

**ФУНДАМЕНТАЛЬНЫЕ
ПРОБЛЕМЫ
СОВРЕМЕННОГО
МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЯ**

Научный журнал
Издается с января 2004 г.

Том 22

Июнь 2025 г.

№ 2

Фундаментальные проблемы современного материаловедения

том 22 №2 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.

Tel.: +7 (385) 229-08-52 Fax: +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 Fax: +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 Fax: +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 Fax: +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: 678170, Республика Саха (Якутия), г. Мирный, ул. Ойунского, д. 14

Тел./факс 8 (41136) 4-90-00 (доб. 137)

E-mail: genphys@mail.ru

Адрес в Internet: <https://ojs.altstu.ru/index.php/fpsm>

Редакционная коллегия:

Старостенков М.Д. (д.ф.-м.н., профессор, главный научный сотрудник АлтГТУ, г. Барнаул, Россия)

Громов В.Е. (д.ф.-м.н., профессор, зав. кафедрой физики СибГИУ, г. Новокузнецк, Россия)

Гурьев А.М. (д.т.н., профессор, зав. кафедрой начертательной геометрии и графики АлтГТУ, г. Барнаул, Россия)

Иванов С.Г. (д.т.н., ведущий научный сотрудник АлтГТУ, г. Барнаул, Россия)

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

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

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

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

Плотников В.А. (д.ф.-м.н., профессор, зав. кафедрой общей и экспериментальной физики АлтГУ, г. Барнаул, Россия)

Потекаев А.И. (д.ф.-м.н., профессор, директор СФТИ, главный редактор журнала «Известия вузов. Физика», г. Томск, Россия)

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

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

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

Семенов А.С. (д.ф.-м.н., директор Политехнического института (филиал) Северо-Восточного федерального университета им. М.К. Аммосова в г. Мирном, Россия)

Бebихов 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 materialovedeniya (Basic Problems of Material Science (BPMS) Vol. 22 No.2 (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 Mirmy Polytechnic Institute (branch) of North-Eastern Federal University named after M. K. Ammosov, Russia
Bebikhov Yu.V., PhD, Hab., Head of Department, Mirmy 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

Mirmy Polytechnic Institute (branch) Ammosov North-Eastern Federal University,
Oyunsky Str., 14, Mirmy, Republic of Sakha (Yakutia), 678170, Russia
<https://ojs.altstu.ru/index.php/fpsm>, e-mail: genphys@mail.ru

PhD, Hab. Semenova M.N.

Tel.: +7 (41136) 4-90-00 Fax: +7 (41136) 4-90-00

E-mail: mariya_semyonova86@mail.ru

СОДЕРЖАНИЕ

РАЗДЕЛ 1. ФИЗИКА КОНДЕНСИРОВАННОГО СОСТОЯНИЯ

- Ю.А. Шлярова, Ю.Ф. Иванов, В.В. Шляров, Д.В. Загуляев, В.Е. Громов**
Структура и свойства силумина, подвергнутого электровзрывному легированию порошком Y_2O_3130
- В.В. Почетуха, Д.А. Романов, Е.С. Ващук, Е.А. Мартемьянова, В.Е. Громов**
Структура электроэрозионностойкого композиционного покрытия системы $TiB_2-Ni-Ag$, полученного методом электровзрывного напыления.....142
- Е.Л. Никоненко, Н.А. Попова, А.В. Никоненко**
Распределение химических элементов в модифицированном слое УМЗ-сплава ВТ1-0 под действием имплантации ионами алюминия.....153
- А.В. Корчуганов, Д.С. Крыжевич, А.С. Григорьев, О.А. Березиков, К.П. Зольников**
Поведение сплава $Fe_{95}Ni_{05}$ с градиентной зеренной структурой и различным фазовым составом при наноиндентировании.....164
- А.А. Голошумова, А.А. Шкляев, Л.И. Исаенко, С.И. Лобанов, А.Ф. Курусь, А.А. Бушунов, А.А. Тесленко, М.К. Тарабрин**
Влияние лазерной абляции на состав поверхности и свойства оптических элементов из кристаллов $LiGaSe_2$, $LiGaS_2$ при создании антиотражающих микроструктур.....174
- Д.У. Абдуллина, Ю.В. Бебихов, М.Н. Семенова, Е.К. Наумов, С.В. Дмитриев**
Щелевой дискретный бризер в биатомном кристалле В2.....184
- У.И. Янковская, М.Д. Старостенков, А.С. Нарасеев, О.Г. Комиссаренко, П.В. Захаров**
Механические свойства композита Al_2Ni_3 , армированного углеродными нанотрубками, при одноосной деформации.....194
- М.В. Солонинкина, Д.В. Логинов**
Влияние щелочной среды на готовые изделия из чистых фотополимерных смол и смол, наполненных графитом.....201
- М.С. Герасименко, С.Н. Сучков, И.М. Имшинецкий, К.В. Надараиа, Д.В. Машталяр, С.Л. Синебрюхов, С.В. Гнеденков**
Электрохимические и механические свойства борсодержащих ПЭО-покрытий, формируемых на магниевом сплаве МА8.....210
- А.Б. Юрьев, В.Е. Громов, Ю.Ф. Иванов, С.С. Миненко, И.Ю. Литовченко, А.П. Семин, С.А. Невский**
Структурно-фазовые состояния плазменной быстрорежущей наплавки после отпуска и электронно-пучковой обработки.....221
- А.П. Семин, В.Е. Громов, Ю.Ф. Иванов, С.В. Панин, Б.А. Корниенков, П.С. Могильников, И.Д. Селиванов**
Деформационное поведение квазиаморфных лент магнитомягких сплавов.....232

CONTENTS

SECTION 1. CONDENSED MATTER PHYSICS

<i>Yu.A. Shliarova, Yu.F. Ivanov, V.V. Shlyarov, D.V. Zaguliaev, V.E. Gromov</i> Structure and properties of silumin subjected to electroexplosive alloying with Y_2O_3 powder.....	130
<i>V.V. Pochetukha, D.A. Romanov, E.S. Vashchuk, E.A. Martemyanova, V.E. Gromov</i> Structure of electro-erosion-resistant composite coating of the TiB_2 -Ni-Ag system obtained by electro-explosive spraying.....	142
<i>E.L. Nikonenko, N.A. Popova, A. V. Nikonenko</i> Distribution of chemical elements in the modified layer of UFG-alloy WT1-0 under the action of implantation with aluminum ions.....	153
<i>A.V. Korchuganov, D.S. Kryzhevich, A.S. Grigoriev, O.A. Berezikov, K.P. Zolnikov</i> Behavior of $Fe_{95}Ni_{05}$ alloy with gradient grained structure and different phase composition during nanoindentation.....	164
<i>A.A. Goloshumova, A.A. Shklyayev, L.I. Isaenko, S.I. Lobanov, A.F. Kurus, A.A. Bushunov, A.A. Teslenko, M.K. Tarabrin</i> The impact of laser ablation during the creation of antireflection microstructures on the surface composition and properties of optical elements of $LiGaSe_2$ and $LiGaS_2$ crystals.....	174
<i>D.U. Abdullina, Yu.V. Bebikhov, M.N. Semenova, E.K. Naumov, S.V. Dmitriev</i> Gap discrete breather in B2 biatomic crystal.....	184
<i>U.I. Yankovskaya, M.D. Starostenkov, A.S. Naraseev, O.G. Komissarenko, P.V. Zakharov</i> Mechanical properties of Al_2Ni_3 composites reinforced with carbon nanotubes under uniaxial deformation.....	194
<i>M.V. Soloninkina, D.V. Loginov</i> The influence of an alkaline medium on finished products made of pure photopolymer resins and resins filled with graphite.....	201
<i>M.S. Gerasimenko, S.N. Suchkov, I.M. Imshinetsky, K.V. Nadaraia, D.V. Mashtalyar, S.L. Sinebryukhov, S.V. Gnedenkov</i> Electrochemical and mechanical properties of boron-containing PEO-coatings formed on magnesium alloy MA8.....	210
<i>A.B. Yuryev, V.E. Gromov, Y.F. Ivanov, S.S. Minenko, I.Yu. Litovchenko, A.P. Semin, S.A. Nevskii</i> Structure-phase states of hss deposited layer after tempering and electron beam treatment.....	221
<i>A.P. Semin, V.E. Gromov, Yu.F. Ivanov, S.V. Panin, B.A. Kornienkov, P.S. Mogilnikov, I.D. Selivanov</i> Deformation behavior of quasi-amorphous ribbons of soft magnetic alloys.....	232

РАЗДЕЛ 1. ФИЗИКА КОНДЕНСИРОВАННОГО СОСТОЯНИЯ

Научная статья

1.3.8. Физика конденсированного состояния (физико-математические науки)

УДК 669.112:539.4

doi: 10.25712/ASTU.1811-1416.2025.02.001

СТРУКТУРА И СВОЙСТВА СИЛУМИНА, ПОДВЕРГНУТОГО ЭЛЕКТРОВЗРЫВНОМУ ЛЕГИРОВАНИЮ ПОРОШКОМ Y_2O_3

Юлия Андреевна Шлярова^{1†}, Юрий Федорович Иванов²,
Виталий Владиславович Шляров³, Дмитрий Валерьевич Загуляев⁴,
Виктор Евгеньевич Громов⁵

^{1, 3, 4, 5}Сибирский государственный индустриальный университет, ул. Кирова, 42, 654007, Новокузнецк, Россия

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

¹rubannikova96@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0001-5677-1427>

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

³shlyarov@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0001-8130-648X>

⁴zagulyaev_dv@physics.sibsiu.ru, <https://orcid.org/0000-0002-9859-8949>

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

Аннотация. Сплавы Al-Si незаменимы в различных отраслях промышленности, таких как аэрокосмическая и автомобильная, благодаря высокому соотношению прочности и веса, отличной теплопроводности и коррозионной стойкости. Эти сплавы часто содержат такие элементы, как Si, Cu, Mg и Zr, улучшающие их свойства, а специальные составы позволяют повысить прочность, износостойкость и улучшить зернистую структуру. Целью настоящей работы являлось исследование структуры и трибологических свойств силумина заэвтектического состава в литом состоянии и после электровзрывного легирования порошком Y_2O_3 . Методами микрорентгеноспектрального анализа выявлен многоэлементный состав поверхностного слоя силумина, подвергнутого электровзрывному легированию, также установлено, что легирование приводит к формированию в поверхностном слое морфологически сложной многоуровневой многофазной структуры, основными химическими элементами которой являются алюминий, титан, иттрий и кислород. Трибологические испытания силумина, выполненные в условиях сухого трения при комнатной температуре, показали, что электровзрывное легирование приводит к снижению параметра износа (увеличению износостойкости) силумина в 2,2 раза; среднее значение коэффициента трения материала увеличивается от 0,51 в литом состоянии до 0,6 – после электровзрывного легирования. Коэффициент трения силумина в литом состоянии после 80 сек испытаний выходит на стационарный уровень и практически далее не изменяется. После электровзрывного легирования стационарное состояние коэффициента трения фиксируется лишь после 2000 сек испытаний. Первые 2000 сек времени испытаний коэффициент трения постепенно увеличивается от 0,16 до 0,55.

Ключевые слова: силумин, электровзрывное легирование, фазовый и элементный состав, структура, трибологические свойства.

Благодарности: Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 24-29-00665, <https://rscf.ru/project/24-29-00665/>.

Для цитирования: Шлярова Ю.А., Иванов Ю.Ф., Шляров В.В., Загуляев Д.В., Громов В.Е. Структура и свойства силумина, подвергнутого электровзрывному легированию порошком Y_2O_3 // Фундаментальные проблемы современного материаловедения. 2025. Т. 22, № 2. С. 130–141. doi: 10.25712/ASTU.1811-1416.2025.02.001.

STRUCTURE AND PROPERTIES OF SILUMIN SUBJECTED TO ELECTROEXPLOSIVE ALLOYING WITH Y_2O_3 POWDERYulia A. Shliarova^{1†}, Yurii F. Ivanov², Vitaliy V. Shlyarov³, Dmitrii V. Zaguliaev⁴, Victor E. Gromov⁵^{1, 3, 4, 5}Siberian State Industrial University, Kirov Str., 42, Novokuznetsk, 654007, Russia²Institute of High Current Electronics SB RAS, Akademicheskiy Pr., 2/3, Tomsk, 634055, Russia[†]rubannikova96@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0001-5677-1427>²yufi55@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0001-8022-7958>³shlyarov@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0001-8130-648X>⁴zagulyaev_dv@physics.sibsiu.ru, <https://orcid.org/0000-0002-9859-8949>⁵gromov@physics.sibsiu.ru, <https://orcid.org/0000-0002-5147-5343>

Abstract. Al-Si alloys are indispensable in various industries such as aerospace and automotive due to their high strength-to-weight ratio, excellent thermal conductivity and corrosion resistance. These alloys often contain elements such as Si, Cu, Mg and Zr to improve their properties, and special formulations can increase strength, wear resistance and improve the grain structure. The aim of this work was to study the structure and tribological properties of hypereutectic silumin in the cast state and after electroexplosive alloying with Y_2O_3 powder. Using micro-X-ray spectral analysis, the multi-element composition of the surface layer of silumin subjected to electroexplosive alloying was revealed, and it was also found that alloying leads to the formation of a morphologically complex multi-level multiphase structure in the surface layer, the main chemical elements of which are aluminum, titanium, yttrium and oxygen. Tribological tests of silumin, performed under dry friction conditions at room temperature, showed that electroexplosive alloying leads to a decrease in the wear parameter (increase in wear resistance) of silumin by 2.2 times; the average value of the material friction coefficient increases from 0.51 in the cast state to 0.6 after electroexplosive alloying. The friction coefficient of silumin in the cast state after 80 seconds of testing reaches a stationary level and practically does not change further. After electroexplosive alloying, the stationary state of the friction coefficient is recorded only after 2000 seconds of testing. The first 2000 seconds of testing, the friction coefficient gradually increases from 0.16 to 0.55.

Keywords: silumin, electroexplosive alloying, phase and elemental composition, structure, tribological properties.

Acknowledgements: The research was supported by a grant from the Russian Science Foundation No. 24-29-00665, <https://rscf.ru/project/24-29-00665/>.

For citation: Shliarova, Yu. A., Ivanov, Yu. F., Shlyarov, V. V., Zaguliaev, D. V. & Gromov, V. E. (2025). Structure and properties of silumin subjected to electroexplosive alloying with Y_2O_3 powder. *Fundamental'nye problemy sovremennogo materialovedeniya (Basic Problems of Material Science (BPMS))*, 22(2), 130–141. (In Russ.). doi: 10.25712/ASTU.1811-1416.2025.02.001.

Введение

В связи с растущей потребностью в легких материалах в автомобильном и аэрокосмическом секторах возникла необходимость в существенном повышении их производительности. Добиться повышения производительности этих отраслей возможно за счет повышения эксплуатационных свойств существующих материалов, либо за счет разработки новых сплавов и компонентов на их основе. На сегодняшний день, внимание научной общественности сосредоточено на улучшении физико-механических свойств существующих материалов с помощью инновационных процессов и

технологий. В качестве упрочняющих методов достаточно часто используют, в том числе методы неравновесной поверхностной модификации, к которым можно отнести: лазерную обработку [1], электронно-пучковую обработку (ЭПО) [2–4], электровзрывное легирование (ЭВЛ) [5] и т.д.

В частности, алюминиевые (Al) сплавы широко используются в автомобильной промышленности из-за их высокой удельной прочности, хороших литейных свойств и коррозионной стойкости, что помогает снизить вес транспортного. Снижение веса автомобиля – важнейшая стратегия снижения расхода топлива в автомобильной промышленности. Иссле-

дования показывают, что при снижении массы автомобиля на каждые 10% расход топлива может быть снижен примерно на 4-7% [6]. Использование алюминиевых сплавов, композитов из углеродного волокна и композитов из стекловолокна, может значительно способствовать снижению веса транспортных средств и повышению топливной экономичности [7]. Исследования боевых машин показывают, что снижение массы машины на 15% за счет замены обычных материалов алюминием может привести к существенной экономии топлива на 13,36% [8]. Кремний (Si) является наиболее часто добавляемым элементом в сплавы Al. Когда эти сплавы затвердевают, Si соединяется с Al, образуя либо первичные, либо эвтектические фазы Si. Кроме того, Si в сплавах Al образует осадки во время старения. Согласно литературным данным, в различных сплавах Al-Si с концентрацией Si 0,5%-1,5%, помимо образования первичных/эвтектических осадков, только несколько атомов Si растворяются в матрице в виде растворенных веществ. Сообщалось, что увеличение концентрации Si в решетке Al улучшает прочность на разрыв. [9-11].

Также отметим, что сплавы Al, в упомянутых выше секторах промышленности, подвержены разрушению в следствии коррозии, усталости и износа. Одним из потенциальных решений для улучшения их поверхностных характеристик является нанесение покрытий. Так, проведенные нашим коллективом исследования, показали, что ЭВЛ сплавов Al-Si способствует увеличению эксплуатационных характеристик. В результате этого процесса образуется многослойная структура с поверхностным слоем и промежуточным слоем независимо от режима модификации. Поверхностный слой представляет собой многофазный материал толщиной около 1 мкм, а промежуточный слой состоит из ячеек быстрого затвердевания, разделенных тонкими прослойками, состоящими в основном из наночастиц кремния. Модификация приводит к созданию высокопористого покрытия, жидкофазного легирующего слоя и термически подверженного термическому воздействию слоя в сплавах Al-Si с различной толщиной модифицированного слоя в зависимости от состава сплава [12].

Таким образом, целью настоящей работы являлось исследование структуры и трибологических свойств силумина заэвтектического со-

става в литом состоянии и после электровзрывного легирования порошком Y_2O_3 .

Материал и методики исследования

В качестве материала исследования были использованы образцы силумина Al-15%Si. Элементный состав силумина (прибор Shimadzu XRF-1800): Si – 15,9; Fe – 0,24; Cu – 0,07; Mn – 0,005; Ni – 0,005; Ti – 0,006; Cr – 0,001; V – 0,013; Mg < 0,001; S – 0,032; Pb < 0,001; Zn – 0,021, ост. Al в мас. %. Образцы силумина имели размеры 15x15x10 мм. Электровзрывное легирование поверхности образцов осуществляли порошком Y_2O_3 на установке ЭВУ 60/10 (Сибирский государственный индустриальный университет, г. Новокузнецк) [13], при следующих параметрах: $m(Al) = 0.0589$ г; $m(Y_2O_3) = 0.0589$; $U = 2,8$ кВ.

Исследование структуры модифицированного слоя силумина осуществляли методами оптической (прибор μ Vizo-MET-221), сканирующей (прибор Philips SEM-515 с микроанализатором EDAX ECON IV) и просвечивающей дифракционной (прибор JEOL JEM-2100 F) электронной микроскопии [14-17]. Состояние кристаллической решетки и фазовый состав модифицированного слоя изучали методами рентгеноструктурного и рентгенофазового анализа (рентгеновский дифрактометр Shimadzu XRD 6000). Трибологические свойства исследуемого материала характеризовали параметром износа и коэффициентом трения (трибометр Pin on Disc and Oscillating TRIBOtester). Испытания проводили при следующих условиях: шарик из Al_2O_3 диаметром 6 мм, радиус дорожки трения 2 мм, скорость вращения образца 25 мм/с, нагрузка на индентор 10 Н, время испытаний составляла 800 сек для литого силумина и 4000 сек для силумина после электровзрывного легирования.

Результаты исследования и их обсуждение

Исследования структуры травленого шлифа образцов силумина Al-15%Si в литом состоянии выявили зерна эвтектики (рис. 1, а, обозначено «1»), кристаллиты первичного кремния (рис. 1, а, обозначено «2») и включения игольчатой (пластинчатой) формы, имеющие сравнительно более светлый контраст (рис. 1, а, обозначено «3» и указано стрелками). Методами микрорентгеноспектрального анализа «по точкам», результаты которого представлены в таб-

лице 1, установлено, что включения пластинчатой формы обогащены атомами железа, относительное содержание которого в сплаве незначительно (табл. 1, столбик «с площади»).

Электровзрывное легирование кардинальным образом изменило состояние образца силумина Al-15%Si. Представленные на рис. 2 электронно-микроскопические изображения свидетельствуют о формировании морфологически сложной многоуровневой структуры. На макромасштабном уровне на поверхности обработки выявляются области, имеющие сглаженный рельеф (рис. 2, а, б; области указаны стрелками). Можно предположить, что данные области являются металлическими каплями, растекшимися по модифицируемой поверхно-

сти. Размеры таких областей изменяются в весьма широких пределах (от 200 мкм до 730 мкм). При больших увеличениях выявляется пористая структура поверхностного слоя силумина, подвергнутого электровзрывному легированию, формирующая микромасштабный уровень (рис. 2, в). Размеры пор изменяются в пределах от 5 мкм до 65 мкм. К микромасштабному уровню следует также отнести образования сферической (глобулярной) формы, указанные на рис. 2, г стрелками. Размеры таких образований изменяются в пределах от 6,5 до 17,5 мкм. К субмикромасштабному уровню модифицированного слоя следует отнести сферические образования, размеры которых изменяются в пределах от 1 мкм до 2,3 мкм (рис. 2, г).

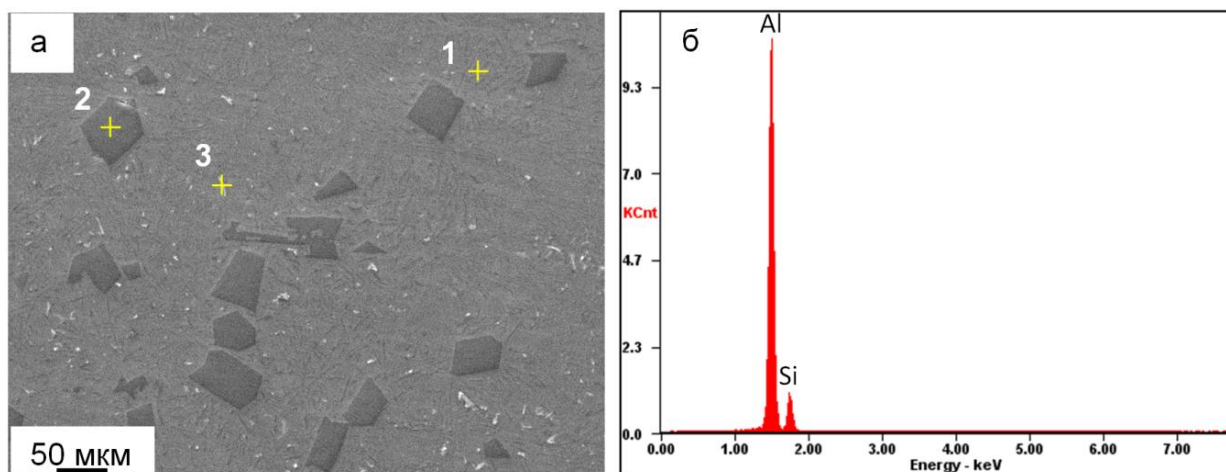


Рисунок 1. Электронно-микроскопическое изображение структуры силумина Al-15%Si в литом состоянии (а); б – энергетические спектры, полученные с площади образца, изображение которой представлено на (а).

Figure 1. Electron microscopic image of the structure of Al-15%Si silumin in the cast state (a); b – energy spectra obtained from the area of the sample, the image of which is shown in (a).

Таблица 1. Результаты микрорентгеноспектрального анализа участка образца силумина в литом состоянии, представленного на рис. 1, а.

Table 1. Results of micro-X-ray spectral analysis of a section of a silumin sample in the cast state, shown in Fig. 1, a.

Элемент	Область анализа							
	1		2		3		С площади	
	вес. %	ат. %	вес. %	ат. %	вес. %	ат. %	вес. %	ат. %
Al	74.74	75.49	1,4	1,5	72,1	76,2	73,0	73,9
Si	25.26	24.51	98,1	98,3	19,0	19,2	26,6	25,9
Fe	0,5	0,2	0,0	0,0	8,9	4,6	0,4	0,2

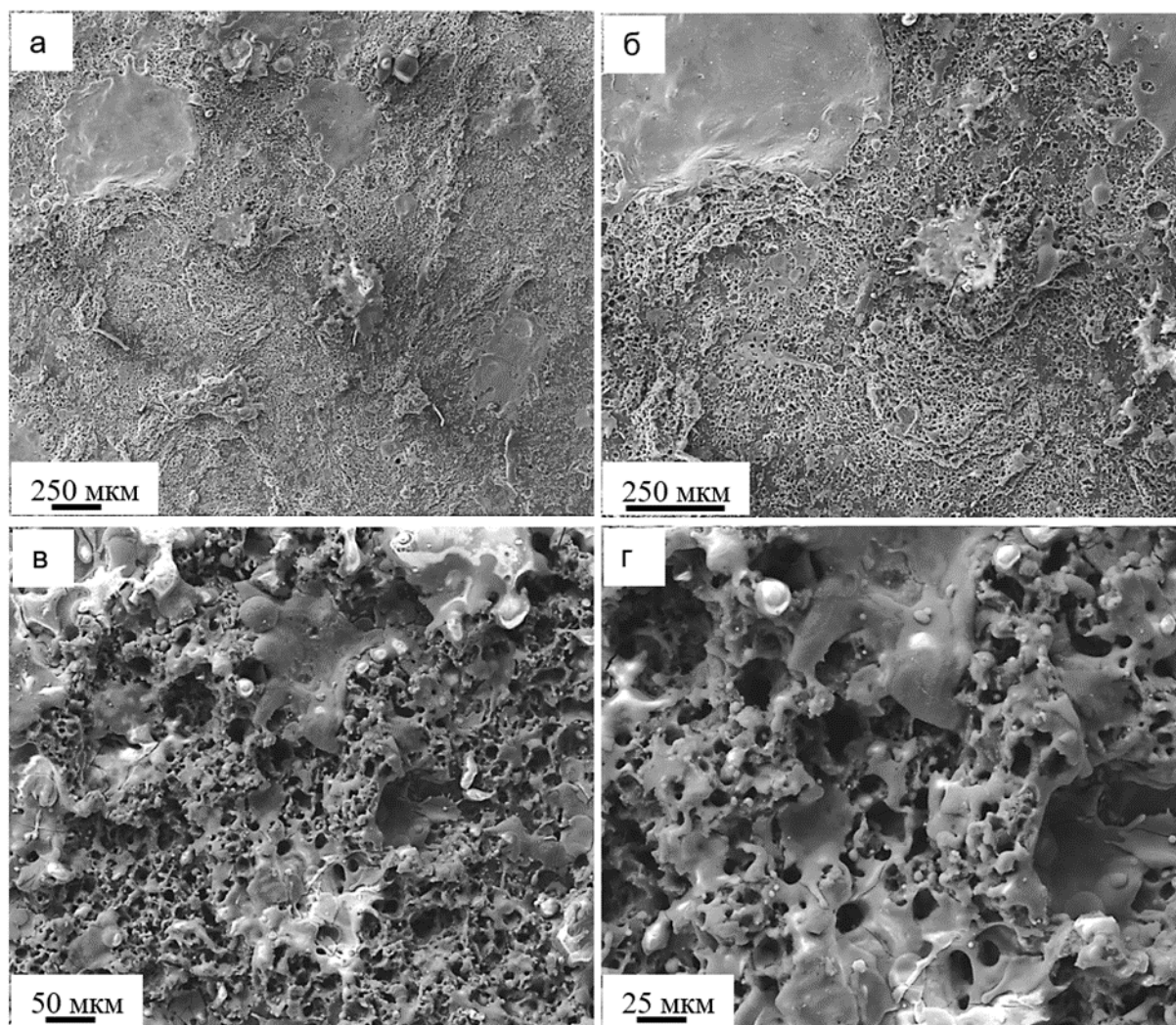


Рисунок 2. Структура поверхности силумина после ЭВЛ. Изображения получены при различном увеличении.

Figure 2. Structure of the silumin surface after EEA. Images were obtained at different magnifications.

Методами микрорентгеноспектрального анализа выявлен многоэлементный состав поверхностного слоя силумина, подвергнутого электровзрывному легированию. Результаты, представленные на рис. 3, показывают, что основным элементом анализируемого слоя образца является алюминий. В несколько меньшем количестве присутствуют иттрий, титан, кремний и кислород. В относительно малом количестве обнаруживаются атомы железа, являющегося примесью. Микрорентгеноспектральный анализ модифицированного слоя, выполненный методом «по точкам» (рис. 4), показывает, что области, имеющие сглаженный рельеф (рис. 4, обл. 1) обогащены преимущественно атомами титана. Включения глобулярной формы обогащены атомами иттрия, углерода и кислорода (рис. 4, обл. 2 и 3). Области поверхностного

слоя, имеющие пористую структуру, содержат в примерно равном соотношении атомы всех обнаруженных в материале элементов (рис. 4, обл. 4).

Метод «картирования» позволяет визуализировать распределение химических элементов в поверхностном слое материала. Результаты такого анализа модифицированного слоя силумина представлены на рис. 5. Отчетливо видно, что основную площадь анализируемой поверхности, имеющей пористую структуру, занимает область, обогащенная атомами алюминия, иттрия и кремния (рис. 5, б, в, е). Области, имеющие гладкий рельеф, обогащены атомами титана (рис. 5, д) или иттрия (рис. 5, в). Атомами железа обогащены включения субмикронных размеров (рис. 5, ж).

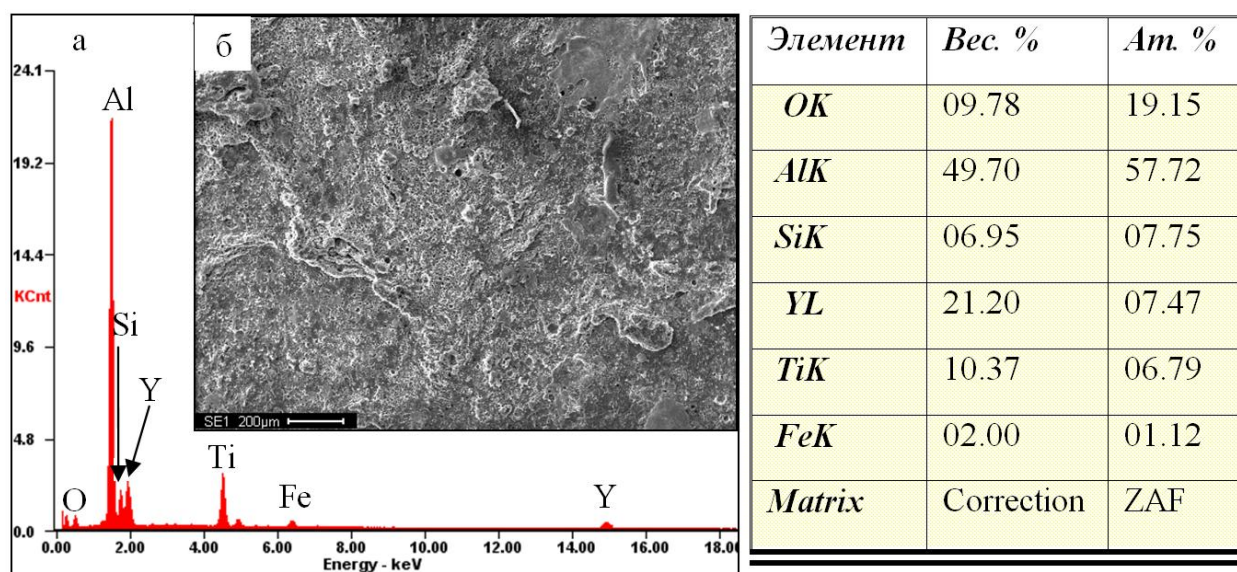


Рисунок 3. Энергетические спектры (а), полученные с участка образца силумина, подвергнутого электровзрывному легированию (б). В таблице представлены результаты анализа элементного состава данного участка образца.

Figure 3. Energy spectra (a) obtained from a section of a silumin sample subjected to electro-explosive alloying (b). The table presents the results of the analysis of the elemental composition of this section of the sample.

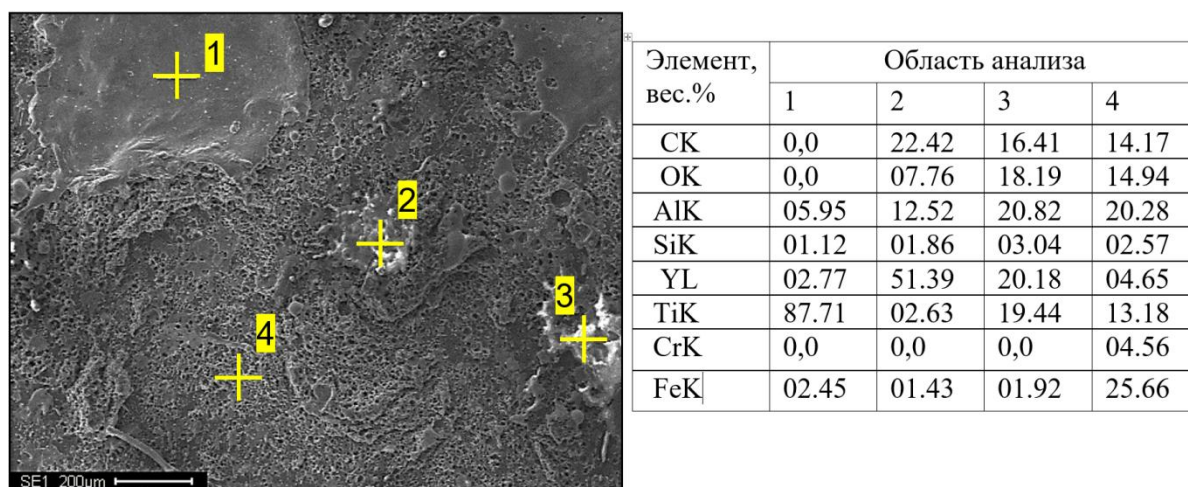


Рисунок 4. Электронно-микроскопическое изображение структуры силумина Al-15%Si после электровзрывного легирования; обозначены области определения элементного состава материала; в таблице приведены результаты микрорентгеноспектрального анализа элементного состава областей, указанных на микрофотографии.

Figure 4. Electron microscopic image of the structure of Al-15%Si silumin after electroexplosive alloying; areas of determination of the elemental composition of the material are indicated; the table shows the results of the micro-X-ray spectral analysis of the elemental composition of the areas indicated in the micrograph.

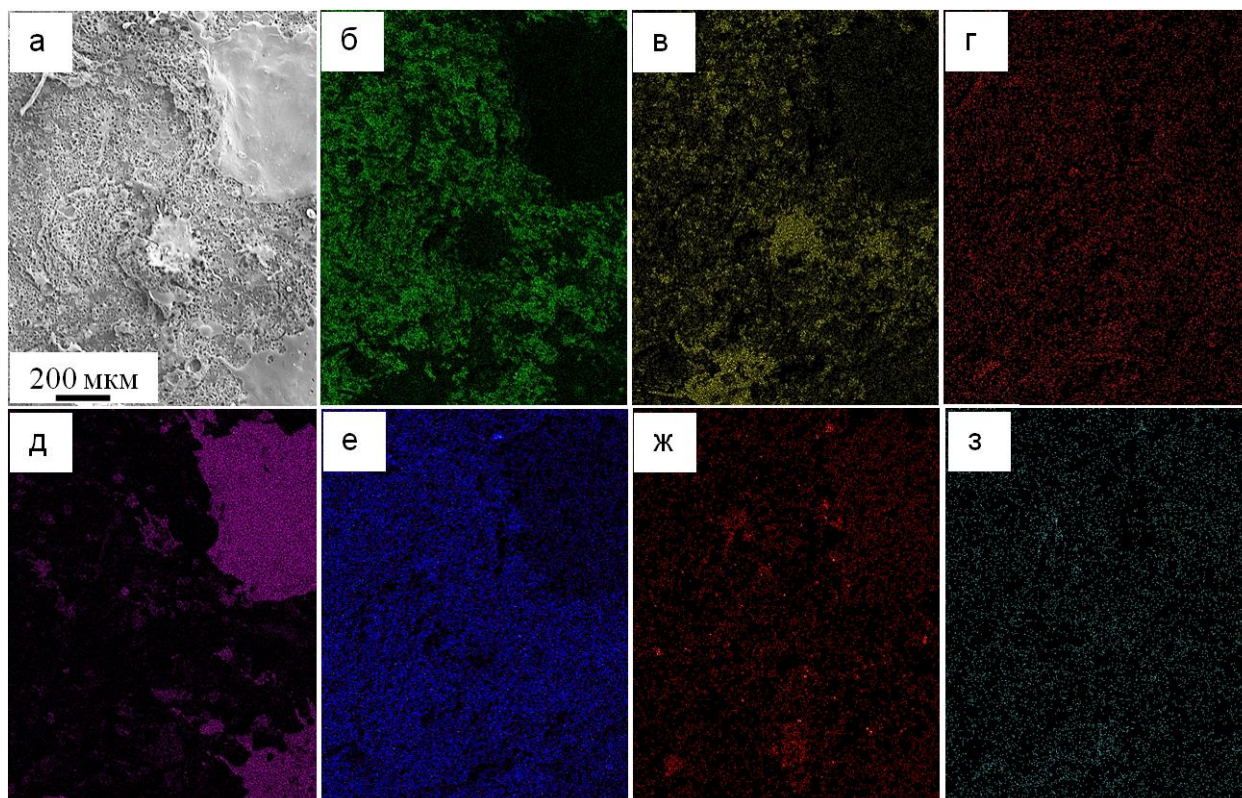


Рисунок 5. Электронно-микроскопическое изображение структуры образца силумина, модифицированного методами электровзрывного легирования (а); б-з – изображение участка (а), полученное в характеристическом рентгеновском излучении атомов Al (б), Y (в), O (г), Ti (д), Si (е), Fe (ж), Cr (з).

Figure 5. Electron microscopic image of the structure of a silumin sample modified by electroexplosive alloying methods (a); b-z – image of section (a) obtained in the characteristic X-ray radiation of atoms of Al (b), Y (c), O (d), Ti (d), Si (f), Fe (g), Cr (h).

Фазовый состав силумина в литом и модифицированном состояниях изучали методами рентгенофазового анализа. Полученные рентгенограммы приведены на рис. 6. Результаты анализа фазового состава и состояния кристаллической решетки исследуемых материалов представлены в табл. 2.

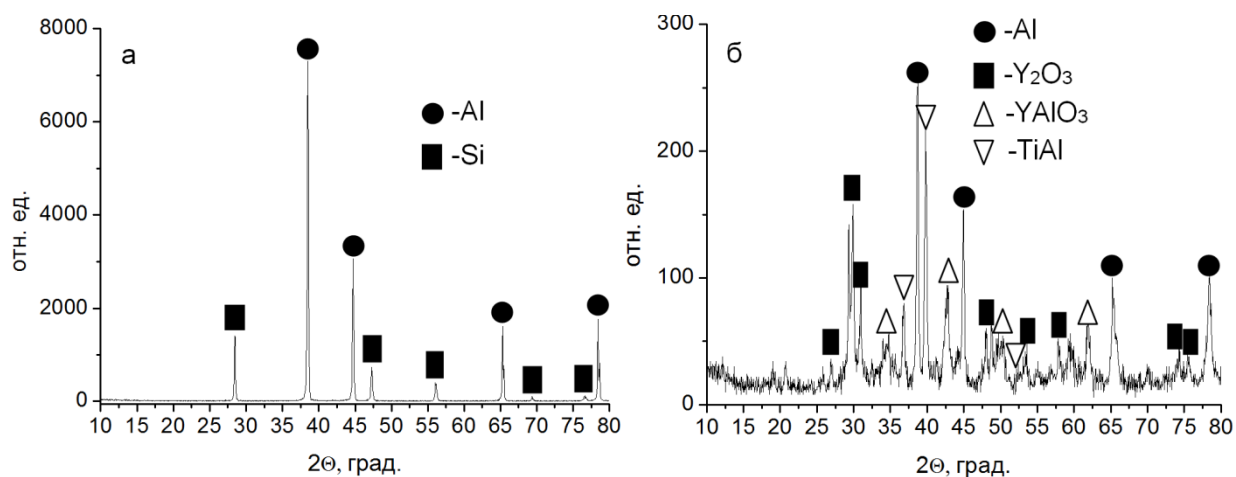
Отчетливо видно, что в поверхностном слое силумина в результате электровзрывного легирования формируется многофазная структура. Основными фазами исследуемого материала являются твердый раствор на основе алюминия и оксид иттрия Y_2O_3 . В меньшем количестве присутствуют оксиалюминид иттрия и алюминид титана.

Детализацию распределения фаз, их морфологию и размеры изучали методами просвечивающей электронной дифракционной микроскопии тонких фольг. Фольги изготавливали

методами ионного утонения пластинок, вырезанных в поперечном сечении объемного образца. Это позволяло проследить изменение структуры материала в зависимости от расстояния до поверхности обработки. Представленное на рис. 7,а электронно-микроскопическое изображение свидетельствует о том, что поверхностный слой модифицированного силумина имеет столбчатое строение. Чередующиеся столбики обогащены атомами титана (рис. 7, б) и атомами твердого раствора на основе алюминия (судя по результатам рентгенофазового анализа), обогащенные атомами меди, железа и хрома (рис. 7, д-з). Поверхностный слой содержит включения округлой (глобулярной) формы, обогащенные атомами иттрия и кремния (рис. 7, в, г).

Таблица 2. Результаты рентгенофазового анализ слоя силумина, подвергнутого электровзрывному легированию.**Table 2.** Results of X-ray phase analysis of a silumin layer subjected to electroexplosive alloying.

Состояние образца	Обнаруженные фазы	Содержание фаз, мас. %	Параметры решетки, Å	Размер ОКР, нм	$\Delta d/d$, 10^{-3}
литой	Al	51	$a = 4.0355$	81	1.1
	Si	49	$a = 5.4115$	89	0.5
После модификации	Al				
	Преимущественная ориентация (200) ~69%	39	$a = 4.0400$	55	0.7
	Y_2O_3	37	$a = 3.8009$ $c = 6.0357$	14	1.6
	$YAlO_3$				
	Преимущественная ориентация (111) ~46%	10	$a = 3.6726$	16	2.1
	TiAl	14	$a = 2.9539$ $c = 4.8905$	38	1.0

**Рисунок 6.** Фрагменты рентгенограмм, полученных с силумина в литом состоянии (а) и силумина после электровзрывного легирования (б).**Figure 6.** Fragments of X-ray patterns obtained from silumin in the cast state (a) and silumin after electroexplosive alloying (b).

