp Phys, 117, 1-19.

13. 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.

### *Information about the authors*

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

*E. V. Lakman – Post-Graduate Student, I.I. Polzunov Altai State Technical University.*

*J. Bi – Professor, Yanshan University.*

*G. Dong – Professor, Yanshan University.*

*N.T.H. Trung – Researcher at the Institute for Nuclear Research*

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

Статья поступила в редакцию 14.11.2024; одобрена после рецензирования 17.01.2025; принята к публикации 03.02.2025.

The article was received by the editorial board on 14 Nov. 2024; approved after reviewing 17 Jan. 2025; accepted for publication 03 Feb. 2025.

Научная статья

1.3.8. Физика конденсированного состояния (физико-математические науки)

УДК 538.9

doi: 10.25712/ASTU.1811-1416.2025.01.012

## СТРУКТУРНОЕ СОСТОЯНИЕ ТОНКИХ КРЕМНИЕВЫХ ПЛЁНОК И ИХ ЛОКАЛЬНАЯ ПРОВОДИМОСТЬ

Анна Алексеевна Мальцева<sup>1</sup>, Владимир Александрович Плотников<sup>2</sup>, Сергей Викторович Макаров<sup>3</sup>

<sup>123</sup>ФГБОУ ВО «Алтайский государственный университет», Барнаул, пр. Ленина, 61

<sup>1</sup>e-mail: annamaltseva2k@mail.ru, ORCID - нет

<sup>2</sup>e-mail: plotnikov@phys.asu.ru, ORCID – 0000-0001-7051-1082

<sup>3</sup>e-mail: makarov@phys.asu.ru, ORCID - /0000-0003-1323-4343

**Аннотация.** Методом конденсации из парогазовой фазы, полученной резистивным испарением кремния в вакууме, были изготовлены тонкие пленки кремния на подложках из силикатного стекла с подслоем меди. Структурное состояние пленок было изучено сканирующей зондовой микроскопией с помощью проводящего зонда. Анализ поверхностного рельефа свидетельствует о высоком качестве пленки, среднее отклонение z-составляющей пленки на медном подслое составляет около 7 нм. А на подложках из силикатного стекла – 1,34 нм. Тонкие кремниевые пленки могут иметь различное структурное состояние в зависимости от метода их получения и условий, при которых происходит их формирование. В нашем случае структурное состояние как кремниевых пленок, так и медного подслоя является кластерным. Это следует из распределения структурных составляющих по размерам.

Кластеры состоят из небольшого числа атомов и обычно имеют размеры от долей до нескольких нанометров, что приводит к существенному изменению электронной подсистемы, связанной с локализацией электронов и появлением энергетических уровней как в валентной, так и в зоне проводимости и расширение энергетической щели между ними. Такие изменения электронной подсистемы существенно сказываются на электрофизических и оптических свойствах пленок, например, наблюдается увеличение энергии электронов для перехода с одного уровня на другой, что приводит к туннелированию электронов.

Туннелирование электронов сказывается на их транспортных свойствах. Исследование локальной проводимости было осуществлено с помощью сканирующей зондовой микроскопии. Установлены, что в медном подслое и в гибридной структуре Cu/Si наблюдаются нелинейные вольт-амперные зависимости с выраженным участком так называемого «нулевого тока». Наличие такого участка на вольт-амперной зависимости свидетельствует о туннелировании электронов, а ширина этого участка характеризует энергию для совершения туннельного перехода как в самом кластере, так и между смежными. Проводимость же кремниевой пленки на стеклянной подложке отсутствует, что может свидетельствовать о диэлектрических свойствах пленки.

**Ключевые слова:** тонкие кремниевые пленки, гибридные тонкопленочные структуры, кластерная структура тонких пленок, вольт-амперные зависимости, туннелирование электронов

---

**Для цитирования:** Мальцева А.А., Макаров С.В., Плотников В.А. Структурное состояние тонких кремниевых плёнок и их локальная проводимость // Фундаментальные проблемы современного материаловедения. 2025. Т. 22, № 1. С. 116–122. doi: 10.25712/ASTU.1811-1416.2025.01.012.

---

Original article

**THE STRUCTURAL STATE OF THIN SILICON FILMS AND THEIR LOCAL CONDUCTIVITY****Anna A. Maltseva<sup>1</sup>, Sergei V. Makarov<sup>2</sup>, Vladimir A Plotnikov<sup>3</sup>**

Altai state university, Barnaul, Lenin Avenue, 61

<sup>1</sup> e-mail: annamaltseva2k@mail.ru, ORCID - нет<sup>2</sup> e-mail: plotnikov@phys.asu.ru, ORCID - 0000-0001-7051-1082<sup>3</sup> e-mail: makarov@phys.asu.ru, ORCID - /0000-0003-1323-4343

**Abstract.** Thin silicon films on silicium glass substrates with a copper sublayer were produced by condensation from the vapor-gas phase obtained by resistive evaporation of silicon in vacuum. The structural state of the films was studied by scanning probe microscopy using a conductive probe. The analysis of the surface relief indicates the high quality of the film, the average deviation of the z-component of the film on the copper sublayer is about 7 nm. And on silicium glass substrates – 1.34 nm. Thin silicon films can have a different structural state depending on the method of their preparation and the conditions under which their formation occurs. In our case, the structural state of both silicon films and the copper sublayer is cluster-like, which follows from the size distribution of the structural components

Clusters consist of a small number of atoms and usually have sizes from fractions to several nanometers, which leads to a significant change in the electronic subsystem associated with the localization of electrons and the appearance of energy levels in both the valence and conduction bands and the expansion of the energy gap between them. Such changes in the electronic subsystem significantly affect the electrophysical and optical properties of films, for example, there is an increase in the energy of electrons to transition from one level to another, which leads to electron tunneling.

Electron tunneling affects their transport properties. The study of local conductivity was carried out using scanning probe microscopy. It is established that nonlinear volt-ampere dependences with a pronounced section of the so-called "zero current" are observed in the copper sublayer and in the Cu/Si hybrid structure. The presence of such a section on the volt-ampere dependence indicates electron tunneling, and the width of this section characterizes the energy for making a tunnel transition both in the cluster itself and between adjacent ones. The conductivity of the silicon film on the glass substrate is absent, which may indicate the dielectric properties of the film.

**Keywords:** thin silicium films, hybrid thin-film structures, cluster structure of thin films, volt-ampere dependencies, electron tunneling.

**For citation:** Maltseva A.A., Makarov S.V., Plotnikov V.A. (2025). The structural state of thin silicon films and their local conductivity. *Fundamental'nye problemy sovremennogo materialovedeniya (Basic Problems of Material Science (BPMS))*, 22(1), 116–122. (In Russ.). doi: 10.25712/ASTU.1811-1416.2025.01.012.

**Введение**

Кремний относится к полупроводниковым материалам и широко используется в современной электронике в качестве тонкопленочной составляющей сложных гетероструктур. В этой связи к структуре поверхности кремниевых слоев уделяется особое внимание, что обусловлено влиянием этой структуры на электрофизические свойства интерфейса Si/Cu. В связи с тем, что наши пленки имеют кластерное строение, где размер кластера может быть 1 – 4 нм, то их электрофизические свойства существенно отличаются от свойств макроскопического материала [1]. Например,

электроны, металлического кластера формируют дискретные энергетические уровни. Появление дискретных электронных полос приводит к туннелированию электронов, что обуславливает нелинейность вольт-амперных зависимостей.

В полупроводниковых кластерах появление дискретных уровней в валентной зоне и зоне проводимости приводит к расширению энергетической щели между ними и требует увеличения энергии электрона для перехода с одного уровня на другой [1]. При этом ширина энергетической щели может стать больше кинетической энергии электрона кТ, что способствует туннелированию электронов.