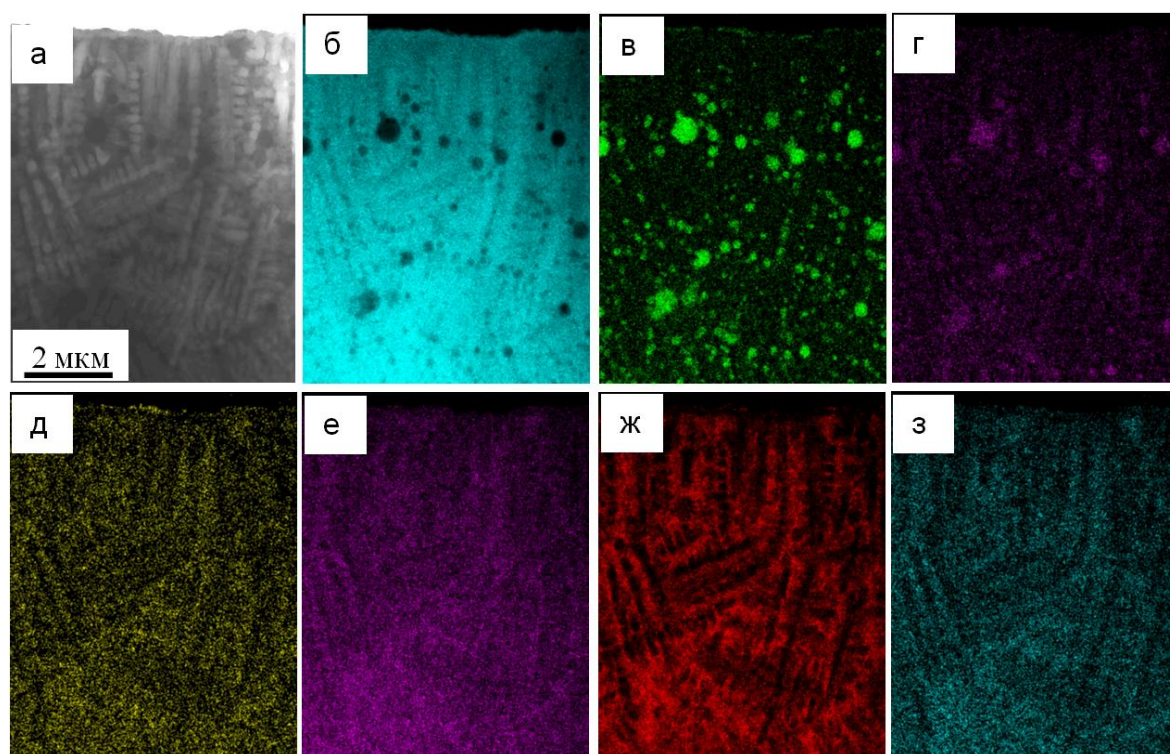


Рисунок 7. Электронно-микроскопическое изображение структуры поперечного сечения образца силумина, модифицированного методами электровзрывного легирования (а); б-з – изображение участка (а), полученное в характеристическом рентгеновском излучении атомов Ti (б), Y (в), Si (г), Al (д), Cu (е), Fe (ж), Cr (з).

Figure 7. Electron microscopic image of the cross-sectional structure of a silumin sample modified by electroexplosive alloying methods (а); b-z – image of section (а) obtained in the characteristic X-ray radiation of Ti (б), Y (в), Si (д), Al (д), Cu (ф), Fe (г), Cr (h) atoms.

Трибологические испытания силумина, выполненные в условиях сухого трения при комнатной температуре, показали, что электровзрывное легирование приводит к снижению параметра износа (увеличению износостойкости) силумина в 2,2 раза; среднее значение коэффициента трения материала увеличивается от 0,51 в литом состоянии до 0,6 – после электровзрывного легирования.

Коэффициент трения силумина в литом состоянии после 80 сек испытаний выходит на стационарный уровень и практически далее не изменяется. После электровзрывного легирования стационарное состояние коэффициента трения фиксируется лишь после 2000 сек испытаний. Первые 2000 сек времени испытаний коэффициент трения постепенно увеличивается от $\mu = 0,16$ до $\mu = 0,55$. Можно предположить, что увеличение коэффициента трения обусловлено постепенным истиранием модифициро-

ванного слоя силумина с последующим достижением структуры литого состояния силумина.

Заключение

Выполнены исследования структуры и трибологических свойств силумина заэвтектического состава в литом состоянии и после электровзрывного легирования порошком Y_2O_3 . Показано, что в литом состоянии структура силумина сформирована зернами эвтектики, кристаллитами первичного кремния и включениями игольчатой (пластинчатой) формы, обогащенными атомами железа. Установлено, что электровзрывное легирование приводит к формированию в поверхностном слое силумина морфологически сложной многоуровневой структуры, характерные элементы которой изменяются в пределах от единиц до сотен микрометров. Выявлен многофазный состав структуры поверхностного слоя силумина после электровзрывного легирования, основными фа-

зами которого являются Al, Y_2O_3 , $YAlO_3$ и $TiAl$. Показано, что электровзрывное легирование приводит к увеличению износостойкости силумина в 2,2 раза. Установлено, что коэффициент трения силумина, модифицированного электровзрывным методом, зависит от времени трибологических испытаний, постепенно увеличиваясь от $\mu = 0,16$ до $\mu = 0,55$. Высказано предположение, что увеличение коэффициента трения обусловлено постепенным истиранием модифицированного слоя силумина с последующим достижением структуры литого состояния материала.

Список литературы

1. Шлякова Е.В. Использование лазерной термообработки для повышения стойкости к коррозии и упрочнения жаропрочных никелевых сплавов // Вестник Технологического университета. 2021. Т. 24. № 3. С. 55-59.
2. Невский С.А. Механизм образования микро- и нанокристаллических поверхностных слоев титановых и алюминиевых сплавов при электронно-пучковой обработке // Фундаментальные проблемы современного материаловедения. 2020. Т. 17. № 3. С. 385-395.
3. Невский С.А. Математическая модель образования поверхностных наноструктур доэвтектического силумина при электронно-пучковой обработке // Фундаментальные проблемы современного материаловедения. 2019. Т. 16. № 2. С. 154-162.
4. Комаров Д.В., Коновалов С.В., Жуков Д.В., Виноградов И.С., Панченко И.А. Анализ современной ситуации в области применения электронно-пучковой обработки различных сплавов. Часть 1 // Ползуновский вестник. 2021. № 4. С. 129-139.
5. Будовских Е.А., Бащенко Л.П., Макеева Н.И. Особенности жидкофазного смешивания титана и никеля с алюминием при электровзрывном легировании // Вестник Сибирского государственного индустриального университета. 2020. № 1(31). С. 49-51.
6. Sinha M., Tyagi R.K., Bajpai P.K. Weight Reduction of Structural Members for Ground Vehicles by the Introduction of FRP Composite and Its Implications // Proceedings of the International Conference on Modern Research in Aerospace Engineering. Lecture Notes in Mechanical Engineering. 2018. P. 277-290.
7. Pian W., Zhou Y., Xiao T. A review of the feasibility of aluminum alloys, carbon fiber composites and glass fiber composites for vehicle weight reduction in the automotive industry // Journal of Physics: Conference Series. 2023. Vol. 2608. P. 012005.
8. Napitupulu J.Y., Murniati R., Kusumadjati A., Hirawan A., Alwan M.I. Simulation of calculation of combat vehicle fuel efficiency by reducing vehicle weight using aluminum material // International Journal of Applied Mathematics, Sciences, and Technology for National Defense. 2024. Vol. 2(1). P. 9-18.
9. Jeong W., Kim C., Lee C.A., Bong H.J., Hong S.H., Lee M.G. A probabilistic mean-field and microstructure based finite element modeling for predicting mechanical and ductile fracture behavior of the cast aluminum alloy // Int. J. Plast. 2022. Vol. 154. P. 103299.
10. Zhang X., Huang L.K., Zhang B., Chen Y.Z., Liu F. Microstructural evolution and strengthening mechanism of an Al-Si-Mg alloy processed by high-pressure torsion with different heat treatments // Mater. Sci. Eng. A. 2020. Vol. 794. P. 139932.
11. Sauvage X., Bobruk E.V., Murashkin M.Y., Nasedkina Y., Enikeev N.A., Valiev R.Z. Optimization of electrical conductivity and strength combination by structure design at the nanoscale in Al-Mg-Si alloys // Acta Mater. 2015. Vol. 98. P. 355-366.
12. Шлярова Ю.А., Загуляев Д.В., Громов В.Е. Сравнительный анализ изменения структуры и свойств сплавов системы Al-Si, подвергнутых электровзрывному легированию // Frontier Materials and Technologies. 2022. № 2. С. 113-120.
13. Romanov D.A., Budovskikh E.A., Zhmakin Y.D., Gromov V.E. Surface modification by the EVU 60/10 electroexplosive system // Steel in Translation. 2011. Vol. 41. No. 6. P. 464-468.
14. Egerton F.R. Physical Principles of Electron Microscopy. Basel: Springer International Publishing, 2016. 196 p.
15. Kumar C.S.S.R. Transmission Electron Microscopy. Characterization of Nanomaterials. New York: Springer, 2014. 717 p.
16. Carter C.B., Williams D.B. Transmission Electron Microscopy. Berlin: Springer International Publishing, 2016. 518 p.
17. Хирш П., Хови А., Николсон П., Пэшли Д., Уэлан М. Электронная микроскопия тонких кристаллов. М.: Мир, 1968. 574 с.

Информация об авторах

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

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

В. В. Шляров – аспирант кафедры естественнонаучных дисциплин им. проф. В.М. Финкеля, научный сотрудник лабораторией электронной микроскопии и обработки изображений Сибирского государственного индустриального университета.

Д. В. Загуляев – доктор технических наук, профессор кафедры естественнонаучных дисциплин им. проф. В.М. Финкеля Сибирского государственного индустриального университета.

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

References

1. Shlyakova, E.V. (2021). Use of laser heat treatment to increase corrosion resistance and strengthen heat-resistant nickel alloys. *Bulletin of the Technological University*, 24(3), 55-59. (In Russ.).
2. Nevskii, S.A. (2020). Mechanism of formation of micro-and nanocrystalline surface layers of titanium and aluminum alloys during electron beam processing. *Fundamental'nye problemy sovremennogo materialovedeniya (Basic Problems of Material Science (BPMS))*, 17(3), 385-395. (In Russ.).
3. Nevskii, S.A. (2019). Mathematical model of formation of surface nanostructures of pre-eutectic silumin during electron beam processing. *Fundamental'nye problemy sovremennogo materialovedeniya (Basic Problems of Material Science (BPMS))*, 16(2), 154-162. (In Russ.).
4. Komarov, D.V., Konovalov, S.V., Zhukov, D.V., Vinogradov, I.S., Panchenko, I.A. (2021). Analysis of the current situation in the field of application of electron-beam processing of various alloys. Part 1. *Polzunovskiy vestnik*, (4), 129-139. (In Russ.).
5. Budovskikh, E.A., Bashchenko, L.P., Makeeva, N.I. (2020). Features of liquid mixing of titanium and nickel with aluminum during electro-explosive alloying. *Bulletin of the Siberian State Industrial University*, 1(31), 49-51. (In Russ.).
6. Sinha, M., Tyagi, R.K., Bajpai, P.K. (2018). Weight Reduction of Structural Members for Ground Vehicles by the Introduction of FRP Composite and Its Implications. *Proceedings of the International Conference on Modern Research in Aerospace Engineering. Lecture Notes in Mechanical Engineering*, 277–290.
7. Pian, W., Zhou, Y., Xiao, T. (2023). A review of the feasibility of aluminum alloys, carbon fiber composites and glass fiber composites for vehicle weight reduction in the automotive industry. *Journal of Physics: Conference Series*, 2608, 012005.
8. Napitupulu, J.Y., Murniati, R., Kusumadjadi, A., Hirawan, A., Alwan, M.I. (2024). Simulation of calculation of combat vehicle fuel efficiency by reducing vehicle weight using aluminum material. *International Journal of Applied Mathematics, Sciences, and Technology for National Defense*, 2(1), 9-18.
9. Jeong, W., Kim, C., Lee, C.A., Bong, H.J., Hong, S.H., Lee, M.G. (2022). A probabilistic mean-field and microstructure based finite element modeling for predicting mechanical and ductile fracture behavior of the cast aluminum alloy. *Int. J. Plast.*, 154, 103299.
10. Zhang, X., Huang, L.K., Zhang, B., Chen, Y.Z., Liu, F. (2020). Microstructural evolution and strengthening mechanism of an Al-Si-Mg alloy processed by high-pressure torsion with different heat treatments. *Mater. Sci. Eng. A*, 794, 139932.
11. Sauvage, X., Bobruk, E.V., Murashkin, M.Y., Nasedkina, Y., Enikeev, N.A., Valiev, R.Z. (2015). Optimization of electrical conductivity and strength combination by structure design at the nanoscale in Al-Mg-Si alloys. *Acta Mater.*, 98, 355–366.

12. Shlyarova, Yu.A., Zagulyaev, D.V., Gromov, V.E. (2022). The comparative analysis of change in the structure and properties of Al–Si system alloys exposed to electroexplosive alloying. *Frontier Materials & Technologies*, (2), 113–120. (In Russ.).
13. Romanov, D.A., Budovskikh, E.A., Zhmakin, Y.D., Gromov, V.E. (2011). Surface modification by the EVU 60/10 electroexplosive system. *Steel in Translation*, 41(6), 464–468.
14. Egerton, F.R. (2016). *Physical Principles of Electron Microscopy*. Basel: Springer International Publishing. P. 196.
15. Kumar, C.S.S.R. (2014). *Transmission Electron Microscopy. Characterization of Nanomaterials*. New York: Springer. P. 717
16. Carter, C.B. & Williams, D.B. (2016). *Transmission Electron Microscopy*. Berlin: Springer International Publishing. P. 518.
17. Hirsch, P., Hovey, A., Nicholson, P., Pashley, D. & Whelan, M. (1986). *Electron microscopy of thin crystals*. M.: Mir. P. 574.

Information about the authors

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

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

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

D. V. Zaguliaev – Doctor of Technical Sciences, Professor at the Department of Natural Sciences named after Professor V. M. Finkel of the Siberian State Industrial University.

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

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

Статья поступила в редакцию 12.12.2024; одобрена после рецензирования 22.04.2025; принята к публикации 05.05.2025.

The article was received by the editorial board on 12 Dec. 2024; approved after reviewing 22 Apr. 2025; accepted for publication 05 May 2025.

Научная статья

1.3.8. Физика конденсированного состояния (физико-математические науки)

УДК 621.793.79

doi: 10.25712/ASTU.1811-1416.2025.02.002

СТРУКТУРА ЭЛЕКТРОЭРОЗИОННОСТОЙКОГО КОМПОЗИЦИОННОГО ПОКРЫТИЯ СИСТЕМЫ $\text{TiB}_2\text{-Ni-Ag}$, ПОЛУЧЕННОГО МЕТОДОМ ЭЛЕКТРОВЗРЫВНОГО НАПЫЛЕНИЯ

Василий Витальевич Почетуа¹, Денис Анатольевич Романов^{1†},
Екатерина Степанова Ващук^{1,2}, Екатерина Андреевна Мартемьянова¹,
Виктор Евгеньевич Громов¹

¹ Сибирский государственный индустриальный университет, ул. Кирова, 42, 654006, Новокузнецк, Россия

² Филиал Кузбасского государственного университета им. Т.Ф. Горбачева, ул. Ноградская, 19а, 653039, Прокопьевск, Россия

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

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

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

martemianova_ea@sibsiu.ru, <https://orcid.org/0009-0001-1882-2753>

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

Аннотация. В настоящей статье обсуждаются вопросы формирования композиционного покрытия на основе диборида титана, серебра и никеля, а также исследования структуры покрытия на микрокристаллическом и нанокристаллическом уровне. Исследуемое покрытие получено на медной подложке за счет одновременного электрического взрыва серебряной и никелевой фольги, а также расположенным на поверхности фольг порошком диборида титана. Исследования структуры праведны с использованием методов сканирующей и просвечивающей электронной микроскопии, также исследована переходная область между покрытием и медной подложкой. Покрытие имеет среднюю толщину 160 мкм и характеризуется структурой с включениями диборида титана микрокристаллического и нанокристаллического размера, расположенными в матрице на основе серебра и никеля. Нанокристаллическая структура покрытия представляет собой твердые растворы на основе меди, никеля и серебра в которых располагаются наноразмерные частицы диборида титана. Локально установлена начальная стадия распада твердых растворов при образовании каких-либо других фаз. В переходной области между покрытием и подложкой нанокристаллическая структура покрытия также представляет собой наноразмерные частицы, представленные твердыми растворами на основе меди, серебра и никеля. Также титан, который образовался после частичного распада фазы диборида титана при электровзрывном напылении, входит в твердый раствор фазы на основе никеля. Фаза на основе серебра заполняет промежутки между фазой на основе никеля и титана. В переходной области также выявлены крупные частицы, практически полностью состоящие из диборида титана.

Ключевые слова: композиционное покрытие, электровзрывное напыление, микроструктура, наноструктура, диборид титана, никель, серебро, медная подложка, фаза, сканирующая электронная микроскопия, просвечивающая электронная микроскопия.

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

Для цитирования: Почетуа В.В., Романов Д.А., Ващук Е.С., Мартемьянова Е.А., Громов В.Е. Структура электроэрозионностойкого композиционного покрытия системы $\text{TiB}_2\text{-Ni-Ag}$, полученного методом электровзрывного напыления // Фундаментальные проблемы современного материаловедения. 2025. Т. 22, № 2. С. 142-152. doi: 10.25712/ASTU.1811-1416.2025.02.002.

Original article

STRUCTURE OF ELECTRO-EROSION-RESISTANT COMPOSITE COATING OF THE $TiB_2-Ni-Ag$ SYSTEM OBTAINED BY ELECTRO-EXPLOSIVE SPRAYING

Vasily V. Pochetukha¹, Denis A. Romanov^{1†}, Ekaterina S. Vashchuk^{1,2},
Ekaterina A. Martemianova¹, Viktor E. Gromov¹

¹ Siberian State Industrial University, Kirova Ave., 42, 654007, Novokuznetsk, Russia

² Department of Economics and Natural Sciences, T.F. Gorbachev Kuzbass State Technical University, Prokopyevsk branch, Nogradskaya st., 19a 653039, Prokopyevsk, Russia

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

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

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

martemianova_ea@sibsiu.ru, <https://orcid.org/0009-0001-1882-2753>

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

Abstract. This article discusses the formation of a composite coating based on titanium diboride, silver and nickel, as well as studies of the coating structure at the microcrystalline and nanocrystalline levels. The coating under study was obtained on a copper substrate by simultaneous electrical explosion of silver and nickel foil, as well as titanium diboride powder located on the surface of the foils. The structure was studied using scanning and transmission electron microscopy, and the transition region between the coating and the copper substrate was also studied. The coating has an average thickness of 160 μm and is characterized by a structure with microcrystalline and nanocrystalline titanium diboride inclusions located in a silver- and nickel-based matrix. The nanocrystalline structure of the coating is solid solutions based on copper, nickel and silver in which nanosized particles of titanium diboride are located. The initial stage of decomposition of solid solutions during the formation of any other phases is locally established. In the transition region between the coating and the substrate, the nanocrystalline structure of the coating also represents nanosized particles represented by solid solutions based on copper, silver and nickel. Also, titanium which was formed after partial disintegration of the titanium diboride phase during electro-explosive spraying is included in the solid solution of the nickel-based phase. The silver-based phase fills the gaps between the nickel-based and titanium-based phases. Large particles consisting almost entirely of titanium diboride were also detected in the transition region.

Keywords: composite coating, electro-explosive spraying, microstructure, nanostructure, titanium diboride, nickel, silver, copper substrate, phase, scanning electron microscopy, transmission electron microscopy.

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

For citation: Pochetukha V.V., Romanov D.A., Vashchuk E.S., Martemyanova E.A. & Gromov V.E. (2025). Structure of electro-erosion-resistant composite coating of the $TiB_2-Ni-Ag$ system obtained by electro-explosive spraying. *Fundamental'nye problemy sovremennogo materialovedeniya (Basic Problems of Material Science (BPMS))*, 22(2), 142-152. (In English). doi: 10.25712/ASTU.1811-1416.2025.02.002.

Introduction

Electrical contacts are important components of electric switches in electric circuits that allow current to pass through a contact between two conductors. Electrical contacts are in charge of connecting, conducting and interrupting normal and fault current. Their quality and lifetime are directly related to the characteristics of a particular switching device of a particular electric circuit. Electrical contacts are mainly used in relays, contactors, air circuit breakers, current-limiting switches, motor protection devices, micro switches, protective instruments, computer keyboards, portable machines,

home appliances, automotive equipment (window lifters, rear-view mirrors, light switches, motor starters and other load interrupter switches), leakage protection switches [1], etc. There are many materials for making electrical contacts, the following being mainly used for arc-resistant electrical contacts: silver, silver-nickel [2], silver-copper oxide, silver-cadmium oxide, silver-tin oxide, silver-tin oxide and indium oxide, silver-zinc oxide [3], red copper, brass, phosphor copper, bronze, tin copper, beryllium copper [4], copper-nickel alloys, zinc-nickel copper, stainless steel [5] and so on. However, modern metal contacts have problems such as chemical corrosion resistance, poor arc ab-

lation resistance and high manufacturing costs, which limits their application [6]. In the atmosphere, switching components often generate sparks or arcs when connecting or breaking a circuit. The occurrence of an electric arc during switching of electrical contacts inevitably leads to oxidation and ablation of the contacts, and can also lead to carbonization of organic substances in the air with the formation of carbon deposits which will gradually increase the contact resistance of the switch or can lead to an open circuit. The main contacts of low-voltage contactors are usually made of a silver-nickel alloy or an alloy based on silver and tin oxides, with the silver content being more than 90%, and the rest is nickel or tin oxide [7]. Silver has good electrical conductivity which ensures low contact resistance and prevents overheating of the contacts while nickel or tin oxides have good resistance to arc ablation which increases the lifetime of the main contacts of the contactor.

The above-described electrical contact materials are obtained by bulk production methods, such as:

1. Liquid-phase methods for producing metal-matrix composite materials:
 - method of mechanical mixing of reinforcing particles into the melt [8];
 - blotting method [9].
2. Solid-phase methods for producing metal-matrix composite materials [10]:
 - mechanical processing of powders in high-energy ball mills [11];
 - methods for sintering metal-matrix composite materials [12];
 - methods of powder metallurgy [13];

Methods for producing composite arc-resistant coatings on contacts of switches of powerful electrical networks include:

- surfacing methods [14];
- spraying methods (gas flame [15], plasma [16], detonation [17], high-speed gas flame [18], cold gas-dynamic [19] and electric explosive [20]).

The above-mentioned literature outlines the existing scientific problem of increasing the lifetime of electrical contact materials, as well as their restoration by forming new structures and phase compositions of bulk electrical contact materials or by forming arc-resistant coatings on the surface of electrical contacts.

The purpose of this research paper was to study the structure of the electrical erosion-resistant composite coating of the TiB₂–Ni–Ag system obtained by electro-explosive spraying.

Material and research methods

The coatings were sprayed onto samples of electrical copper grade M00 (chemical composition, mass %: Cu 99.99; Fe 0.001; Ni 0.001; S 0.001; P 0.001; As 0.001; Pb 0.001; Zn 0.001; Ag 0.001; O 0.0005; Sb 0.0005; Bi 0.0005; Sn 0.0005), having the shape of a parallelepiped with dimensions of 25x25x5 mm. Electro-explosive spraying was carried out using silver foil (chemical composition, mass %: Ag 99.9; Pb 0.003; Fe 0.035; Sb 0.002; Bi 0.002; Cu 0.058) weighing 400 mg and nickel foil (chemical composition, mass %: Ni 99.99; Co 0.004; Al 0.0006; Bi 0.0001; Fe 0.002; Cd 0.0003; Si 0.001; Mg 0.001; Mn 0.001) weighing 20 mg. Titanium diboride powder TiB₂ (particle dispersion 1–5 µm) weighing 200 mg was placed on the surface of the foils. The process was carried out with a plasma action time on the sample surface of ~ 100 µs and an absorbed power density at the jet axis of ~ 5.5 GW/m². Electro-explosive spraying of coatings was carried out on an EESM (Electrical explosive spraying machine) electric blasting unit at Siberian State Industrial University (Novokuznetsk, Russia).

Analysis and determination of the coating microstructure, distribution of elements were carried out using a KYKY-EM 6900 scanning electron microscope (made in China). The microstructure of the samples was also analyzed using a JEOL JEM-2100 universal thermal-field transmission electron microscope (made in Japan) with Oxford Instruments INCA Energy hardware for X-ray microanalysis. To conduct studies using the transmission electron microscopy method, samples were prepared in the form of thin “cross-section” foils. For this purpose, workpieces measuring 4×1×1 mm were cut out from the original samples. The cut workpieces were mechanically ground to 160 µm and then glued with epoxy resin to the treated surfaces. Then the blanks were placed in the Ion Slicer EM-09100 IS ion thinning system and prepared at an accelerating voltage of 7 kV until perforation occurred in the gluing area. Thin areas suitable for transmission electron microscopy (TEM) studies were located along the edges of the resulting perforation.

Results and discussion

The structure of the TiB₂–Ni–Ag coatings after electro-explosive deposition is represented by a silver matrix with inclusions of the strengthening phase consisting of TiB₂ and Ni (Fig. 1).

The average coating thickness is 160 μm . Their surface has a developed relief formed as a result of melt flows and hydrodynamic instabilities. At the boundary between the coating and the copper substrate there are periodic wave-like structures with micrometer-sized waves formed as a result of hydrodynamic instabilities during the coating application process.

The strengthening phase is represented by two types of inclusions. Large inclusions have an elongated shape. Their average length is 43 μm . It is worth noting that the largest elements can reach 100 μm in length. Their structure is represented by

a nickel matrix with small inclusions of silver into which TiB_2 powder particles are fused. Large inclusions are located mainly in the upper and middle parts of the coating. Small inclusions with an average size of 8 μm are shifted closer to the boundary with the substrate. Elemental analysis showed that such inclusions consist of TiB_2 powder particles around which a thin nickel layer is formed.

In the copper substrate, cracks along the grain boundaries formed as a result of the impact of the shock-compressed layer extend from the interface with the coating.

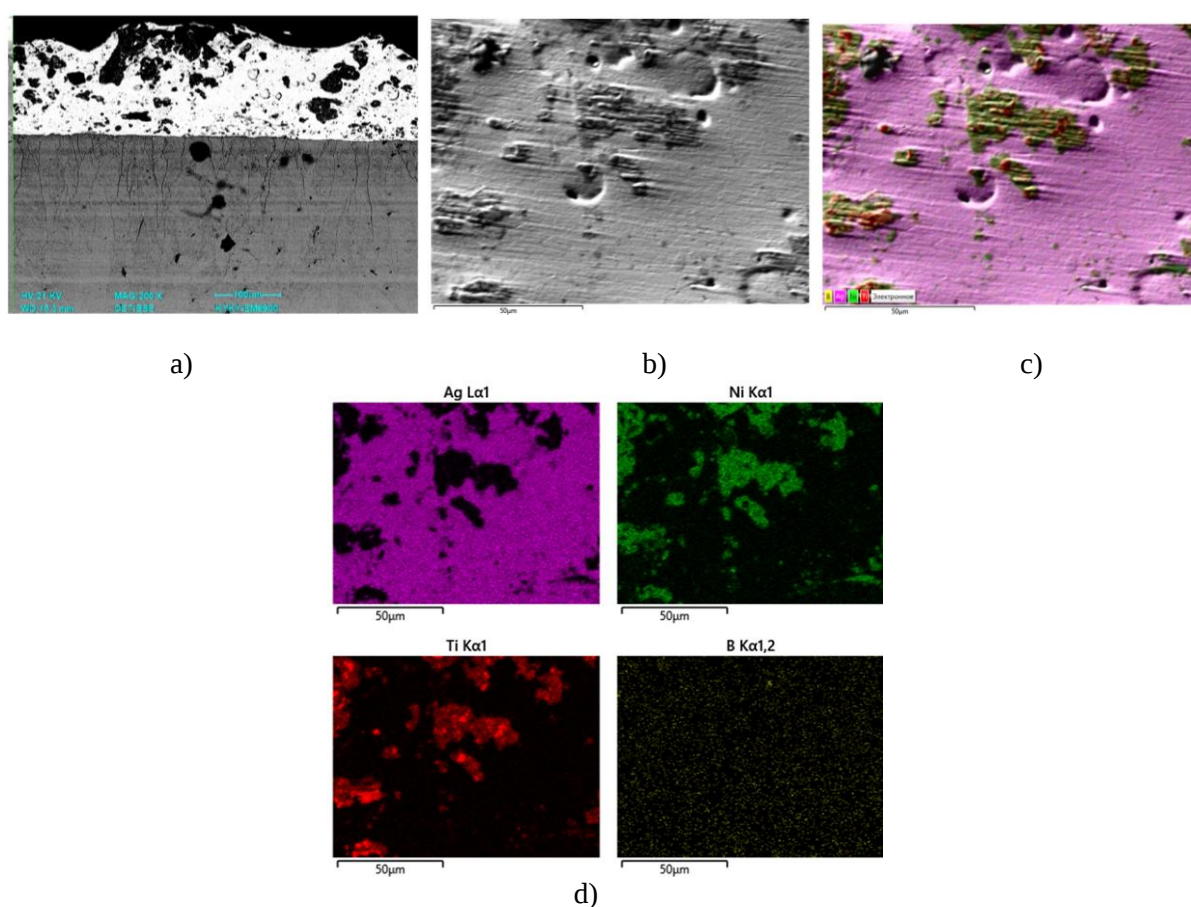
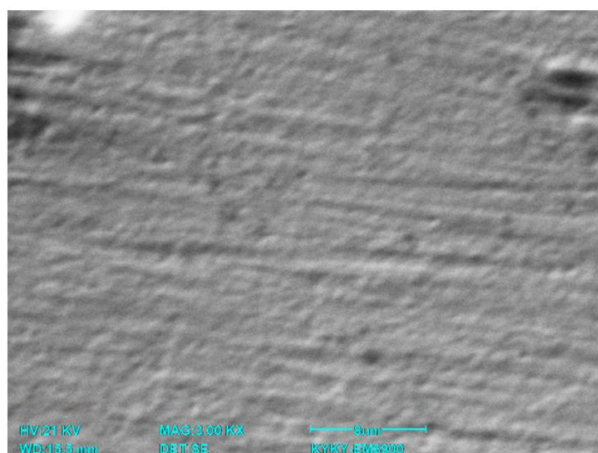


Рис. 1. СЭМ изображения структуры покрытия системы $TiB_2-Ni-Ag$, нанесенного электровзрывным методом, и медной подложки (а), серебряная матрица с включениями TiB_2-Ni (б) и карты распределения атомов Ag, Ti, B и Ni, полученные с использованием энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (в, г)

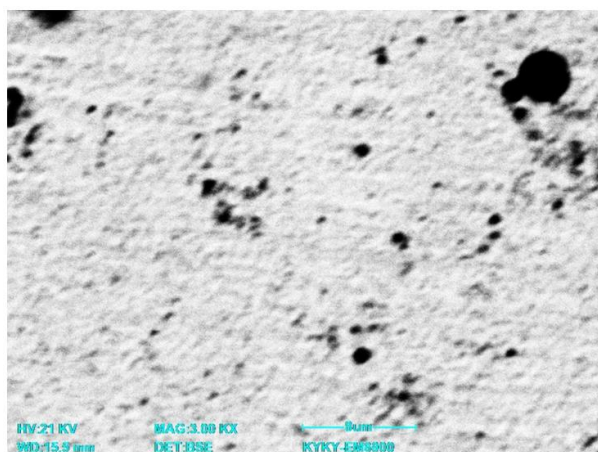
Fig. 1. SEM images of the structure of the $TiB_2-Ni-Ag$ coating system deposited by the electro-explosive method and the copper substrate (a), the silver matrix with TiB_2-Ni inclusions (b) and the distribution maps of Ag, Ti, B and Ni atoms obtained using energy-dispersive X-ray spectroscopy (c, d)

The microstructure of the silver-nickel matrix is shown in Fig. 2. It contains many titanium diboride particles with an average size of 0.36 μm , formed as a result of nonequilibrium crystallization

conditions. In areas with reduced gas solubility and cooling rate some particles consolidated into larger ones with a size of $\sim 2 \mu m$.



a)



b)

Рис. 2. СЭМ изображения микроstructures матрицы системы $\text{TiB}_2\text{-Ni-Ag}$, полученного электровзрывным методом. (а) – SE режим сканирования; (б) – BSE режим сканирования

Fig. 2. SEM images of the microstructure of the matrix of the $\text{TiB}_2\text{-Ni-Ag}$ system obtained by the electro-explosive method. (a) – SE scanning mode; (b) – BSE scanning mode

The diffraction pattern (Fig. 3) shows practically ring-shaped electron diffraction patterns represented by at least three fcc lattices. These reflections are probably produced by submicron particles being solid solutions based on Cu, Ni and Ag which is confirmed by the elemental analysis data. The bright-field (BF) and dark-field (DF) images show particles of various shapes (round, rectangular, irregular, in the form of shells) (Fig. 4).

When comparing the elemental analysis data (Fig. 5), the diffraction pattern (Fig. 4, d) and the TP images in reflections 9 (Fig. 4, b) and 11 (Fig.

4, c), the “gray” phase in the SP image (Fig. 4, a) including in the form of “shells” on rectangular particles belongs to the fcc solid solution based on Ag. While the “white” phase is the fcc solid solution based on Cu (the phases are indicated by the same colors as the element maps during mapping).

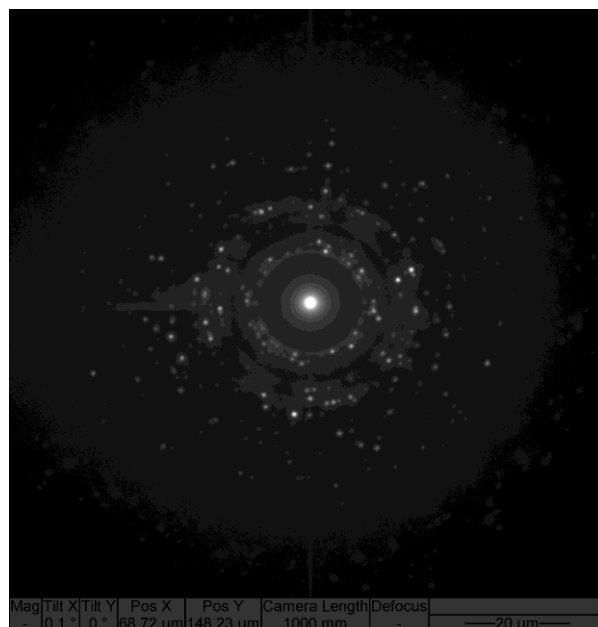


Рис. 3. Увеличенное изображение микродифракционной картины, полученной с участка покрытия системы $\text{TiB}_2\text{-Ni-Ag}$ после электровзрывного напыления

Fig. 3. Enlarged image of the microdiffraction pattern obtained from a section of the $\text{TiB}_2\text{-Ni-Ag}$ coating system after electro-explosive spraying

It should be borne in mind that the fcc solid solutions also contain Ni and Ti phases. Rounded nanosized particles are observed inside the rectangular particles, which are probably TiB_2 borides. The fact that the spectra from such particles in the elemental analysis differ slightly from the surrounding volume may be due to the fact that the final spectrum is provided by the volume located under the rounded particle. A detailed analysis of the diffraction pattern (Fig. 6) also reveals a Ni-based fcc phase (a Ni-based solid solution). The zone axis of this phase is close to $[110]$. In addition to this fcc phase, the microdiffraction pattern (MD) also contains reflections from another phase (probably fcc), which is not in a precise reflecting position.

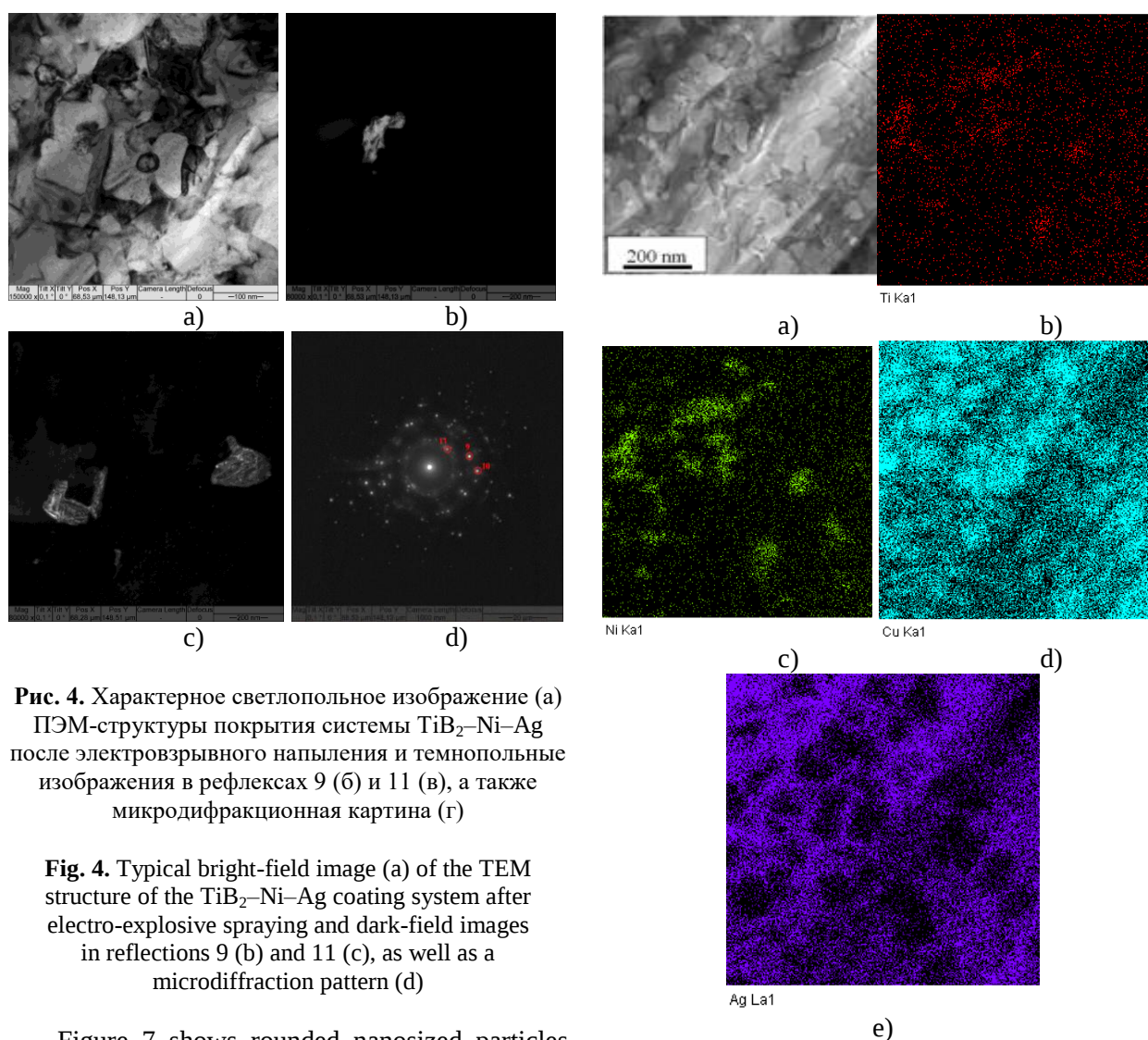


Рис. 4. Характерное светлопольное изображение (а) ПЭМ-структуры покрытия системы $TiB_2-Ni-Ag$ после электровзрывного напыления и темнопольные изображения в рефлексах 9 (б) и 11 (в), а также микродифракционная картина (г)

Fig. 4. Typical bright-field image (a) of the TEM structure of the $TiB_2-Ni-Ag$ coating system after electro-explosive spraying and dark-field images in reflections 9 (b) and 11 (c), as well as a microdiffraction pattern (d)

Figure 7 shows rounded nanosized particles embedded in the “matrix”. Dark-field analysis (Fig. 7) to the MD of Fig. 6 shows submicron particles of the “matrix” of the Ni-based fcc phase with a characteristic contrast within the particles. The contrast is associated with the initial stage of solid solution decomposition during the formation of some other phases. Judging from the results of elemental analysis (Fig. 8), large rounded particles are enriched in Ti and N, while other rounded particles are enriched in Cu. The areas containing the Ag-based solid solution generally do not coincide with the areas enriched in Ti, Ni and Cu.

Рис. 5. Элементный анализ участка (а) к рис. 4, г в характеристических рентгеновских излучениях титана (б), никеля (в), меди (г) и серебра (д)

Fig. 5. Elemental analysis of section (a) in Fig. 4, g in characteristic X-rays of titanium (b), nickel (c), copper (d) and silver (d)



Рис. 6. Изображение микродифракционной картины, полученной с участка покрытия системы $\text{TiB}_2\text{-Ni-Ag}$ и схема ее расшифровки

Fig. 6. Image of the microdiffraction pattern obtained from a section of the $\text{TiB}_2\text{-Ni-Ag}$ system coating and a diagram of its interpretation

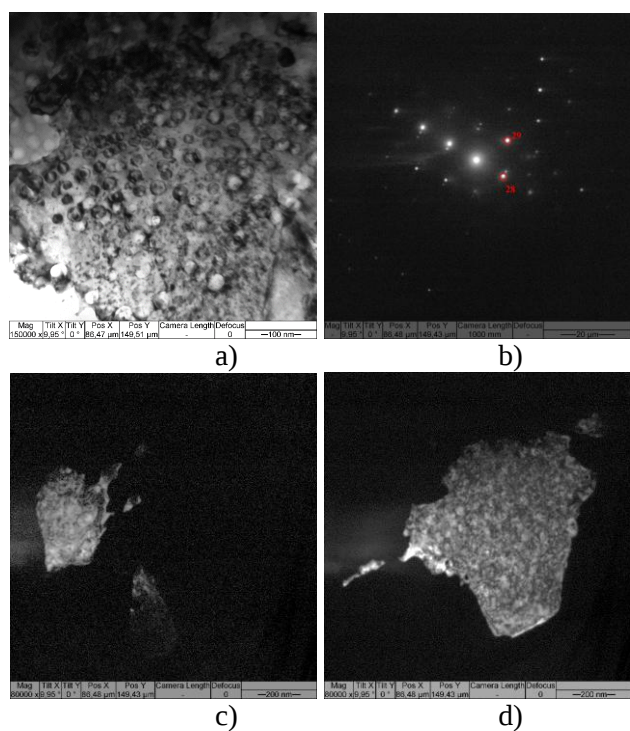


Рис. 7. Светлопольное изображение (а), микродифракционная картина (б) с отмеченными рефлексами и темнопольные изображения (с большим увеличением) в рефлексах (28 – в) и (29 – г), соответственно фазы на основе Ni

Fig. 7. Bright-field image (a), microdiffraction pattern (b) with marked reflections and dark-field images (with high magnification) in reflections (28 – c) and (29 – d), respectively, of the Ni-based phase

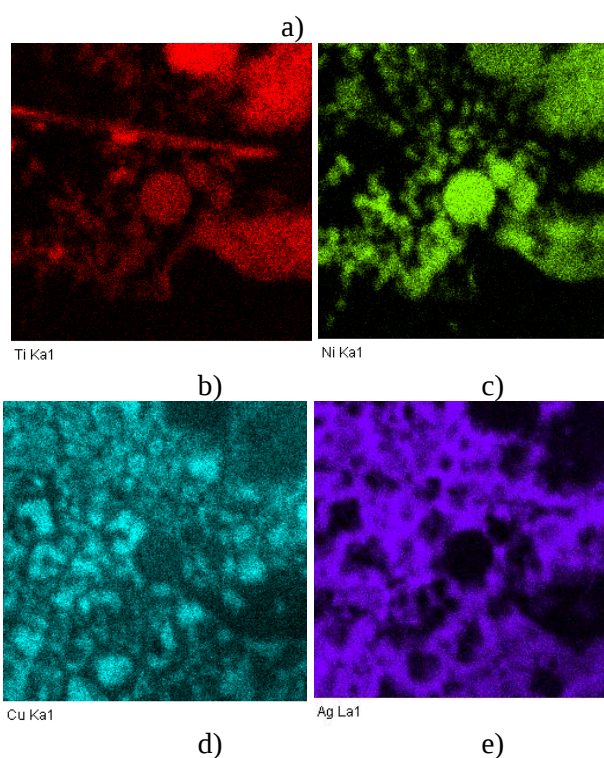
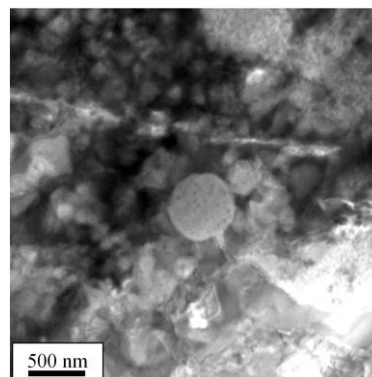


Рис. 8. Элементный анализ увеличенного участка (а) к рис. 7. в характеристических рентгеновских излучениях титана (б), никеля (в), меди (г) и серебра (д)

Fig. 8. Elemental analysis of the enlarged section (a) of Fig. 7. in the characteristic X-ray radiation of titanium (b), nickel (c), copper (d) and silver (d)

Figure 9 shows a diffraction pattern with an analysis that allows the determination of fcc phases based on Cu, Ag and Ni.

The diffraction pattern was obtained from the transition region (Fig. 10) where the copper substrate is in the upper part of the frame, and nanosized particles represented by solid solutions based on Cu, Ag and Ni are in the lower part. Tita-

nium is included in the solid solution of the nickel-based phase. The silver-based phase fills the gaps between the nickel-based and titanium-based phases.

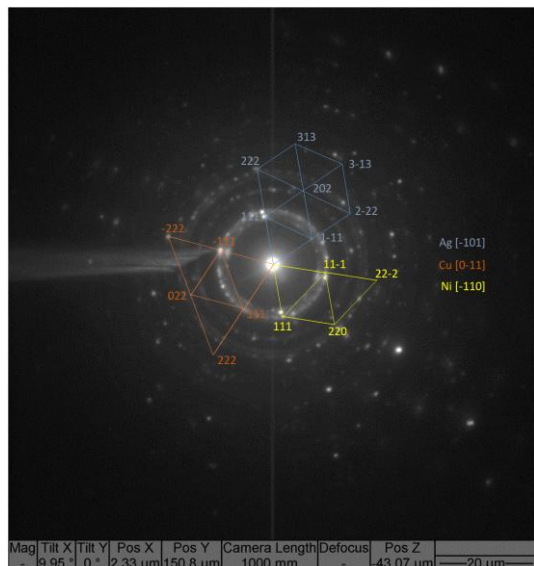


Рис. 9. Схема расшифровки микродифракционной картины от рис. 8

Fig. 9. Scheme for decoding the microdiffraction pattern from Fig. 8

In other areas of the foil, a structure is observed that differs in morphology from those presented above (Fig. 11, Table 1). On the right in this figure, there are large particles consisting almost entirely of titanium (boron is not shown due to a significant error in this element, spectra 4, 5, 8). The absence of extinction contours in these particles suggests that these particles are practically not deformed and are probably titanium-based borides (TiB_2). On the left, a structure similar to a "eutectic" is observed containing "dark" and "light" phases. The "dark" phase can be either separate relatively large particles or relatively thin plates in the "light" phase (pearlite-like structure). The "dark" phase is a solid solution of $Ti-Ni-Cu$. The "light" phase apparently has a different content of the main elements than the "dark" phase. Presumably, the left part of the image shows the decomposition of the solid solution with the formation of new phases. In addition, the diffraction patterns contain many reflections that may belong, among other things, to an intermetallic compound based on $Ti-Ni-Cu$.

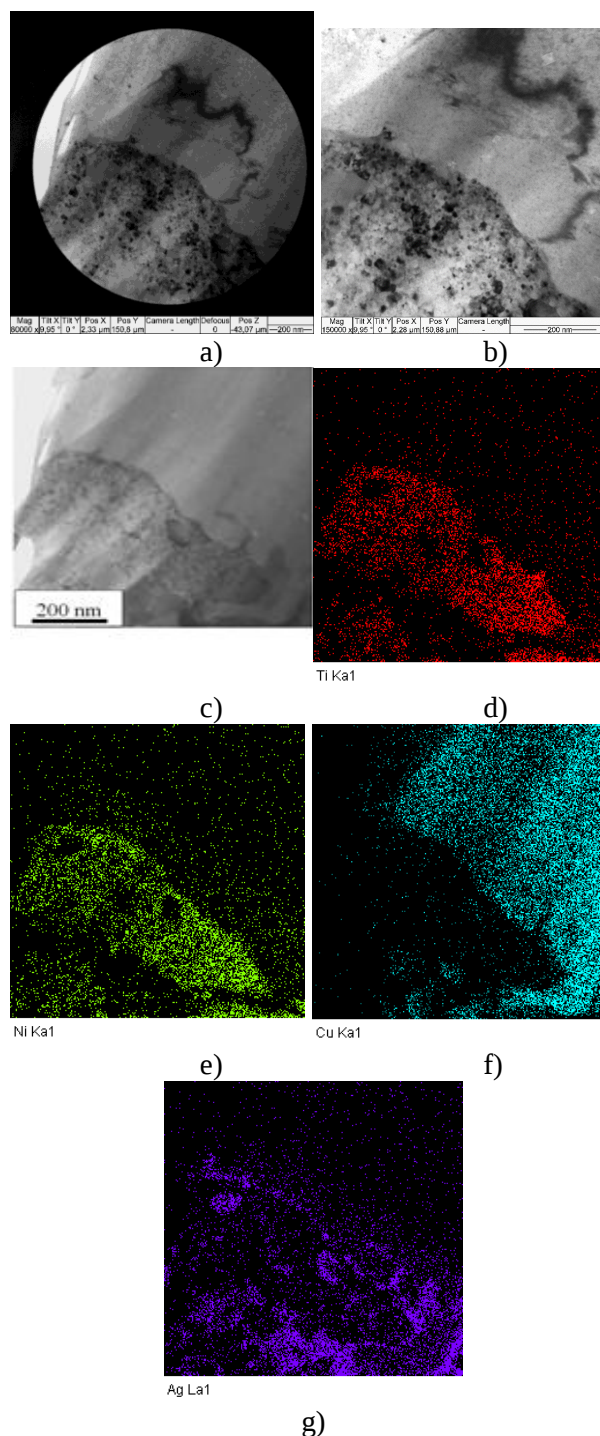


Рис. 10. Светлопольные изображения переходной зоны участка покрытия системы $TiB_2-Ni-Ag$ после электровзрывного напыления (а-в) и элементный анализ (г-ж)

Fig. 10. Bright-field images of the transition zone of the $TiB_2-Ni-Ag$ coating system after electro-explosive spraying (a-c) and elemental analysis (d-g)

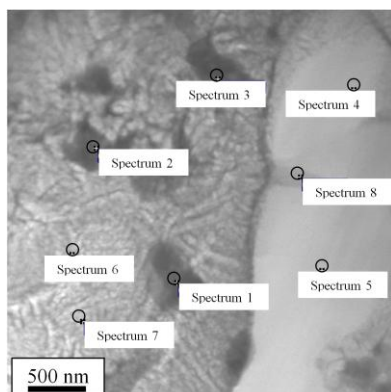


Рис. 11. STEM изображение с отмеченными точками элементного анализа

Fig. 11. STEM image with marked elemental analysis points

Таблица 1. Элементный анализ по точкам к рис. 11.

Table 1. Elemental analysis by points to Fig. 11.

Spectrum	B statistics.	Ti	Ni	Cu	Ag	Total
Spectrum 1	Yes	12.67	18.80	17.25	51.28	100
Spectrum 2	Yes	25.06	8.59	20.75	45.60	100
Spectrum 3	Yes	14.74	6.74	22.40	56.11	100
Spectrum 4	Yes	89.85	1.23	5.17	3.75	100
Spectrum 5	Yes	90.30	1.51	5.09	3.10	100
Spectrum 6	Yes	42.94	35.02	15.76	6.28	100
Spectrum 7	Yes	51.51	30.95	11.71	5.84	100
Spectrum 8	Yes	80.39	9.60	6.33	3.68	100

Conclusion

For the first time, a composite coating of the TiB₂-Ni-Ag system was obtained by the electro-explosive spraying method and its structure was studied at the micro- and nanolevels. The coating has an average thickness of 160 μm and is characterized by a microstructure representing a silver matrix with inclusions of strengthening phases consisting of titanium diboride and nickel. The nanocrystalline structure of the coating represents solid solutions based on copper, nickel and silver, in which nanosized particles of titanium diboride are located. The initial stage of decomposition of solid solutions during the formation of any other phases was locally established. In the transition region between the coating and the substrate, the nanocrystalline structure of the coating also represents nanosized particles represented by solid solutions based on copper, silver and nickel. Also, titanium which was formed after partial decomposition of the titanium diboride phase during electro-explosive spraying is included in the solid solution of the nickel-based phase. The silver-based phase

fills the gaps between the nickel- and titanium-based phases. Large particles consisting almost entirely of titanium were also detected in the transition region, and since boron was not determined due to a significant error in this element during TEM studies, as well as the absence of extinction contours in these particles, this proves that these particles are practically not deformed and are titanium diboride. In general, the formed structure with microcrystalline and nanocrystalline titanium diboride inclusions located in a silver- and nickel-based matrix suggests high mechanical properties and high electrical erosion resistance of the formed coatings.

Список литературы

1. Braunovic M., Myshkin N.K., Konchits V.V. Electrical Contacts: Fundamentals, Applications and Technology. – Boca Raton: CRC Press, 2007. – 672 p.
2. Material selection in the design of electrical connectors / M. Buggy, C. Conlon // Journal of Materials Processing Technology – 2024. – Vol. 153–154. – P. 213–218.
3. A review and perspectives on predicting the performance and durability of electrical contacts in automotive applications / K.T. Kloch, P. Kozak, A. Mlyniec // Engineering Failure Analysis – 2021. – Vol. 121. – P. 105143.
4. Wear debris and electrical resistance in textured Sn-coated Cu contacts subjected to fretting / K.E. Trinh, A. Tsipenyuk, M. Varenberg, A. Rosenkranz, N. Souza, F. Mücklich // Wear – 2015. – Vol. 344–345. – P. 86–98.
5. Copper-Nickel/SiC composites for applications on contact electrodes / I. Cruz-Cruz, R. Hernández-Maya, J.E. Reséndiz-Hernández, D. Olvera-Trejo, O. Martínez-Romero, N.A. Ulloa Castillo, A. Elías-Zúñiga // Heliyon – 2024. – Vol. 10. – P. e39965.
6. Fretting corrosion behavior of electrical contacts with tin coating in atmosphere and vacuum / J. Song, H. Yuan, V. Schinow // Wear – 2019. – Vol. 426–427. – P. 1439–1445.
7. Electrical and mechanical studies on pure-silver coated aluminium based electrical contact materials / S.P. Kumar, R. Parameshwaran, S.A. Kumar, S. Nathiya, K. Heenalisha // Materials Today: Proceedings – 2020. – Vol. 33. – P. 3621–3625.
8. Mechanical alloying: a critical review / C. Suryanarayana // Materials Research Letters – 2022. – Vol. 10. – P. 619–647.
9. A review on the production of metal matrix composites through stir casting–Furnace design, properties, challenges, and research opportunities / A. Ramanathan, P. K. Krishnan, R. Muraliraja //

Journal of Manufacturing processes – 2019. – Vol. 42. – P. 213-245.

10. Mechanical alloying and milling / C. Suryanarayana // Progress in materials science – 2001. – Vol. 46. – P. 1-184.

11. Mechanical alloying: a critical review / C. Suryanarayana // Materials Research Letters – 2022. – Vol. 10. – P. 619-647.

12. Consolidation–microstructure–property relationships in bulk nanoceramics and ceramic nanocomposites: a review / A. Mukhopadhyay, B. Basu // International Materials Reviews – 2007. – Vol. 52. – P. 257-288.

13. Powder metallurgy as a perfect technique for preparation of $Cu-TiO_2$ composite by identifying their microstructure and optical properties / A.K. Eessaa, O.A. Elkady, A. M. El-Shamy // Scientific reports – 2023. – Vol. 13. – P. 7034.

14. Recent research and development status of laser cladding: A review / L. Zhu, P. Xue, Q. Lan, G. Meng, Y. Ren, Z. Yang, P. Xu, Z. Liu // Optics & Laser Technology. – 2021. – Vol. 138. – P. 106915.

15. Davis, J. R. Handbook of Thermal Spray Technology. – Ohio: ASM International, 2004. – 344 p.

16. Thermal spray coating processes / P. Vuoristo // Comprehensive materials processing, 1st edition Volume 4: Coatings and films. – Elsevier, 2014. – P. 229-276.

17. Uncovering the influence of mechanical properties on wave formation during high-velocity impact welding by numerical simulation / I.A. Bataev, P.A. Riabinkina, K.I. Emurlaev, E.D. Golovin, D.V. Lazurenko, P. Chen, Z.B. Bataeva, T.S. Ogneva, I.E. Nasennik, A.A. Bataev // Journal of Materials Processing Technology – 2024. – Vol. 332. – P. 18532.

18. Detonation spraying of Ti-Cu mixtures in different atmospheres: Carbon, nitrogen and oxygen uptake by the powders / A.A. Shtertser, I.S. Batraev, V.Yu. Ulianitsky, I.D. Kuchumova, N.V. Bulina, A.V. Ukhina, B.B. Bokhonov, D.V. Dudina, P.V. Trinh, D.D. Phuong // Surfaces and Interfaces – 2020. – Vol. 21. – P. 100676.

19. Cold gas dynamic spray technology: A comprehensive review of processing conditions for various technological developments till to date / R.N. Raelison, Y. Xie, T. Sapanathan, M.P. Planche, R. Kromer, S. Costil, C. Langlade // Additive Manufacturing – 2018. – Vol. 19. – P. 134-159.

20. Influence of Electron Beam Treatment on Structure and Phase Composition of TiB_2-Ag Coating Deposited by Electrical Explosion Spraying / A.D. Filyakov, V.V. Pochetukha, D.A. Romanov, E.S. Vashchuk // Coatings – 2023. – Vol. 13 (11). – P. 1867.

Информация об авторах

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

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

Е. С. Ващук – кандидат технических наук, старший научный сотрудник управления научных исследований Сибирского государственного индустриального университета, доцент кафедры естественнонаучных и экономических дисциплин Филиал Кузбасского государственного университета им. Т.Ф. Горбачева (г. Прокопьевск).

Е.А. Мартеньянова – кандидат филологических наук, доцент кафедры филологии Сибирского государственного индустриального университета.

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

References

1. Braunovic M., Myshkin N.K., Konchits V.V. Electrical Contacts: Fundamentals, Applications and Technology. – Boca Raton: CRC Press, 2007. – 672 p.

2. Material selection in the design of electrical connectors / M. Buggy, C. Conlon // Journal of Materials Processing Technology – 2024. – Vol. 153–154. – P. 213-218.

3. A review and perspectives on predicting the performance and durability of electrical contacts in automotive applications / K.T. Kloch, P. Kozak, A. Mlyniec // Engineering Failure Analysis – 2021. – Vol. 121. – P. 105143.

4. Wear debris and electrical resistance in textured Sn-coated Cu contacts subjected to fretting / K.E. Trinh, A. Tsipenyuk, M. Varenberg, A. Rosenkranz, N. Souza, F. Mücklich // Wear – 2015. – Vol. 344–345. – P. 86-98.

5. Copper-Nickel/SiC composites for applications on contact electrodes / I. Cruz-Cruz, R. Hernández-Maya, J.E. Reséndiz-Hernández, D. Olvera-Trejo, O. Martínez-Romero, N.A. Ulloa Castillo, A. Elías-Zúñiga // Heliyon – 2024. – Vol. 10. – P. e39965.

6. Fretting corrosion behavior of electrical contacts with tin coating in atmosphere and vacu-

- um / J. Song, H. Yuan, V. Schinow // *Wear* – 2019. – Vol. 426–427. – P. 1439–1445.
7. Electrical and mechanical studies on pure-silver coated aluminium based electrical contact materials / S.P/ Kumar, R. Parameshwaran, S.A. Kumar, S. Nathiya, K. Heenalisha // *Materials Today: Proceedings* – 2020. – Vol. 33. – P. 3621–3625.
8. Mechanical alloying: a critical review / C. Suryanarayana // *Materials Research Letters* – 2022. – Vol. 10. – P. 619–647.
9. A review on the production of metal matrix composites through stir casting–Furnace design, properties, challenges, and research opportunities / A. Ramanathan, P. K. Krishnan, R. Muraliraja // *Journal of Manufacturing processes* – 2019. – Vol. 42. – P. 213–245.
10. Mechanical alloying and milling / C. Suryanarayana // *Progress in materials science* – 2001. – Vol. 46. – P. 1–184.
11. Mechanical alloying: a critical review / C. Suryanarayana // *Materials Research Letters* – 2022. – Vol. 10. – P. 619–647.
12. Consolidation–microstructure–property relationships in bulk nanoceramics and ceramic nanocomposites: a review / A. Mukhopadhyay, B. Basu // *International Materials Reviews* – 2007. – Vol. 52. – P. 257–288.
13. Powder metallurgy as a perfect technique for preparation of Cu-TiO₂ composite by identifying their microstructure and optical properties / A.K. Eessaa, O.A. Elkady, A. M. El-Shamy // *Scientific reports* – 2023. – Vol. 13. – P. 7034.
14. Recent research and development status of laser cladding: A review / L. Zhu, P. Xue, Q. Lan, G. Meng, Y. Ren, Z. Yang, P. Xu, Z. Liu // *Optics & Laser Technology*. – 2021. – Vol. 138. – P. 106915.
15. Davis, J. R. *Handbook of Thermal Spray Technology*. – Ohio: ASM International, 2004. – 344 p.
16. Thermal spray coating processes / P. Vuoristo // *Comprehensive materials processing*, 1st edition Volume 4: Coatings and films. – Elsevier, 2014. – P. 229–276.
17. Uncovering the influence of mechanical properties on wave formation during high-velocity impact welding by numerical simulation / I.A. Bataev, P.A. Riabinkina, K.I. Emurlaev, E.D. Golovin, D.V. Lazurenko, P. Chen, Z.B. Bataeva, T.S. Ogneva, I.E. Nasennik, A.A. Bataev // *Journal of Materials Processing Technology* – 2024. – Vol. 332. – P. 18532.
18. Detonation spraying of Ti-Cu mixtures in different atmospheres: Carbon, nitrogen and oxygen uptake by the powders / A.A. Shtertser, I.S. Batraev, V.Yu. Ulianitsky, I.D. Kuchumova, N.V. Bulina, A.V. Ukhina, B.B. Bokhonov, D.V. Dudina, P.V. Trinh, D.D. Phuong // *Surfaces and Interfaces* – 2020. – Vol. 21. – P. 100676.
19. Cold gas dynamic spray technology: A comprehensive review of processing conditions for various technological developments till to date / R.N. Raoelison, Y. Xie, T. Sapanathan, M.P. Planche, R. Kromer, S. Costil, C. Langlade // *Additive Manufacturing* – 2018. – Vol. 19. – P. 134–159.
20. Influence of Electron Beam Treatment on Structure and Phase Composition of TiB₂-Ag Coating Deposited by Electrical Explosion Spraying / A.D. Filyakov, V.V. Pochetukha, D.A. Romanov, E.S. Vashchuk // *Coatings* – 2023. – Vol. 13 (11). – P. 1867.

Information about the authors

V.V. Pochetukha – Candidate of Technical Sciences, Senior Researcher of the Scientific Research Department of the Siberian State Industrial University, +7 (983) 216-86-88.

D.A. Romanov – Doctor of Technical Sciences, Associate Professor, Head of the Scientific Laboratory of Electro-explosive Spraying of Highly Reliable Coatings of the Siberian State Industrial University, +7 (952) 171-59-99.

E.S. Vashchuk – Candidate of Technical Sciences, Senior Researcher of the Scientific Research Department of the Siberian State Industrial University, Associate Professor of the Department of Natural Sciences and Economics of the Branch of the Kuzbass State University named after T.F. Gorbachev (Prokopyevsk, Russia), +7 (904) 378-01-14.

E.A. Martemyanova – Candidate of Philological Sciences, Associate Professor of the Department of Philology at the Siberian State Industrial University, +7 (951) 587-86-25.

V.E. Gromov – Doctor of Physical and Mathematical Sciences, Professor, Head of the Department of Natural Sciences named after Professor V.M. Finkel of the Siberian State Industrial University, +7 (923) 636-19-82.

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

Статья поступила в редакцию 17.01.2025; одобрена после рецензирования 22.04.2025; принята к публикации 05.05.2025.

The article was received by the editorial board on 17 Jan. 2025; approved after reviewing 22 Apr. 2025; accepted for publication 05 May. 2025.

Научная статья

1.3.8. Физика конденсированного состояния (физико-математические науки)

УДК 539.22/23

doi: 10.25712/ASTU.1811-1416.2025.02.003

РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ В МОДИФИЦИРОВАННОМ СЛОЕ УМЗ-СПЛАВА ВТ1-0 ПОД ДЕЙСТВИЕМ ИМПЛАНТАЦИИ ИОНАМИ АЛЮМИНИЯ

Елена Леонидовна Никоненко¹, Наталья Анатольевна Попова²,
Алиса Владимировна Никоненко³

^{1,2} Томский государственный архитектурно-строительный университет, пл. Соляная, 2, 634003, Томск, Россия

³ Томский государственный университет систем управления и радиоэлектроники, пр. Ленина, 40, 634050, Томск, Россия

¹vilatomsk@mail.ru⁺, <https://orcid.org/0000-0002-0396-9541>

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

³aliska-nik@mail.ru; <https://orcid.org/0000-0002-7254-1098>

Аннотация. Проведено исследование градиентной структуры, возникающей при имплантации ионами алюминия сплава ВТ1-0 (технически чистого титана) в ультрамелкозернистом состоянии. Для формирования ультрамелкозернистого состояния был применен комбинированный метод многократного одноосного прессования (abc-прессование) с последующей многоходовой прокаткой в ручьевых валках при комнатной температуре и последующим отжигом 673 К, 1 час. Ионная имплантация проводилась при дозах облучения: 1×10^{17} , 5×10^{17} и 10×10^{17} ион/см². Исследование выполнено методом просвечивающей электронной дифракционной микроскопии и энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии на фольгах, вырезанных перпендикулярно обработанной поверхности образца. Установлено, что сформированная имплантацией градиентная структура, состоит из 5 слоев: 1 – оксидный слой; 2 – ионно-имплантированный слой; 3 – слой с разрушенной зеренной структурой; 4 – слой остаточного влияния имплантации; 5 – слой, соответствующий не имплантированному состоянию сплава. В каждом слое определен фазовый состав, форма и расположение частиц вторых фаз, измерены размеры зерен α -Ti, размеры, плотность распределения и объемные доли выделившихся частиц, проанализировано состояние твердого раствора. При каждой дозе облучения исследовано распределение алюминия по глубине модифицированных слоев. Установлено, что в слое 2 независимо от дозы облучения алюминий преимущественно участвует в образовании твердого раствора, оставшийся алюминий – в образовании интерметаллидных фаз. В слое 3 весь внедренный алюминий находится в интерметаллидных фазах. По мере удаления от обработанной поверхности образца содержание алюминия уменьшается, что приводит к уменьшению объемных долей интерметаллидных фаз.

Ключевые слова: ионная имплантация, просвечивающая электронная дифракционная микроскопия, модифицированный слой, градиентная структура, легирование, слой, зерно, фаза, частица, твердый раствор, объемная доля

Благодарности: Работа выполнена в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (тема № FEMN-2023-0003). Авторы выражают благодарность д-ру физ.-мат. наук Ю. П. Шаркееву за предоставленные образцы и М. П. Калашникову за помощь в проведении электронно-микроскопических исследований в Наноцентре Национального Исследовательского Томского политехнического университета.

Для цитирования: Никоненко Е. Л., Попова Н. А., Никоненко А. В., Распределение химических элементов в модифицированном слое УМЗ-сплава ВТ1-0 под действием имплантации ионами алюминия // Фундаментальные проблемы современного материаловедения. 2025. Т. 22, № 2. С. 153-163. doi: 10.25712/ASTU.1811-1416.2025.02.003.

Original article

DISTRIBUTION OF CHEMICAL ELEMENTS IN THE MODIFIED LAYER OF UFG-ALLOY WT1-0 UNDER THE ACTION OF IMPLANTATION WITH ALUMINUM IONS**Elena L. Nikonenko¹⁺, Natalia A. Popova², Alisa V. Nikonenko³**^{1,2}Tomsk State University of Architecture and Building, sq. Solyanaya, 2, Tomsk, 634003, Russia³Tomsk State University of Control Systems and Radioelectronics, ave. Lenin, 40, Tomsk, 634050, Russia¹vilatomsk@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-0396-9541>²natalya-popova-44@mail.ru†, <https://orcid.org/0000-0001-8823-4562>³aliska-nik@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-7254-1098>

Abstract. A study of the gradient structure arising from aluminum ion implantation of VT1-0 alloy (technically pure titanium) in the ultrafine-grained state has been carried out. To form the ultrafine-grained state, a combined method of multiple uniaxial pressing (abc-pressing) followed by multi-pass rolling in stream rolls at room temperature and subsequent annealing at 673 K, 1 h was applied. Ion implantation was carried out at irradiation doses: 1×10^{17} , 5×10^{17} and 10×10^{17} ion/cm². The study was carried out by transmission electron diffraction microscopy and energy-dispersive X-ray spectroscopy on foils cut perpendicular to the treated surface of the sample. It is established that the gradient structure formed by implantation consists of 5 layers: 1 – oxide layer; 2 – ion-implanted layer; 3 – layer with destroyed grain structure; 4 – layer of residual influence of implantation; 5 – layer corresponding to the non-implanted state of the alloy. In each layer, the phase composition, shape and location of particles of second phases were determined, the grain sizes of α -Ti, the sizes, distribution density and volume fractions of released particles were measured, and the state of the solid solution was analyzed. At each irradiation dose, the aluminum distribution along the depth of the modified layers was investigated. It was found that in layer 2, irrespective of the irradiation dose, aluminum is mainly involved in the formation of solid solution, the remaining aluminum – in the formation of intermetallic phases. In layer 3 all embedded aluminum is in intermetallic phases. The aluminum content decreases with distance from the treated surface of the sample, which leads to a decrease in the volume fractions of intermetallic phases.

Keywords: ion implantation, transmission electron diffraction microscopy, modified layer, gradient structure, alloying, layer, grain, phase, particle, solid solution, volume fraction.

Acknowledgements: The research was carried out within the state assignment of Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation (theme No. FEMN-2023-0003). The authors would like to thank Dr. Phys.-Mat. Scie. Y. P. Sharkeyev for providing the samples and M. P. Kalashnikov for his assistance in electron microscopic studies at the Nanocenter of the National Research Tomsk Polytechnic University.

For citation: Nikonenko, E. L., Popova, N. A. & Nikonenko A. V. (2025). Distribution of chemical elements in the modified layer of UFG-alloy WT1-0 under the action of implantation with aluminum ions. *Fundamental'nye problemy sovremennogo materialovedeniya (Basic Problems of Material Science (BPMS))*, 22(2), 153-163. (In Russ.). doi: 10.25712/ASTU.1811-1416.2025.02.003.

Введение

В большинстве случаев эксплуатационные характеристики металлических изделий зависят от поверхности материала. Для таких изделий для нужд машиностроения необходимо получить определенные прочностные и эксплуатационные характеристики, которым соответствует высокая прочность. Одним из основных направлений исследований в машиностроении является создание поверхностных слоев, обладающих требуемыми эксплуатационными показателями при сохранении полезных свойств основного материала [1–6]. В этом направлении в последние годы ведутся интенсивные исследования, включающие методы и тенденции

развития в области формирования поверхностного слоя: воздействие лазерным лучом, облучение высокоэнергетическими электронными пучками, обработка мощными импульсными ионными пучками и модификация поверхности изделий с помощью высокоэнергетических плазменных струй, что позволяет управлять некоторыми свойствами твердых тел [2, 4]. При обработке высокоэнергетическими методами были обнаружены эффекты поверхностного и глубинного упрочнения металлов.

Одним из важнейших стратегических направлений по улучшению физико-химических и эксплуатационных свойств титана и его сплавов является применение методов поверхностного упрочнения [7–9]. Наука и тех-

ника располагает значительным числом методов поверхностного упрочнения и легирования, каждый из которых имеет свои достоинства и недостатки.

В последние годы значительное число исследований привлечено к проблеме ионной имплантации поверхностных свойств конструкционных материалов. Ионная имплантация позволяет изменять структурно-фазовое состояние поверхностного слоя обрабатываемого изделия путем «бомбардировки» поверхности ионами металла высокой энергии (выше 15–20 кэВ). При этом имеет место внедрение имплантируемых ионов в поверхность на глубину до 1 мкм в зависимости от их энергии, что и является причиной изменения структурно-фазового состояния поверхностного слоя обрабатываемого материала. При имплантации формируется твердый раствор внедрения, меняется параметр кристаллической решетки и образуются новые фазы на основе материала мишени [10, 11]. В основе обработки ионными пучками лежат два процесса, которые дополняют друг друга и определяют всю гамму свойств, получаемых поверхностью в процессе ее обработки. Это 1) легирование поверхностного слоя материала и 2) изменение структурно-фазового состояния (образование выделений и метастабильных фаз, аморфизация и появление радиационных дефектов) [10]. Интерес обусловлен тем, что метод ионной имплантации позволяет существенно повысить такие характеристики металлических материалов, как прочность, износостойкость, коррозионная стойкость, микротвердость и др.

Для практического применения ионной имплантации получают в поверхностном слое мишени концентрацию внедряемого элемента не менее 10 % [12]. При ионной имплантации ускоренные атомы внедряются в поверхностный слой мишени. Толщина такого слоя, в котором происходит торможение ионов, зависит от энергии ускоренных ионов. Таким образом, в поверхностном слое происходит легирование и изменение структурно-фазового состояния.

Для существенного модифицирования необходимо увеличить концентрацию легирующего элемента, то есть глубину проникновения этого элемента в поверхность мишени, а для этого доза имплантации должна быть увеличена и превышать 1×10^{17} ион/см². Высокие дозы можно получать при использовании источников на основе вакуумной дуги, которые

позволяют реализовывать метод ионной имплантации в интервале энергии для высокоинтенсивной ионной имплантации, что приводит к увеличению концентрации и глубины проникновения легирующего элемента в поверхность мишени. Одним из таких источников являются MEVVA [13]. Метод облучения ионным пучком с помощью ионного источника MEVVA имеет определенные преимущества. Одним из них является высокая скорость образования дефектов. Кроме того, облученные образцы могут быть изучены традиционными методами исследования, поскольку образцы не имеют наведенной радиоактивности [13].

Настоящая работа посвящена исследованию влияния имплантации на элементный и фазовый состав имплантированного сплава ВТ1-0 в УМЗ-состоянии.

Материалы и методы исследования

В качестве исследуемого материала был выбран технически чистый титан марки ВТ1-0 в УМЗ-состоянии, имплантированный ионами алюминия при дозах облучения: 1×10^{17} , 5×10^{17} и 10×10^{17} ион/см². Для формирования УМЗ-состояния к заготовкам титана применяли комбинированный метод многократного одноосного прессования (abc-прессование) с последующей многоходовой прокаткой в ручьевых валках при комнатной температуре [14] и затем отжигом при температуре 673 К в течение 1 ч. В результате средний размер зерна составил величину, равную 0.45×0.15 мкм.

Ионная имплантация проведена на ионном источнике MEVVA-V.RU при температуре 623 К, ускоряющем напряжении 50 кВ, плотности тока ионного пучка 6.5 мА/см², расстоянии 60 см от ионно-оптической системы. Согласно плотности ионного тока и средней зарядности ионов алюминия, скорость набора дозы составляла $3.36 \cdot 10^{13}$ (см²·с)⁻¹. Таким образом, времена экспозиции составили: для дозы 10×10^{17} ион/см² – 8 часов 20 минут; для 5×10^{17} ион/см² – 4 часа 10 минут; для 1×10^{17} ион/см² – 50 минут.

Фазовый анализ выполнен методами рентгеноструктурного анализа (РСА) с помощью автоматического рентгеновского дифрактометра ДРОН-3М в фильтрованном Co-K_α излучении методом скользящего пучка (под углом скольжения 3° в диапазоне $2\theta = 30-160^\circ$ с шагом сканирования 0,1° и временем экспозиции 10 с), растровой электронной микроскопии на

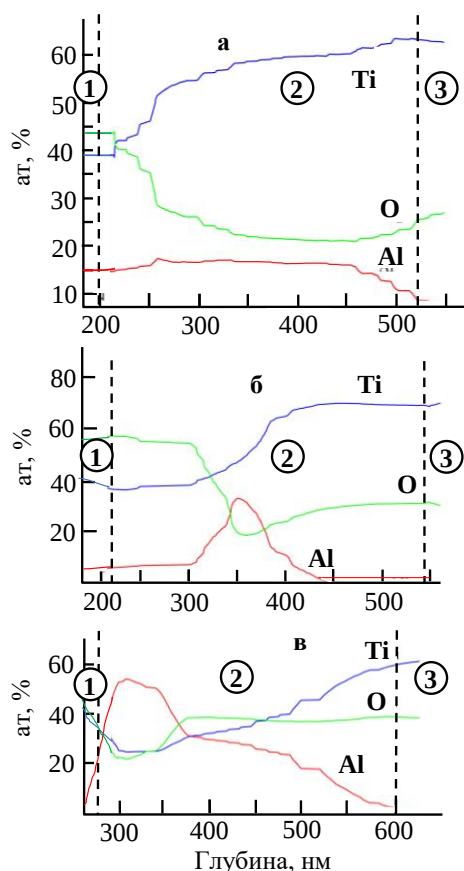


Рис.1. ОЖЭ-профили распределения химических элементов (Ti, O, Al) по глубине после имплантации УМЗ-сплава VT1-0: а – 1×10^{17} ион/см²; б – 5×10^{17} ион/см²; в – 10×10^{17} ион/см² (1-3 – номера слоев градиентной структуры) исследуемого сплава VT1-0

Fig. 1. AES-profiles of chemical elements (Ti, O, Al) distribution by depth after implantation of the UFG-alloy VT1-0: а – 1×10^{17} ion/cm²; б – 5×10^{17} ion/cm²; в – 10×10^{17} ion/cm² (1-3 - numbers of layers of the gradient structure) of the investigated alloy VT1-0

электронном микроскопе QUANTA 200 3D FEI с энергодисперсионным анализатором INCA SDD X-MAX (ЭДС) и просвечивающей электронной дифракционной микроскопии (ПЭМ) на электронном микроскопе JEM-2001. Для анализа химического состава имплантированного титана использован ОЖЭ-электронный спектрометр 09ИОС.

Изучение образцов проводилось в четырех состояниях: 1) до имплантации (образцы, отожженные при 673 К, 1 час) – исходное состояние (ИС); 2) ИС+ имплантация ионами алюминия дозой 1×10^{17} ион/см²; 3) ИС+ им-

плантация ионами алюминия дозой 5×10^{17} ион/см²; 4) ИС+ имплантация ионами алюминия дозой 10×10^{17} ион/см².

Результаты и их обсуждение

Влияние имплантации на элементный состав сплава VT1-0

Используя метод скользящего пучка (метод PCA), был определен фазовый состав сплава VT1-0, имплантированного ионами алюминия, находящегося в УМЗ-состоянии. Установлено, что, во-первых, фазовый состав сплава не зависит от дозы имплантации, и, во-вторых, матрицей сплава является фаза α -Ti, а также присутствуют фазы: интерметаллид Ti_3Al и оксид TiO_2 .

Для определения элементного состава в имплантированном слое, как отмечалось выше, было использовано два метода: метод электронной ОЖЭ-спектроскопии и метод ЭДС. На рис. 1 представлены концентрационные профили легирующих элементов в имплантированных слоях.

Из рис. 1 видно, что концентрационный профиль алюминия независимо от дозы имплантации имеет один максимум. Также видно, что, во-первых, концентрация алюминия при имплантации с малой дозой (рис.1, а) существенно ниже концентрации кислорода. Это свидетельствует о том, что в поверхностном слое, наряду с интерметаллидными фазами, будут образовываться также оксидные фазы (оксиды титана и алюминия). Это полностью подтверждается литературными данными [15].

Во-вторых, увеличение дозы имплантации приводит к увеличению максимальной концентрации алюминия.

В-третьих, увеличение дозы имплантации приводит к смещению максимума концентрации алюминия к верхней границе ионно-легированного слоя. Это также хорошо согласуется с данными, полученными ранее [16].

В-четвертых, вследствие высокой концентрации границ зерен в УМЗ-титане должна наблюдаться повышенная диффузия имплантируемого элемента по глубине материала. Поэтому, в отличие от поликристаллических материалов [15, 16, 17], дополнительная ускоренная диффузия алюминия по глубине и приводит к повышению толщины имплантированного слоя. Сравнивая теоретически рассчитанные значения [18] с экспериментальными данными, полученными в настоящей работе методом

ОЖЕ-спектроскопии, можно сказать, что наблюдается хорошее соответствие.

В-пятых, из данных ОЖЕ-спектроскопии следует, что независимо от дозы имплантации даже на глубине 1–2 мкм концентрация алюминия может составлять до 2 ат. %, что значительно превышает проективный пробег алюминия в титане [15]. Можно заключить, что проявляется эффект «дальнодействия» [15], связанный с присутствием внедренной примеси на большую глубину вследствие радиационно-стимулированной диффузии.

Необходимо также отметить, и это хорошо видно из рис. 1, что увеличение дозы имплантации приводит к сложному изменению как концентрации кислорода, так и концентрации титана.

Влияние дозы имплантации на фазовое состояние градиентной структуры

Ранее [19, 20] было установлено, что имплантация ионами алюминия УМЗ-сплава ВТ1-0 приводит к формированию градиентной структуры, состоящей из 5 слоев: 1 – оксидный слой; 2 – ионно-легированный слой; 3 – слой с измельченной зеренной структурой; 4 – слой остаточного влияния имплантации; 5 – слой с исходной зеренной структурой (ПЭМ-изображение представлено на рис. 2). Как видно из рис. 1, в оксидной пленке (слой 1) кроме кислорода присутствуют алюминий и титан. Отметим, что представленные зависимости распределения ключевых элементов по глубине получены статистическим анализом по совокупности более чем 20 экспериментальных данных. Необходимо подчеркнуть, что представленные на рис.1 значения концентраций элементов являются относительными величинами, так как учитываются только основные элементы (титан, алюминий и кислород). Из рис. 1 следует, что в оксидной пленке присутствует преимущественно кислород, находящийся, как было установлено в [19, 20], в оксидах алюминия (Al_2O_3) и титана (TiO , TiO_2). Проведенные исследования показали, что толщина оксидного слоя в исследуемом сплаве при дозе 1×10^{17} ион/см² составила ~ 200 нм (см. рис. 2). Увеличение дозы имплантации приводит к увеличению толщины пленки, а именно, при дозе 5×10^{17} ион/см² толщина пленки составляет 210 нм, при 10×10^{17} ион/см² – 280 нм.

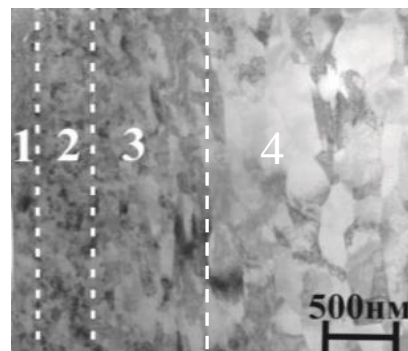


Рис.2. ПЭМ-изображение сплава ВТ1-0 в УМЗ-состоянии после имплантации (1-4 – номера слоев градиентной структуры)

Fig. 2. TEM image of VT1-0 alloy in the UFG state after implantation (1-4 - numbers of layers of the gradient structure)

Из рис.1 следует также, что на поверхности имплантированного слоя максимум концентрации алюминия составляет (8–16) ат. %. По мере удаления от поверхности образца в глубь материала при имплантации с любой дозой концентрация алюминия не выходит на ноль, а только к нему приближается.

Отметим, и это также хорошо видно из рис. 2, что имплантация приводит к разрушению зеренной структуры. Это объясняется тем, что при температурном и высокоэнергетическом воздействии наблюдается интенсивная миграция границ, приводящая к образованию мелкозеренной структуры. Дислокации из тела зерен интенсивно вытесняются на их границы, и происходит образование мелких бездислокационных зерен [21]. Первичные границы зерен больше не идентифицируются. Подобные процессы, связанные с появлением субграниц, расположенных поперек и вдоль направления анизотропных кристаллов (зерен), наблюдаются и при имплантации ионами алюминия в титан [19, 20, 22, 23]. Поэтому можно утверждать, что при имплантации этот процесс связан с сильным энергетическим воздействием, которое способствует формированию и закреплению новых поперечных границ и, тем самым, образованию мелкозеренной структуры. Измельчение зеренной структуры по мере приближения к поверхности образца подтверждает и рис.2.

Как отмечалось выше, а также как следует из рис.2, за слоем 1 – оксидным слоем (оксид-

ной пленкой) следует ионно-легированный слой (слой 2).

Из рис. 1 также видно, что увеличение дозы имплантации приводит к увеличению толщины ионно-легированного слоя. Это связано с тем, что ионная имплантация способствует процессу распыления поверхности мишени [24], что влечет за собой перемещение поверхности в глубь мишени по отношению к исходной поверхности. Причем при малых дозах падающих ионов происходит распыление только атомов мишени (атомов титана), при больших дозах – атомов мишени и внедренных атомов (атомов алюминия) [15].

Известно, что алюминий интенсивно растворяется в твердом растворе на базе α -Ti, что приводит уменьшению параметров кристаллической решетки α -Ti [25]. Рентгеноструктурные исследования, выполненные методом скользящего пучка [19], показали, что параметры кристаллической решетки α -Ti при имплантации алюминия в титан в поверхностном обработанном слое уменьшаются. Поэтому можно утверждать, что в первой половине слоя 2 происходит интенсивное насыщение твердого раствора атомами алюминия, и в центральной части слоя 2 твердый раствор оказывается пересыщенным. Пока происходит интенсивное насыщение твердого раствора атомами алюминия, интерметаллидные фазы в первой половине слоя 2 образуются слабо (рис.3). Кроме того, установлено [19], что концентрация атомов титана в первой половине слоя 2 несколько уменьшается, а во второй половине интенсивно увеличивается и концу слоя 2 в зависимости от дозы облучения соответствует ~ 80 – 90 ат.% (рис. 1). В это время начинается интенсивное образование интерметаллидных фаз (рис.3)

Таким образом, в первой половине слоя 2 практически весь алюминий находится в твердом растворе, к концу слоя 2 – как в твердом растворе, так и в интерметаллидах Ti_3Al и $TiAl_3$.