Ограничение состояний электронов в кластерах сопровождается появлением особых электрофизических свойств тонких пленок, сформированных нанокластерами, например, превращение металлов и полупроводников в диэлектрики. В металлических пленках толщиной до 100 нм проводимость может быть на несколько порядков меньше проводимости объемного материала. Такой эффект экспериментально наблюдали в нанокристаллических пленках кобальта [2]. В тонких пленках алюминия, имеющих аморфную или мелкокристаллическую структуру, также наблюдается увеличение удельного сопротивления по сравнению с удельным сопротивлением массивных образцов. Этот эффект связывают с уменьшением концентрации свободных электронов и локализацией электронов на слабосвязанных кластерах, а также с уменьшением длины свободного пробега и с увеличением числа дефектов и границ между кристаллитами [3]. В алюминиевых пленках толщиной 20 нм удельное сопротивление составляет  $\rho = 2.9 \cdot 10^{-7} \text{ Ом}\cdot\text{м}$  и только в пленках толщиной более 300 нм удельное сопротивление приближалось к табличному значению в алюминии -  $2.6 \cdot 10^{-8} \text{ Ом}\cdot\text{м}$ .

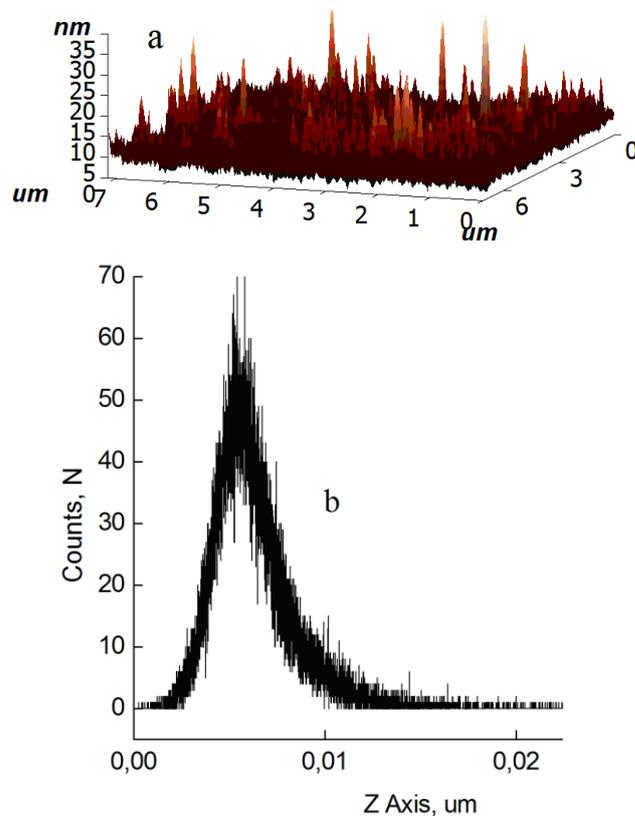
### Экспериментальные методики

Тонкие медные и кремниевые пленки были получены в вакууме (остаточное давление  $10^{-5} \text{ torr}$ ) путем конденсации вещества из парогазовой фазы, полученной резистивным испарением медных и кремниевых заготовок, на подложки из силикатного стекла. Бинарные пленки Cu/Si были получены последовательным испарением и конденсацией сначала меди, а затем кремния. То есть интерфейс Cu/Si содержал минимальное количество кислорода.

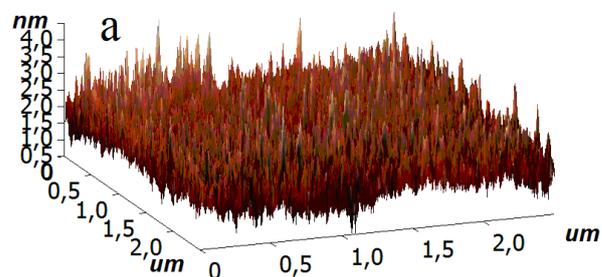
Исследования структурного состояния поверхности и локальной проводимости проводили с помощью сканирующего зондового микроскопа Solver Next, для чего использовали проводящий зонд. Локальные вольт-амперные зависимости представляли собой зависимости тока растекания от напряжения между зондом и медным подслоем.