Проведенные исследования показали, что толщина ионно-легированного слоя (слоя 2) не зависит от дозы имплантации и составляет 350 нм.

Методы ОЖЭ и ЭДС позволили спрогнозировать увеличение доли интерметаллидных фаз в слое 2, а метод ПЭМ подтвердил данный прогноз. Кроме того, методом ПЭМ было установлено, что увеличение дозы имплантации не только не изменяет фазовый состав в слое 2, но и не влияет на расположение фаз. При всех

изученных в работе дозах имплантации в слое 2 присутствуют зерна двух типов. Первый тип – это зерна α -Ti, практически свободные от дислокаций.

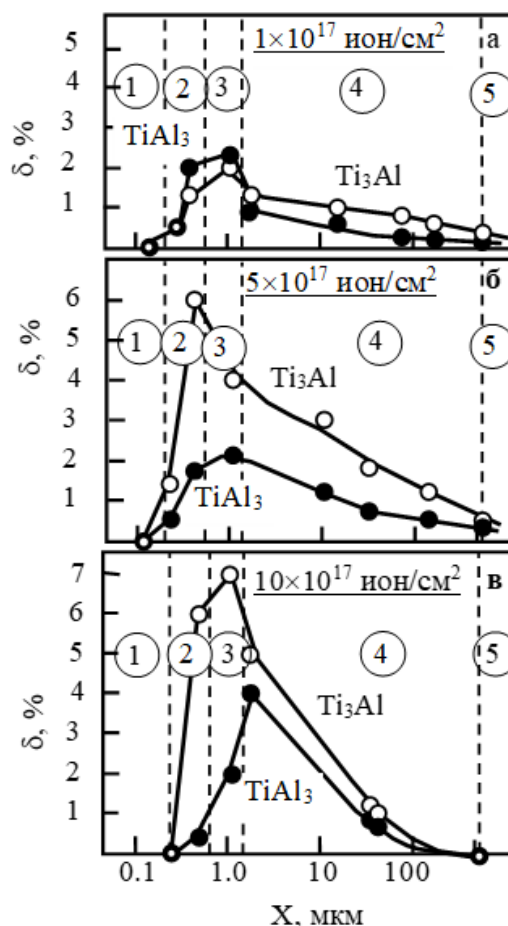


Рис. 3. Изменения объемных долей интерметаллидных фаз по мере удаления от имплантированной с разными дозами поверхности в глубь образца УМЗ-сплава VT1-0 (1-5 – номера слоев градиентной структуры)

Fig. 3. Changes in the volume fractions of intermetallic phases as they move away from the surface implanted with different doses into the depth of the sample of VT1-0 UFG-alloy (1-5 – numbers of layers of the gradient structure)

Второй тип – зерна α -Ti, внутри которых присутствуют частицы интерметаллида Ti_3Al , обладающие пластинчатой формой.

В работе также установлено, что средние размеры зерен (α -Ti + Ti_3Al) в слое 2 с увеличением дозы ионной имплантации увеличиваются. Увеличиваются и их объемные доли (табл.1).

Таблица 1. Влияние дозы ионной имплантации на размер и объемную долю зерен (α -Ti + Ti₃Al) в слоях 2 и 3 в исследуемом УМЗ-сплаве VT1-0

Table 1. Influence of ion implantation dose on the size and volume fraction of grains (α -Ti + Ti₃Al) in layers 2 and 3 in the studied UFG-alloy VT1-0

Доза, ион/см ²	Слой 2		Слой 3	
	Разме- ры зерен (α -Ti + Ti ₃ Al), нм	Об. доля, %	Размеры зерен (α -Ti + Ti ₃ Al), нм	Об. доля, %
1×10^{17}	50 × 90	10	90 × 120	20
5×10^{17}	60 × 115	20	120 × 150	40
10×10^{17}	90 × 150	20	200 × 400	40

Кроме частиц интерметаллида Ti₃Al, находящихся внутри зерен α -Ti, в слое 2, как показали исследования, проведенные ранее [19, 20], присутствуют частицы еще одного интерметаллида – упорядоченная фаза TiAl₃. Частицы фазы TiAl₃ в этом слое имеют форму, близкую к округлой, и располагаются случайным образом.

Количественные оценки показали, что в слое 2 средний размер частиц фазы TiAl₃ зависит от дозы ионной имплантации – с увеличением дозы уменьшается диаметр частиц (от 40 нм до 20 нм).

Изменение дозы имплантации приводит и к изменению объемных долей интерметаллидных фаз, которые уже в слое 2 изменяются сложным образом (рис.3).

Кроме интерметаллидных фаз Ti₃Al и TiAl₃ в слое 2 присутствуют оксиды – фазы Al₂O₃ и TiO₂, а также оксид Al₂TiO₅. Еще раз отметим, что формирование оксидных фаз возможно за счет присутствия высокой концентрации кислорода в поверхностных слоях имплантированных сплавов.

Проведенные количественные оценки показали, что ионная имплантация приводит к существенному уменьшению размера частиц фазы TiO₂, а именно, если в исходном состоянии (до имплантации) средний размер частиц составлял величину равную 15 нм, то после имплантации размер частиц в слое 2 резко уменьшился и составляет величину ~8 нм, при-

чем, доза имплантации не оказывает никакого влияния.

Также установлено, что в слое 2 объемная доля фазы TiO₂ оказывается меньше исходного значения, причем, чем больше доза имплантации, тем меньше объемная доля фазы TiO₂.

Выше мы отмечали, что в слое 2 кроме частиц фазы TiO₂ присутствуют частицы еще одного оксида – Al₂O₃, обладающих округлой формой. Средний размер этих частиц независимо от дозы имплантации составляет 3–5 нм, а их объемная доля мала и слабо зависит от дозы имплантации.

Выше также отмечалось, что в слое 2 имплантированного УМЗ-сплава VT1-0 присутствуют частицы оксида Al₂TiO₅. Это – частицы округлой формы, их средний размер ~5 нм, объемная доля составляет 0.7 об. %.

Слой с измельченной зеренной структурой (слой 3) подобен слою 2, но если на толщину слоя 2 увеличение дозы имплантации не оказывало никакого влияния, то в слое 3 увеличение дозы приводит к уменьшению толщины этого слоя (от ~0.8 мкм до 0.7 мкм). Слой 3 подобен слою 2 и морфологически. А именно, ионная имплантация при всех дозах приводит к измельчению зеренной структуры, однако в этом слое средний размер зерна всегда выше, чем в слое 2.

Следует отметить, что фазовый состав в слое 3 такой же, как и в слое 2, то есть матрицей является фаза α -Ti, также присутствуют интерметаллиды TiAl₃ и Ti₃Al, оксиды титана и алюминия. При этом форма частиц и их расположение в слое 3 также совпадают. Как и в слое 2, в слое 3 присутствуют зерна α -Ti двух типов: зерна α -Ti, практически свободные от дислокаций, и зерна α -Ti, внутри которых присутствуют частицы Ti₃Al пластинчатой формы. Установлено, что независимо от дозы имплантации средние размеры зерен второго типа и их объемные доли в слое 3 больше, чем в слое 2 (см. данные табл.1).

Исследования показали, что объемные доли пластинчатых частиц Ti₃Al, находящиеся внутри зерен α -Ti в слоях 2 и 3, при увеличении дозы имплантации несколько увеличиваются, увеличиваются и продольные размеры частиц, в то время как поперечные размеры незначительно уменьшаются.

Кроме частиц интерметаллида Ti₃Al, находящихся внутри зерен α -Ti, в слое 3, как и в

слое 2, присутствуют частицы упорядоченной фазы TiAl_3 . Форма этих частиц и их расположение в слое 3 такие же, как и в слое 2. Средний размер частиц фазы TiAl_3 в слое 3 слабо зависит от дозы имплантации. Кроме того, следует отметить, что частицы интерметаллидных фаз (Ti_3Al и TiAl_3) практически равномерно располагаются в слоях 2 и 3 (рис.3). При этом имплантация с дозой 1×10^{17} ион/см² приводит к тому, что объемная доля фазы TiAl_3 в слоях 2 и 3 постоянно превалирует над Ti_3Al .

Увеличение дозы имплантации до 5×10^{17} ион/см² изменяет соотношение долей интерметаллидных фаз – теперь превалирует фаза Ti_3Al , а объемная доля фазы TiAl_3 становится в 2 раза меньше. Дальнейшее увеличение дозы имплантации до 10×10^{17} ион/см² приводит к еще большему увеличению объемных долей интерметаллидных фаз.

В слое 3 концентрация атомов титана близка к 90–100 ат.%, но некоторое количество атомов алюминия и кислорода сохраняется [19]. Количественные оценки, выполненные с использованием объемных долей интерметаллидов Ti_3Al и TiAl_3 и их стехиометрического состава [26], показали, что именно такого количества алюминия достаточно для образования объемной доли интерметаллидов Ti_3Al и TiAl_3 , соответствующей рис. 3. Это означает, что в твердом растворе полностью отсутствует Al, и матрицей сплава в слое 3 является твердый раствор только $\alpha\text{-Ti}$.

В слое 3, как и в слое 2, кроме интерметаллидных фаз Ti_3Al и TiAl_3 также присутствуют оксиды – фазы Al_2O_3 , TiO_2 и Al_2TiO_5 .

Исследования слоя 4 (слой остаточного влияния имплантации) показали, что увеличение дозы имплантации не меняют толщину слоя. А зерна $\alpha\text{-Ti}$ приобретают четкие границы и становятся анизотропными, то есть $L/d > 1$. Размеры зерен $\alpha\text{-Ti}$ (как поперечные, так и продольные) приближаются к исходным значениям (см. рис. 4).

Фазовый состав по всей глубине слоев 4 и 5 (слой с исходной зеренной структурой) независимо от дозы имплантации содержит интерметаллиды (Ti_3Al и TiAl_3) и оксидные фазы, в основном оксиды титана TiO_2 . Независимо от дозы имплантации интерметаллид Ti_3Al присутствует на всем протяжении слоя 4 и в начале слоя 5 (см. рис.3),

при этом частицы фазы Ti_3Al располагаются по границам зерен $\alpha\text{-Ti}$ в виде прослоек.

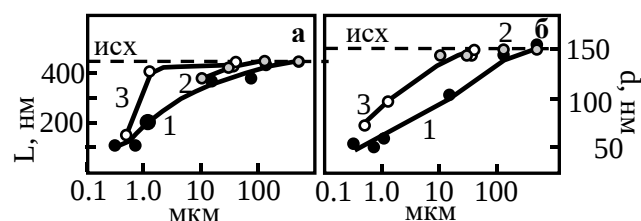


Рис. 4. Влияние дозы имплантации на изменение средних размеров зерен $\alpha\text{-Ti}$ по мере удаления от поверхности образца: 1 – 1×10^{17} ион/см²; 2 – 5×10^{17} ион/см²; 3 – 10×10^{17} ион/см²

Fig. 4. Effect of implantation dose on the change in the average grain size of $\alpha\text{-Ti}$ grains as they move away from the sample surface: 1 – 1×10^{17} ion/cm²; 2 – 5×10^{17} ion/cm²; 3 – 10×10^{17} ion/cm²

Выше мы отмечали, что независимо от дозы имплантации наряду с интерметаллидными фазами Ti_3Al и TiAl_3 в слоях 4 и 5 присутствуют оксиды титана TiO_2 . Частицы TiO_2 в слоях 4 и 5 обладают округлой формой и располагаются случайным образом, не связанным со структурой материала. По мере удаления от поверхности имплантированных образцов размеры частиц в слоях 4 и 5 увеличиваются и приближаются к исходному значению.

Закключение

Проведенные исследования сплава ВТ1-0, находящегося в УМЗ-состоянии, выполненные методом просвечивающей электронной дифракционной микроскопии и энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии показали, что независимо от дозы облучения сформированная имплантацией градиентная структура состоит из 5 слоев: 1 – оксидный слой; 2 – ионно-имплантированный слой; 3 – слой с разрушенной зеренной структурой; 4 – слой остаточного влияния имплантации; 5 – слой, соответствующий не имплантированному состоянию сплава.

Установлено, что оксидный слой (слой 1) в образцах УМЗ-титана является частично аморфным слоем на основе оксидных фаз Al_2O_3 , TiO , TiO_2 с вкрапленными, вторично выделенными нанокристаллическими частицами интерметаллидных фаз Ti_3Al , TiAl_3 . С увеличением дозы имплантации наблюдается рост толщины оксидного слоя от 200 нм до 280 нм.

Установлено, что энергетическое воздействие ионами алюминия на сплав VT1-0 приводит к реструктуризации сплава с уменьшением как продольного, так и поперечного размеров матричных зерен α -Ti. Средний поперечный размер зерен уменьшился в ~ 3 раза, продольный – в ~ 4 раза.

Изучено распределение атомов алюминия по глубине исследованных образцов. Установлено, что в слое 2 алюминий преимущественно участвует в образовании твердого раствора, оставшийся алюминий – в образовании интерметаллидных фаз. В слое 3 весь внедренный алюминий находится в интерметаллидных фазах. По мере удаления от обработанной поверхности образца содержание алюминия уменьшается, что приводит к уменьшению объемных долей интерметаллидных фаз.

Список литературы

1. Kononov S., Komissarova I., Chen X., Ivanov Yu., Gromov V., Kosinov D. Gradient structure formed in commercially pure titanium irradiated with a pulsed electron beam // AIP Conference Proceedings. 2017. Vol. 1909. No. 1. P. 020095.
2. Ryabchikov A.I., Kashkarov E.B., Shevelev A.E., Obrosova A., Sivin D.O. Surface modification of Al by high-intensity low-energy Ti-ion implantation: Microstructure, mechanical and tribological properties // Surface and Coatings Technology. 2019. Vol. 372. P. 1–8.
3. Zhang L.-H., Chen L.-Yu., Wang L. Surface Modification of Titanium and Titanium Alloys: Technologies, Developments and Future Interests // Advanced Engineering Materials. 2020. Vol. 22. No. 5. P. 1901258.
4. Rius-Ayra O., Llorca-Isern N. Special Issue “Surface Modification of Metals and Alloys” // Coatings. 2021. Vol. 11. No. 2. P. 260.
5. Xie B., Gao K. Research Progress of Surface Treatment Technologies on Titanium Alloys: A Mini Review // Coatings. 2023. Vol. 13. No. 9. P. 1486.
6. Gao K., Zhang Yu., Yi J., Dong F., Chen P. Overview of Surface Modification Techniques for Titanium Alloys in Modern Material Science: A Comprehensive Analysis // Coatings. 2024. T. 14. № 1. C.148.
7. Погребняк А.Д., Тюрин Ю.Н. Импульсно-плазменная модификация свойств поверхности и нанесение покрытий // Успехи физики металлов. 2003. Т. 4. № 1. С. 1–66.
8. Погребняк А.Д., Базыль Е.А., Свириденко Н.В. Влияние облучения электронными и ионными пучками на физико-механические свойства титановых сплавов // Успехи физики металлов. 2004. Т. 5. № 2. С. 257–281.
9. Kang L., Yang C. A review on high-strength titanium alloys: microstructure, strengthening, and properties // Advanced Engineering Materials. 2019. Vol. 21. No. 8. P. 1801359.
10. Быковский Ю.А., Неволин Ю.А., Фоминский В.Ю. Ионная и лазерная имплантация металлических материалов. М: «Энергоиздат», 1991. 240 с.
11. Александров Д.А., Мубояджян С.А., Луценко А.Н., Журавлева П.Л. Упрочнение поверхности титановых сплавов методом ионной имплантации и ионного модифицирования // Авиационные материалы и технологии. 2018. № 2(51). С. 33–39.
12. Белый А.В., Макушок Е.М., Поболь И.Л. Поверхностная упрочняющая обработка с применением концентрированных потоков энергии. Минск: Наука и техника, 1990. 78 с.
13. Kulevoy T., Kuibeda R., Kropachev G., Kozlov A., Ghalyh B., Aleev A., Fertman A., Nikitin A., Rogozhkin S. ITER MEVVA ion beam for reactor material investigation // Review of Scientific Instruments. 2010. Vol. 81. No. 2. P. 02B906.
14. Ерошенко А.Ю., Шаркеев Ю.П., Толмачев А.И., Коробицын Г.П., Данилов В.И. Структура и свойства объемного ультрамелкозернистого титана, полученного абспрессованием и прокаткой // Перспективные материалы. 2009. № S7. С. 107–112.
15. Диденко А.Н., Шаркеев Ю.П., Козлов Э.В., Рябчиков А.И. Эффекты дальнего действия в ионно-имплантированных металлических материалах. Томск: Изд-во НТЛ, 2004. 328 с.
16. Курзина И.А., Козлов Э.В., Шаркеев Ю.П. Градиентные поверхностные слои на основе интерметаллидных частиц: синтез, структура, свойства. Томск: Изд-во НТЛ, 2013. 260 с.
17. Курзина И.А., Козлов Э.В., Шаркеев Ю.П., Фортуна С.В., Конева Н.А. Нанокристаллические интерметаллидные и нитридные структуры, формирующиеся при ионно-лучевом воздействии. Томск: Изд-во НТЛ, 2008. 324 с.
18. Струнин Б.Н. О распределение внутренних напряжений при случайном расположении дислокаций // ФТТ. 1967. Т. 9. № 3. С 805–812.
19. Nikonenko A.V., Popova N.A., Nikonenko E.L., Kurzina I.A. Grain-Size Effect on the Structural-Phase State of the Surface Layer of VT1-0 Alloy Implanted with Aluminum Ions // Journal of Surface Investigation: X-ray, Synchrotron and Neutron Techniques. 2022, Vol. 16. No. 6. P. 1280–1290.

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

21. Козлов Э.В., Глезер А.М., Конева Н.А., Попова Н.А., Курзина И.А. Основы пластической деформации наноструктурных материалов / Под ред. А.М. Глезера. М: ФИЗМАТЛИТ, 2016. 304 с.

22. Nikonenko A.V., Popova N.A., Nikonenko E.L., Kalashnikov M.P. Oks E.M., Kurzina I.A. Influence of the aluminum ion implantation dose on the phase composition of submicrocrystalline titanium // *Vacuum*. 2021. V. 189. P. 110230.

23. Никоненко А.В., Попова Н.А., Никоненко Е.Л., Калашников М.П., Курзина И.А. Формирование градиентной структуры в сплаве ВТ1-0 под действием имплантации // *Вестник ПНИПУ. Машиностроение, материаловедение*. 2021. Т. 23. № 4. С.15–23.

24. Никоненко А.В., Попова Н.А., Никоненко Е.Л., Калашников М.П., Курзина И.А., Окс Е.М. Влияние дозы имплантации на фазовый состав УМЗ-титана // *Современные наноматериалы*. Новокузнецк: Сибирский государственный индустриальный университет, 2020. С. 223–237.

25. Вол А.Е. Строение и свойства двойных металлических систем. М.: ИФМН, 1959. Т. 1. 991 с.

26. Гольдштейн М.И., Фарбер В.М. Дисперсное упрочнение стали. М.: Металлургия, 1979. 208 с.

Информация об авторах

Е. Л. Никоненко – кандидат физико-математических наук, доцент кафедры физики, химии, теоретической механики Томского государственного архитектурно-строительного университета.

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

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

References

1. Konovalov, S., Komissarova, I., Chen, X., Ivanov, Yu., Gromov, V. & Kosinov, D. (2017). Gradient structure formed in commercially pure titanium irradiated with a pulsed electron beam. *AIP Conference Proceedings*, 1909(1), 020095.

2. Ryabchikov, A. I., Kashkarov, E. B., Shevelev, A. E., Obrosova, A. & Sivin, D. O. (2019). Surface modification of Al by high-intensity low-energy Ti-ion implantation: Microstructure, mechanical and tribological properties. *Surface and Coatings Technology*, 372, 1–8.

3. Zhang, L.-H., Chen, L.-Yu., & Wang, L. (2020). Surface Modification of Titanium and Titanium Alloys: Technologies, Developments and Future Interests. *Advanced Engineering Materials*. 22(5). 1901258.

4. Rius-Ayra, O., Llorca-Isern, N. (2021). Special Issue “Surface Modification of Metals and Alloys”. *Coatings*, 11(2), 260.

5. Xie, B., & Gao, K. (2023). Research Progress of Surface Treatment Technologies on Titanium Alloys: A Mini Review. *Coatings*, 13(9), 1486.

6. Gao, K., Zhang, Yu., Yi, J., Dong, F., & Chen, P. (2024). Overview of Surface Modification Techniques for Titanium Alloys in Modern Material Science: A Comprehensive Analysis. *Coatings*, 14(1), 148.

7. Pogrebnyak, A. D. & Tyurin, Yu. N. (2003). Pulse-plasma modification of surface properties and coating. *Uspekhi fiziki metallov*, 4(1), 1–66. (In Russ.).

8. Pogrebnyak, A. D., Bazyl, E. A. & Sviridenko, N. V. (2004). Influence of irradiation by electron and ion beams on physical and mechanical properties of titanium alloys. *Uspekhi fiziki metallov*, 5(2), 257–281. (In Russ.).

9. Kang, L. & Yang, C. (2019). A review on high-strength titanium alloys: microstructure, strengthening, and properties. *Advanced Engineering Materials*, 21(8), 1801359.

10. Bykovskiy, Yu. A., Nevolin, Yu. A. & Fominsky, V. Yu. (1991). Ion and laser implantation of metallic materials. “Energoizdat”, Moscow. P. 240. (In Russ.).

11. Alexandrov, D. A., Muboyadzhyan, S. A., Lutsenko, A. N. & Zhuravleva, P. L. (2018). Surface hardening of titanium alloys by ion implantation and ion modification. *Aviation Materials and Technologies*, 2(51), 33–39. (In Russ.).

12. Belyi, A. V., Makushok, E. M. & Pobol, I. L. (1990). Surface hardening treatment with application of concentrated energy flows. *Science and Technology*, Minsk. P. 78. (In Russ.).

13. Kulevoy, T., Kuibeda, R., Kropachev, G., Kozlov, A., Ghalyh, B., Aleev, A., Fertman, A.,

- Nikitin, A. & Rogozhkin, S. (2010). ITEP MEVVA ion beam for reactor material investigation. *Review of Scientific Instruments*, 81(2), 02B906.
14. Eroshenko, A. Yu., Sharkeyev, Yu. P., Tolmachev, A. I., Korobitsyn, G. P. & Danilov, V. I. (2009). Structure and properties of bulk ultrafine-grained titanium obtained by abc-pressing and rolling. *Advanced Materials*, S7, 107–12. (In Russ.).
15. Didenko, A. N., Sharkeev, Yu. P., Kozlov, E. V. & Ryabchikov, A. I. (2004). Long-Range Effects in Ion-Implanted Metallic Materials. NTL, Tomsk. P. 328. (In Russ.).
16. Kurzina, I. A., Kozlov, E. V. & Sharkeev, Yu. P. (2013). Gradient Surface Layers Based on Intermetallic Particles: Synthesis, Structure, Properties. NTL, Tomsk. P. 260. (In Russ.).
17. Kurzina, I. A., Kozlov, E. V., Sharkeyev, Yu. P., Fortuna, S. V. & Koneva, N. A. (2008). Nanocrystalline intermetallide and nitride structures formed under ion-beam impact. NTL Publishing House, Tomsk. P. 324. (In Russ.).
18. Strunin, B. N. (1967). On the distribution of internal stresses at a random arrangement of dislocations. *Physics of Solid State*. 9(3), 805–812.
19. Nikonenko, A. V., Popova, N. A., Nikonenko, E. L. & Kurzina, I. A. (2022). Grain-Size Effect on the Structural-Phase State of the Surface Layer of VT1-0 Alloy Implanted with Aluminum Ions. *Journal of Surface Investigation: X-ray, Synchrotron and Neutron Techniques*, 16(6), 1280–1290.
20. Nikonenko, A. V., Popova, N. A., Nikonenko, E. L. & Kurzina, I. A. (2023). Effect of grain size on the structure and phase composition of alloy VT1-0, implanted with aluminum ions. *Fundamental'nye problemy sovremennogo materialovedenia*, 20(2), 157–167.
21. Gleser, A. M., Kozlov, E. V., Koneva, N. A., Popova, N. A. & Kurzina, I. A. (2017). Plastic Deformation of Nanostructured Materials. CRC Press, Taylor & Francis Group, London, New York. P. 321.
22. Nikonenko, A. V., Popova, N. A., Nikonenko, E. L., Kalashnikov, M. P., Oks, E. M. & Kurzina, I. A. (2021). Influence of the aluminum ion implantation dose on the phase composition of submicrocrystalline titanium. *Vacuum*, 189, 110230.
23. Nikonenko, A. V., Popova, N. A., Nikonenko, E. L., Kalashnikov, M. P. & Kurzina, I. A. (2021). Formation of a gradient structure in VT1-0 alloy under the influence of implantation. *Vestnik PNIPU. Mashinostroenie, materialovedenie*, 23(4), 15–23. (In Russ.).
24. Nikonenko, A. V., Popova, N. A., Nikonenko, E. L., Kalashnikov, M. P., Oks, E. M. & Kurzina, I. A. (2020). Influence of implantation dose on the phase composition of UFG-titanium. *Modern Nanomaterials*. Siberian State Industrial University, Novokuznetsk. P. 223–237. (In Russ.).
25. Vol, A. E. (1959). Structure and Properties of Binary Metal Systems. Vol. 1. Fizmatgiz, Moscow. P. 755. (In Russ.).
26. Gol'dshtein, M. I. & Farber, V. M. (1979). Dispersion Hardening of Steel. Metallurgiya, Moscow. P. 208. (In Russ.).

Information about the authors

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

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

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

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

Статья поступила в редакцию 03.02.2025; одобрена после рецензирования 22.04.2025; принята к публикации 05.05.2025.

The article was received by the editorial board on 03 Feb. 2025; approved after reviewing 22 Apr. 2025; accepted for publication 05 May 2025.

Научная статья

1.3.8. Физика конденсированного состояния (физико-математические науки)

УДК 539.374:538.913

doi: 10.25712/ASTU.1811-1416.2025.02.004

ПОВЕДЕНИЕ СПЛАВА $\text{Fe}_{95}\text{Ni}_{05}$ С ГРАДИЕНТНОЙ ЗЕРЕННОЙ СТРУКТУРОЙ И РАЗЛИЧНЫМ ФАЗОВЫМ СОСТАВОМ ПРИ НАНОИНДЕНТИРОВАНИИ

Александр Вячеславович Корчуганов^{1†}, Дмитрий Сергеевич Крыжевич²,
Александр Сергеевич Григорьев³, Олег Андреевич Березиков⁴,
Константин Петрович Зольников⁵

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

⁴ Национальный исследовательский Томский государственный университет, пр. Ленина 36, 634050, Томск, Россия

¹ avkor@ispms.ru[†], <https://orcid.org/0000-0002-3765-5911>

² kryzhev@ispms.ru, <https://orcid.org/0000-0002-1423-3724>

³ grigoriev@ispms.ru, <https://orcid.org/0000-0002-9247-7222>

⁴ oberezikov7@ispms.ru, <https://orcid.org/0009-0001-1418-5742>

⁵ kost@ispms.ru, <https://orcid.org/0000-0001-8988-1040>

Аннотация. Проведено молекулярно-динамическое изучение влияния фазового состава на физико-механические свойства и особенности структурных перестроек сплава $\text{Fe}_{95}\text{Ni}_{05}$ с градиентной зеренной структурой при наноиндентировании. Размер зерен в моделируемых образцах увеличивался с 10 до 30 нм от нагружаемой поверхности в направлении индентирования. В различных образцах объемная доля ОЦК фазы в ламелях каждого зерна с ГЦК решеткой составляла 0, 30 или 60%. Обнаружено, что увеличение объемной доли ОЦК фазы в ГЦК зернах понижает твердость сплава и увеличивает его пластичность. Зарождение пластической деформации при индентировании образцов связано с генерацией дислокаций в зоне контакта индентора с образцом с последующим формированием дефектов упаковки и двойников. Наиболее активно процессы пластической деформации развиваются по границам зерен и межфазным границам. По мере увеличения глубины вдавливания индентора существенный вклад в пластичность начинают вносить фазовые переходы ОЦК-ГЦК в ламелях зерен, находящихся в области воздействия индентора. Выявлено, что межфазные границы и границы зерен локализуют развитие пластичности в процессе наноиндентирования, препятствуя распространению дефектов структуры в более глубокие слои зерен. Увеличение объемной доли ОЦК фазы усиливает локализацию пластической деформации в нагружаемом материале.

Ключевые слова: молекулярная динамика, градиентная зеренная структура, наноиндентирование, пластическая деформация, фазовые переходы.

Благодарности: Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 20-79-10406, <https://rscf.ru/project/20-79-10406/>.

Для цитирования: Корчуганов А.В., Крыжевич Д.С., Григорьев А.С., Березиков О.А., Зольников К.П. Поведение сплава $\text{Fe}_{95}\text{Ni}_{05}$ с градиентной зеренной структурой и различным фазовым составом при наноиндентировании. // Фундаментальные проблемы современного материаловедения. 2025. Т. 22, № 2. С. 164-173. doi: 10.25712/ASTU.1811-1416.2025.02.004.

Original article

BEHAVIOR OF $Fe_{95}Ni_{05}$ ALLOY WITH GRADIENT GRAINED STRUCTURE AND DIFFERENT PHASE COMPOSITION DURING NANOINDENTATION

Aleksandr V. Korchuganov^{1†}, Dmitriy S. Kryzhevich², Aleksandr S. Grigoriev³, Oleg A. Berezhikov⁴, Konstantin P. Zolnikov⁵

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

⁴ National Research Tomsk State University, 36 Lenina ave., Tomsk, 634050, Russia

¹ avkor@ispms.ru[†], <https://orcid.org/0000-0002-3765-5911>

² kryzhev@ispms.ru, <https://orcid.org/0000-0002-1423-3724>

³ grigoriev@ispms.ru, <https://orcid.org/0000-0002-9247-7222>

⁴ oberezhikov7@ispms.ru, <https://orcid.org/0009-0001-1418-5742>

⁵ kost@ispms.ru, <https://orcid.org/0000-0001-8988-1040>

Abstract. A molecular dynamics study of the effect of phase composition on the physical-mechanical properties and structural rearrangements of the gradient grained $Fe_{95}Ni_{05}$ alloy during nanoindentation was carried out. The grain size in the simulated samples increased from 10 to 30 nm from the loaded surface in the indentation direction. In different samples, the volume fraction of the BCC phase in the lamellae of each grain with the FCC lattice was 0, 30 or 60%. It was found that an increase in the volume fraction of the BCC phase in FCC grains reduces the hardness of the alloy and increases its ductility. The onset of plastic deformation during indentation of samples was associated with the generation of dislocations in the contact zone of the indenter with the sample, followed by the formation of stacking faults and twins. The processes of plastic deformation develop most actively along grain boundaries and interphase boundaries. As the indentation depth increases, the BCC-FCC phase transitions in lamellae of grains located in the indenter impact region begin to make a significant contribution to plasticity. It was found that interphase and grain boundaries localize the development of plasticity during nanoindentation, preventing the propagation of structural defects into deeper grain layers. An increase in the volume fraction of the BCC phase enhances the localization of plastic deformation in the loaded material.

Keywords: molecular dynamics, gradient grained structure, nanoindentation, plastic deformation, phase transitions.

Acknowledgements: The study was carried out at the financial support of the Russian Science Foundation (Project No. 20-79-10406), <https://rscf.ru/project/20-79-10406/>.

For citation: Korchuganov A.V., Kryzhevich D.S., Grigoriev A.S., Berezhikov O.A. & Zolnikov K.P. (2025). Behavior of $Fe_{95}Ni_{05}$ alloy with gradient grained structure and different phase composition during nanoindentation. *Fundamental'nye problemy sovremennogo materialovedenia (Basic Problems of Material Science (BPMS))*, 22(2), 164-173. (In Russ.). doi: 10.25712/ASTU.1811-1416.2025.02.004.

Введение

Иерархические материалы привлекают повышенный интерес благодаря своим уникальным функциональным свойствам. Они имеют высокую прочность и ударную вязкость, усталостную и радиационную стойкость, характеризуются малым трением и износом и т.д. Уникальные свойства во многом обусловлены гетерогенностью их микроструктуры, особенностями распределения фаз и химического состава по объему материала. Наличие одного или нескольких видов гетерогенности может приводить к существенному синергетическому улучшению физико-механических свойств материала. Взаимосвязь параметров гетерогенно-

сти с поведением иерархических материалов при различных внешних воздействиях активно изучается и является одной из наиболее актуальных задач современного материаловедения. Исследования иерархических материалов проводились применительно к бимодальной [1] и градиентной [2] двухфазным сталям, иерархическим двойниковым структурам в нанокристаллических материалах [3], метастабильной двухфазной стали с наноламельной структурой [4], ламинатам из крупных и мелких зерен с градиентом химического состава [5] и т.д. Механизмы одновременного влияния нескольких видов гетерогенности и их взаимодействия между собой, определяющие физико-механические свойства материала, во многом

неясны и требуют подробного изучения. Корреляция между параметрами гетерогенности и процессами, протекающими на микроскопическом уровне, наиболее эффективно может быть исследована на основе использования метода молекулярной динамики. Целесообразность изучения поведения материалов на атомном уровне может быть обусловлена рядом причин [1]. Одна из них связана с созданием наноразмерных образцов и наноструктур, для которых отклик на внешние воздействия имеет свои особенности. Другая причина заключается в необходимости создания базы данных по особенностям поведения иерархических материалов на атомном уровне, которая будет востребована для создания надежных конструкций. Кроме того, атомистическое моделирование позволит глубже понять влияние различного рода интерфейсов, гетерогенности зеренной структуры, фазового и химического состава на поведение материала на макромасштабном уровне. Моделирование поведения материалов на атомном уровне дает также представление о точности математических моделей более высокого масштабного уровня, например, для моделирования методом конечных элементов.

Отметим, что для изучения таких физико-механических характеристик материалов, как упругие модули, твердость, вязкость, а также особенностей зарождения и развития пластической деформации широко используется индентирование, которое представляет собой процесс локального контактного взаимодействия двух тел [6-8]. Процессы, протекающие при контакте тел на атомном уровне, с высокой точностью могут быть описаны на основе молекулярно-динамического моделирования [9-13]. При этом, деформационное поведение моделируемого материала при наноиндентировании существенно зависит от ряда факторов. Так, в работе [9] исследовано влияние выбора потенциалов межатомного взаимодействия, размеров подложки и индентора, скорости индентора на особенности образования дефектов в гранецентрированных и объемноцентрированных кубических материалах при наноиндентировании. Влияние ориентации нагружаемой поверхности в ГЦК материалах при наноиндентировании на упругость и пластичность была показана в работе [10]. Была установлена сильная связь между дислокационной активностью, ориентацией поверхности и глубиной вдавливания индентора. Зарождение дислокаций при напряже-

ниях выше порогового значения приводило к падению нагрузки. Эта взаимосвязь была подтверждена экспериментально в работах [11,12]. Молекулярно-динамическое моделирование процесса наноиндентирования успешно использовалось для изучения особенностей зарождения и развития пластичности в материалах с достаточно сложными структурами, включая высокоэнтропийные аморфные/кристаллические двухфазные материалы [13,14] и материалы, содержащие нанодвойники различной толщины [15]. В настоящее время практически не изученным является поведение при наноиндентировании двухфазных материалов с градиентом зерен по размеру в поверхностном слое, представляющих огромный интерес для ряда практических приложений. Данная статья направлена на восполнение этого пробела в исследованиях.

Целью настоящей работы является исследование особенностей зарождения и развития пластичности в сплаве $\text{Fe}_{95}\text{Ni}_{05}$ с градиентной зеренной структурой и различным фазовым составом при наноиндентировании.

Формализм расчетов

Поставленные в работе задачи решались в рамках метода молекулярной динамики с использованием программного пакета LAMMPS [16]. В качестве объектов исследования был выбран однофазный образец $\text{Fe}_{95}\text{Ni}_{05}$ с ГЦК решеткой и два двухфазных образца $\text{Fe}_{95}\text{Ni}_{05}$ с ГЦК и ОЦК решетками с градиентными зеренными структурами. Моделируемые образцы были построены на основе метода Вороного-Лагерра (Рис. 1). Построенные образцы в направлении оси Z состояли из пяти слоев зерен, каждый из которых содержал зерна одинакового размера. По мере удаления от нагружаемой поверхности размеры зерен в слоях увеличивались и составляли 10, 12, 15, 20 и 30 нм. При этом зерна имели общее кристаллографическое направление, совпадающее с осью текстуры Z с индексами [123], вдоль которого они были разориентированы на углы не менее 30 градусов (Рис. 1). В случае двухфазных образцов в ГЦК зернах содержались ламели с ОЦК структурой. Образцы с объемной долей ОЦК фазы 0, 30 и 60 % обозначались как G00, G30 и G60, соответственно. Моделируемые образцы имели форму параллелепипедов, и их размеры составляли $120 \times 120 \times 87$ нм в направлении осей

X, Y и Z, соответственно. Исходная температура образцов равнялась 300 К.

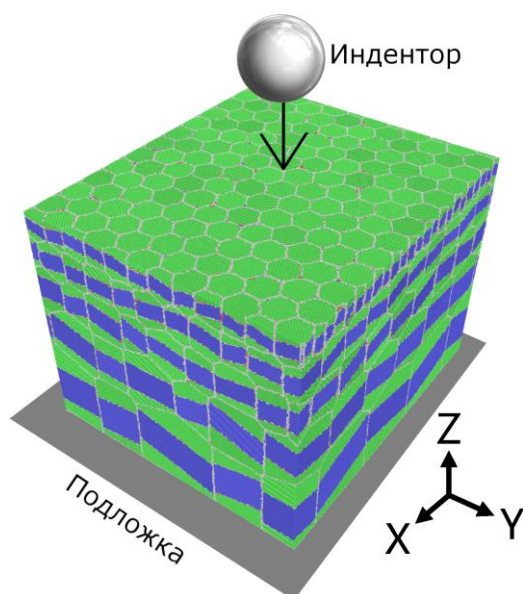


Рис. 1. Исходная структура и распределение фаз в образце G60. Зеленым и синим обозначены атомы с ГЦК и ОЦК симметрией расположения ближайших соседей, соответственно, серым – атомы, принадлежащие интерфейсам. Верхний слой атомов, толщиной 0,1 нм, не показан

Fig. 1. Initial structure and phase distribution in the G60 sample. Green and blue colors indicate atoms with FCC and BCC symmetry of the nearest neighbors, respectively, gray color indicates atoms belonging to interfaces. The upper 0.1 nm thick atomic layer is not shown

Индентор представлял собой отталкивающее поле сферической формы, взаимодействие которого с атомами образца описывалось формулой:

$$F(r) = \begin{cases} -K(R - r)^2, & r < R \\ 0, & r \geq R \end{cases} \quad (1)$$

где K – полевая константа, R – радиус индентора, r – расстояние от центра индентора. Константа K равнялась $10 \text{ эВ}/\text{\AA}^3$, а радиус индентора R – 20 нм. Индентор смещался в вдоль оси Z со скоростью 10 м/с. Тыльная поверхность к направлению нагружения фиксировалась неподвижной подложкой в форме абсолютно жесткой отталкивающей стенки, а в двух других направлениях моделировались периодические граничные условия. Для усреднения данных расчета было проведено по 3 индентирования в каждом образце, отличающихся местом вдавливания

индентора в нагружаемую поверхность. Сначала индентор вдавливался на глубину 7.8 нм со скоростью 10 м/с, а затем до глубины 8.0 нм его скорость уменьшалась по линейному закону до нуля. После остановки индентора образец релаксировался в течение 1 нс.

Межатомное взаимодействие в системе Fe-Ni описывалось многочастичным потенциалом, разработанным в приближении метода погруженного атома [17]. Визуализация структуры образцов проводилась с помощью программы OVITO [18]. Для идентификации структурных изменений в нагружаемых образцах были использованы алгоритмы анализа по общим соседям [19]. Напряжения по Мизесу вычислялись по формуле:

$$\sigma_M = \sqrt{\frac{3[\sigma_{xy}^2 + \sigma_{xz}^2 + \sigma_{yz}^2] + (\sigma_{xx} - \sigma_{yy})^2 + (\sigma_{xx} - \sigma_{zz})^2 + (\sigma_{yy} - \sigma_{zz})^2}{2}}, \quad (2)$$

где σ_{mn} – компоненты тензора напряжений.

Для расчета интенсивности деформаций использовалась формула:

$$E = \sqrt{\frac{\varepsilon_{xy}^2 + \varepsilon_{xz}^2 + \varepsilon_{yz}^2 + (\varepsilon_{xx} - \varepsilon_{yy})^2 + (\varepsilon_{xx} - \varepsilon_{zz})^2 + (\varepsilon_{yy} - \varepsilon_{zz})^2}{6}}, \quad (3)$$

где ε_{mn} – компоненты тензора деформаций.

Расчет твердости проводился по формуле:

$$H = \frac{P}{A_c}, \quad (4)$$

где P – сила, действующая на индентор, A_c – площадь контакта индентора с образцом.

Расчет напряжений по Мизесу, деформаций и количества атомов в ОЦК фазе, представленный на графиках, проводился в объеме цилиндра под индентором. Радиус цилиндра равнялся 10 нм, а его ось совпадала с направлением нагружения и проходила через центр индентора.

Результаты и обсуждение

Для изучения влияния различных объемных долей ОЦК-фазы на механический отклик моделируемых образцов в процессе наноиндентирования были построены кривые зависимости силы реакции образца (P) от глубины вдавливания индентора (h) (Рис. 2). Упругий интервал вдавливания индентора очень мал, и силы реакции всех моделируемых образцов одинаковы, поскольку нагружаемые поверхностные

слои всегда имеют ГЦК фазу и состоят из зерен с одинаковыми размерами и кристаллографическими ориентациями друг относительно друга. Такой отклик указывает на совпадение модулей Юнга исследуемых образцов. На Рис. 2 хорошо видно, что зависимости $P-h$ на приведенном интервале вдавливания имеют практически линейный характер. При этом, увеличение объемной доли ОЦК фазы ведет к уменьшению силы реакции P с ростом h . Для того чтобы лучше понять влияние фазового состава на механический отклик образца при индентировании в работе был проведен расчет нанотвердости по формуле (3). Результаты расчета для образцов с разной объемной долей ОЦК фазы при глубине вдавливания индентора 7.8 нм представлены на Рис. 3. На рисунке хорошо видно, что с увеличением объемной доли ОЦК фазы нанотвердость образцов понижается.