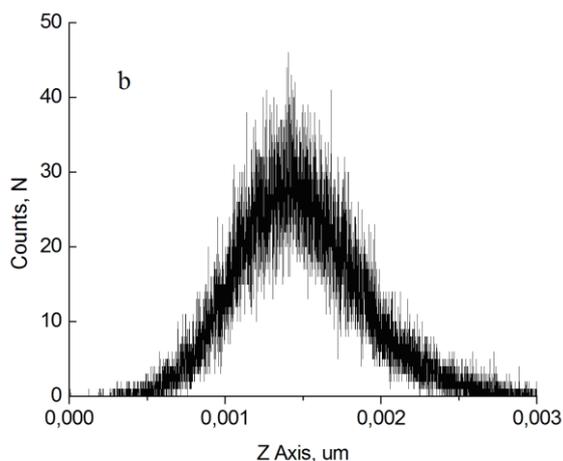
### Результаты экспериментов и обсуждение

Структура поверхности пленок и распределение высот структурных составляющих (Z-отклонений от идеальной поверхности пленок) приведены на рис. 1, 2, 3.

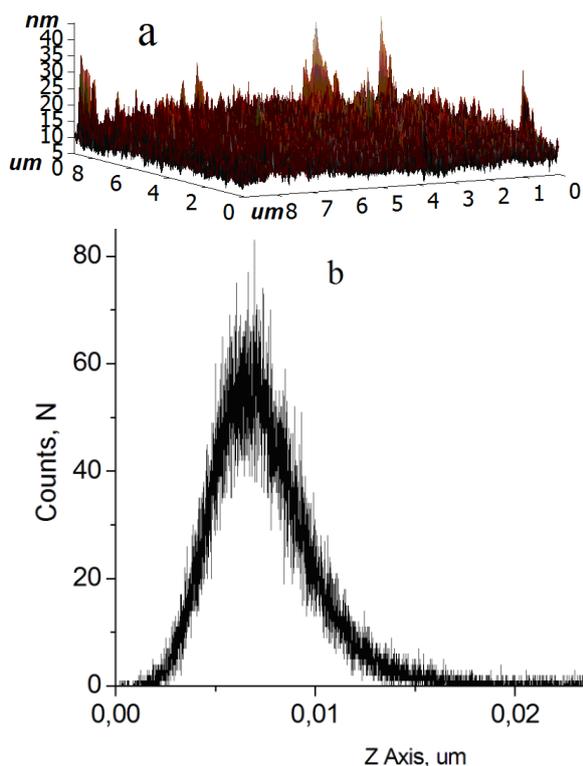


**Рис. 1.** Структура поверхности тонкой медной пленки (а), используемой в качестве проводящего электрода для тонкой кремниевой пленки. Распределение Z-отклонений пленки с максимумом около 4,58 нм свидетельствует о высоком качестве поверхности (б).