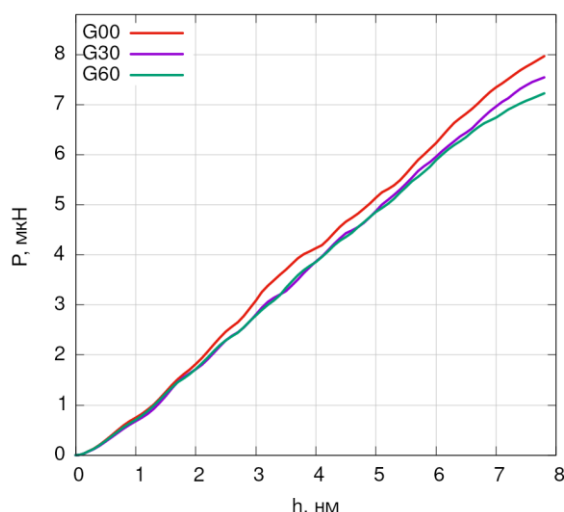


Рис. 2. Зависимости силы реакции от глубины вдавливания индентора для образцов с различной объемной долей ОЦК фазы

Fig. 2. Dependences of the reaction force on the indentation depth for samples with different volume fractions of the BCC phase

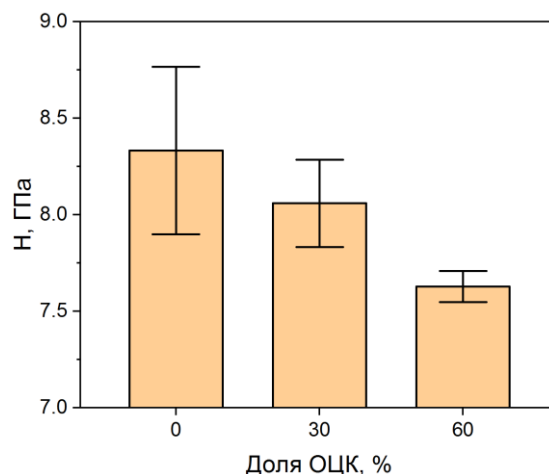


Рис. 3. Твердость образцов с различной объемной долей ОЦК фазы для $h=7.8$ нм

Fig. 3. Hardness of samples with different volume fractions of the BCC phase at $h=7.8$ nm

Проекция структуры для образцов с разной объемной долей ОЦК фазы при вдавливании индентора на глубину 7.8 нм показаны на Рис. 4а. В процессе индентирования по мере высвобождения запасенной упругой энергии в образце генерируются дислокации, дефекты упаковки и двойники. Первоначально дислокации зарождаются в зоне контакта индентора с образцом на концентраторах напряжений, которыми являются границы зерен. На Рис. 4а следы от двух соседних атомных плоскостей красного цвета представляют собой дефекты упаковки вычитания, а след от одной плоскости – границу двойников. На Рис. 4б хорошо видно, что зона пластической деформации ограничена тремя-четырьмя слоями зерен в направлении нагружения. При этом, наибольшие пластические деформации произошли в зоне контакта индентора с образцом (выделено красным цветом), а также по границам зерен и межфазным границам (выделено светло-серым цветом). В двух других направлениях зона пластической деформации не распространяется далее вторых зерен от поверхности индентора. На Рис. 4в показано распределение напряжений по Мизесу для сечения образцов в плоскости YZ. Анализ результатов показывает, что максимальные напряжения наблюдаются на межфазных интерфейсах, границах зерен и тройных стыках. Более детально распределение напряжений по Мизесу в направлении оси Z для образцов G00 и G60 показано на Рис. 5. Вертикальные пунк-

тирные линии на рисунке отделяют слои с разным размером зерен. При этом в ненагруженном состоянии ($h=0$ нм) положения максимальных атомных напряжений внутри каждого слоя соответствуют межфазным границам, а максимумы в окрестности пунктирных вертикальных линий обусловлены более высокой плотностью границ зерен в межслоевых областях. Эти особенности распределения локальных максимумов на кривых сохраняются на протяжении всего процесса индентирования, а также после остановки и релаксации структуры для обоих образцов. Необходимо отметить, что одним из наиболее активных процессов пластической деформации при индентировании является фазовый переход ОЦК-ГЦК в ламелях двухфазных образцов. Количество атомов, составляющих ОЦК структуру в слоях образца, для различных глубин вдавливания индентора и после его остановки показано на Рис. 6. Хорошо видно, что доля ОЦК фазы по мере индентирова-

ния понижается вследствие фазовых переходов ОЦК-ГЦК, а положение ламелей, особенно в первом и втором слое, смещается в направлении индентирования.

Анализ интенсивности деформаций показывает, что ОЦК ламели способствуют локализации пластической деформации в окрестности индентора. Это связано с тем, что ОЦК ламели препятствуют распространению пластической деформации вглубь образца. ОЦК фаза более пластичная, фазовый переход ОЦК-ГЦК в ней позволяет произойти большему количеству пластических сдвигов, пусть меньших по абсолютной величине чем сдвиги от дислокаций, но за счет многочисленности дающих больший суммарный вклад в деформацию. Большой объем ОЦК фазы в образце G60 позволяет ему локализовать большую часть пластической деформации в поверхностном слое зерен, оставляя второй и третий слои менее деформированными.

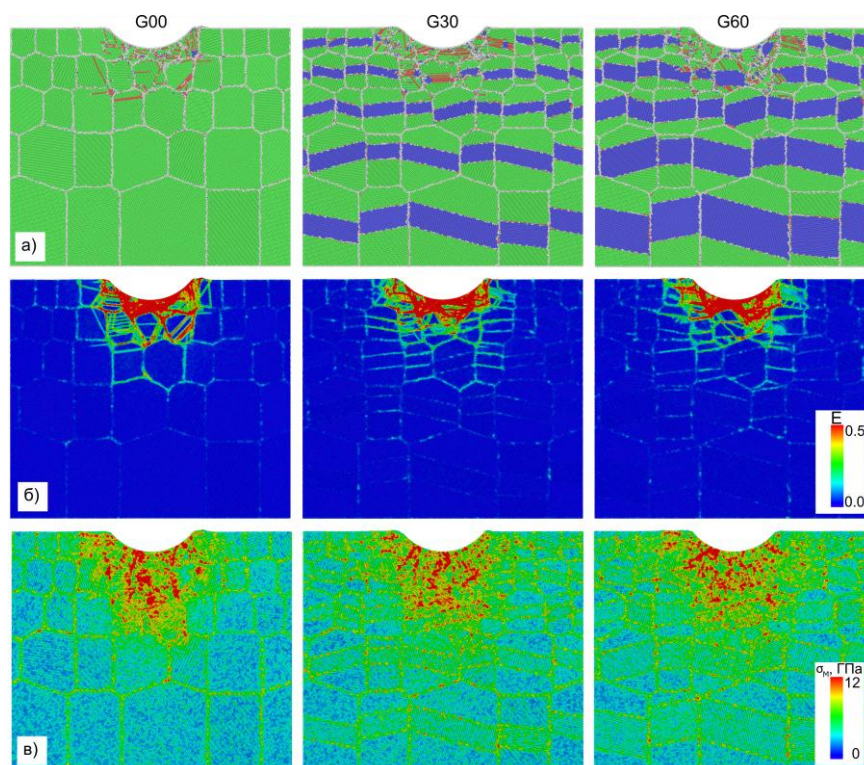


Рис.4. Структура (а), распределение интенсивности деформаций (б) и напряжений по Мизесу (в) для образцов с различной долей ОЦК фазы при $h=7.8$ нм. Показан слой толщиной 1 нм по нормали к оси X. На рисунке (а) зеленый, синий, красный и серый цвет обозначают атомы с ГЦК, ОЦК, ГПУ и неопределенной симметрией расположения ближайших соседей, соответственно

Fig. 4. Structure (a), distribution of strain intensity (b) and von Mises stress (c) for samples with different volume fractions of the BCC phase at $h=7.8$ nm. A 1 nm thick layer normal to the X axis is shown. In the figure (a), green, blue, red and gray colors indicate atoms with FCC, BCC, HCP and undefined symmetry of the nearest neighbors, respectively

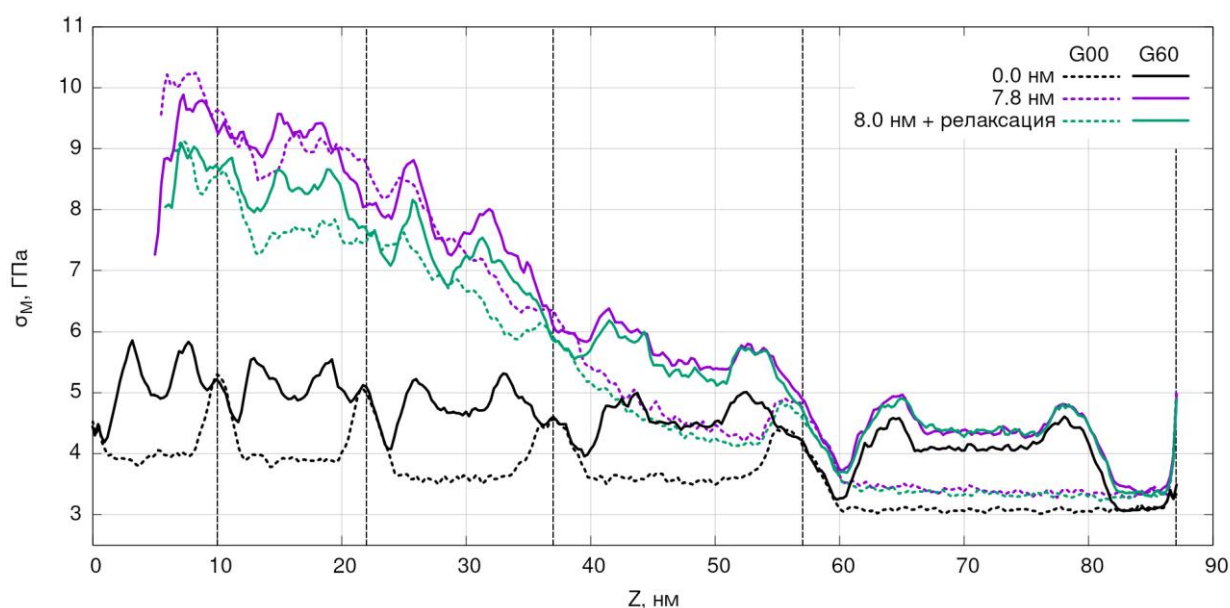


Рис. 5. Распределение напряжений по Мизесу вдоль оси Z в цилиндрической области под индентором для образцов G00 и G60 при различных глубинах вдавливания индентора и после его остановки и релаксации образца

Fig. 5. Distribution of von Mises stresses along the Z axis in the cylindrical region under the indenter for samples G00 and G60 at different indentation depths and after stopping of indenter and sample relaxation

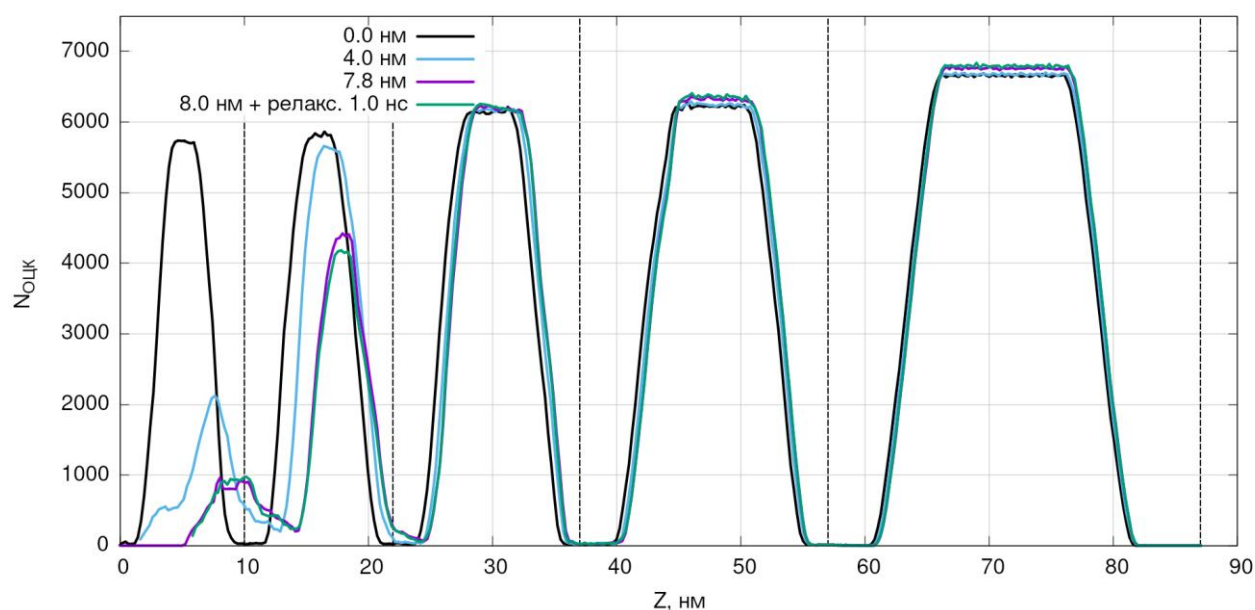


Рис. 6. Распределение количества атомов с ОЦК симметрией расположения ближайших соседей вдоль оси Z в цилиндрической области под индентором для образца G60 при различных глубинах вдавливания индентора и после его остановки и релаксации образца

Fig. 6. Distribution of the number of atoms with the BCC symmetry of the nearest neighbors along the Z axis in the cylindrical region under the indenter for the G60 sample at different depths of indentation and after stopping of indenter and sample relaxation

Заключение

Результаты моделирования процесса индентирования показали, что с ростом объемной доли ОЦК фазы в ламелях двухфазных образцов FeNi с градиентной зеренной структурой пластичность возрастает, а твердость понижается. Увеличение доли ОЦК фазы в зернах позволяет сильнее локализовать область пластической деформации в окрестности индентора. Начальная стадия пластической деформации образцов обусловлена генерацией дислокаций в зоне контакта индентора с поверхностью образца. В последующем в развитие пластичности существенный вклад начинают вносить процессы в границах раздела зерен и фаз. По мере вдавливания индентора в зернах, прилегающих к индентору, происходит перестройка структуры ОЦК ламелей в ГЦК решетку.

Список литературы

1. Arora H.S., Ayyagari A., Saini J., Selvam K., Riyadh S., Pole M., Grewal H.S., Mukherjee S. High Tensile Ductility and Strength in Dual-phase Bimodal Steel through Stationary Friction Stir Processing // *Scientific Reports*. 2019. V. 9, № 1. P. 1972.
2. Cao S.C., Liu J., Zhu L., Li L., Dao M., Lu J., Ritchie R.O. Nature-Inspired Hierarchical Steels // *Scientific Reports*. 2018. V. 8, № 1. P. 5088.
3. Sun L., He X., Lu J. Nanotwinned and hierarchical nanotwinned metals: A review of experimental, computational and theoretical efforts // *npj Computational Materials*. 2018. V. 4, № 1. P. 6.
4. Koyama M., Zhang Z., Wang M., Ponge D., Raabe D., Tsuzaki K., Noguchi H., Tasan C.C. Bone-like crack resistance in hierarchical metastable nanolaminate steels // *Science*. 2017. V. 355, № 6329. P. 1055–1057.
5. Wu H., Huang M., Li Q., Wu J., Li J., Wang Z., Fan G. Manipulating the plastic strain delocalization through ultra-thinned hierarchical design for strength-ductility synergy // *Scripta Materialia*. 2019. V. 172. P. 165–170.
6. Javaid F., Pouriaeyevali H., Durst K. Dislocation–grain boundary interactions: recent advances on the underlying mechanisms studied via nanoindentation testing // *Journal of Materials Research*. 2021. V. 36, № 12. P. 2545–2557.
7. Головин Ю.И. Наноиндентирование и механические свойства материалов в субмикронном и наномасштабе. Недавние результаты и достижения // *Физика Твердого Тела*. 2021. Т. 63, № 1. С. 3.
8. Ruestes C.J., Alhafez I.A., Urbassek H.M. Atomistic studies of nanoindentation—A review of recent advances // *Crystals*. 2017. V. 7, № 10. P. 293.
9. Luu H.T., Dang S.L., Hoang T.V., Gunkelmann N. Molecular dynamics simulation of nanoindentation in Al and Fe: On the influence of system characteristics // *Applied Surface Science*. 2021. V. 551. P. 149221.
10. Ziegenhain G., Urbassek H.M., Hartmaier A. Influence of crystal anisotropy on elastic deformation and onset of plasticity in nanoindentation: A simulation study // *Journal of Applied Physics*. 2010. V. 107, № 6. P. 061807.
11. Kiely J., Houston J. Nanomechanical properties of Au (111), (001), and (110) surfaces // *Physical Review B*. 1998. V. 57, № 19. P. 12588–12594.
12. Minor A.M., Syed Asif S.A., Shan Z., Stach E.A., Cyrankowski E., Wyrobek T.J., Warren O.L. A new view of the onset of plasticity during the nanoindentation of aluminium // *Nature Materials*. 2006. V. 5, № 9. P. 697–702.
13. Han R.C., Song H.Y., Li S., Guo T. Atomistic simulation of nanoindentation behavior of amorphous/crystalline dual-phase high entropy alloys // *Journal of Materials Science and Technology*. 2024. V. 197. P. 46–56.
14. Qiu Y., Qi Y., Zheng H., He T., Feng M. Atomistic simulation of nanoindentation response of dual-phase nanocrystalline CoCrFeMnNi high-entropy alloy // *Journal of Applied Physics*. 2021. V. 130, № 12. P. 125102.
15. Lv Z., Mao Y., Zhang Q., Liu Y., Li R. Molecular dynamics analysis on the indentation hardness of nano-twinned nickel // *Materials Today Communications*. 2023. V. 37. P. 107313.
16. Plimpton S. Fast Parallel Algorithms for Short-Range Molecular Dynamics // *Journal of Computational Physics*. 1995. V. 117, № 1. P. 1–19.
17. Zhou X.W., Foster M.E., Sills R.B. An Fe-Ni-Cr embedded atom method potential for austenitic and ferritic systems // *Journal of Computational Chemistry*. 2018. V. 39, № 29. P. 2420–2431.
18. Stukowski A. Visualization and analysis of atomistic simulation data with OVITO—the Open Visualization Tool // *Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering*. 2010. V. 18, № 1. P. 015012.

19. Honeycutt J.D., Andersen H.C. Molecular dynamics study of melting and freezing of small Lennard-Jones clusters // *Journal of Physical Chemistry*. 1987. V. 91, № 19. P. 4950–4963.

Информация об авторах

А.В. Корчуганов – кандидат физико-математических наук, научный сотрудник Института физики прочности и материаловедения Сибирского отделения Российской академии наук.

Д.С. Крыжевич – кандидат физико-математических наук, научный сотрудник Института физики прочности и материаловедения Сибирского отделения Российской академии наук.

А.С. Григорьев – младший научный сотрудник Института физики прочности и материаловедения Сибирского отделения Российской академии наук.

О.А. Березиков – магистрант кафедры физики металлов физического факультета Национального исследовательского Томского государственного университета; лаборант-исследователь Института физики прочности и материаловедения Сибирского отделения Российской академии наук.

К.П. Зольников – доктор физико-математических наук, профессор, главный научный сотрудник Института физики прочности и материаловедения Сибирского отделения Российской академии наук.

References

1. Arora, H. S., Ayyagari, A., Saini, J., Selvam, K., Riyadh, S., Pole, M., Grewal, H.S. & Mukherjee, S. (2019). High tensile ductility and strength in dual-phase bimodal steel through stationary friction stir processing. *Scientific Reports*, 9(1), 1972.
2. Cao, S. C., Liu, J., Zhu, L., Li, L., Dao, M., Lu, J., & Ritchie, R. O. (2018). Nature-Inspired Hierarchical Steels. *Scientific Reports*, 8(1), 5088.
3. Sun, L., He, X., & Lu, J. (2018). Nanotwinned and hierarchical nanotwinned metals: A review of experimental, computational and theoretical efforts. *npj Computational Materials*, 4(1), 6.
4. Koyama, M., Zhang, Z., Wang, M., Ponge, D., Raabe, D., Tsuzaki, K., Noguchi, H., & Tasan, C. C. (2017). Bone-like crack resistance in hierarchical metastable nanolaminate steels. *Science*, 355(6329), 1055–1057.
5. Wu, H., Huang, M., Li, Q., Wu, J., Li, J., Wang, Z., & Fan, G. (2019). Manipulating the plastic strain delocalization through ultra-thinned hierarchical design for strength-ductility synergy. *Scripta Materialia*, 172, 165–170.
6. Javaid, F., Pouriaeyali, H., & Durst, K. (2021). Dislocation–grain boundary interactions: recent advances on the underlying mechanisms studied via nanoindentation testing. *Journal of Materials Research*, 36(12), 2545–2557.
7. Golovin, Y.I. (2021) Nanoindentation and mechanical properties of materials at submicro- and nanoscale levels: recent results and achievements. *Physics of Solid State*, 63, 1–41.
8. Ruestes, C. J., Alhafez, I. A., & Urbassek, H. M. (2017). Atomistic studies of nanoindentation—A review of recent advances. *Crystals*, 7(10), 293.
9. Luu, H. T., Dang, S. L., Hoang, T. V., & Gunkelmann, N. (2021). Molecular dynamics simulation of nanoindentation in Al and Fe: On the influence of system characteristics. *Applied Surface Science*, 551, 149221.
10. Ziegenhain, G., Urbassek, H. M., & Hartmaier, A. (2010). Influence of crystal anisotropy on elastic deformation and onset of plasticity in nanoindentation: A simulational study. *Journal of Applied Physics*, 107(6), 061807.
11. Kiely, J., & Houston, J. (1998). Nanomechanical properties of Au (111), (001), and (110) surfaces. *Physical Review B*, 57(19), 12588–12594.
12. Minor, A. M., Syed Asif, S. A., Shan, Z., Stach, E. A., Cyrankowski, E., Wyrobek, T. J., & Warren, O. L. (2006). A new view of the onset of plasticity during the nanoindentation of aluminium. *Nature Materials*, 5(9), 697–702.
13. Han, R. C., Song, H. Y., Li, S., & Guo, T. (2024). Atomistic simulation of nanoindentation behavior of amorphous/crystalline dual-phase high entropy alloys. *Journal of Materials Science and Technology*, 197, 46–56.
14. Qiu, Y., Qi, Y., Zheng, H., He, T., & Feng, M. (2021). Atomistic simulation of nanoindentation response of dual-phase nanocrystalline CoCrFeMnNi high-entropy alloy. *Journal of Applied Physics*, 130(12), 125102.
15. Lv, Z., Mao, Y., Zhang, Q., Liu, Y., & Li, R. (2023). Molecular dynamics analysis on the indentation hardness of nano-twinned nickel. *Materials Today Communications*, 37, 107313.

16. Plimpton, S. (1995). Fast Parallel Algorithms for Short-Range Molecular Dynamics. *Journal of Computational Physics*, 117(1), 1–19.

17. Zhou, X. W., Foster, M. E., & Sills, R. B. (2018). An Fe-Ni-Cr embedded atom method potential for austenitic and ferritic systems. *Journal of Computational Chemistry*, 39(29), 2420–2431.

18. Stukowski, A. (2010). Visualization and analysis of atomistic simulation data with OVITO—the Open Visualization Tool. *Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering*, 18(1), 015012.

19. Honeycutt, J. D., & Andersen, H. C. (1987). Molecular dynamics study of melting and freezing of small Lennard-Jones clusters. *The Journal of Physical Chemistry*, 91(19), 4950–4963.

Information about the authors

A.V. Korchuganov – Candidate of Physical and Mathematical Sciences, Researcher, Institute of Strength Physics and Materials Science of the

Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences.

D.S. Kryzhevich – Candidate of Physical and Mathematical Sciences, Researcher, Institute of Strength Physics and Materials Science of the Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences.

A.S. Grigoriev – Junior Researcher, Institute of Strength Physics and Materials Science of the Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences.

O.A. Berezikov – Master's student, Department of Metal Physics, Faculty of Physics, National Research Tomsk State University; laboratory researcher, Institute of Strength Physics and Materials Science of the Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences.

K.P. Zolnikov – Doctor of Physical and Mathematical Sciences, Professor, Chief Researcher, Institute of Strength Physics and Materials Science of the Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences.

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

Статья поступила в редакцию 21.02.2025; одобрена после рецензирования 22.04.2025; принята к публикации 05.05.2025.

The article was received by the editorial board on 21 Feb. 2025; approved after reviewing 22 Apr. 2025; accepted for publication 05 May 2025.

Научная статья

1.3.8. Физика конденсированного состояния (физико-математические науки)

УДК 548.75

doi: 10.25712/ASTU.1811-1416.2025.02.005

ВЛИЯНИЕ ЛАЗЕРНОЙ АБЛЯЦИИ НА СОСТАВ ПОВЕРХНОСТИ И СВОЙСТВА ОПТИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ ИЗ КРИСТАЛЛОВ LiGaSe_2 , LiGaS_2 ПРИ СОЗДАНИИ АНТИОТРАЖАЮЩИХ МИКРОСТРУКТУР

Алина Александровна Голошумова¹, Александр Андреевич Шкляев²,
Людмила Ивановна Исаенко³, Сергей Иванович Лобанов⁴, Алексей Федорович Курусь⁵,
Андрей Алексеевич Бушунов⁶, Андрей Александрович Тесленко⁷,
Михаил Константинович Тарабрин⁸

^{1,2,3,4,5,6,7,8} Новосибирский государственный университет, ул. Пирогова, 1, г. Новосибирск 630090

^{1,3,4,5} Институт геологии и минералогии им. В.С. Соболева СО РАН, пр-кт академика Коптюга, 3, г. Новосибирск 630090

² Институт физики полупроводников им. А.В. Ржанова СО РАН, пр-кт академика Лаврентьева, 13, г. Новосибирск 630090

^{6,7,8} Московский государственный технический университет им. Н.Э. Баумана, ул. 2-я Бауманская, 5, г. Москва 105005

¹ alingol-nsk@yandex.ru (ORCID 0000-0002-4100-9461)

² shklyayev@isp.nsc.ru (ORCID 0000-0001-7271-3921)

³ lisa@igm.nsc.ru (ORCID 0000-0001-9550-4137)

⁴ lobanovsi@igm.nsc.ru (ORCID 0000-0001-9685-8172)

⁵ kurusaf@igm.nsc.ru (ORCID 0000-0001-8397-7762)

⁶ zendel@yandex.ru (ORCID 0000-0002-2979-7039)

⁷ aateslenko@gmail.com (ORCID 0000-0001-9715-1099)

⁸ tarabrinmike@yandex.ru (ORCID 0000-0002-1419-530X)

Аннотация. Создание антиотражающих микроструктур (ARM) на поверхности оптических элементов из кристаллов халькогенидов позволяет существенно повысить их пропускание. Однако поверхность с микроструктурами может быть подвержена процессам, вызывающим избыточное поглощение на определенных длинах волн. Этот эффект характерен для селеногаллата и тиогаллата лития — перспективных нелинейно-оптических материалов для среднего ИК. Для указанных материалов сильное поглощение появляется на спектрах вблизи 3 и 6 мкм. В настоящей работе приведены результаты комплексного исследования изменений поверхности кристаллов LiGaSe_2 и LiGaS_2 после фемтосекундной лазерной абляции, а также описана методика снижения избыточного поглощения путем отжига оптических элементов с микроструктурами в специальной атмосфере. Установлено, что для LiGaSe_2 на поверхности с ARM присутствует избыточное количество селена, в то время как для LiGaS_2 характерно преобладание соединений галлия. При этом, в отличие от LiGaSe_2 , для LiGaS_2 на измененной поверхности с микроструктурами образуется плотный «налет». В результате проведенных экспериментов было показано, что отжиг оптических элементов LiGaSe_2 , LiGaS_2 с ARM позволяет устранить поглощение на длинах волн 3 и 6 мкм.

Ключевые слова: селеногаллат лития LiGaSe_2 , тиогаллат лития LiGaS_2 , нелинейно-оптические кристаллы, антиотражающие микроструктуры (ARM), фемтосекундная лазерная абляция, поверхность оптического элемента, спектры пропускания, поглощение, спектроскопия комбинационного рассеяния, отжиг кристаллов.

Благодарности: Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (грант № 20-72-10027-П): рост кристаллов, изготовление оптических элементов, создание микроструктур, спектроскопические исследования. Анализ состава шихты для роста кристаллов выполнен в рамках государственного задания FSUS-2025-0011 «Новые волоконные короткоимпульсные лазерные системы, включающие передовые композиционные материалы, интеллектуальные технологии и метрологические расширения». Очистка исходных реактивов для выращивания кристаллов осуществлена в рамках государственного задания Института геологии и минералогии СО РАН (№ 122041400031-2). Авторы выражают благодарность Центрам коллективного пользования ЦКП «ВТАН» (ЦПТ) физического факультета НГУ и ЦКП «НАНОСТРУКТУРЫ» Института физики полупроводников им. А.В. Ржанова СО РАН за инструментальную поддержку, а

также глубокую признательность в.н.с. НГУ, профессору В.А. Володину за плодотворное обсуждение результатов.

Для цитирования: Голошумова А.А., Шкляев А.А., Исаенко Л.И., Лобанов С.И., Курусь А.Ф., Бушунов А.А., Тесленко А.А., Тарабрин М.К. Влияние лазерной абляции на состав поверхности и свойства оптических элементов из кристаллов LiGaSe₂, LiGaS₂ при создании антиотражающих микроструктур. // Фундаментальные проблемы современного материаловедения. 2025. Т. 22, № 2. С. 174-183. doi: 10.25712/ASTU.1811-1416.2025.02.005.

Original article

THE IMPACT OF LASER ABLATION DURING THE CREATION OF ANTIREFLECTION MICROSTRUCTURES ON THE SURFACE COMPOSITION AND PROPERTIES OF OPTICAL ELEMENTS OF LiGaSe₂ AND LiGaS₂ CRYSTALS

Alina A. Goloshumova¹, Alexander A. Shklyayev², Ludmila I. Isaenko³, Sergei I. Lobanov⁴,
Aleksy F. Kurus⁵, Andrey A. Bushunov⁶, Andrey A. Teslenko⁷, Mikhail K. Tarabrin⁸

^{1,2,3,4,5,6,7,8} Novosibirsk State University, 630090, Novosibirsk, Russia

^{1,3,4,5} V.S. Sobolev Institute of Geology and Mineralogy SB RAS, 630090, Novosibirsk, Russia

² A.V. Rzhhanov Institute of Semiconductor Physics SB RAS, 630090, Novosibirsk, Russia

^{6,7,8} Bauman Moscow State Technical University, 105005, Moscow, Russia

¹ alingol-nsk@yandex.ru (ORCID 0000-0002-4100-9461)

² shklyayev@isp.nsc.ru (ORCID 0000-0001-7271-3921)

³ lisa@igm.nsc.ru (ORCID 0000-0001-9550-4137)

⁴ lobanovsi@igm.nsc.ru (ORCID 0000-0001-9685-8172)

⁵ kurusaf@igm.nsc.ru (ORCID 0000-0001-8397-7762)

⁶ zendel@yandex.ru (ORCID 0000-0002-2979-7039)

⁷ aateslenko@gmail.com (ORCID 0000-0001-9715-1099)

⁸ tarabrinmike@yandex.ru (ORCID 0000-0002-1419-530X)

Abstract. The creation of antireflection microstructures (ARM) on the surface of optical elements made of chalcogenide crystals makes it possible to significantly increase their transmission. However, a surface with microstructures may be subject to processes that cause excessive absorption at certain wavelengths. This effect is typical for lithium selenogallate and thiogallate, promising nonlinear optical materials for mid-IR. For these materials, strong absorption appears in the spectra near 3 and 6 microns. This paper presents the results of a comprehensive study of changes in the surface of LiGaSe₂ and LiGaS₂ crystals after femtosecond laser ablation, and describes a technique for reducing excess absorption by annealing optical elements with microstructures in a special atmosphere. It was found that LiGaSe₂ has an excessive amount of selenium on the surface with ARM, while LiGaS₂ is characterized by a predominance of gallium compounds. Unlike LiGaSe₂ crystals, a dense "plaque" forms on the modified surface with microstructures of LiGaS₂. It was experimentally shown that annealing of optical elements LiGaSe₂, LiGaS₂ with ARM makes it possible to eliminate absorption at wavelengths of 3 and 6 microns.

Keywords: lithium selenogallate LiGaSe₂, lithium thiogallate LiGaS₂, nonlinear optical crystals, antireflection microstructures (ARM), femtosecond laser ablation, optical element surface, transmission spectra, absorption, Raman spectroscopy, crystal annealing.

Acknowledgements: The work was supported by the Russian Science Foundation (grant No. 20-72-10027-P): crystal growth, optical elements production, microstructures fabrication, spectroscopic studies. The charge composition analysis for crystal growth was performed within the framework of the state assignment FSUS-2025-0011 "New fiber short-pulse laser systems incorporating advanced composite materials, intelligent technologies, and metrological extensions". The purification of the initial reagents for crystal synthesis was done on state assignment of the Institute of Geology and Mineralogy SB RAS (No. 122041400031-2). The authors express their gratitude to the "VTAN" in the ATRC department of NSU and "NANOSTRUKTUR" of the A.V. Rzhhanov Institute of Semiconductor Physics SB RAS for instrumental support, as well as deep gratitude to the NSU Leading Researcher, Professor V.A. Volodin for a fruitful results discussion.

For citation: Goloshumova A.A., Shklyayev A.A., Isaenko L.I., Lobanov S.I., Kurus A.F., Bushunov A.A., Teslenko A.A. & Tarabrin M.K. (2025). The impact of laser ablation during the creation of antireflection microstructures on the surface composition and properties of optical elements of LiGaSe₂ and LiGaS₂ crystals. *Fundamental'nye*

problemy sovremennogo materialovedenia (Basic Problems of Material Science (BPMS)), 22(2), 174-183. (In Russ.). doi: 10.25712/ASTU.1811-1416.2025.02.005.

Введение

Нелинейные кристаллы LiGaSe_2 (LGSe), LiGaS_2 (LGS) – востребованные материалы для преобразования лазерного излучения в среднем ИК диапазоне. Они характеризуются широким диапазоном прозрачности (0.37 – 13.2 мкм для LGSe; 0.32 – 11.6 мкм для LGS), высокой лучевой стойкостью (80 МВт/см², 5.6 нс для LGSe; 240 МВт/см², 14 нс для LGS) и достаточной нелинейной восприимчивостью [1]. Но при этом для них характерны значительные потери на отражение (25 % и более на одной поверхности) вследствие высоких показателей преломления (n_y , n_z около 2.32, 2.14 для LGSe и LGS, соответственно). Традиционные пленочные антиотражающие покрытия, как правило, обеспечивают просветление лишь в сравнительно узких диапазонах длин волн, при этом могут приводить к снижению оптической стойкости поверхности кристаллов, особенно в случае многослойных конфигураций. Принципиально другой способ обеспечить просветление заключается в создании на рабочей поверхности оптических элементов антиотражающих микроструктур (antireflection microstructures, ARM) – микрорельефа специальной конфигурации, сформированного под воздействием фемтосекундной лазерной абляции. Для кристаллов LiGaSe_2 , LiGaS_2 была показана эффективность такого подхода: пропускание удавалось повысить вплоть до 95-98% на отдельных образцах [2]. Однако было установлено, что при этом значительно увеличивается поглощение вблизи 3 и 6 мкм, которое характерно для спектров кристаллов литийсодержащих халькогенидов и обусловлено колебаниями связей О-Н [3]. Для улучшения пропускания кристаллы Li -содержащих халькогенидов подвергают постростовому высокотемпературному отжигу в специальной атмосфере [4,5]. Данная работа посвящена изучению изменений поверхности кристаллов LiGaSe_2 , LiGaS_2 после лазерной абляции и апробации методики снижения поглощения около 3 и 6 мкм путем отжига оптических элементов с ARM в специальной атмосфере.

Материалы и методы

Монокристаллы LGSe, LGS оптического качества были выращены модифицированным методом Бриджмена-Стокбаргера в условиях низких температурных градиентов [6]. Для дальнейших исследований из них были изготовлены оптические элементы – полированные плоскопараллельные пластинки с заданной ориентировкой: $\Theta=90^\circ$, $\Phi=39^\circ$ для LGSe и $\Theta=90^\circ$, $\Phi=42^\circ$ для LGS. Ориентировка была выбрана в соответствии с максимальной эффективностью реализации генерации второй гармоники 5 мкм. Размер пластинок составлял $5 \times 4 \times 1$ мм³ для LGSe и $5 \times 5 \times 1$ мм³ для LGS.

На поверхности полученных оптических элементов создавали антиотражающие микроструктуры. Параметры лазерной абляции для обработки кристаллов LGSe: средняя мощность 3.5 мВт, количество импульсов на отверстие: 20, смещение относительно поверхности -1 мкм, период 1 мкм, частота повторения импульсов 200 кГц, длина волны 513 нм. Параметры лазерной абляции для обработки кристаллов LGS: средняя мощность 0.7 мВт, количество импульсов на отверстие: 10, смещение относительно поверхности -1 мкм, период 1 мкм, частота повторения импульсов 200 кГц, длина волны 513 нм [2].

Рельеф поверхности пластинок с микроструктурами изучали с помощью сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) Raith PIONEER (Германия), состав поверхностного слоя образцов с ARM и с чистой полированной поверхностью - методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (EDX) на сканирующем электронном микроскопе SU 8020 Hitachi (Япония).

Спектры пропускания были получены с помощью Инфракрасного микроскопа серии «МИКРАН» в комплексе с ИК фурье-спектрометром серии «ФТ-801» (ООО НПФ «СИМЕКС», Россия).

Для исследования спектров комбинационного рассеяния (КР) использовали спектрометр Horiba Jobin Yvon «T64000» (Франция).

Режимы отжига для элементов LGSe, LGS с ARM подбирали, исходя из полученных ре-

зультатов исследований с учетом необходимости сохранения особого рельефа микроструктур. Последнее условие исключало возможность воздействия слишком высокими температурами, чтобы избежать оплавления ARM. Каждую пластинку герметично запаивали в индивидуальную кварцевую ампулу длиной до 12 см со слабо разреженной атмосферой паров халькогена - около 0.7 атм. (рис.1). Готовую ампулу помещали в муфельную печь и медленно нагревали. Максимальная температура отжига составляла 400°C , длительность выдержки при высокой температуре - 120 минут. Далее происходило медленное охлаждение до комнатной температуры в выключенной печи.

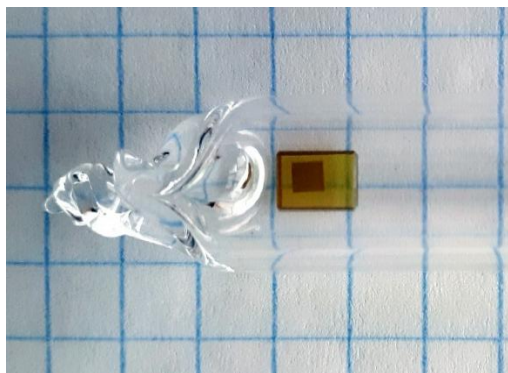


Рис. 1. Тестовый образец LGSe с ARM размером $5 \times 4 \times 1 \text{ мм}^3$ в запаянной кварцевой ампуле после отжига в атмосфере селена

Fig. 1. LGSe test sample with ARM $5 \times 4 \times 1 \text{ mm}^3$ in size in a sealed quartz ampoule after annealing in Se atmosphere

Результаты и обсуждение

На рис. 2 приведено СЭМ изображение поверхности пластинки LGSe с микроструктурами.

Результаты энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (EDX) показали, что для неизменной поверхности пластинок LGSe характерно пониженное содержание Se (в среднем $\text{Ga:Se} = 1:1.7$). Это объясняется постепенной деградацией полированной поверхности LGSe и образованием на ней пленки, наблюдаемой при длительном контакте с воздухом. Пленка может растворяться при обработке слабокислыми веществами и, вероятно, представляет собой соединения кислорода атмосферы с ионами лития, мигрирующими к поверхности. На это указывают и особенности

спектров пропускания и фотолюминесценции, связанные с дефектами, вызванными дефицитом лития [4]. Увеличение концентрации O^{2-} на поверхности может приводить к снижению относительного содержания ионов селена.

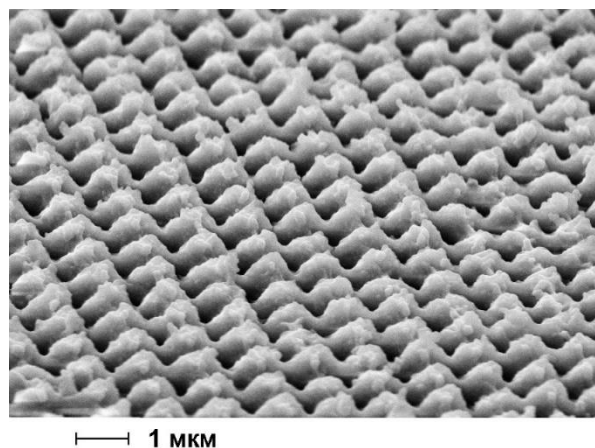


Рис. 2. Изображение поверхности пластинки LGSe с ARM, полученное с помощью СЭМ

Fig. 2. SEM image of the LGSe plate surface with ARM

Для областей поверхности пластинок LGSe с ARM ранее был зафиксирован избыток селена ($\text{Ga:Se} > 1:2.5$), что объясняется реакциями, возникающими вследствие мгновенного (фемтосекунды) точечного воздействия на поверхность высоких температур. Это приводит к образованию кислородсодержащих соединений катионов и высвобождению селена с его дальнейшим осаждением вблизи микроструктур [2,7].

На рис. 3 показаны спектры КР пластинки LGSe для полированной поверхности и участка с микроструктурами. Полученные данные для чистого LGSe хорошо согласуются с литературными [4,8]. Самыми важными представляются два выделенных отличия спектров КР для участков с ARM. Во-первых, возрастание интенсивности и уширение пиков вблизи $240\text{--}260 \text{ см}^{-1}$. Широкая полоса около 251 см^{-1} в халькогенидах указывает в том числе на присутствие аморфного селена [7,9]. Во-вторых, наличие слабо выраженного гало вблизи 500 см^{-1} на спектрах участков с микроструктурами, что может указывать на присутствие Ga_2O_3 на поверхности [7,10]. Оно полностью отсутствует на участках с неизменной поверхностью. Оксид галлия (III) – тугоплавкое вещество (1900°C), его полное удаление с поверхности микроструктур с помощью отжига или химиче-

ских реакций при условии сохранения их рельефа не представляется возможным. В спектрах пропускания он проявляется небольшим поглощением вблизи 8.5 мкм, в то время как интенсивность поглощения на длинах волн 3 и 6 мкм достигает десятки процентов (рис. 4). Эти полосы, обусловленные колебаниями связей О-Н, представляют большую проблему при использовании нелинейно-оптических элементов LGSe, LGS с ARM в качестве преобразователей лазерного излучения. Резкое возрастание интенсивности их поглощения в области микроструктур вызвано тем, что остаточные продукты после воздействия лазерной абляции осаждаются в измельченном виде на созданный рельеф поверхности оптического элемента и адсорбируют влагу из внешней среды. В данном случае отжиг в специальной атмосфере является достаточно эффективным решением.