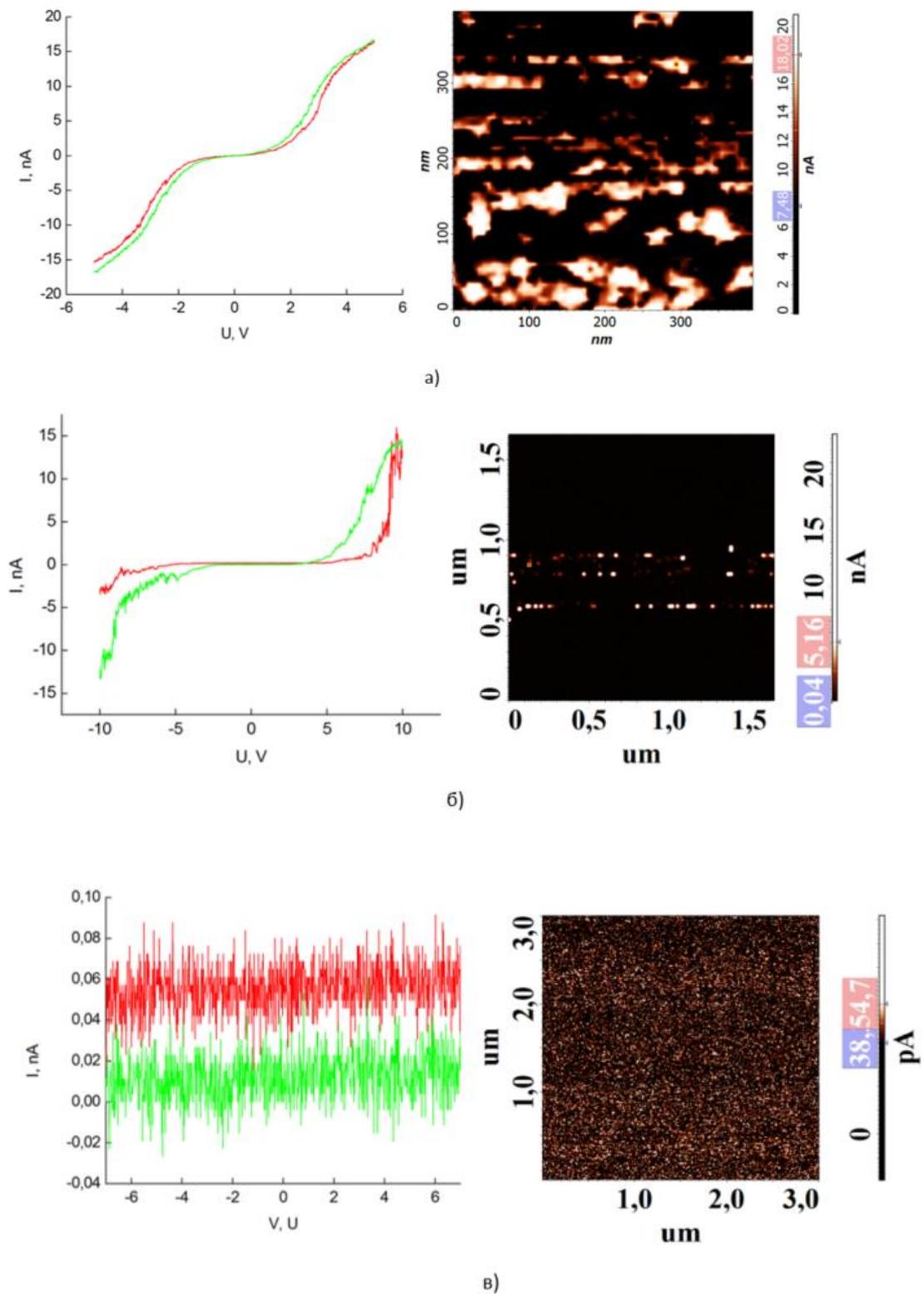
**Рис. 2.** Структурное состояние поверхности тонкой кремниевой пленки, сконденсированной на аморфной подложке из силикатного стекла (а). Распределение Z-отклонений пленки с максимумом около 1,34 нм свидетельствует об атомно-гладкой структуре поверхности (б).



**Рис. 3.** Структура поверхности тонкой кремниевой пленки, сконденсированной на медный подслое (а). Распределение Z-отклонений в Cu/Si пленке с максимумом около 7,0 нм свидетельствует о высоком качестве поверхности (б).

Приведенные на рис. 1, 2 и 3 данные по структуре поверхности пленок свидетельствуют о ее высоком качестве. Средняя величина распределение Z-отклонений в медной пленке на силикатной подложке составила около 4,58 нм, а в кремниевой пленке – около 1,34 нм. Средняя величина распределение Z-отклонений в бинарной Si/Cu пленке составила около 7,0 нм. То есть в кремниевой пленке поверхность пленки является атомно гладкой, а в бинарной пленке, очевидно, наблюдается влияние структуры поверхности первого медного подслоя на структуру кремниевого слоя.