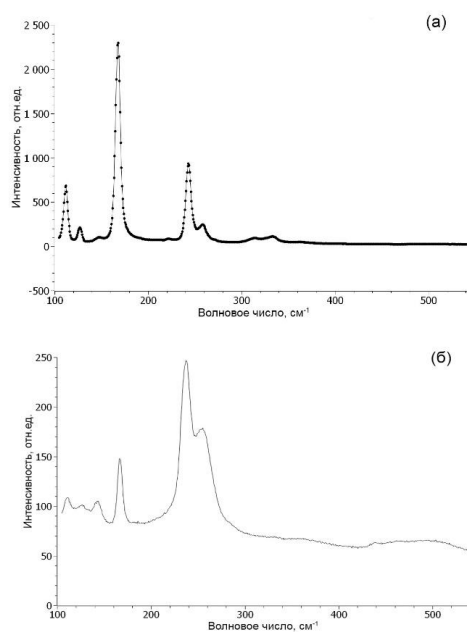


Рис. 3. Спектры КР для образца LGSe на участках с полированной поверхностью (а) и ARM (б)

Fig. 3. Raman spectra for the LGSe sample in areas with a polished surface (a) and ARM (b)

Спектры пропускания для исследованной пластинки LGSe, полученные для участков с чистой поверхностью и с ARM, приведены на рис. 4а. Видно, что в области 4-6 мкм удалось повысить общее пропускание с 70 до 80 %. Но при этом для области микроструктур поглощение вблизи 3 и 6 мкм составляет до 20 %. На

рис. 4б показаны спектры пропускания для тех же участков пластинки LGSe после отжига, проведенного по описанной в соответствующем разделе схеме. Установлено, что отжиг в атмосфере селена позволил снизить интенсивность полос поглощения до 5 %, однако при этом и общий уровень пропускания поверхности с микроструктурами снизился на 5 %. Такое снижение легко объяснимо. Для каждого материала подбирают специальную конфигурацию микроструктур, которая обеспечивает максимальный антиотражающий эффект [11]. Изменение состава на поверхности, а затем воздействие на нее температур приводит к изменениям ее рельефа, что сказывается на общем уровне пропускания. Для чистой неизменной поверхности его уровень не меняется после отжига по описанной методике.

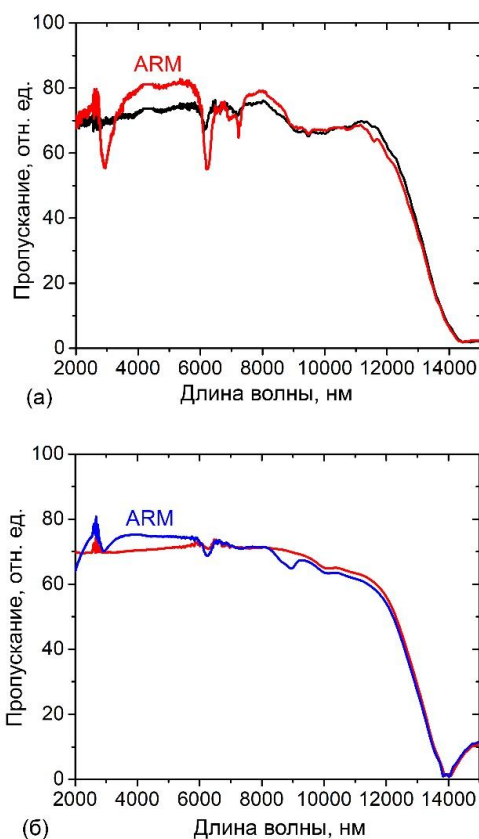


Рис. 4. Спектры пропускания пластинки LGSe размером $5 \times 4 \times 1$ мм³ с ARM до (а) и после (б) отжига в сравнении с LGSe без микроструктур

Fig. 4. Transmission spectra of LGSe plate $5 \times 4 \times 1$ mm³ in size with ARM before (a) and after (b) annealing compared to LGSe without microstructures

Поверхность кристаллов LGS с антиотражающими микроструктурами в значительной степени отличается от селенида (рис. 5а). Для нее характерно «оплывание», образование «налета» с возникновением микротрещин на некоторых участках. При этом неизменная поверхность образца остается чистой. Исследования методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии показали, что соотношение компонентов для полированной поверхности LGS также отличается от селеносодержащего аналога - для нее характерен лишь незначительный избыток галлия по отношению к сере (в среднем $\text{Ga/S} \approx 0.63$). В области микроструктур галлия существенно больше: $\text{Ga/S} \approx 1.35$ как для участков с плотным «налетом», так и в областях наименее измененных микроструктур.

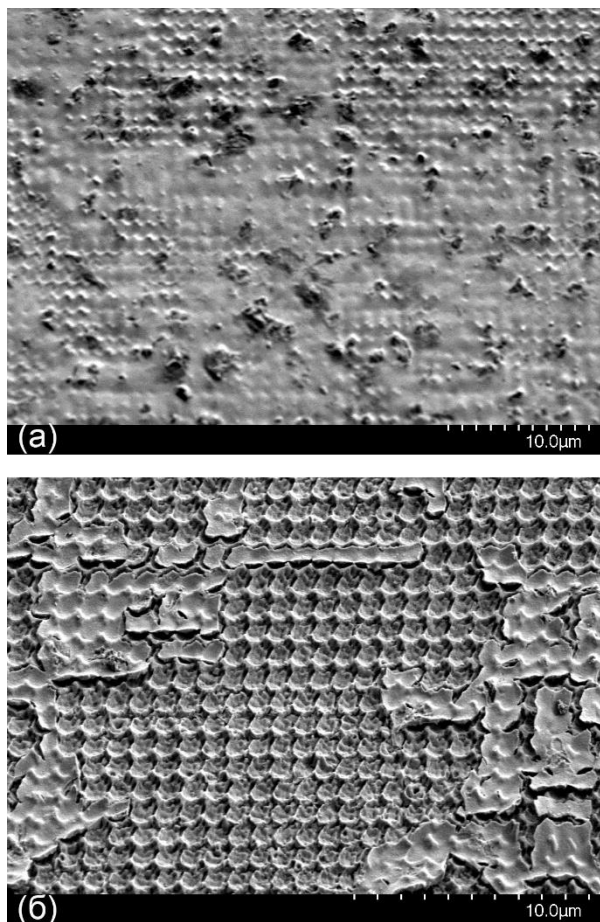


Рис. 5. Изображение поверхности пластинки LGS с ARM до отжига (а) и после (б), полученное с помощью СЭМ

Fig. 5. SEM image of the surface of LGS plate with ARM before annealing (a) and after (b)

При этом спектры КР для областей с микроструктурами и без отличаются незначительно. На рис. 6 приведен один из примеров полученных результатов для участков оптического элемента LGS с неизменной поверхностью и с антиотражающими микроструктурами.

Полученные данные для неизменной поверхности хорошо согласуются с представленными в литературе [8,12]. Заметное отличие в спектрах КР для участков поверхности с микроструктурами наблюдается лишь вблизи 350 см^{-1} . Согласно литературным данным, указанная группа колебаний относится к ковалентной связи Ga-S. При этом не наблюдается колебаний, характерных для соединений катионов с кислородом: для Ga_2O_3 вблизи 500 см^{-1} , для Li_2O , Li_2CO_3 , LiOH - около 300 и 331 см^{-1} [7,10,13].

Полученные результаты указывают на то, что «налет», образующийся на поверхности образцов LGS с ARM, преимущественно состоит из бескислородных соединений галлия. При этом пики поглощения вблизи 3 и 6 микрон на спектрах пропускания образцов с микроструктурами свидетельствуют о присутствии воды на измененной поверхности.

Спектры пропускания для пластинки LGS с ARM до отжига приведены на рис. 7а. Создание микроструктур на поверхности позволило увеличить пропускание до 90-95 %, но при этом, как и для LGSe , поглощение около 3 и 6 мкм по сравнению с неизменной поверхностью возросло значительно — до 20 %, что свидетельствует о присутствии воды на измененной поверхности. На спектрах пластинки после отжига в атмосфере серы поглощение на указанных длинах волн составляет всего несколько процентов, однако и общее пропускание падает с 90-95 до 80-85 % (рис. 7б). Важно отметить присутствие поглощения в области 7-8 мкм для образцов до отжига — оно может быть обусловлено колебаниями связей Ga-O и S-S [7].

Полученные результаты указывают на то, что «налет» на поверхности образцов LGS с ARM преимущественно состоит из сложных кислородсодержащих соединений галлия. Для определения их точного состава необходимо отдельное комплексное исследование.

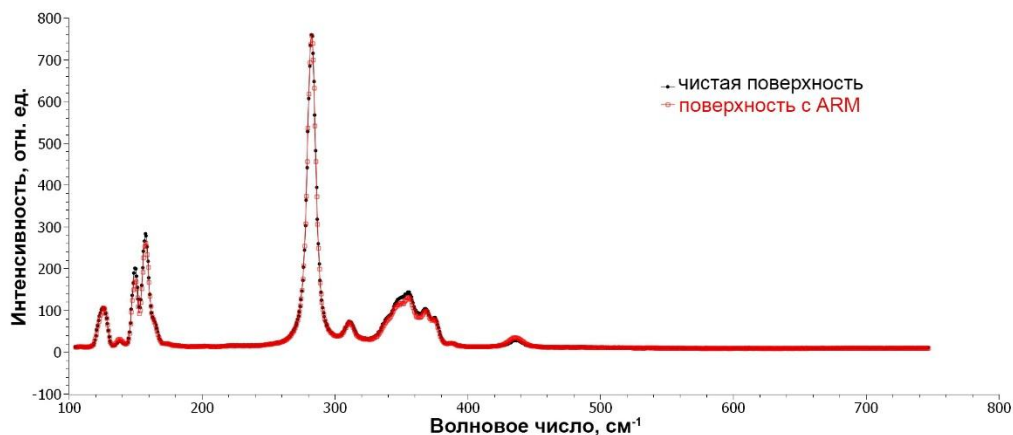


Рис. 6. Спектры КР разных участков поверхности образца LiGaS_2

Fig. 6. Raman spectra of different points of the LiGaS_2 sample surface

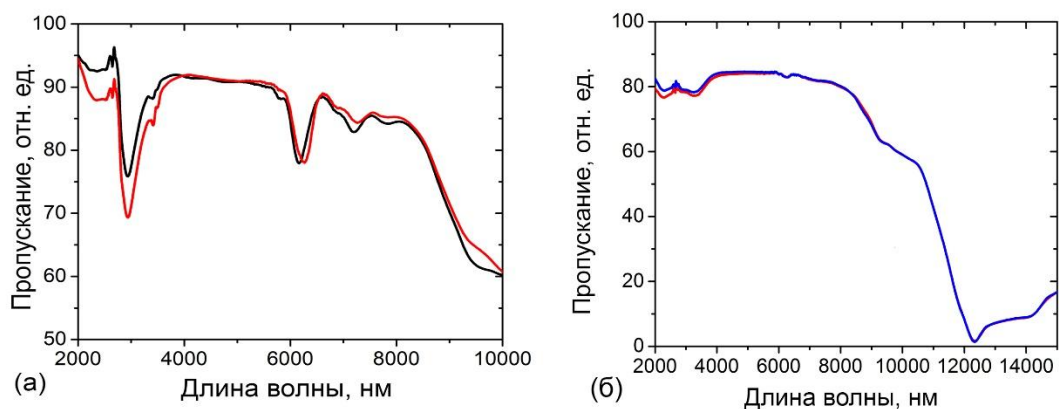


Рис. 7. Спектры пропускания пластинки LGS размером $5 \times 5 \times 1 \text{ мм}^3$ с ARM до (а) и после (б) отжига

Fig. 7. Transmission spectra of LGS plate $5 \times 5 \times 1 \text{ мм}^3$ in size with ARM before (a) and after (b) annealing

Выводы

Результаты проведенных исследований показали, что кристаллы LiGaSe_2 и LiGaS_2 после воздействия лазерной абляции ведут себя по-разному. На поверхности селенида зафиксировано избыточное количество селена, в то время как для сульфида характерно преобладание соединений галлия. При этом, в отличие от LiGaSe_2 , поверхность LiGaS_2 с микроструктурами подвержена изменениям (образование «налета»). Было установлено, что отжиг оптических элементов LiGaSe_2 , LiGaS_2 с ARM позволяет снизить поглощение на длинах волн 3 и 6 мкм, однако при этом снижается и общий уровень пропускания, что объясняется изменением рельефа поверхности с микроструктурами

в результате воздействия температур. Можно заключить, что целесообразность температурной обработки стоит оценивать в зависимости от конкретной задачи, для которой используется оптический элемент LiGaSe_2 или LiGaS_2 с микроструктурами. Так, для лазерных систем с длиной волны источника накачки, близкой к 3 мкм, или с длиной волны выходного излучения около 6 мкм отжиг кристалла-нелинейного преобразователя с ARM необходим, в то время как для прочих систем преобразование в диапазоне просветления микроструктур может быть успешно получено с использованием элементов без дополнительной обработки [14].

Список литературы

1. Isaenko L.I., Yelisseyev A.P. Recent study of nonlinear crystals for the mid IR // *Semiconductor Science and Technology*. 2016. V. 31. P. 123001. <http://dx.doi.org/10.1088/0268-1242/31/12/123001>.
2. Teslenko A., Bushunov A., Isaenko L., Shklyayev A., Golosheumova A., Lobanov S., Lazarev V., Tarabrin M. Antireflection microstructures fabricated on the surface of the LiGaSe_2 nonlinear crystal // *Optics Letters*. 2023. V. 48. P. 1196. <https://doi.org/10.1364/OL.480758>.
3. Kokorina V.F. *Glasses for Infrared Optics*. CRC Press, 1996.
4. Yelisseyev A.P., Liang F., Isaenko L., Lobanov S., Golosheumova A., Lin Z.S. Optical properties of LiGaSe_2 noncentrosymmetric crystal // *Optical Materials*. 2017. V. 72. P. 795. <http://dx.doi.org/10.1016/j.optmat.2017.07.020> 317–321.
5. Yelisseyev A., Starikova M., Isaenko L., Lobanov S., Petrov V. Effect of post-growth annealing on the optical properties of LiGaS_2 nonlinear crystals // *Proc. of SPIE*. 2011. V. 7917. P. 79171S1-8. doi: 10.1117/12.874547
6. Kurus A., Lobanov S., Grazhdannikov S., Shlegel V., Isaenko L. LiGaS_2 crystal growth under low temperature gradient conditions by the modified Bridgman method // *Materials Science and Engineering: B*. 2020. V. 262. P. 114715. <https://doi.org/10.1016/j.mseb.2020.114715> 806.
7. Yelisseyev A., Isaenko L., Lobanov S., Dostovalov A., Bushunov A., Tarabrin M., Teslenko A., Lazarev V., Shklyayev A., Babin S., Golosheumova A., Gromilov S. Effect of antireflection microstructures on the optical properties of GaSe // *Optical Materials Express*. 2022. V. 12. P. 1593-1608. <https://doi.org/10.1364/OME.455050> 574–586.
8. Eifler A., Riede V., Brückner J., Weise S., Krämer V., Lippold G., Schmitz W., Bente K., Grill W. Band Gap Energies and Lattice Vibrations of the Lithium Ternary Compounds LiInSe_2 , LiInS_2 , LiGaSe_2 and LiGaS_2 // *Japanese Journal of Applied Physics*. 2000. V. 39. P. 279. doi: 10.7567/JJAPS.39S1.279.
9. Isik M., Tugay E., Gasanly N. Temperature-dependent optical properties of GaSe layered single crystals // *Philosophical Magazine*. 2016. V. 96. P. 2564–2573. <http://dx.doi.org/10.1080/14786435.2016.1209593>
10. Onuma T., Fujioka S., Yamaguchi T., Itoh Y., Higashiwaki M., Sasak K., Masui T., Honda T. Polarized Raman spectra in $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ single crystals // *Journal of Crystal Growth*. 2014. V. 401. P. 330–333. <https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2013.12.061>.
11. Bushunov A., Tarabrin M., Lazarev V. Review of Surface Modification Technologies for Mid-Infrared Antireflection Microstructures Fabrication // *Laser Photonics Reviews*. 2021. V. 15. P. 2000202 <https://doi.org/10.1002/lpor.202000202>
12. Isaenko L., Yelisseyev A., Lobanov S., Titov A., Petrov V., Zondy J.-J., Krinitsin P., Merkulov A., Vedenyapin V., Smirnova J. Growth and properties of LiGaX_2 ($X = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$) single crystals for nonlinear optical applications in the mid-IR // *Crystal Research and Technology*. 2003. V. 38. P. 379 – 387. <https://doi.org/10.1002/crat.200310047>
13. Gittleston F., Yao K., Kwabi D., Sayed S., Ryu W.-H., Shao-Horn Y., Taylor A. Raman Spectroscopy in Lithium–Oxygen Battery Systems // *ChemElectroChem*. 2015. V. 2. P. 1446 – 1457.
14. Харитонов П.Д., Сметанин С.Н., Исаенко Л.И., Смирнов И.В., Сироткин А.А., Зверев П.Г., Папашвили А.Г., Лобанов С.И., Елисеев А.П., Голошумова А.А., Бушунов А.А., Тесленко А.А., Лазарев В.А., Тарабрин М.К., Изучение работоспособности нелинейного преобразователя на кристалле LiGaSe_2 с антиотражающими микроструктурами поверхности под действием наносекундного лазерного возбуждения // *Оптика и спектроскопия*. 2025. Т. 133, С. 267-273. doi:10.61011/OS.2025.03.60242.13-25.

Информация об авторах

А. А. Голошумова – кандидат геолого-минералогических наук, научный сотрудник лаборатории функциональных материалов физического факультета Новосибирского государственного университета, научный сотрудник лаборатории роста кристаллов Института геологии и минералогии СО РАН.

А. А. Шкляев – доктор физико-математических наук, ведущий научный сотрудник лаборатории функциональной диагностики низкоразмерных структур для наноэлектроники Новосибирского государственного университета, главный научный сотрудник лаборатории нанодиагностики и нанолитографии Института физики полупроводников СО РАН.

Л. И. Исаенко – доктор технических наук, ведущий научный сотрудник лаборатории функциональных материалов физического факультета Новосибирского государственного университета, ведущий научный сотрудник лаборатории роста кристаллов Института геологии и минералогии СО РАН.

С. И. Лобанов – младший научный сотрудник лаборатории функциональных материалов физического факультета Новосибирского государственного университета, старший научный сотрудник лаборатории роста кристаллов Института геологии и минералогии СО РАН.

А. Ф. Курусь – младший научный сотрудник лаборатории функциональных материалов физического факультета Новосибирского государственного университета, научный сотрудник лаборатории роста кристаллов Института геологии и минералогии СО РАН.

А. А. Бушунов – лаборант-исследователь лаборатории функциональных материалов физического факультета Новосибирского государственного университета, младший научный сотрудник лаборатории «Инфракрасные лазерные системы» НОЦ Фотоника и ИК-техника Московского государственного технического университета им. Н. Э. Баумана.

А. А. Тесленко – лаборант лаборатории функциональных материалов физического факультета Новосибирского государственного университета, инженер лаборатории «Инфракрасные лазерные системы» НОЦ Фотоника и ИК-техника Московского государственного технического университета им. Н. Э. Баумана.

М. К. Тарабрин – кандидат технических наук, инженер лаборатории функциональных материалов физического факультета Новосибирского государственного университета, старший научный сотрудник лаборатории «Инфракрасные лазерные системы» НОЦ Фотоника и ИК-техника Московского государственного технического университета им. Н. Э. Баумана.

References

1. Isaenko L.I., Yelisseyev A.P. Recent study of nonlinear crystals for the mid IR // *Semiconductor Science and Technology*. 2016. V. 31. P. 123001. <http://dx.doi.org/10.1088/0268-1242/31/12/123001>.
2. Teslenko A., Bushunov A., Isaenko L., Shklyayev A., Goloshumova A., Lobanov S., Laza-

rev V., Tarabrin M. Antireflection microstructures fabricated on the surface of the LiGaSe₂ nonlinear crystal // *Optics Letters*. 2023. V. 48. P. 1196. <https://doi.org/10.1364/OL.480758>.

3. Kokorina V.F. *Glasses for Infrared Optics*. CRC Press, 1996.

4. Yelisseyev A.P., Liang F., Isaenko L., Lobanov S., Goloshumova A., Lin Z.S. Optical properties of LiGaSe₂ noncentrosymmetric crystal // *Optical Materials*. 2017. V. 72. P. 795. <http://dx.doi.org/10.1016/j.optmat.2017.07.020> 317–321.

5. Yelisseyev A., Starikova M., Isaenko L., Lobanov S., Petrov V. Effect of post-growth annealing on the optical properties of LiGaSe₂ nonlinear crystals // *Proc. of SPIE*. 2011. V. 7917. P. 79171S1-8. doi: 10.1117/12.874547

6. Kurus A., Lobanov S., Grazhdannikov S., Shlegel V., Isaenko L. LiGaSe₂ crystal growth under low temperature gradient conditions by the modified Bridgman method // *Materials Science and Engineering: B*. 2020. V. 262. P. 114715. <https://doi.org/10.1016/j.mseb.2020.114715> 806.

7. Yelisseyev A., Isaenko L., Lobanov S., Dostovalov A., Bushunov A., Tarabrin M., Teslenko A., Lazarev V., Shklyayev A., Babin S., Goloshumova A., Gromilov S. Effect of antireflection microstructures on the optical properties of GaSe // *Optical Materials Express*. 2022. V. 12. P. 1593–1608. <https://doi.org/10.1364/OME.455050> 574–586.

8. Eifler A., Riede V., Brückner J., Weise S., Krämer V., Lippold G., Schmitz W., Bente K., Grill W. Band Gap Energies and Lattice Vibrations of the Lithium Ternary Compounds LiInSe₂, LiInS₂, LiGaSe₂ and LiGaS₂ // *Japanese Journal of Applied Physics*. 2000. V. 39. P. 279. doi: 10.7567/JJAPS.39S1.279.

9. Isik M., Tugay E., Gasanly N. Temperature-dependent optical properties of GaSe layered single crystals // *Philosophical Magazine*. 2016. V. 96. P. 2564–2573. <http://dx.doi.org/10.1080/14786435.2016.1209593>

10. Onuma T., Fujioka S., Yamaguchi T., Itoh Y., Higashiwaki M., Sasak K., Masui T., Honda T. Polarized Raman spectra in β-Ga₂O₃ single crystals // *Journal of Crystal Growth*. 2014. V. 401. P. 330–333. <https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2013.12.061>.

11. Bushunov A., Tarabrin M., Lazarev V. Review of Surface Modification Technologies for Mid-Infrared Antireflection Microstructures Fabri-

cation // *Laser Photonics Reviews*. 2021. V. 15. P. 2000202 <https://doi.org/10.1002/lpor.202000202>

12. Isaenko L., Yelisseyev A., Lobanov S., Titov A., Petrov V., Zondy J.-J., Krinitsin P., Merkulov A., Vedenyapin V., Smirnova J. Growth and properties of LiGaX_2 ($X = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$) single crystals for nonlinear optical applications in the mid-IR // *Crystal Research and Technology*. 2003. V. 38. P. 379 – 387. <https://doi.org/10.1002/crat.200310047>

13. Gittleson F., Yao K., Kwabi D., Sayed S., Ryu W.-H., Shao-Horn Y., Taylor A. Raman Spectroscopy in Lithium–Oxygen Battery Systems // *ChemElectroChem*. 2015. V. 2. P. 1446 – 1457.

14. Kharitonova P.D., Smetanin S.N., Isaenko L.I., Smirnov I.V., Sirotkin A.A., Zverev P.G., Pashvili A.G., Lobanov S.I., Yelisseyev A.P., Goloshumova A.A., Bushunov A.A., Teslenko A.A., Lazarev V.A., Tarabrin M.K., Investigation of the operability of LiGaSe_2 nonlinear crystal converter with surface antireflection microstructures under the action of nanosecond laser excitation // *Optika i Spectroscopia* (in Russ.). 2025. V. 133, P. 267-273. doi: 10.61011/OS.2025.03.60242.13-25.

Information about the authors

A. A. Goloshumova – PhD, Researcher at the Laboratory of Functional Materials of Faculty of Physics in Novosibirsk State University, Researcher at the Laboratory of Crystal Growth in Institute of Geology and Mineralogy SB RAS.

A. A. Shklyaev - DSc, Leading Researcher at the Laboratory of Functional Diagnostics of Low-dimensional Structures for Nanoelectronics in Novosibirsk State University, Chief Researcher at the Laboratory of Nanodiagnostics and Nanolithogra-

phy in the Institute of Semiconductor Physics SB RAS.

L. I. Isaenko - DSc, Senior Researcher at the Laboratory of Functional Materials of Faculty of Physics in Novosibirsk State University, Leading Researcher at the Laboratory of Crystal Growth in Institute of Geology and Mineralogy SB RAS.

S. I. Lobanov - Junior Researcher at the Laboratory of Functional Materials of Faculty of Physics in Novosibirsk State University, Senior Researcher at the Laboratory of Crystal Growth in Institute of Geology and Mineralogy SB RAS.

A. F. Kurus - Junior Researcher at the Laboratory of Functional Diagnostics of Low-dimensional Structures for Nanoelectronics in Novosibirsk State University, Researcher at the Laboratory of Crystal Growth in Institute of Geology and Mineralogy SB RAS.

A. A. Bushunov - Research Laboratory Assistant at the Laboratory of Functional Materials of Faculty of Physics in Novosibirsk State University, Junior Researcher at the Laboratory of Infrared Laser Systems of NOC Photonics and IR Technology in Moscow Bauman State Technical University.

A. A. Teslenko - Laboratory Assistant at the Laboratory of Functional Materials of Faculty of Physics in Novosibirsk State University, Engineer at the Laboratory of Infrared Laser Systems of NOC Photonics and IR Technology in Moscow Bauman State Technical University.

M. K. Tarabrin - PhD, Engineer at the Laboratory of Functional Materials of Faculty of Physics in Novosibirsk State University, Senior Researcher at the Laboratory of Infrared Laser Systems of NOC Photonics and IR Technology in Moscow Bauman State Technical University

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

Статья поступила в редакцию 11.04.2025; одобрена после рецензирования 22.04.2025; принята к публикации 05.05.2025.

The article was received by the editorial board on 11 Apr. 2024; approved after reviewing 22 Apr. 2025; accepted for publication 05 May 2025.

Научная статья

1.3.8. Физика конденсированного состояния (физико-математические науки)

УДК 538.9

doi: 10.25712/ASTU.1811-1416.2025.02.006

ЩЕЛЕВОЙ ДИСКРЕТНЫЙ БРИЗЕР В БИАТОМНОМ КРИСТАЛЛЕ В2

Дина Ураулловна Абдуллина^{1,2}, Юрий Владимирович Бебихов², Мария Николаевна Семенова²,
Евгений Константинович Наумов^{1,2}, Сергей Владимирович Дмитриев¹

¹Институт физики молекул и кристаллов УФИЦ РАН, 450075 Уфа, Россия

²Политехнический институт (филиал) в г. Мирном Северо-Восточного федерального университета, ул. Тихонова, 5/1, 678170, Мирный, Республика Саха (Якутия), Россия

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

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

² mariya_semyonova86@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-7298-0226>

^{1,2} jjjjjenia@mail.ru

¹ dmitriev.sergey.v@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0002-6744-4445>

Аннотация. Рассматривается биатомный кристалл со структурой В2 с межатомными взаимодействиями, описываемыми потенциалом β -Ферми-Паста-Улама-Цингу. Анализируется случай большой разницы в атомных массах компонентов, когда в фоновом спектре кристалла возникает щель. Пространственно локализованная колебательная мода большой амплитуды, называемая дискретным бризером (ДБ), найдена путем применения функции локализации к делокализованной нелинейной колебательной моде (ДНКМ). ДНКМ и, следовательно, ДБ имеют частоты в щели фонового спектра.

Ключевые слова: кристаллическая решетка, биатомный кристалл, дискретный бризер, молекулярная динамика.

Благодарности. Работа была поддержана грантом Российского научного фонда, грант № 24-22-00092.

Для цитирования: Абдуллина Д.У., Бебихов Ю.В., Семенова М.Н., Наумов Е.К., Дмитриев С.В.. Щелевой дискретный бризер в биатомном кристалле В2. // Фундаментальные проблемы современного материаловедения. 2025. Т. 22, № 2. С. 184-193. doi: 10.25712/ASTU.1811-1416.2025.02.006.

Original article

GAP DISCRETE BREATHER IN B2 BIATOMIC CRYSTAL

Dina U. Abdullina^{1,2}, Yurii V. Bebikhov², Mariya N. Semenova², Evgeniy K. Naumov^{1,2},
Sergei V. Dmitriev¹

¹Institute of Molecule and Crystal Physics, Ural Federal Research Center, Russian Academy of Sciences, Ufa, 450075 Russia

²Polytechnic Institute (Branch) in Mirny, North-Eastern Federal University, Tikhonova St. 5/1, 678170 Mirny, Sakha Republic (Yakutiya), Russia

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

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

² mariya_semyonova86@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-7298-0226>

^{1,2} jjjjjenia@mail.ru

¹ dmitriev.sergey.v@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0002-6744-4445>

Abstract. The biatomic crystal with B2 structure is considered with the interatomic interactions described by the β -Fermi-Pasta-Ulam-Tsingou potential. The case of a large difference in the atomic masses of the components is analyzed. The phonon spectrum of the crystal possesses a forbidden zone (gap). A spatially localized large-amplitude vibrational mode, called the discrete breather (DB), is found by applying a localization function to the delocalized nonlinear vibrational mode (DNVM). The DNVM and consequently the DB have frequencies in the gap of the phonon spectrum.

Keywords: crystal lattice, biatomic crystal, discrete breather, molecular dynamics.

Acknowledgments. The work was supported by a grant from the Russian Science Foundation, grant No. 24-22-00092.

For citation: Abdullina D.U., Bebikhov Yu.V., Semenova M.N., Naumov E.K. & Dmitriev S.V. (2025). Gap discrete breather in B2 biatomic crystal. *Fundamental'nye problemy sovremennogo materialovedeniya (Basic Problems of Material Science (BPMS))*, 22(2), 184-193. (In Russ.). doi: 10.25712/ASTU.1811-1416.2025.02.006.

Введение

Долгов и, независимо от него, Сиверс и Такено обнаружили, что в бездефектных нелинейных цепочках могут существовать пространственно локализованные колебания частиц [1,2]. Такие локализованные возбуждения были названы либо дискретными бризерами (ДБ), либо внутренними локализованными модами. ДБ существуют потому, что они колеблются на частоте за пределами фононного спектра цепочки. Два необходимых условия для их существования – это дискретность среды, которая ограничивает фононный спектр решетки, и нелинейность, которая изменяет частоту колебаний ДБ, позволяя ей выйти из фононного спектра [3-5]. Биатомные решетки могут иметь щель в фононном спектре, и в этом случае возможны ДБ с мягкой или жесткой ангармоничностью с колебательными частотами в пределах щели [6,7]. В отсутствие щели могут существовать только ДБ с жесткой ангармоничностью с частотами выше фононного спектра.

Примерно через десятилетие после обнаружения ДБ в простых решетках внимание исследователей переключилось на кристаллы, поскольку для них выполняются оба необходимых условия существования ДБ [8]. В работе Киселева и др. [9] было доказано, что в биатомных цепочках с потенциалами Морзе или Леннарда-Джонса возможны только щелевые ДБ, но не ДБ с частотами выше фононного спектра. Поэтому в 1997 году методом молекулярной динамики было проведено первое исследование для кристалла NaI, имеющего щель в фононном спектре [10]. В 2009 году существование щелевых ДБ было экспериментально продемонстрировано [11]. Затем было показано, что результат, полученный в [9], верен для одномерных (1D) решеток, но в решетках более высокой размерности с морзовскими взаимодействиями возможны ДБ с частотой выше фононного спектра [12,13]. Впервые ДБ с жесткой ангармоничностью были численно обнаружены

в Ni и Nb [14], а затем и во многих других кристаллах, например, в алмазе [15], альфа-урани [16], упорядоченных сплавах [17-20], бислоиных металлах V, Fe и W [21], а также в трехмерных решетках с потенциалом β -Ферми-Паста-Улама-Цингу (β -ФПУЦ) [22,23].

Проведено довольно много экспериментальных исследований ДБ, направленных на определение их влияния на макроскопические свойства кристаллов [24]. Наибольшее внимание было уделено ионному кристаллу NaI [11,25-27], поскольку ДБ в этом кристалле были предсказаны теоретически [10]. Фононные колебательные спектры были измерены методами рентгеновского и нейтронного рассеяния, чтобы определить влияние ДБ на механические свойства α -урана [28-30]. Измерения нейтронного рассеяния фононов в PbSe показали возбуждение ДБ при высоких температурах, и этот факт помогает объяснить прекрасные термоэлектрические свойства халькогенидов свинца [31].

В последнее время интерес к нелинейной динамике ОЦК решетки привлекает внимание исследователей, поскольку многие металлы имеют такую структуру [21,32]. В частности, были найдены делокализованные нелинейные колебательные моды (ДНКМ) ОЦК решетки [22] и использованы для тестирования и улучшения межатомных потенциалов для вольфрама [33-35]. Отметим, что ДНКМ – это точное решение уравнений движения для решетки, найденное путем анализа только симметрии решетки [36]. В действительности, ДНКМ – это ещё один термин для более общего понятия кустов нелинейных нормальных мод [36], которое может быть применено не только к кристаллам, но и к молекулам [37]. Хаотические ДБ в ОЦК решетке были изучены численно [38,39]. Описаны ДБ в квадратной решетке β -ФПУЦ, возникающие при внешнем воздействии в пределах фононного спектра [40].

Строго говоря, ДБ – это точное решение уравнений движения частиц нелинейной решетки; все частицы в таком ДБ колеблются с

одинаковой частотой. Не все решетки, даже относительно простые, допускают такие решения. Гораздо чаще встречаются пространственно локализованные колебательные решения, которые медленно излучают волны малой амплитуды и поэтому имеют большое время жизни. В работе Чечина и др. такие решения было предложено называть квазибризерами (КБ) [41]. ДБ как точные решения очень важны для теории, но в физике реальных кристаллов, где неизбежно присутствуют различные возмущения, а межатомные силы известны лишь в некотором приближении, понятие КБ выходит на первый план. В данной работе изучаются именно КБ, но по традиции они называются ДБ.

Подвижные ДБ представляют особый интерес, поскольку они способствуют переносу энергии в кристаллической решетке [12,42]. Движущиеся ДБ взаимодействуют с дефектами и стимулируют их движение [43-45] или отжиг [46]. Движущиеся ДБ экспериментально наблюдались в цепи магнитных маятников [47], в массиве микроантенн [48,49], в одномерных гранулированных средах [50], и в цепи масс, соединенных пружинами [51]. Точные решения для движущихся ДБ были получены в работе [52]. Установлены условия гладкого распространения ДБ [53-55].

Не существует строгих математических методов для нахождения точных ДБ в двумерных и трехмерных решетках. Однако для поиска КБ был разработан плодотворный подход, основанный на использовании ДНКМ. Все ДНКМ, поддерживаемые кристаллической решеткой данной симметрии, могут быть определены с помощью теории групп, как показано в работах Чечина и Сахненко [36], а также Щербинина [22,23,56] и Рябова [57]. Следующим шагом является нахождение частотных характеристик для всех ДНКМ. До этого момента анализ основывается на известной теории, но последний шаг – это, по сути, метод проб и ошибок применения функции локализации к ДНКМ с частотами вне фононного спектра решетки. Во многих случаях удается получить долгоживущие КБ [22,23], но их нахождение не гарантировано.

В настоящей работе рассматривается биатомный кристалл со сверхструктурой B2 типа CsCl, в котором разница в атомных массах компонентов достаточно велика, чтобы открылась щель в фононном спектре. Основным ре-

зультатом является обнаружение щелевого ДБ в кристалле этого типа.

Компьютерная модель

Структура CsCl показана на рис. 1(а). Параметр решетки равен a , а атомы двух типов имеют массы m_1 и m_2 .

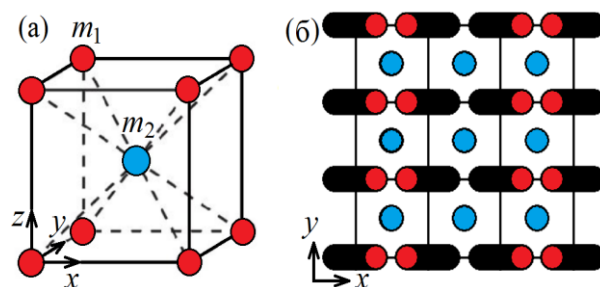


Рис.1. (а) Кристалл со структурой CsCl с атомами двух типов, которые отличаются только массами, а межатомные взаимодействия одинаковы и описываются потенциалом β -ФПУЦ, см. уравнение (2). Параметр решетки равен a . (б) Делокализованная нелинейная колебательная мода с (100) атомными плоскостями, колеблющимися в противофазе с соседними плоскостями. Колеблются только атомы одной подрешетки, в то время как атомы другой подрешетки находятся в состоянии покоя.

Движение N атомов в вычислительной ячейке определяется численным интегрированием уравнений вида

$$m_n \frac{d^2 \mathbf{r}_n}{dt^2} = \mathbf{F}_n, \quad \mathbf{F}_n = - \frac{dV}{d\mathbf{r}_n}, \quad n = 1, \dots, N, \quad (1)$$

где радиус-вектор $\mathbf{r}_n$ определяет положение n -го атома, m_n - масса атома, $\mathbf{F}_n$ - сила, действующая на атом со стороны соседей в четырех ближайших координационных оболочках, V - сумма потенциальных энергий межатомных связей. Независимо от типа взаимодействующих атомов, используется следующий потенциал β -ФПУЦ

$$\varphi_l(r) = \frac{c_l}{2} (r - \zeta_l)^2 + \frac{\beta_l}{4} (r - \zeta_l)^4, \quad l = 1, \dots, 4. \quad (2)$$

где φ - энергия взаимодействия, r - расстояние между двумя атомами, l - номер координационной оболочки, радиусы координационных оболочек $\zeta_1 = a\sqrt{3}/2$, $\zeta_2 = a$, $\zeta_3 = a\sqrt{2}$ и $\zeta_4 = a\sqrt{11}/2$, c_l и β_l - коэффициенты гармонической и ангармонической частей потенциала. Без потери общности $a=1$ и $c_1=1$ задаются путем нормировки

единиц расстояния и энергии, соответственно. Параметры потенциалов следующие $c_1=1.0$, $c_2=0.7$, $c_3=0.4$, $c_4=0.1$ $\beta_l=10.0$ c_l , $l=1, \dots, 4$ (3)

Параметры выбраны таким образом, чтобы более длинные связи были менее жесткими. Атомные массы составляют $m_1 = 3$ и $m_2 = 1$, причем последняя всегда может быть задана путем нормализации единицы времени.

В моделировании используются периодические граничные условия. Начальные условия, используемые для возбуждения ДБ, описаны ниже.

Метод возбуждения дискретных бризеров. Делокализованная нелинейная колебательная мода

В рассматриваемом кристалле может быть возбуждена ДНКМ, показанная на рис.1(б). В этой моде атомные плоскости (100) одной подрешетки колеблются вдоль оси x в противофазе с ближайшими соседями, а атомы другой подрешетки находятся в состоянии покоя. Эта мода представляет собой колебательную систему с одной степенью свободы, и, учитывая ее симметрию, можно записать соответствующее уравнение движения, которое в гармоническом приближении дает следующую частоту колебаний

$$\omega_1 = \sqrt{\frac{1}{m_1} \left(\frac{8}{3} c_1 + 4c_2 + 8c_3 + 8c_4 \right)}, \quad \omega_2 = \sqrt{\frac{m_1}{m_2}} \omega_1. \quad (4)$$

Частота $\omega_1=1.776$ реализуется для случая, когда мода возбуждается на атомах с массой m_1 , а когда колеблются атомы с массой m_2 , то частота колебаний составляет $\omega_2=3.077$.

Плотность фононных состояний

Решив задачу на собственные значения для линеаризованных уравнений движения для рассматриваемой решетки, можно найти для каждой точки первой зоны Бриллюэна шесть частот, соответствующих различным ветвям дисперсионных кривых. Частоты, рассчитанные для 10^5 случайно выбранных точек первой зоны Бриллюэна, объединены в гистограмму плотности фононных состояний, показанную на рис.2. Разница между массами m_1 и m_2 , рассматриваемыми в данной работе, достаточно велика, чтобы открыть щель в фононном спектре. Частота ω_1 является нижним краем щели, а частота ω_2 -

верхним краем фононного спектра, см. уравнение (4).

Список литературы

1. Долгов А. С. О локализации колебаний в нелинейной кристаллической структуре // Советская Физика - Твердого Тела – 1986. – Т. 28. – №. – С. 907.
2. Sievers A. J., Takeno S. Intrinsic localized modes in anharmonic crystals //Physical Review Letters. – 1988. – V. 61. – №. 8. – P. 970.
3. Page J. B. Asymptotic solutions for localized vibrational modes in strongly anharmonic periodic systems //Physical Review B. – 1990. – V. 41. – №. 11. – P. 7835.
4. Flach S., Willis C. Discrete breathers //Physics Reports. – 1998. – V. 295. – №. 5. – P. 181–264.
5. Flach S., Gorbach A. V. Discrete breathers—advances in theory and applications //Physics Reports. – 2008. – V. 467. – №. 1-3. – P. 1-116.
6. Ikeda K. et al. Chaotic breathers of two types in a two-dimensional Morse lattice with an on-site harmonic potential //Physica D: Nonlinear Phenomena. – 2007. – V. 225. – №. 2. – P. 184-196.
7. Doi Y., Nakatani A., Yoshimura K. Modulational instability of zone boundary mode and band edge modes in nonlinear diatomic lattices //Physical Review E—Statistical, Nonlinear, and Soft Matter Physics. – 2009. – V. 79. – №. 2. – P. 026603.
8. Dmitriev S. V. et al. Discrete breathers in crystals //Physics-Uspekhi. – 2016. – V. 59. – №. 5. – P. 446.
9. Kiselev S. A., Bickham S. R., Sievers A. J. Anharmonic gap modes in a perfect one-dimensional diatomic lattice for standard two-body nearest-neighbor potentials //Physical Review B. – 1993. – V. 48. – №. 18. – P. 13508.
10. Kiselev S. A., Sievers A. J. Generation of intrinsic vibrational gap modes in three-dimensional ionic crystals //Physical Review B. – 1997. – V. 55. – №. 9. – P. 5755.
11. Manley M. E., Sievers A. J., Lynn J. W., Kiselev S. A., Agladze N. I., Chen Y., Llobet A., and Alatas A. Intrinsic localized modes observed in the high-temperature vibrational spectrum of NaI //Physical Review B—Condensed Matter and Materials Physics. – 2009. – V. 79. – №. 13. – P. 134304.
12. Kistanov A. A., Murzaev R. T., Dmitriev S. V., Dubinko V. I., and Khizhnyakov V. V. Moving discrete breathers in a monoatomic two-dimensional crystal //JETP letters. – 2014. – V. 99. – P. 353-357.
13. Korznikova E. A., Fomin S. Y., Soboleva E. G., and Dmitriev S. V. Highly symmetric dis-

crete breather in a two-dimensional Morse crystal //JETP letters. – 2016. – V. 103. – P. 277-281.

14. Haas M., Hizhnyakov V., Shelkan A., Klopov M., and Sievers A. J. Prediction of high-frequency intrinsic localized modes in Ni and Nb //Physical Review B—Condensed Matter and Materials Physics. – 2011. – V. 84. – №. 14. – P. 144303.

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

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

17. Medvedev N. N., Starostenkov M. D., Potekaev A. I., Zakharov P. V., Markidonov A. V., and Eremin A. M. Energy Localization in the Ordered Condensed Systems: A₃B Alloys With L₁₂ Superstructure //Russian Physics Journal. – 2014. – V. 57. – P. 387-395.

18. Medvedev N. N., Starostenkov M. D., Zakharov P. V., and Pozidaeva O. V. Localized oscillating modes in two-dimensional model of regulated Pt₃Al alloy //Technical Physics Letters. – 2011. – V. 37. – P. 98-101.

19. Zakharov P. V. The effect of nonlinear supratransmission in discrete structures: A review //Comput. Res. Model. – 2023. – V. 15. – №. 3. – P. 599-617.

20. 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. – V. 114. – №. 21. – P. 213506

21. Murzaev R. T., Kistanov A. A., Dubinko V. I., Terentyev D. A., and Dmitriev S. V. Moving discrete breathers in bcc metals V, Fe and W //Computational Materials Science. – 2015. – V. 98. – P. 88-92.

22. Shcherbinin S. A., Bebikhov Y. V., Abdullina D. U., Kudreyko A. A., and Dmitriev S. V. Delocalized nonlinear vibrational modes and discrete breathers in a body centered cubic lattice //Communications in Nonlinear Science and Numerical Simulation. – 2024. – V. 135. – P. 108033.

23. Shcherbinin S. A., Kazakov A. M., Bebikhov Y. V., Kudreyko A. A., and Dmitriev S. V. Delocalized nonlinear vibrational modes and discrete breathers in β -FPUT simple cubic lattice //Physical Review E. – 2024. – V. 109. – №. 1. – P. 014215.

24. Manley M. E. Impact of intrinsic localized modes of atomic motion on materials properties //Acta Materialia. – 2010. – V. 58. – №. 8. – P. 2926-2935.

25. Manley M. E., Abernathy D. L., Agladze N. I., and Sievers A. J. Symmetry-breaking dynam-

ical pattern and localization observed in the equilibrium vibrational spectrum of NaI //Scientific Reports. – 2011. – V. 1. – №. 1. – P. 4.

26. Kempa M., Ondrejko P., Bourges P., Ollivier J., Rols S., Kulda J., Margueron S., and Hlinka J. The temperature dependence of the phononic band gap of NaI //Journal of Physics: Condensed Matter. – 2013. – V. 25. – №. 5. – P. 055403.

27. Kempa M., Ondrejko P., Bourges P., Marton P., and Hlinka J. Lattice dynamics of NaI studied by inelastic neutron scattering: Absence of thermally induced discrete breathers //Physical Review B. – 2014. – V. 89. – №. 5. – P. 054308.

28. Manley M. E., Alatas A., Trouw F., Leu B. M., Lynn J. W., Chen Y., and Hulst W. L. Intrinsic nature of thermally activated dynamical modes in α -U: Nonequilibrium mode creation by X-ray and neutron scattering //Physical Review B—Condensed Matter and Materials Physics. – 2008. – V. 77. – №. 21. – P. 214305.

29. Manley M. E., Yethiraj M., Sinn H., Volz H., Alatas A., Lashley J. C., Hulst W. L., Lander G. H., and Smith J. L. Formation of a new dynamical mode in α -uranium observed by inelastic X-ray and neutron scattering // Rev. Lett. – 2006. – V. 96. – P. 125501.

30. Manley M. E., Yethiraj M., Sinn H., Volz H. M., Alatas A., Lashley J. C., Hulst W. L., Lander G. H., Thoma D. J., and Smith J. L. Intrinsically localized vibrations and the mechanical properties of α -uranium //Journal of alloys and compounds. – 2007. – V. 444. – P. 129-132.

31. Manley M. E., Hellman O., Shulumba N., May A. F., Stonaha P. J., Lynn J. W., Garlea V. O., Alatas A., Hermann R. P., Budai J. D. Intrinsic anharmonic localization in thermoelectric PbSe //Nature communications. – 2019. – V. 10. – №. 1. – P. 1928.

32. Doi Y., Komiya T., Nagashima S., and Nakatani A. Search of nonlinear energy localized structure in bcc crystals //Zairyo/Journal of the Society of Materials Science, Japan. – 2021. – V. 70. – №. 4. – P. 330-335.

33. Kosarev I. V., Shcherbinin S. A., Kistanov A. A., Babicheva R. I., Korznikova E. A., and Dmitriev S. V. An approach to evaluate the accuracy of interatomic potentials as applied to tungsten //Computational Materials Science. – 2024. – V. 231. – P. 112597.

34. Kistanov A. A., Kosarev I. V., Shcherbinin S. A., Shapeev A. V., Korznikova E. A., and Dmitriev S. V. Unified approach to generating a training set for machine learning interatomic potentials: The case of BCC tungsten //Materials Today Communications. – 2025. – V. 42. – P. 111437.

35. Ryabov D. S., Kosarev I. V., Xiong D., Kudreyko A. A., and Dmitriev S. V. Delocalized

- Nonlinear Vibrational Modes in Bcc Lattice for Testing and Improving Interatomic Potentials // *Computers, Materials & Continua*. – 2025. – V. 82. – №. 3. – P. 3797 – 3820.
36. Chechin G. M., Sakhnenko V. P. Interactions between normal modes in nonlinear dynamical systems with discrete symmetry. Exact results // *Physica D: Nonlinear Phenomena*. – 1998. – V. 117. – №. 1-4. – P. 43-76.
37. Chechin G., Ryabov D., Shcherbinin S. Nonlinear normal mode interactions in the SF 6 molecule studied with the aid of density functional theory // *Physical Review E*. – 2015. – V. 92. – №. 1. – P. 012907.
38. Bachurin D. V., Murzaev R. T., Abdullina D. U., Semenova M. N., Bebikhov Y. V., and Dmitriev S. V. Chaotic discrete breathers in bcc lattice: Effect of the first- and second-neighbor interactions // *Physica D: Nonlinear Phenomena*. – 2024. – V. 470. – P. 134344.
39. Kolesnikov I. D., Shcherbinin S. A., Bebikhov Y. V., Korznikova E. A., Shepelev I. A., Kudreyko A. A., and Dmitriev S. V. Chaotic discrete breathers in bcc lattice // *Chaos, Solitons & Fractals*. – 2024. – V. 178. – P. 114339.
40. Bebikhov Y. V., Naumov E. K., Semenova M. N., and Dmitriev S. V. Discrete breathers in a β -FPUT square lattice from in-band external driving // *Communications in Nonlinear Science and Numerical Simulation*. – 2024. – V. 132. – P. 107897.
41. Chechin G. M., Dzhelauhova G. S., Mehonoshina E. A. Quasibreathers as a generalization of the concept of discrete breathers // *Physical Review E—Statistical, Nonlinear, and Soft Matter Physics*. – 2006. – V. 74. – №. 3. – P. 036608.
42. Bukhari M. A., Barry O. R., Vakakis A. F. Breather propagation and arrest in a strongly nonlinear locally resonant lattice // *Mechanical Systems and Signal Processing*. – 2023. – V. 183. – P. 109623.
43. Cuevas-Maraver J., S'anchez-Rey B., Eilbeck J. C., and Russell F. M. Interaction of moving discrete breathers with interstitial defects // *Discrete and Continuous Dynamical Systems - Series S*. – 2011. – V. 4. – №. 5. – P. 1057 – 1067.
44. Cuevas J., Katerji C., Archilla J. F. R., Eilbeck J. C., and Russell F. M. Influence of moving breathers on vacancies migration // *Physics Letters A*. – 2003. – V. 315. – №. 5. – P. 364-371.
45. Cuevas J., Archilla J. F. R., S'anchez-Rey B., and Romero F. R. Interaction of moving discrete breathers with vacancies // *Physica D: Nonlinear Phenomena*. – 2006. – V. 216. – №. 1. – P. 115-120.
46. Archilla J. F. R., Coelho S. M. M., Auret F. D., Dubinko V. I., and Hizhnyakov V. Long range annealing of defects in germanium by low energy plasma ions // *Physica D: Nonlinear Phenomena*. – 2015. – V. 297. – P. 56-61.
47. Russell F., Zolotaryuk Y., Eilbeck J., and Dauxois T. Moving breathers in a chain of magnetic pendulums // *Physical Review B*. – 1997. – V. 55. – №. 10. – P. 6304 – 6308.
48. Sato M., Sievers A. J. Visualizing intrinsic localized modes with a nonlinear micromechanical array // *Low Temperature Physics*. – 2008. – V. 34. – №. 7. – P. 543-548.
49. Sato M., Nakaguchi T., Ishikawa T., Shige S., Soga Y., Doi Y., and Sievers A. J. Supertransmission channel for an intrinsic localized mode in a one-dimensional nonlinear physical lattice // *Chaos: An Interdisciplinary Journal of Nonlinear Science*. – 2015. – V. 25. – №. 10. – P. 103122.
50. Zhang Y., McFarland D. M., Vakakis A. F. Propagating discrete breathers in forced one-dimensional granular networks: theory and experiment // *Granular Matter*. – 2017. – V. 19. – №. 3. – P. 1-2259.
51. Watanabe Y., Nishida T., Doi Y., and Sugimoto N. Experimental demonstration of excitation and propagation of intrinsic localized modes in a mass-spring chain // *Physics Letters A*. – 2018. – V. 382. – №. 30. – P. 1957-1961.
52. Archilla J. F. R., Doi Y., Kimura M. Pterobreathers in a model for a layered crystal with realistic potentials: Exact moving breathers in a moving frame // *Physical Review E*. – 2019. – V. 100. – №. 2. – P. 022206.
53. Doi Y., Yoshimura K. Translational asymmetry controlled lattice and numerical method for moving discrete breather in four particle system // *Journal of the Physical Society of Japan*. – 2009. – V. 78. – №. 3. – P. 034401.
54. Yoshimura K., Doi Y. Moving discrete breathers in nonlinear lattice: Resonance and stability // *Wave Motion*. – 2007. – V. 45. – №. 1-2. – P. 83-99.
55. Doi Y., Yoshimura K. Symmetric potential lattice and smooth propagation of tail-free discrete breathers // *Physical Review Letters*. – 2016. – V. 117. – №. 1. – P. 014101.
56. Bachurina O. V., Murzaev R. T., Shcherbinin S. A., Kudreyko A. A., Dmitriev S. V., and Bachurin D. V. Multi-component delocalized nonlinear vibrational modes in nickel // *Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering*. – 2023. – V. 31. – №. 7. – P. 075009.
57. Ryabov D. S., Chechin G. M., Upadhyaya A., Korznikova E. A., Dubinko V. I., and Dmitriev S. V. Delocalized nonlinear vibrational modes of triangular lattices // *Nonlinear Dynamics*. – 2020. – V. 102. – P. 2793-2810.
58. Page J. B. Asymptotic solutions for localized vibrational modes in strongly anharmonic periodic systems // *Physical Review B*. – 1990. – V. 41. – №. 11. – P. 7835.
59. Bingol S., Erdinc B., Akkus H. Electronic band structure, optical, dynamical and thermodynamic properties of cesium chloride (CsCl) from

first-principles //International Journal for Simulation and Multidisciplinary Design Optimization. – 2015. – V. 6. – P. A7.

60. Gao H. X., Peng L. M. Debye–Waller factors of compounds with the caesium chloride structure //Foundations of Crystallography. – 2000. – V. 56. – №. 6. – P. 519-524.

61. Durukan İ. K., Çiftci Y. DFT analysis of mechanical and dynamic properties of CuBe //Gazi University Journal of Science. – 2022. – V. 35. – №. 4. – P. 1652-1663

Информация об авторах

Абдуллина Дина Ураловна, младший научный сотрудник ИФМК УФИЦ РАН, <https://orcid.org/0000-0001-6196-6093>, dina.abdullina25@gmail.com

Бебихов Юрий Владимирович, д.ф.-м.н., доцент, зав. кафедрой Электроэнергетики и автоматизация промышленного производства МПТИ (филиал) СВФУ, <https://orcid.org/0000-0002-8366-4819>, bebikhov.yura@mail.ru

Семёнова Мария Николаевна, к.ф.-м.н., доцент каф. Фундаментальной и прикладной математики, МПТИ (филиал) СВФУ, <https://orcid.org/0000-0002-7298-0226>, mariya_semyonova86@mail.ru

Наумов Евгений Константинович, аспирант Института проблем сверхпластичности металлов РАН, jijjenia@mail.ru

Дмитриев Сергей Владимирович, д.ф.-м.н., профессор, заведующий лабораторией ИФМК УФИЦ РАН, <https://orcid.org/0000-0002-6744-4445>, dmitriev.sergey.v@gmail.com

References

1. Dolgov A. S. On localization of oscillations in nonlinear crystal structure //Sov.Phys. Solid State.– 198. – V. 28. – №. – P. 907.

2. Sievers A. J., Takeno S. Intrinsic localized modes in anharmonic crystals //Physical Review Letters. – 1988. – V. 61. – №. 8. – P. 970.

3. Page J. B. Asymptotic solutions for localized vibrational modes in strongly anharmonic periodic systems //Physical Review B. – 1990. – V. 41. – №. 11. – P. 7835.

4. Flach S., Willis C. Discrete breathers //Physics Reports. – 1998. – V. 295. – №. 5. – P. 181–264.

5. Flach S., Gorbach A. V. Discrete breathers—advances in theory and applications //Physics Reports. – 2008. – V. 467. – №. 1-3. – P. 1-116.

6. Ikeda K. et al. Chaotic breathers of two types in a two-dimensional Morse lattice with an on-site harmonic potential //Physica D: Nonlinear Phenomena. – 2007. – V. 225. – №. 2. – P. 184-196.

7. Doi Y., Nakatani A., Yoshimura K. Modulational instability of zone boundary mode and band edge modes in nonlinear diatomic lattices //Physical Review E—Statistical, Nonlinear, and Soft Matter Physics. – 2009. – V. 79. – №. 2. – P. 026603.

8. Dmitriev S. V. et al. Discrete breathers in crystals //Physics-Uspekhi. – 2016. – V. 59. – №. 5. – P. 446.

9. Kiselev S. A., Bickham S. R., Sievers A. J. Anharmonic gap modes in a perfect one-dimensional diatomic lattice for standard two-body nearest-neighbor potentials //Physical Review B. – 1993. – V. 48. – №. 18. – P. 13508.

10. Kiselev S. A., Sievers A. J. Generation of intrinsic vibrational gap modes in three-dimensional ionic crystals //Physical Review B. – 1997. – V. 55. – №. 9. – P. 5755.

11. Manley M. E., Sievers A. J., Lynn J. W., Kiselev S. A., Agladze N. I., Chen Y., Llobet A., and Alatas A. Intrinsic localized modes observed in the high-temperature vibrational spectrum of NaI //Physical Review B—Condensed Matter and Materials Physics. – 2009. – V. 79. – №. 13. – P. 134304.

12. Kistanov A. A., Murzaev R. T., Dmitriev S. V., Dubinko V. I., and Khizhnyakov V. V. Moving discrete breathers in a monoatomic two-dimensional crystal //JETP letters. – 2014. – V. 99. – P. 353-357.

13. Korznikova E. A., Fomin S. Y., Soboleva E. G., and Dmitriev S. V. Highly symmetric discrete breather in a two-dimensional Morse crystal //JETP letters. – 2016. – V. 103. – P. 277-281.

14. Haas M., Hizhnyakov V., Shelkan A., Klopov M., and Sievers A. J. Prediction of high-frequency intrinsic localized modes in Ni and Nb //Physical Review B—Condensed Matter and Materials Physics. – 2011. – V. 84. – №. 14. – P. 144303.

15. Murzaev R. T., Bachurin D. V., Korznikova E. A., and Dmitriev S. V. Localized vibrational modes in diamond // *Physics Letters A*. – 2017. – V. 381. – №. 11. – P. 1003-1008.
16. Murzaev R. T., Babicheva R. I., Zhou K., Korznikova E. A., Fomin S. Y., Dubinko V. I., and Dmitriev S. V. Discrete breathers in alpha-uranium // *The European Physical Journal B*. – 2016. – V. 89. – P. 1-6.
17. Medvedev N. N., Starostenkov M. D., Potekaev A. I., Zakharov P. V., Markidonov A. V., and Eremin A. M. Energy Localization in the Ordered Condensed Systems: A_3B Alloys With L_{12} Superstructure // *Russian Physics Journal*. – 2014. – V. 57. – P. 387-395.
18. Medvedev N. N., Starostenkov M. D., Zakharov P. V., and Pozidaeva O. V. Localized oscillating modes in two-dimensional model of regulated Pt_3Al alloy // *Technical Physics Letters*. – 2011. – V. 37. – P. 98-101.
19. Zakharov P. V. et al. The effect of nonlinear supratransmission in discrete structures: A review // *Comput. Res. Model.* – 2023. – V. 15. – №. 3. – P. 599-617.
20. Medvedev N. N., Starostenkov M. D., Manley M. E. Energy localization on the Al sublattice of Pt_3Al with L_{12} order // *Journal of Applied Physics*. – 2013. – V. 114. – №. 21. – P. 213506
21. Murzaev R. T., Kistanov A. A., Dubinko V. I., Terentyev D. A., and Dmitriev S. V. Moving discrete breathers in bcc metals V, Fe and W // *Computational Materials Science*. – 2015. – V. 98. – P. 88-92.
22. Shcherbinin S. A., Bebikhov Y. V., Abdullina D. U., Kudreyko A. A., and Dmitriev S. V. Delocalized nonlinear vibrational modes and discrete breathers in a body centered cubic lattice // *Communications in Nonlinear Science and Numerical Simulation*. – 2024. – V. 135. – P. 108033.
23. Shcherbinin S. A., Kazakov A. M., Bebikhov Y. V., Kudreyko A. A., and Dmitriev S. V. Delocalized nonlinear vibrational modes and discrete breathers in β -FPUT simple cubic lattice // *Physical Review E*. – 2024. – V. 109. – №. 1. – P. 014215.
24. Manley M. E. Impact of intrinsic localized modes of atomic motion on materials properties // *Acta Materialia*. – 2010. – V. 58. – №. 8. – P. 2926-2935.
25. Manley M. E., Abernathy D. L., Agladze N. I., and Sievers A. J. Symmetry-breaking dynamical pattern and localization observed in the equilibrium vibrational spectrum of NaI // *Scientific Reports*. – 2011. – V. 1. – №. 1. – P. 4.
26. Kempa M., Ondrejko P., Bourges P., Ollivier J., Rols S., Kulda J., Margueron S., and Hlinka J. The temperature dependence of the phononic band gap of NaI // *Journal of Physics: Condensed Matter*. – 2013. – V. 25. – №. 5. – P. 055403.
27. Kempa M., Ondrejko P., Bourges P., Marton P., and Hlinka J. Lattice dynamics of NaI studied by inelastic neutron scattering: Absence of thermally induced discrete breathers // *Physical Review B*. – 2014. – V. 89. – №. 5. – P. 054308.
28. Manley M. E., Alatas A., Trouw F., Leu B. M., Lynn J. W., Chen Y., and Hulth W. L. Intrinsic nature of thermally activated dynamical modes in α -U: Nonequilibrium mode creation by X-ray and neutron scattering // *Physical Review B—Condensed Matter and Materials Physics*. – 2008. – V. 77. – №. 21. – P. 214305.
29. Manley M. E., Yethiraj M., Sinn H., Volz H., Alatas A., Lashley J. C., Hulth W. L., Lander G. H., and Smith J. L. Formation of a new dynamical mode in α -uranium observed by inelastic X-ray and neutron scattering // *Rev. Lett.* – 2006. – V. 96. – P. 125501.
30. Manley M. E., Yethiraj M., Sinn H., Volz H. M., Alatas A., Lashley J. C., Hulth W. L., Lander G. H., Thoma D. J., and Smith J. L. Intrinsically localized vibrations and the mechanical properties of α -uranium // *Journal of alloys and compounds*. – 2007. – V. 444. – P. 129-132.
31. Manley M. E., Hellman O., Shulumba N., May A. F., Stonaha P. J., Lynn J. W., Garlea V. O., Alatas A., Hermann R. P., Budai J. D. Intrinsic anharmonic localization in thermoelectric PbSe // *Nature communications*. – 2019. – V. 10. – №. 1. – P. 1928.
32. Doi Y., Komiya T., Nagashima S., and Nakatani A. Search of nonlinear energy localized structure in bcc crystals // *Zairyo/Journal of the Society of Materials Science, Japan*. – 2021. – V. 70. – №. 4. – P. 330-335.
33. Kosarev I. V., Shcherbinin S. A., Kistanov A. A., Babicheva R. I., Korznikova E. A., and Dmitriev S. V. An approach to evaluate the accu-

racy of interatomic potentials as applied to tungsten //Computational Materials Science. – 2024. – V. 231. – P. 112597.

34. Kistanov A. A., Kosarev I. V., Shcherbinin S. A., Shapeev A. V., Korznikova E. A., and Dmitriev S. V. Unified approach to generating a training set for machine learning interatomic potentials: The case of BCC tungsten //Materials Today Communications. – 2025. – V. 42. – P. 111437.

35. Ryabov D. S., Kosarev I. V., Xiong D., Kudreyko A. A., and Dmitriev S. V. Delocalized Nonlinear Vibrational Modes in Bcc Lattice for Testing and Improving Interatomic Potentials //Computers, Materials & Continua. – 2025. – V. 82. – №. 3. – P. 3797 – 3820.

36. Chechin G. M., Sakhnenko V. P. Interactions between normal modes in nonlinear dynamical systems with discrete symmetry. Exact results //Physica D: Nonlinear Phenomena. – 1998. – V. 117. – №. 1-4. – P. 43-76.

37. Chechin G., Ryabov D., Shcherbinin S. Nonlinear normal mode interactions in the SF 6 molecule studied with the aid of density functional theory //Physical Review E. – 2015. – V. 92. – №. 1. – P. 012907.

38. Bachurin D. V., Murzaev R. T., Abdullina D. U., Semenova M. N., Bebikhov Y. V., and Dmitriev S. V. Chaotic discrete breathers in bcc lattice: Effect of the first-and second-neighbor interactions //Physica D: Nonlinear Phenomena. – 2024. – V. 470. – P. 134344.

39. Kolesnikov I. D., Shcherbinin S. A., Bebikhov Y. V., Korznikova E. A., Shepelev I. A., Kudreyko A. A., and Dmitriev S. V. Chaotic discrete breathers in bcc lattice //Chaos, Solitons & Fractals. – 2024. – V. 178. – P. 114339.

40. Bebikhov Y. V., Naumov E. K., Semenova M. N., and Dmitriev S. V. Discrete breathers in a β -FPUT square lattice from in-band external driving //Communications in Nonlinear Science and Numerical Simulation. – 2024. – V. 132. – P. 107897.

41. Chechin G. M., Dzhelauhova G. S., Mehonoshina E. A. Quasibreathers as a generalization of the concept of discrete breathers //Physical Review E—Statistical, Nonlinear, and Soft Matter Physics. – 2006. – V. 74. – №. 3. – P. 036608.

42. Bukhari M. A., Barry O. R., Vakakis A. F. Breather propagation and arrest in a strongly nonlinear locally resonant lattice //Mechanical Systems and Signal Processing. – 2023. – V. 183. – P. 109623.

43. Cuevas-Maraver J., S´anchez-Rey B., Eilbeck J. C., and Russell F. M. Interaction of moving discrete breathers with interstitial defects //Discrete and Continuous Dynamical Systems - Series S. – 2011. – V. 4. – №. 5. – P. 1057 – 1067.

44. Cuevas J., Katerji C., Archilla J. F. R., Eilbeck J. C., and Russell F. M. Influence of moving breathers on vacancies migration //Physics Letters A. – 2003. – V. 315. – №. 5. – P. 364-371.

45. Cuevas J., Archilla J. F. R., S´anchez-Rey B., and Romero F. R. Interaction of moving discrete breathers with vacancies //Physica D: Nonlinear Phenomena. – 2006. – V. 216. – №. 1. – P. 115-120.

46. Archilla J. F. R., Coelho S. M. M., Auret F. D., Dubinko V. I., and Hizhnyakov V. Long range annealing of defects in germanium by low energy plasma ions //Physica D: Nonlinear Phenomena. – 2015. – V. 297. – P. 56-61.

47. Russell F., Zolotaryuk Y., Eilbeck J., and Dauxois T. Moving breathers in a chain of magnetic pendulums //Physical Review B. – 1997. – V. 55. – №. 10. – P. 6304 – 6308.

48. Sato M., Sievers A. J. Visualizing intrinsic localized modes with a nonlinear micromechanical array //Low Temperature Physics. – 2008. – V. 34. – №. 7. – P. 543-548.

49. Sato M., Nakaguchi T., Ishikawa T., Shige S., Soga Y., Doi Y., and Sievers A. J. Supertransmission channel for an intrinsic localized mode in a one-dimensional nonlinear physical lattice //Chaos: An Interdisciplinary Journal of Nonlinear Science. – 2015. – V. 25. – №. 10. – P. 103122

50. Zhang Y., McFarland D. M., Vakakis A. F. Propagating discrete breathers in forced one-dimensional granular networks: theory and experiment //Granular Matter. – 2017. – V. 19. – №. 3. – P. 1-2259.

51. Watanabe Y., Nishida T., Doi Y., and Sugimoto N. Experimental demonstration of excitation and propagation of intrinsic localized modes in a mass-spring chain //Physics Letters A. – 2018. – V. 382. – №. 30. – P. 1957-1961.

52. Archilla J. F. R., Doi Y., Kimura M. Pterobreathers in a model for a layered crystal with realistic potentials: Exact moving breathers in a moving frame //Physical Review E. – 2019. – V. 100. – №. 2. – P. 022206.
53. Doi Y., Yoshimura K. Translational asymmetry controlled lattice and numerical method for moving discrete breather in four particle system //Journal of the Physical Society of Japan. – 2009. – V. 78. – №. 3. – P. 034401.
54. Yoshimura K., Doi Y. Moving discrete breathers in nonlinear lattice: Resonance and stability //Wave Motion. – 2007. – V. 45. – №. 1-2. – P. 83-99.
55. Doi Y., Yoshimura K. Symmetric potential lattice and smooth propagation of tail-free discrete breathers //Physical Review Letters. – 2016. – V. 117. – №. 1. – P. 014101.
56. Bachurina O. V., Murzaev R. T., Shcherbinin S. A., Kudreyko A. A., Dmitriev S. V., and Bachurin D. V. Multi-component delocalized nonlinear vibrational modes in nickel //Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering. – 2023. – V. 31. – №. 7. – P. 075009.
57. Ryabov D. S., Chechin G. M., Upadhyaya A., Korznikova E. A., Dubinko V. I., and Dmitriev S. V. Delocalized nonlinear vibrational modes of triangular lattices //Nonlinear Dynamics. – 2020. – V. 102. – P. 2793-2810.
58. Page J. B. Asymptotic solutions for localized vibrational modes in strongly anharmonic periodic systems //Physical Review B. – 1990. – V. 41. – №. 11. – P. 7835.
59. Bingol S., Erdinc B., Akkus H. Electronic band structure, optical, dynamical and thermodynamic properties of cesium chloride (CsCl) from first-principles //International Journal for Simulation and Multidisciplinary Design Optimization. – 2015. – V. 6. – P. A7.
60. Gao H. X., Peng L. M. Debye–Waller factors of compounds with the caesium chloride structure //Foundations of Crystallography. – 2000. – V. 56. – №. 6. – P. 519-524.
61. Durukan İ. K., Çiftci Y. DFT analysis of mechanical and dynamic properties of CuBe //Gazi University Journal of Science. – 2022. – V. 35. – №. 4. – P. 1652-1663.

Information about the authors

D. U. Abdullina – Junior Researcher, Institute of Molecule and Crystal Physics, Ufa Federal Research Center, dina.abdullina25@gmail.com.

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

M. N. Semenova, of Physical and Mathematical Sciences, Associate Professor, Department of Fundamental and Applied Mathematics, MPTI (branch), SVFU, mariya_semyonova86@mail.ru

E. K. Naumov, postgraduate student, Institute for Problems of Superplasticity of Metals, Russian Academy of Sciences, jjjjenia@mail.ru

S. V. Dmitriev – Doctor of Physical and Mathematical Sciences, Professor, Head of the Laboratory, Institute of Molecule and Crystal Physics, Ufa Federal Research Center, dmitriev.sergey.v@gmail.com.

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

Статья поступила в редакцию 23.04.2025; одобрена после рецензирования 22.04.2025; принята к публикации 05.05.2025.

The article was received by the editorial board on 23 Apr. 2024; approved after reviewing 22 Apr. 2025; accepted for publication 05 May 2025.

Научная статья

1.3.8. Физика конденсированного состояния (физико-математические науки)

УДК 538.913

doi: 10.25712/ASTU.1811-1416.2025.02.007

МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОМПОЗИТА Al_2Ni_3 , АРМИРОВАННОГО УГЛЕРОДНЫМИ НАНОТРУБКАМИ, ПРИ ОДНООСНОЙ ДЕФОРМАЦИИ

Устина Ильдусовна Янковская¹, Михаил Дмитриевич Старостенков²,
Александр Сергеевич Нарасеев³, Ольга Геннадьевна Комиссаренко⁴,
Павел Васильевич Захаров⁵

^{1, 3, 4, 5} Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого, ул. Политехническая, д.29 литера Б, вн. тер. г. муниципальный округ Академическое, г. Санкт-Петербург, 195251.

² Алтайский государственный технический университет им. И.И. Ползунова, проспект Ленина, д. 46, г. Барнаул, 656038.

¹ zalaevau@gmail.com (ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-6434-0747>)

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

³ narseev.as@mail.ru

⁴ komissarenko.og@edu.spbstu.ru

⁵ zaharov_pv@spbstu.ru (ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-6410-1594>)

Аннотация. Легкие интерметаллические соединения, такие как алюминиды никеля, сочетают в себе высокую теплопроводность и механическую стабильность, особенно при высоких температурах. Данные интерметаллиды нашли широкое применение в аэрокосмической и автомобильной промышленности. Тем не менее, алюминиды никеля имеют низкую вязкость разрушения и не высокую пластичность. В данном исследовании в качестве армирующего элемента для интерметаллических матриц предлагаются углеродные нанотрубки (УНТ) из-за их высоких механических свойств. Исследованы влияние температуры окружающей среды и объемной доли УНТ в композите на механические свойства интерметаллида Al_2Ni_3 . В рамках настоящей работы методом молекулярной динамики изучено изменение модуля Юнга и предела прочности композита для температур от 300 до 1700 К и объемной доли УНТ от 2% до 6%. Получено, что при высоких температурах у композитов, содержащих УНТ более 2% Модуль Юнга увеличивается на 28%. Однако полученные результаты показывают, что предел прочности интерметаллида Al_2Ni_3 снижается при внедрении УНТ. Существенное снижение отмечается при внедрении 1-2 УНТ, однако, для модели с 4 УНТ получено небольшое улучшение данного показателя на высоких температурах.

Ключевые слова: углеродные нанотрубки, армирование, моделирование, механические свойства, метод молекулярной динамики, интерметаллид, предел прочности, одноосная нагрузка, композит, LAMMPS

Благодарности. Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 24-22-20038 (<https://rscf.ru/project/24-22-20038/>) и гранта Санкт-Петербургского научного фонда № 24-22-20038.

Для цитирования: Янковская У.И., Старостенков М.Д., Нарасеев А.С., Комиссаренко О.Г., Захаров П.В. Механические свойства композита Al_2Ni_3 , армированного углеродными нанотрубками, при одноосной деформации // Фундаментальные проблемы современного материаловедения. 2025. Т. 22, № 2. С. 194-200. doi: 10.25712/ASTU.1811-1416.2025.02.007.

Original article

MECHANICAL PROPERTIES OF Al_2Ni_3 COMPOSITE REINFORCED WITH CARBON NANOTUBES UNDER UNIAXIAL DEFORMATION

Ustina I. Yankovskaya¹, Michael D. Starostenkov², Alexander S. Naraseev³,
Olga G. Komissarenko⁴, Pavel V. Zakharov⁵

^{1, 3, 4, 5} Peter the Great St.Petersburg Polytechnic University, 195251, Saint Petersburg, Russia

² Altai State Technical University named after I.I. Polzunov, 656038, Barnaul, Russia

¹ zalaevau@gmail.com (ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-6434-0747>)

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

³ narseev.as@mail.ru

⁴ komissarenko.og@edu.spbstu.ru

⁵ zaharov_pv@spbstu.ru (ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-6410-1594>)

Abstract. Lightweight intermetallic compounds such as nickel aluminides combine high thermal conductivity and mechanical stability, especially at high temperatures. These intermetallic compounds have found wide application in the aerospace and automotive industries. However, nickel aluminides have low fracture toughness and low ductility. In this study, carbon nanotubes (CNTs) are proposed as a reinforcing element for intermetallic matrices due to their high mechanical properties. The effects of ambient temperature and CNT volume fraction in the composite on the mechanical properties of the Al_2Ni_3 intermetallic compound are investigated. In the present work, the change in the Young's modulus and the tensile strength of the composite for temperatures from 300 to 1700 K and a volume fraction of CNTs from 2% to 6% was studied using the molecular dynamics method. It was found that at high temperatures, the Young's modulus of composites containing more than 2% CNTs increases by 28%. However, the obtained results show that the tensile strength of the Al_2Ni_3 intermetallic compound decreases with the introduction of CNTs. A significant reduction is observed with the introduction of 1-2 CNTs, however, for the model with 4 CNTs, a slight improvement in this indicator was obtained at high temperatures.

Keywords: carbon nanotubes, reinforcement, modeling, mechanical properties, molecular dynamics method, intermetallic, tensile strength, uniaxial load, composite, LAMMPS.

Acknowledgments. The study was supported by the Russian Science Foundation grant No. 24-22-20038 (<https://rscf.ru/project/24-22-20038/>) and the St. Petersburg Science Foundation grant No. 24-22-20038.

For citation: Yankovskaya U.I., Starostenkov M.D., Naraseev A.S., Komissarenko O.G. & Zakharov P.V. (2025). Mechanical properties of Al_2Ni_3 composites reinforced with carbon nanotubes under uniaxial deformation. *Fundamental'nye problemy sovremennogo materialovedeniya (Basic Problems of Material Science (BPMS))*, 22(2), 194-200. (In Russ.). doi: 10.25712/ASTU.1811-1416.2025.02.007.

Введение

Интерметаллиды семейства Al-Ni обладают высокой твердостью, износостойкостью и прочностью по сравнению с чистым алюминием и никелем [1, 2] из-за их меньшего веса, более низкой стоимости и высокой прочности при высоких температурах. Эти свойства данных композитов привлекли внимание аэрокосмической и автомобильной промышленности.

Благодаря свойствам углеродных нанотрубок (УНТ), таким как модуль Юнга 1 ТПа и предел прочности на разрыв 150 ГПа [3], они нашли широкое применение в качестве армирующего материала в полимерных [4], керамических [5] металлических [6] и интерметаллических матрицах [7].

Однако основное внимание в научных исследованиях NiAl уделяется получению оптимального состава NiAl, который демонстрирует сниженную пластичность и вязкость разрушения при комнатной температуре, сохраняя при этом свои уникальные интерметаллические свойства, такие как низкая плотность, термическая стабильность, высокая теплопроводность и стойкость к окислению [8]. Несколько исследователей, таких как у Амери и соавторов [9], включили УНТ в матрицы алюминиды никеля для улучшения механических свойств с помощью механического легирования. Результаты показывают значения микротвердости 5,6 ГПа с соответствующим увеличением вязкости разрушения. В работа [10] приведено исследование о влиянии углеродных нанотрубок в качестве армирующего элемента, в результате пока-

зано, что добавление УНТ может привести к более высокому упрочнению композита на основе металлической матрицы. Авторами [11] показано, что внедрение 2% УНТ в композит Ni_3Al увеличивает модуль Юнга на 42%, а предел прочности более, чем на 50%. Так же в данной работе изучено влияние углов ориентации углеродных нанотрубок на механические свойства интерметаллида Ni_3Al . Показано, что ориентированные вдоль приложения нагрузки УНТ дают наибольший армирующий эффект.

В рамках данного исследования изучено влияние объемной доли УНТ на механические свойства интерметаллида Al_2Ni_3 при различных температурах методом молекулярной динамики. Данный метод широко используется для изучения поведения и свойств материалов на молекулярном уровне при различных условиях,

таких как температуры, давления и химические воздействия [12, 13].

Материалы и методы

Имитационная модель. В данной работе для выполнения моделирования методом молекулярной динамики использовался крупномасштабный атомно-молекулярный параллельный симулятор (LAMMPS) [14]. Визуализация результатов осуществлялась с помощью программного обеспечения OVITO [15]. На рисунке 1 приведена модель интерметаллида Al_2Ni_3 , которая содержит внедренные углеродные нанотрубки типа «зигзаг» с хиральными индексами (8, 0).

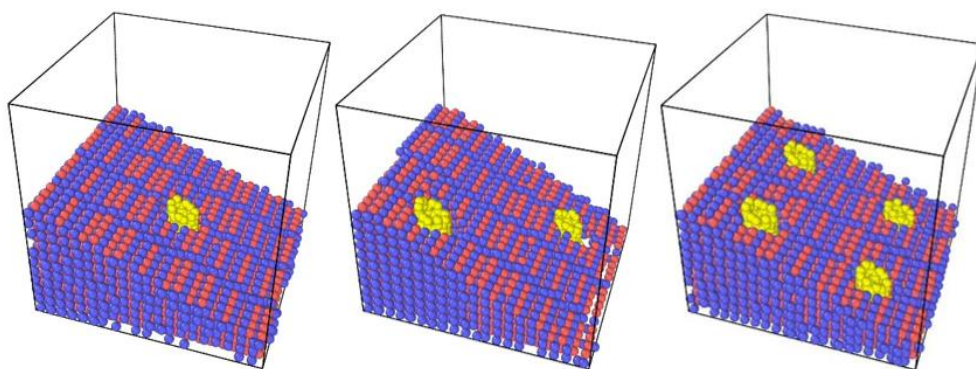


Рис.1. Модель Al_2Ni_3 с внедренными углеродными нанотрубками «типа зигзаг», хиральными индексами (8, 0).

Модель имеет 4 вариации: чистый Al_2Ni_3 , с одной (1,02 % об.д.), двумя (2,02 % об.д.) и четырьмя (6 % об.д.) УНТ. Сначала была создана модель металлической матрицы Al_2Ni_3 , затем были вырезаны отверстия по всей высоте кристалла и в центр внедрены УНТ. Число моделируемых атомов для изучаемых моделей составляло от 15100 до 15800 атомов. Диаметр отверстия подбирался исходя из диаметра углеродной нанотрубки, для уравнивания сил Ван-дер-Ваальса, к диаметру нанотрубки прибавлялись 3 Å. Постоянная одноосная нагрузка прикладывалась вдоль направления [001], угол ориентации УНТ по отношению к прикладываемой нагрузке составлял

0°. Вдоль всех направлений использовались периодические граничные условия.

Выбор потенциалов взаимодействия. Выбор потенциала межатомного взаимодействия играет важную роль в точности результатов моделирования. В данном случае полная энергия интерметаллида, армированного углеродными нанотрубками, состоит из трех частей [12]:

$$E_{total} = E_{M-M} + E_{C-C} + E_{M-C}$$

В данном исследовании использовано три межатомных взаимодействия:

- (1) Взаимодействие между атомами углерода в УНТ (CC) описывался с помощью потенциала AIREBO [16].
- (2) Взаимодействие между атомами металлической матрицы (Ni-Al) описывался разработан-

ным Мишиным потенциалом метода внедренных атомов (EAM) [17].

(3) Взаимодействие между углеродом и атомами металлической матрицы (C-Ni и C-Al) описывается с помощью потенциала Леннарда-Джонса [18].

Результаты и обсуждение

Как известно, температурные колебания являются важным фактором, существенно влияющим на изменения прочностных характеристик материала.

Для рассматриваемого интерметаллида Al_2Ni_3 были рассчитаны кривые напряжение/деформация для чистого кристалла и композитов Al_2Ni_3 , армированных различным количеством УНТ, при одноосном растягивающей нагрузке. Результаты полученных измерений при температурах от 300 К до 1700 К представлены на рисунке 2.

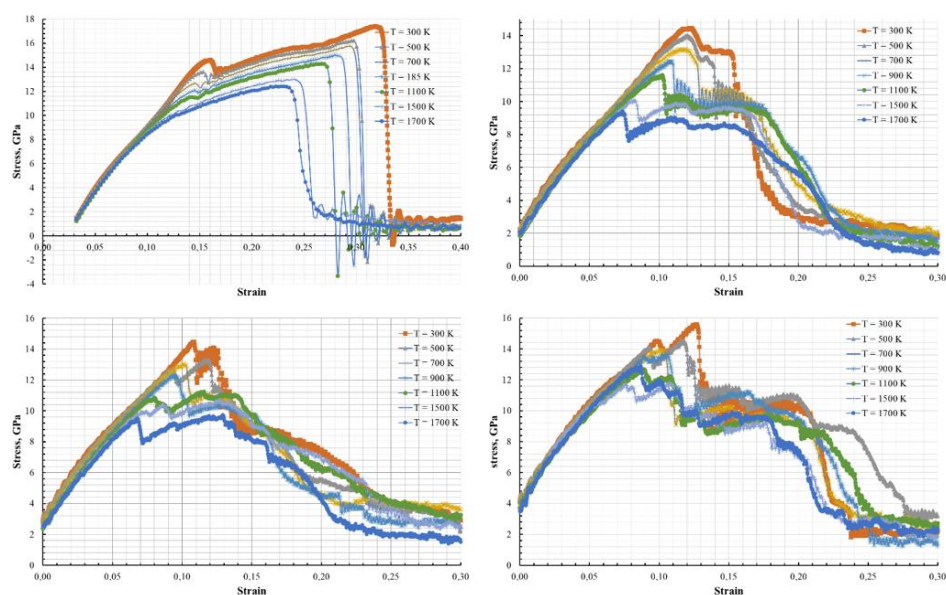


Рис. 2. Кривые напряжения-деформации для композитов Al_2Ni_3 и Al_2Ni_3 -CNT при различных температурах.

Fig. 2. Stress-strain curves for Al_2Ni_3 and Al_2Ni_3 -CNT composites at different temperatures.

При растяжении чистого Al_2Ni_3 в области $0,13 < \epsilon < 0,15$ на кривой появляется скачок напряжения, свидетельствующий о начале пластической деформации. Для композитов с 2 и 4 УНТ это диапазон смещается в область $0,07 < \epsilon < 0,1$. Первоначальное небольшое падение напряжения означает, что вся структура превзошла предел текучести. Это снижение напряжения соответствует фазе текучести интерметаллида Al_2Ni_3 , которая возникает из-за деформации растяжения определенных атомов, окружающих УНТ.