Отметим, что у таких пленок удельная проводимость меньше, чем у макроскопических образцов. Это, как уже было показано, связано с уменьшением концентрации свободных электронов, длины свободного пробега, увеличением числа дефектов и границ между кристаллитами [3]. На рис. 4 представлены локальные вольт-амперные зависимости пленки меди, бинарной пленки Cu/Si и пленки кремния.



**Рис. 4.** Локальные вольт-амперные зависимости тонких пленок: а – вольт-амперные зависимости медного подслоя; б – вольт-амперные зависимости бинарной пленки Cu/Si; в – вольт-амперные зависимости кремниевой пленки.

Из приведенных на рис. 4 локальных вольт-амперных зависимостей следует, что в медном подслое и в бинарной Si/Cu тонкой гибридной пленке вольт-амперные зависимости имеют нелинейный вид, а в кремниевой тонкой пленке проводимость отсутствует. Как было показано для металлических пленок, в том числе и для поликристаллических пленок Co, проводимость обусловлена туннелированием электронов проводимости через граничные потенциалы, с учетом возможного понижения плотности носителей заряда при уменьшении размеров кристаллитов [1-4]. Когда размеры кристаллитов становятся меньше длины свободного пробега электронов, то часть этих носителей локализуется. При этом локализация оказывает более сильное влияние на электропроводность, чем увеличение рассеяния на границах, дефектах и примесях [2].

Таким образом, кластерная структура пленок существенно сказывается на их электрофизических свойствах, суть которых, по-видимому, связаны с одноэлектронными туннельными переходами, если джозефсоновское туннелирование отсутствует [5]. Одноэлектронное туннелирование требует преодоление энергетического барьера, связанного с накоплением электрического заряда на изолированном кластере, меняющим кулоновскую энергию на величину, равную примерно  $e^2/2C$  ( $C$  – емкость перехода,  $e$  – заряд электрона) [5,6]. Дополнительным аргументом в пользу одноэлектронного туннелирования могут выступать осцилляции на локальных вольт-амперных зависимостях [6]. Осцилляции локальной проводимости через изолированный кластер свидетельствуют о существовании локального энергетического барьера, требующего для переноса элементарного заряда совершения работы, равной электростатической энергии.

### Заключение

Проведенный анализ структуры и локальной проводимости тонких пленок Cu, Si и Si/Cu свидетельствует, что кластерное структурное состояние определяет нелинейность локальных вольт-амперных зависимостей, обусловленное туннелированием электронов в токовом канале, сформированном цепочкой кластеров.

### Список литературы

1. Суздаев И.П., Суздаев П.И. Нанокластеры и нанокластерные системы. Организация, взаимодействие, свойства. Успехи химии, 70, (3), 2001.
2. Фролов. Исследование электропроводности в нанокристаллических пленках кобальта. ФТТ, 38, 1208 (1996)
3. М.А. Тарасов, А.М. Чекушкин, М.Ю. Фоминский, Д.М. Захаров, А.А. Ломов, О.В. Девицкий, А.А. Гунбина, Е.Т. Сохина, В.С. Эдельман Сверхпроводящие пленки и туннельные переходы на основе алюминия. Физика твердого тела, 2022, том 64, вып. 10, с. 1369-1372. DOI: 10.21883/ФТТ.2022.10.53075.35НН
4. Н.Н. Леденцов, В.М. Устинов, В.А. Щукин, П.С. Копьев, Ж.И. Алферов, Д. Бимберг. Гетероструктуры с квантовыми точками: получение, свойства, лазеры. Физика и техника полупроводников, 1998, том 32, №4, с. 385-410.
5. Д.В. Аверин, К.К. Лихарев. Когерентные колебания в туннельных переходах малых размеров // ЖЭТФ. 1986. Т. 90. С. 733-783.
6. Голубок А.О. и др. Сканирующая туннельная микроскопия пленок аморфного углерода, модифицированного медью // ФТП. 2000. Т. 34. №2. С. 223-226.

### Информация об авторах

*А.А. Мальцева, студентка магистратуры кафедры общей и экспериментальной физики, Алтайский государственный университет, Барнаул, Россия; [annamaltseva2k@mail.ru](mailto:annamaltseva2k@mail.ru)*  
*В.А. Плотников, доктор физико-математических наук, профессор кафедры общей и экспериментальной физики, Алтайский государственный университет, Барнаул, Россия; [plotnikov@phys.asu.ru](mailto:plotnikov@phys.asu.ru)*  
*С.В. Макаров, доктор физико-математических наук, доцент кафедры общей и экспериментальной физики, Алтайский государственный университет, Барнаул, Россия; [makarov@phys.asu.ru](mailto:makarov@phys.asu.ru)*

**References**

1. Suzdalev I.P., Suzdalev P.I. Nanoclusters and nanocluster systems. Assembling, interactions and properties // *Russian Chemical Reviews*. 2001, 70(3):177-210.
2. Frolov G.I., Zhigalov V.S., Pol'skii A.I., Pozdnyakov V.G. Investigation of electrical conductivity in cobalt nanocrystalline films. *Physics of the Solid State*, 1996, 38(4), 668-670.
3. Tarasov M.A., Chekushkin A.M., Fominsky M.Yu. and etc. Superconducting thin films and tunnel junctions based on aluminum. *Physics of the Solid State*, 2022, 64(10), 1352-1355.
4. Ledentsov N.N., Ustinov V.M., Shchukin V.A. Kop'ev P.S. and Alferov Zh.I. Quantum dot heterostructures: fabrication, properties, lasers. *Semiconductors*, 1998, 32(4), 343-365.
5. Averin D.V., Likharev K.K. Coherent oscillations in small tunnel junctions. *Sov. Phys. JETP*, 1986, 63(2), 427-432.
6. Golubok A.O., Gorbenko O.M. and etc. Scanning Tunneling Microscopy of Films of Amorphous Carbon doped with copper. *Semiconductors*, 2000, 34(2), 217-220.

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

Статья поступила в редакцию 09.11.2024; одобрена после рецензирования 17.01.2025; принята к публикации 03.02.2025.

The article was received by the editorial board on 09 Nov. 2024; approved after reviewing 17 Jan. 2025; accepted for publication 03 Feb. 2025.

**Information about the authors**

1. A.A. Maltseva, Graduate student of the Department of General and Experimental Physics, Altai State University, 61 Lenin Ave., 656049, Barnaul, Russia; [annamaltseva2k@mail.ru](mailto:annamaltseva2k@mail.ru), <https://orcid.org/> – no
2. V.A. Plotnikov, Doctor of Physico-Mathematical Sciences, Professor of the Department of General and Experimental Physics, Altai State University, 61 Lenin Ave., 656049, Barnaul, Russia; [plotnikov@phys.asu.ru](mailto:plotnikov@phys.asu.ru), <https://orcid.org/0000-0001-7051-1082>
3. S.V. Makarov, Doctor of Physico-Mathematical Sciences, Associate Professor of the Department of General and Experimental Physics, Altai State University, 61 Lenin Ave., 656049, Barnaul, Russia; [makarov@phys.asu.ru](mailto:makarov@phys.asu.ru), <https://orcid.org/0000-0003-1323-4343>.

---

Отпечатано в типографии АлтГТУ. Адрес: 656038, Алтайский край, г. Барнаул, пр. Ленина, д. 46

Сдано в набор 19.03.2025 г. Подписано в печать 25.03.2025 г. Дата выхода в свет 31.03.2025 г.  
Формат 60x84 1/8 Бумага офсет Гарнитура Таймс Печать цифровая  
Усл. печ. л. 14,88 / Тираж 250 экз. Заказ № 1