Предел прочности определялся как наибольшее значение напряжения на кривых представленных на рисунке 2. Падение предела прочности с внедрением УНТ при растягивающей нагрузке обусловлено

наличием дополнительных напряжений в кристалле, возникающих в месте контакта металла и нанотрубки, что приводит к появлению дислокаций при меньших деформациях. Но определяющим фактором является методика эксперимента, т.е. периодические граничные условия, это не обеспечивает сохранение объема, и при растяжении свободный объем локализуется вблизи нанотрубок, уменьшает их роль как армирующего элемента, ослабляя композит. Модуль упругости рассчитывался путем регрессионного анализа. Результаты для всех моделей композита Al_2Ni_3 приведены на рисунке 3.

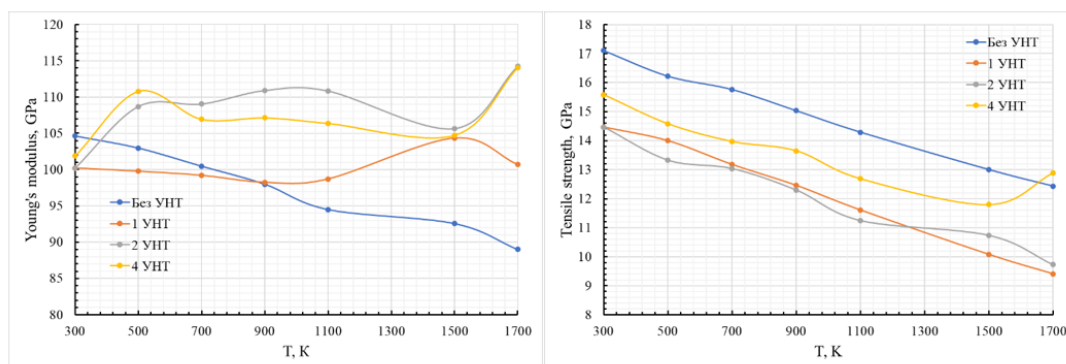


Рис. 3. Механические свойства интерметаллида Al_2Ni_3 без УНТ и с различным количеством УНТ в диапазоне температур 300К-1700К: а) модуль Юнга; б) предел прочности.

Fig. 3. Mechanical properties of the intermetallic compound Al_2Ni_3 without CNTs and with different amounts of CNTs in the temperature range of 300K-1700K: a) Young's modulus; b) tensile strength.

Отмечается, что внедренные УНТ повлияли на увеличение модуля упругости: для модели с одной УНТ видим повышения на 11%, для модели с четырьмя УНТ на 28%. С увеличением температуры модуль Юнга имеет тенденцию к уменьшению, хотя для некоторых отдельных точек фиксировался рост в композите. Также стоит отметить, что температура оказывает меньшее влияние на модуль Юнга в композите Al_2Ni_3 -УНТ, чем в чистом интерметаллиде. Для такой механической характеристики как предел прочности отмечается снижение значение с увеличением температуры. Так же отмечается, что данная характеристика для всех моделей с УНТ имеет значение ниже, чем в модели чистого кристалла. Модели с 1 и 2 УНТ имеют близкие значения, на 5% выше значения имеет модель с 4 УНТ.

Выводы

Методом молекулярной динамики были изучены механические характеристики интерметаллида Al_2Ni_3 , армированного углеродными нанотрубками, при одноосной нагрузке при температурах 300К – 1700 К. Полученные результаты показали, что температура имеет существенное влияние на изменения изучаемых характеристик при растягивающей нагрузке. При низких температурах (300 К) влияние армирования УНТ не отмечается. При высоких

температурах (> 300 К) отмечали повышение модуля упругости по сравнению с чистым кристаллом Al_2Ni_3 . Наибольший эффект достигается для модели с двумя УНТ. Что касается предела прочности, то внедренные УНТ оказали отрицательное влияние на композит, как при низких, так и при высоких температурах. Определяющим фактором является формирование дефектных структур в виде пор вблизи контакта металла и УНТ ввиду методики эксперимента с периодическими граничными условиями, накладываемыми на модель. Также важную роль играет слоистая структура металлической матрицы для данных направлений нагружения.

Список литературы

1. Yamanoglu Y., Karakulak E., Zeren M., Koc F.G. Effect of Nickel on Microstructure and Wear Behaviour of Pure Aluminium Against Steel and Alumina Counterfaces // International Journal of Cast Metal Research. 2013. V. 26. P. 289-295.
2. Zhang Z., Akiyama E., Watanebe Y., Katada Y., Tsuzaki K. Effect of A-Al/Al₃Ni Microstructure on The Corrosion Behaviour of Al-5.4 wt% Ni Alloy Fabricated by Equal-Channel Angular Pressing // Corrosion Science. 2007. V. 49. P. 2962-2972.
3. Thostenson E.T., Ren Z., Chou T.W. Advances in the science and technology of carbon nanotubes and their composites: a review // Compos. Sci. Technol. 2001. V. 61. P. 1899-1912.
4. Haggemueller R., Gommans H., Rinzler A., Fischer J.E., Winey K. Aligned single-wall carbon nanotubes in composites by melt processing methods // Chem. Phys. Lett. 2000. V. 330. P. 219-225.

5. Peigney A., Flahaut E., Laurent C., Chastel F., Rousset A. Aligned carbon nanotubes in ceramic-matrix nanocomposites prepared by high-temperature extrusion // *Chem. Phys. Lett.* 2002. V. 352. P. 20–25.

6. Suarez S., Lasserre F., Mücklich F. Mechanical properties of MWNT/Ni bulk composites: influence of the microstructural refinement on the hardness // *Mater. Sci. Eng., A*. 2013. V. 587. P. 381–386.

7. Pang L.-X., Sun K.-N., Ren S., Sun C., Fan R.-H., Lu Z.-H. Fabrication and microstructure of Fe3Al matrix composite reinforced by carbon nanotube // *Mater. Sci. Eng., A*. 2007. V. 447. P. 146–149.

8. Bochenek K., Basista M. Advances in processing of NiAl intermetallic alloys and composites for high temperature aerospace applications // *Prog. Aersp. Sci.* 2015. V. 79. P. 136–146.

9. Ameri S., Sadeghian Z., Kazeminezhad I. Effect of CNT addition approach on the microstructure and properties of NiAl-CNT nanocomposites produced by mechanical alloying and spark plasma sintering // *Intermetallics*. 2016. V. 76. P. 41–48.

10. Esawi A., Morsi K., Sayed A., Taher M., Lanka S. Effect of carbon nanotube (CNT) content on the mechanical properties of CNT-reinforced aluminium composites // *Compos. Sci. Technol.* 2010. V. 70. P. 2237–2241.

11. Янковская У.И., Захаров П.В. Молекулярно-динамическое моделирование одноосной нагрузки на композит при различных углах ориентации УНТ // *Измерения, автоматизация и моделирование в промышленности и научных исследованиях*. 2024. с. 38-39.

12. Янковская У.И., Старостенков М.Д., Медведев Н.Н., Захаров П.В. Методы моделирования композитов, армированных углеродными нанотрубками: обзор и перспективы // *Компьютерные исследования и моделирование*. 2024. т. 16. № 5. с. 1143-1162.

13. Yankovskaya U.I., Starostenkov M.D., Markidonov A.V., Kazakov A.M., Korznikova E.A., Zakharov P.V. Enhanced mechanical properties of Ni3Al composites reinforced with single-walled and multi-walled carbon nanotubes: An atomistic modeling study // *Journal of Micromechanics and Molecular Physics*. 2024. V. 09, No. 02n03. pp. 99-105.

14. Plimpton S. Fast parallel algorithms for short-range molecular dynamics // *J. Comput. Phys.* 1995. V. 117. P. 1–19

15. Stukowski A. Visualization and analysis of atomistic simulation data with OVITO—the Open Visualization Tool // *Model. Simul. Mater. Sci. Eng.* 2010. V. 18. P. 015012.

16. Stuart S. J., Tutein A. B., Harrison J. A. A reactive potential for hydrocarbons with intermo-

lecular interactions // *J. Chem. Phys.* 2000. V. 112. P. 6472–6486.

17. Pun G. P., Mishin Y. Development of an interatomic potential for the Ni-Al system // *Phil. Mag.* 2009. V. 89. P. 34-36.

18. Zhang Ch., Lu Ch., Pei L., Li J., Wang R. Molecular Dynamics Simulation of the Negative Poisson's Ratio in Graphene/Cu Nanolayered Composites: Implications for Scaffold Design and Tele-communication Cables // *ACS Appl. Nano Mater.* 2020. V. 3, No. 1. P. 496–505.

Информация об авторах

У.И. Янковская – аспирант Алтайского государственного технического университета, старший преподаватель кафедры высшей математики Санкт-Петербургского политехнического университета.

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

А.С. Нарсеев – лаборант-исследователь кафедры физики Санкт-Петербургского политехнического университета.

О.Г. Комиссаренко – студент института машиностроения, материалов и транспорта Санкт-Петербургского политехнического университета.

П.В. Захаров – доктор физико-математических наук, директор института физики и математики Санкт-Петербургского политехнического университета.

References

1. Yamanoglu, Y., Karakulak, E., Zeren, M., Koc, F.G. (2013). Effect of Nickel on Microstructure and Wear Behaviour of Pure Aluminium Against Steel and Alumina Counterfaces. *International Journal of Cast Metal Research*, 26, 289-295.

2. Zhang, Z., Akiyama, E., Watanebe, Y., Katada, Y., Tsuzaki, K. (2007). Effect of Al-Al3Ni Microstructure on The Corrosion Behaviour of Al–5.4 wt% Ni Alloy Fabricated by Equal-Channel Angular Pressing. *Corrosion Science*, 49, 2962-2972.

3. Thostenson, E.T., Ren, Z., Chou, T.W. (2001). Advances in the science and technology of carbon nanotubes and their composites: a review. *Compos. Sci. Technol.* 61, 1899–1912.

4. Haggemueller, R., Gommans, H., Rinzler, A., Fischer, J.E., Winey, K. (2000). Aligned single-wall carbon nanotubes in composites by melt processing methods. *Chem. Phys. Lett.* 330, 219–225.

5. Peigney, A., Flahaut, E., Laurent, C., Chastel, F., Rousset, A. (2002). Aligned carbon nanotubes in ceramic-matrix nanocomposites prepared by high-temperature extrusion. *Chem. Phys. Lett.*, 352, 20–25.
6. Suarez, S., Lasserre, F., Mücklich, F. (2013). Mechanical properties of MWNT/Ni bulk composites: influence of the microstructural refinement on the hardness. *Mater. Sci. Eng., A*, 587, 381–386.
7. Pang, L.-X., Sun, K.-N., Ren, S., Sun, C., Fan, R.-H., Lu, Z.-H. (2007). Fabrication and microstructure of Fe₃Al matrix composite reinforced by carbon nanotube. *Mater. Sci. Eng., A*, 447, 146–149.
8. Bochenek, K., Basista, M. (2015). Advances in processing of NiAl intermetallic alloys and composites for high temperature aerospace applications. *Prog. Aerosp. Sci.*, 79, 136–146.
9. Ameri, S., Sadeghian, Z., Kazeminezhad, I. (2016). Effect of CNT addition approach on the microstructure and properties of NiAl-CNT nanocomposites produced by mechanical alloying and spark plasma sintering. *Intermetallics*, 76, 41–48.
10. Esawi, A., Morsi, K., Sayed, A., Taher, M., Lanka, S. (2010). Effect of carbon nanotube (CNT) content on the mechanical properties of CNT-reinforced aluminium composites. *Compos. Sci. Technol.*, 70, 2237–2241.
11. Yankovskaya, U.I., Zakharov, P.V. (2024). Molecular dynamics modeling of uniaxial loading on a composite at different orientation angles of CNTs. *Measurements, automation and modeling in industry and scientific research*, 38–39.
12. Yankovskaya, U.I., Starostenkov, M.D., Medvedev, N.N., Zakharov, P.V. (2024). Methods for modeling carbon nanotube-reinforced composites: review and prospects. *Computer Research and Modeling*, 16(5), 1143–1162.
13. Yankovskaya, U.I., Starostenkov, M.D., Markidonov, A.V., Kazakov, A.M., Korznikova, E.A., Zakharov, P.V. (2024). Enhanced mechanical properties of Ni₃Al composites reinforced with single-walled and multi-walled carbon nanotubes: An atomistic modeling study. *Journal of Micromechanics and Molecular Physics*, 09(02n03), 99–105.
14. Plimpton, S. (1995). Fast parallel algorithms for short-range molecular dynamics. *J. Comput. Phys.*, 117, 1–19.
15. Stukowski, A. (2010). Visualization and analysis of atomistic simulation data with OVITO—the Open Visualization Tool. *Model. Simul. Mater. Sci. Eng.*, 18, 015012.
16. Stuart, S. J., Tutein, A. B., Harrison, J. A. (2000). A reactive potential for hydrocarbons with intermolecular interactions. *J. Chem. Phys.*, 112, 6472–6486.
17. Pun, G. P., Mishin Y. (2009). Development of an interatomic potential for the Ni-Al system. *Phil. Mag.*, 89, 34–36.
18. Zhang, Ch., Lu, Ch., Pei, L., Li, J., Wang, R. (2020). Molecular Dynamics Simulation of the Negative Poisson's Ratio in Graphene/Cu Nanolayered Composites: Implications for Scaffold Design and Telecommunication Cables. *ACS Appl. Nano Mater.*, 3(1), 496–505.

About the authors

U.I. Yankovskaya – postgraduate student of the Altai State Technical University, senior lecturer of the Department of Higher Mathematics of the St. Petersburg Polytechnic University.

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

A.S. Narseyev – laboratory assistant-researcher of the Department of Physics of the St. Petersburg Polytechnic University.

O.G. Komissarenko – student of the Institute of Mechanical Engineering, Materials and Transport of the St. Petersburg Polytechnic University.

P.V. Zakharov – Doctor of Physical and Mathematical Sciences, Director of the Institute of Physics and Mathematics of the St. Petersburg Polytechnic University.

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

Статья поступила в редакцию 16.04.2025; одобрена после рецензирования 22.04.2025; принята к публикации 05.05.2025.

The article was received by the editorial board on 16 Apr. 2025; approved after reviewing 22 Apr. 2025; accepted for publication 05 May 2025.

Научная статья

1.3.8. Физика конденсированного состояния (физико-математические науки)

УДК 537.9

doi: 10.25712/ASTU.1811-1416.2025.02.008

ВЛИЯНИЕ ЩЕЛОЧНОЙ СРЕДЫ НА ГОТОВЫЕ ИЗДЕЛИЯ ИЗ ЧИСТЫХ ФОТОПОЛИМЕРНЫХ СМОЛ И СМОЛ, НАПОЛНЕННЫХ ГРАФИТОМ

Мария Васильевна Солонинкина¹, Дмитрий Владимирович Логинов²

^{1,2} Петрозаводский государственный университет, Петрозаводск, Россия

¹Карельский научный центр РАН, Петрозаводск, Россия

¹mas31393@yandex.ru, <https://orcid.org/0009-0001-3261-1960>

²logindm@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0003-3255-2603>

Аннотация. Исследование направлено на разработку новых композиционных материалов на основе фотополимерных смол, модифицированных микродисперсным графитовым наполнителем, с целью повышения химической устойчивости к агрессивной щелочной среде. Актуальность работы обусловлена необходимостью создания химически стойких фотополимерных смол к щелочной среде для использования в машиностроении, в частности, при производстве строительных 3D-принтеров, печатающих бетоном. Приведены результаты создания графитового наполнителя для модификации фотополимерных смол марок SUNLU ABS-Like (Китай), HARZ Labs Industrial Nylon-Like (Россия) и HARZ Labs Industrial Rigid (Россия), полученного с использованием шаровой планетарной мельницы. Приведен анализ структуры подготовленного графитового наполнителя, включающий рентгеноструктурный анализ и растровую электронную микроскопию. Описаны процессы создания модифицированных фотополимерных смол и оценка влияния наполнителя на химическую устойчивость смол к щелочной среде методом контакта образцов с щелочной средой. В результате исследования установлено, что размеры частиц графитового наполнителя варьировались от 10 до 40 мкм, а анализ структуры показал, что он близок к характеристикам гексагонального графита. Кроме того, результаты анализа образцов фотополимерных смол, содержащие 10% графита от массы смолы, свидетельствуют о том, что они демонстрируют наибольшую устойчивость к воздействию щелочной среды по сравнению с чистыми фотополимерными смолами.

Ключевые слова. фотополимерная смола, композит, графит, рентгеновская дифракция, растровая электронная микроскопия, щелочная среда, аддитивные технологии

Благодарности. Исследования, описанные в данной работе, были проведены в рамках проекта "Разработка способа упрочнения деталей строительных 3D-принтеров, изготовленных из фотополимерных смол", поддержанного в рамках Программы поддержки НИОКР студентов, аспирантов и лиц, имеющих ученую степень, обеспечивающих значительный вклад в инновационное развитие отраслей экономики и социальной сферы Республики Карелия, в 2024 году, финансируемой Правительством Республики Карелия (Договор №3-Г24 от 20.03.2024 между ФГБОУ ВО "Петрозаводский государственный университет" и Фондом венчурных инвестиций Республики Карелия).

Для цитирования: Солонинкина М.В., Логинов Д.В. Влияние щелочной среды на готовые изделия из чистых фотополимерных смол и смол, наполненных графитом // Фундаментальные проблемы современного материаловедения. 2025. Т. 22, № 2. С. 201-209. doi: 10.25712/ASTU.1811-1416.2025.02.008

Original article

THE INFLUENCE OF ALKALINE MEDIUM ON FINISHED PRODUCTS MADE OF PURE PHOTOPOLYMER RESINS AND RESINS FILLED WITH GRAPHITE

Maria V. Soloninkina¹, Dmitriy V. Loginov²^{1,2} Petrozavodsk State University, Petrozavodsk, Russia¹ Karelian Scientific Center of the Russian Academy of Sciences, Petrozavodsk, Russia ¹mas31393@yandex.ru, <https://orcid.org/0009-0001-3261-1960>²logindm@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0003-3255-2603>

Abstract. The research is aimed at developing new composite materials based on photopolymer resins modified with microdispersed graphite filler in order to increase chemical resistance to aggressive alkaline environment. The relevance of the work is due to the need to create chemically resistant photopolymer resins to an alkaline environment for use in mechanical engineering, in particular, in the production of construction 3D printers that print concrete. The results of the creation of a graphite filler for the modification of photopolymer resins of the brands SUNLU ABS-Like (China), HARZ Labs Industrial Nylon-Like (Russia) and HARZ Labs Industrial Rigid (Russia) obtained using a spherical planetary mill are presented. The analysis of the structure of the prepared graphite filler, including X-ray diffraction analysis and scanning electron microscopy, is presented. The processes of creating modified photopolymer resins and evaluating the effect of filler on the chemical resistance of resins to an alkaline medium by contacting samples with an alkaline medium are described. As a result of the study, it was found that the particle sizes of graphite filler ranged from 10 to 40 microns, and an analysis of the structure showed that it was close to the characteristics of hexagonal graphite. In addition, the results of the analysis of samples of photopolymer resins containing 10% graphite by weight of the resin indicate that they demonstrate the greatest resistance to the effects of an alkaline environment compared with pure photopolymer resins.

Keywords. photopolymer resin, composite, graphite, X-ray diffraction, scanning electron microscopy, alkaline medium, additive technologies.

Acknowledgements. The research described in this paper was carried out within the framework of the project "Development of a method for strengthening parts of construction 3D printers made of photopolymer resins", supported under the R&D Support Program for students, postgraduates and persons with academic degrees who make a significant contribution to the innovative development of economic and social sectors of the Republic of Karelia in 2024. funded by the Government of the Republic of Karelia (Agreement No. 3-G24 dated 03/20/2024 between Petrozavodsk State University and the Venture Capital Fund of the Republic of Karelia).

For citation: Soloninkina M.V. & Loginov D.V. (2025). The influence of an alkaline medium on finished products made of pure photopolymer resins and resins filled with graphite. *Fundamental'nye problemy sovremennogo materialovedeniya (Basic Problems of Material Science (BPMS))*, 22(2), 201-209. (In Russ.). doi: 10.25712/ASTU.1811-1416.2025.02.008.

Введение

В XXI веке аддитивные технологии активно вошли в жизнь человека. Современные 3D-принтеры находят свое применение в различных сферах деятельности: от бытового использования до сложных производств и медицины [1-5]. Бытовое использование 3D-принтеров в эпоху индустрии уступает интересу к их роли в промышленных производственных процессах. Аддитивные технологии позволяют создавать детали практически любой геометрии, сокращая временные затраты и увеличивая производительность изделий. Кроме того, на рынке представлен широкий выбор материалов для производства конечных изделий с различными

показателями прочности и качества, к которым относятся и магнитные материалы, и полимерные, и даже цемент [6-8]. Одной из распространенных технологий 3D-печати в промышленности является SLA-технология, для которой в качестве исходного материала используется фотополимерная смола, обладающая уникальными свойствами, которые обеспечивают ей высочайшую прочность.

На рынке представлено широкое разнообразие фотополимерных смол с набором различных физико-химических свойств, что позволяет выбирать фотополимерную смолу в соответствии с конкретной поставленной технической задачей [9]. Однако следует учитывать, что в зависимости от метода печати, соблюдения ре-

комендаций производителя по использованию и печати конечных изделий из фотополимерных смол, условий на предприятии (температуры, влажности, наличие пыли в воздухе и т.д.), характеристики конечных изделий могут отличаться от технических требований, предъявляемыми к конечному изделию на конкретном предприятии.

Помимо этого, физико-химические характеристики фотополимеров могут изменяться под воздействием ряда внешних факторов, в которых они будут использоваться, одним из которых является щелочная среда. Компания ООО «Лерто» [10], по заявке которой осуществлялось выполнение гранта, производит строительные 3D-принтеры для печати бетоном, детали которого изготавливаются из фотополимерных смол подверженные быстрому износу. Бетон приобретает щелочность с водородным показателем pH равным 13, когда цемент и вода вступают в реакцию. Известно, что щелочные растворы, такие как гидроксид натрия (NaOH) или калия (KOH), способны вызывать различные химические реакции с компонентами фотополимерных смол [11]. Основное влияние заключается в гидролизе полимерной цепи, что может приводить к разрыву связей и снижению механической прочности изделия. В дополнение к изменению механических свойств, щелочная среда также способна оказывать негативное воздействие на поверхность изделий. На ней могут образовываться трещины и другие дефекты, существенно сокращающие срок службы готовых продуктов.

Это, в свою очередь, подчеркивает необходимость исследования новых материалов и методов модификации свойств уже существующих материалов.

В работе проведены исследования устойчивости к щелочной среде доступных на рынке фотополимерных смол, представленных в таблице 1, из категории «инженерные», используемые для создания конечных изделий и обладающие улучшенными характеристиками, в частности, химической стойкостью к органическим растворителям. Задачи, поставленные при исследовании, заключаются в проведении эксперимента контакта образцов чистых фотополимерных смол с щелочной средой, подготовке графитового наполнителя для модификации фотополимерных смол, исследование его структуры методом рентгеновской дифракции и оценке размерности частиц с помощью рас-

товой электронной микроскопии (РЭМ), а также создании композита модифицированной фотополимерной смолы наполнителем и исследование его на изменение устойчивости к щелочной среде.

Таблица 1 – Исследуемые образцы фотополимерных смол

№ образца	Торговое название	Страна производитель
1	SUNLU ABS-Like	Китай
2	HARZ Labs Industrial Nylon-Like	Россия
3	HARZ Labs Industrial Rigid	Россия
4	SUNLU ABS-Like с добавлением графита	
5	HARZ Labs Industrial Nylon-Like с добавлением графита	
6	HARZ Labs Industrial Rigid с добавлением графита	

Методика эксперимента. Создание графитового наполнителя для фотополимерных смол было выполнено на кафедре физики твердого тела Петрозаводского государственного университета (ПетрГУ, Петрозаводск, Россия) с использованием планетарной мельницы марки PULVERISETTE 7 premium line.

Исследование рентгеноструктурных характеристик графита проводились в Учебно-научной лаборатории рентгеноструктурного анализа и компьютерного моделирования Петрозаводского государственного университета (ПетрГУ, Петрозаводск, Россия) на автоматизированном дифрактометре ДРОН-4 в MoK α -излучении ($\lambda = 0.7107 \text{ \AA}$), монохроматизированном кристаллом пиролитического графита. Рентгеновские дифракционные картины снимались в автоматическом режиме в интервале углов рассеяния от 2 до 70°, с шагом 0.2°, и с 70 до 145° с шагом 0.5°, время экспозиции в каждой точке составило 10 секунд. Съемки проводились в геометрии на просвет. Экспериментальные кривые распределения интенсивности рассеяния $I_{\text{изм}}(2\theta^\circ)$ усреднялись по 10 съемкам. Затем, согласно методике, изложенной в работе 12, в экспериментальные кривые распределения интенсивности рассеяния $I(2\theta^\circ)$ были введены поправки на комптоновское рассеяние, поляризацию, поглощение и переведены в электрон-

ные единицы (эл. ед.) и рассчитывали парные функции $D(r)$, характеризующие распределение электронной плотности материала.

Из кривых распределения парных функций $D(r)$ для графитового наполнителя были рассчитаны радиусы координационных сфер r_{ij} их размытия σ_{ij} и координационные числа N_{ij} . Для расчета в первом приближении были приняты радиусы координационных сфер r_i , рассчитанные для гексагонального графита, который представляет собой изученную кристаллическую структуру с плотнейшей двухслойной гексагональной упаковкой [13].

Оценка размерности частиц подготовленного наполнителя проводилась на растровом электронном микроскопе (РЭМ) Hitachi Scanning Electron Microscope SU1510 в наноцентре Петрозаводского государственного университета (ПетрГУ, Петрозаводск, Россия).

Печать образцов кубической формы чистых фотополимерных смол для исследования на устойчивость к щелочной среде осуществлялась на 3D-принтере марки Anycubic Photon S (Anycubic Light-cured) 1000. Принтер обладает следующими параметрами: скорость печати 10–20 мм/ч, длина волны ультрафиолетового излучения 405 нм, рабочая камера 115х65х165 мм, технология печати DLP/LCD, источник света УФ-LED, разрешение 2560*1440 dpi, толщина слоя от 10 мкм.

Создание композита модифицированной фотополимерной смолы с использованием порошкового графитового наполнителя осуществлялось в химическом стакане при комнатной температуре и перемешивалось до достижения однородной консистенции с помощью магнитной мешалки марки ТАГЛЕР ММ-135НМ, работающей на скорости 400 об/мин. Образцы кубической формы из модифицированной фотополимерной смолы со стороны размером 2 см были изготовлены с помощью 3D-печати на принтере BIQU Pixel L. Данный 3D-принтер обладает следующими параметрами: длина волны УФ 405 нм, источник света УФ-LED, рабочая камера 115х65х165 мм, разрешение печати 2560*1440 dpi, технология печати LCD, толщина слоя до 10 мкм, скорость печати 10–20 мм/ч.

Исследования образцов на устойчивость к химическим воздействиям (щелочная среда) проводились методом моделирования процесса контакта образцов с щелочной средой. Для этого образцы помещали в химический стакан

объемом 30 мл, при комнатной температуре, заполненный щелочной средой с водородным показателем pH равным 13. Во время проведения эксперимента осуществлялся визуальный контроль за изменением внешнего вида образцов с интервалом в 12 часов. По истечении 36 часов изделия извлекались, промывались водой и просушивались в течение 30 минут при комнатной температуре.

Результаты исследования и их обсуждения. Поскольку выбор наполнителя обусловлен конкретными требованиями к свойствам конечного продукта, а именно устойчивости к щелочной среде, наиболее оптимальным химически инертным наполнителем является графит. Это доступный материал, производимый и поставляемый российскими производителями, а также не требующий значительных затрат на оборудование. Кроме того, согласно информации управления недропользования Министерства природопользования и экологии Республики Карелия [13], в Карелии насчитывается одно крупное месторождений графита – Ихальское месторождение, при флотации которого содержание углерода достигает порядка 90% и отвечает требованиям государственных стандартов на графит.

Подготовленный графитовый наполнитель представлял собой темно-серый кристаллический порошок, обладающий слабым металлическим блеском и рыхлой структурой. Параметры процесса производства которого представлены в таблице 2.

Таблица 2 – Параметры приготовления графитового наполнителя для модификации фотополимерной смолы

Параметр	Количество	Продолжительность
Число циклов	20	10 минут
Пауза между циклами	9	1 минута
Реверс вращения	-	Да
Скорость вращения	-	500 об/мин
Размер молящих шаров	-	5 мм
Число шаров помола	-	50
Материал шаров помола	-	агат

Стоит отметить, что 3D-принтеры способны печатать с порошками мелкой фракции микронного размера. Соответственно, необходимо, чтобы частицы используемых порошков наполнителей соответствовали указанному диапазону. Оценка размеров полученных частиц в образце графитового наполнителя, проведенная с помощью РЭМ, показала, что размеры частиц варьировались от 5 мкм до 25 мкм (рис. 1), что является допустимыми размерами для применения в 3D-печати.

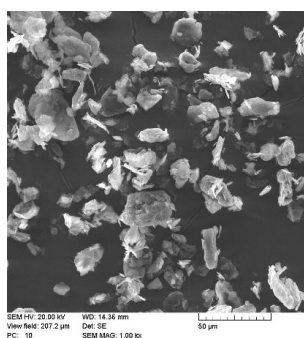


Рис. 1. РЭМ изображение графитового наполнителя

В ходе рентгенографического эксперимента была получена рентгенограмма образца графитового наполнителя (рис. 2, а), на которой наблюдается набор узких рефлексов. Присутствует максимум в области $2\theta = 12^\circ$, характерный для отражения (002) графита. Остальные положения основных максимумов также совпадают с аналогичными значениями для гексагонального графита, что указывает на упорядоченную структуру графитового наполнителя. Согласно литературным источникам [14], графит отличается высокой устойчивостью к воздействию агрессивных сред, в частности щелочи, когда взаимное расположение кристаллов графита характеризуется упорядоченной кристаллической структурой.

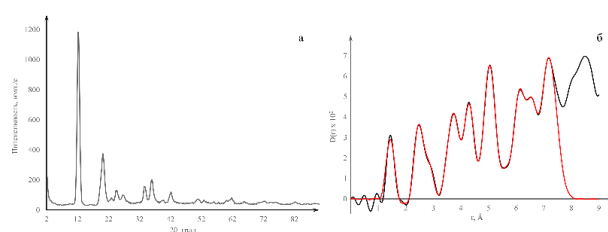


Рис. 2. Результаты рентгеноструктурного анализа графитового наполнителя, где а – картина рассеяния $I(2\theta)$; б – кривые распределения парных функций $D(r)$

На рисунке 2 (б) представлены подбираемая парная функция распределения $D(r)$ и экспериментальная для исследуемого образца. Степень несоответствия подобранной $D_{\text{подоб}}(r)$ с экспериментальной кривой $D_{\text{эксп}}(r)$ составила менее 6%. Полученные данные r_{ij} , N_{ij} , σ_{ij} сведены в таблицу 3.

Таблица 3 – Значения радиусов r_{ij} , размытий σ_{ij} координационных сфер и координационные числа N_{ij} для исследуемого графитового наполнителя

Графит Н			Графитовый наполнитель		
№ сф.	r_{ij} , Å	N_{ij} , ат.	r_{ij} , Å	σ_i , Å	N_i , ат.
1	1.42	3.0	1.44	0.00	2.7 ± 0.1
			1.99	0.00	4.2 ± 0.1
2	2.46	6.0	2.48	0.12	6.67 ± 0.2
3	2.84	3.0	2.87	0.00	2.82 ± 0.1
4	3.35	1.0	3.5	0.00	2.38 ± 0.1
5	3.68	15.0	3.75	0.15	11.43 ± 0.2
6	4.27	21.0	4.29	0.18	16.69 ± 0.4
7	5.01	30.0	5.04	0.21	29.98 ± 0.6
8	5.41	6.0	5.67	0.19	6.62 ± 0.1
9	5.67	3.0	5.83	0.10	3.15 ± 0.7

Из анализа таблицы следует, что радиусы размытий первых трех, шестой и седьмой сфер незначительно отличаются от соответствующих значений для гексагонального графита. Однако для четвертой и пятой сфер у графитового наполнителя наблюдается отклонение радиусов размытий от гексагонального графита в сторону больших значений. Координационные числа первой и пятой сфер графитового наполнителя чуть ниже, чем координационные числа для гексагонального графита указанных сфер. Это может быть обусловлено проявлением краевых условий и наличием точечных дефектов, представленных вакансиями. Со второго номера сферы до девятого, исключая пятый, наблюдается увеличение координационного числа, что может быть обусловлено присутствием обломков сеток или наличием свободных атомов углерода в междоузельном пространстве.

Введение наполнителя в фотополимерную смолу при высоких оборотах с использованием

магнитной мешалки позволяет достичь однородной суспензии без образования комков. Наблюдение за композитом в жидком состоянии в течение суток показало, что порошок не оседает, а остается во взвешенном состоянии в фотополимерной смоле, а цвет композита сохраняет свою однородность.

Опытные образцы кубической формы (2 x 2 см) были изготовлены на 3D-принтере для каждой модифицированной смолы с графитовым наполнителем. Кроме модифицированных смол, также были созданы образцы кубической формы (2 x 2 см), выполненные из чистых фотополимерных смол, используемых для создания композита, с целью анализа влияния введенного наполнителя на устойчивость к химическому воздействию (щелочной среды).

На рисунках 3 – 5 представлены фотографии образцов № 1 – 3 после воздействия на них щелочной среды. Для наглядности с помощью средств коррекции изображений красной линией выделена часть образца, которая помещалась в щелочную среду.

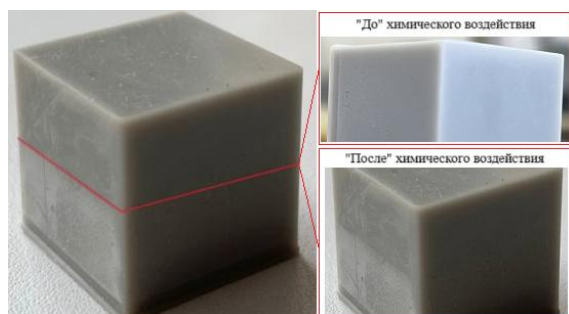


Рис. 3. Изготовленный опытный образец №1 кубической формы после воздействия щелочной среды с pH 13

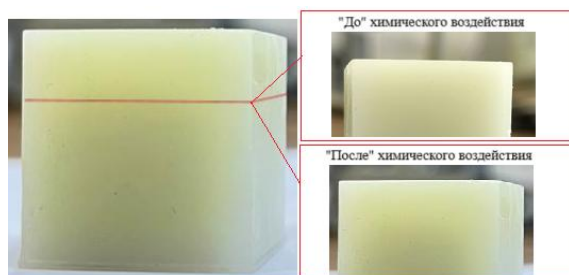


Рис. 4. Изготовленный опытный образец №2 кубической формы после воздействия щелочной среды с pH 13

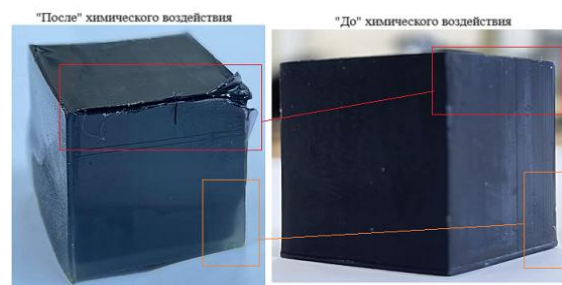


Рис. 5. Изготовленный опытный образец №3 кубической формы после воздействия щелочной среды с pH 13

У образцов №1 (рис. 3) и №2 (рис. 4) после воздействия щелочной среды на параллелепипедах просматривается четкая граница раздела двух сред, что свидетельствует об изменении поверхностного слоя. В результате этого поверхность образцов, погруженных в щелочь, становится гладкой. При визуальном контроле на поверхности опытных образцов, подвергнутых воздействию щелочной среды, не было обнаружено явных видимых повреждений. Также не произошло формоизменений элементов опытного образца: отсутствовали деформированные участки, коробление, то есть разнонаправленные выпучивания плоских частей конструкции, провисания и другие отклонения от первоначального состояния. Эти фотополимерные смолы проявили устойчивость к щелочной среде.

У образца №3 (рис. 5) в течение всего периода наблюдения фиксировалось увеличение расслаивания с образованием глубоких трещин и частичного растворения куба. Также было зафиксировано растворение пигмента фотополимерной смолы, что проявлялось в образовании прозрачных и полупрозрачных участков, ориентирующихся преимущественно по граням куба. В результате, по истечении 36 часов визуального контроля поверхности опытного образца, подвергнутого воздействию щелочной среды, были выявлены явные и заметные повреждения. Щелочная среда с pH 13 способствовала частичному растворению опытного образца, сопровождавшемуся расслоением по всей длине, преимущественно вдоль ребер и углов куба. Произошло формоизменение элементов опытного образца: наблюдались разнонаправленные выпучивания плоских частей конструкции вдоль граней куба, что можно объяснить капиллярным эффектом. При набухании фотополимерной смолы было зафиксиро-

ровано снижение механической прочности: образец стал мягким и поддавался пластинчатой деформации под действием приложенной силы. Фотополимерная смола оказалась неустойчивой к химическому воздействию.

На рисунке 6 представлены модифицированные фотополимерные смолы с графитовым наполнителем после воздействия щелочной среды. По истечении 36 часов нахождения образцов в щелочной среде не было зафиксировано видимых разрушений их структуры. Однако следует отметить, что у образца №6 после воздействия щелочной среды не наблюдалось растворения пигмента фотополимерной смолы; цвет сохраняется благодаря наполнителю – графиту, на который щелочь не оказывает воздействия. Тем не менее, наблюдается расслоение граней, хотя и в меньшей степени, чем у образца без наполнителя. Также при введении графита в образец №2 происходит изменение цвета: смола приобретает светло-серый оттенок, однако на химические характеристики это не сказывается (рис. 6, б). Изменение цвета может лишь ограничить область применения смолы из соображений эстетики или предъявляемых к конечному изделию требований.



Рис. 7. Изготовленные опытные модифицированные образцы графитовым наполнителем после воздействия щелочной среды с pH 13, где а – образец №4; б – образец №5; в — образец №6

Выводы. В качестве модификатора фотополимерных смол был выбран инертный наполнитель графит, представляющий собой кристаллический порошок темно-серого цвета с металлическим блеском. Проведена оценка размеров частиц порошка с использованием растрового электронного микроскопа, в результате чего установлено, что частицы графита имеют размеры от 5 мкм до 25 мкм. Рентгеноструктурный анализ показал, что графитовый наполнитель обладает кристаллической картиной рассеяния и, согласно данным ближнего упорядочения, имеет упорядоченную структуру,

близкую к гексагональному графиту. Введение наполнителей в фотополимерную смолу при высоких оборотах с использованием магнитной мешалки позволяет добиться однородной суспензии без образования комков. Также проведено исследование по образованию осадка наполнителей в фотополимерной смоле с целью определения возможности длительного хранения модифицированной смолы. Установлено, что в течение суток порошок не оседает, а остается во взвешенном состоянии в фотополимерной смоле.

Для исследования влияния наполнителя на устойчивость фотополимерной смолы к щелочной среде была осуществлена печать образцов кубической формы на 3D-принтере как чистых фотополимерных смол, так и смол, наполненных графитом.

Исследование опытных образцов на устойчивость к химическим воздействиям (щелочная среда) после модификации графитом продемонстрировало, что у образца HAZ Labs Industrial Rigid чёрного цвета было зафиксировано незначительное расслоение грани, меньше, чем у образца без наполнителя. После воздействия щелочной среды в течение 36 часов не наблюдалось растворения пигмента фотополимерной смолы благодаря графиту, на который щелочь не оказывает влияния. Остальные два образца фотополимеров марок SUNLU ABS-Like и HAZ Labs Industrial Nylon-Like, подвергнутые воздействию щелочи, показали высокие результаты, аналогично смолам без содержания наполнителя, оставаясь неизменными. Видимых разрушений структуры не наблюдалось. Цвет изменился лишь у образца марки HAZ Labs Industrial Nylon-Like при добавлении графита.

Благодаря инертности наполнителя образцы фотополимерных смол продемонстрировали возрастание устойчивости к щелочной среде. Следовательно, для применения фотополимерных смол в химически активных средах, особенно щелочных, оптимальным наполнителем может служить графит.

Список литературы

1. Симакова Е. А., Селякова К. И., Кравченко Д. Применение 3D-печати в строительстве //Инженерные исследования. – 2021. – №. 1. – С. 3-11. EDN: QZZTUT

2. Диков Ю. Ю. и др. Трёхмерное моделирование с использованием 3D-печати при реконструктивных операциях на нижней челюсти // Саркомы костей, мягких тканей и опухоли кожи. – 2015. – №. 1. – С. 50-54. EDN: UABWRJ
3. Ходер В. Б., Кордикова Е. И., Дьякова Г. Н. Наполненные фотополимерные композиции для 3D-печати методом стереолитографии (обзор) // Труды БГТУ. Серия 2: Химические технологии, биотехнология, геоэкология. – 2022. – №. 1 (253). – С. 27-32. EDN: XVEGMM
4. Данькив В. М. Возможности использования 3D-печати в различных сферах деятельности // Интеграция науки, общества, производства и промышленности: проблемы и перспективы. – 2023. – С. 21-23. EDN: LQTFY
5. Морозов А. Б. Применение 3D-принтеров в машиностроении // Студент и наука: актуальные вопросы современных исследований. – 2023. – С. 46-49. EDN: MXPGKZ
6. Конов Г. А. и др. Обзор 3D-печати изделий из магнитных материалов: виды, применение, достижения и проблемы // Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия. – 2024. – Т. 18. – №. 1. – С. 6-19. EDN: UYHSSF
7. Титов Г. А. Материалы для аддитивных технологий в строительстве // Инженерные исследования. – 2022. – №. 3. – С. 8. EDN: HJDPIE
8. Терентьев О. В., Терентьев О. В. Материалы для 3D-печати // Вызовы и инновационные решения в аграрной науке: материалы Международной науч.-произв. конф.-Майский. – 2024. – С. 147-148. <https://belgau.ru/upload/2024/Том%201%20Инж%20ППС.pdf#page=148>
9. Андруцкая Ю. А., Койда В. А. Сравнительная характеристика фотополимерных смол для печати на 3D-принтере // Теоретические и практические аспекты современной медицины. – 2023. – С. 193-194. EDN: PNFGMV
10. Российский производитель строительных 3D принтеров для цеховой печати бетоном // Лерто URL: <https://lerto.ru/> (дата обращения: 04.02.2025)
11. Ефремова А. Я., Пивовар М. Л., Сабодина М. Н. Изменение эксплуатационных свойств фотополимерных материалов для 3D-печати под воздействием химических факторов // Вестник фармации. – 2022. – №. 4 (98). – С. 75-82. DOI: 10.52540/2074-9457.2022.4.75
12. Алешина Л. А., Фофанов А. Д. Рентгеноструктурный анализ аморфных материалов: учеб. пособие / Л.А. Алешина, А.Д. Фофанов // Петрозаводск: Изд-во ПГУ. — 1987. — 88 с.
13. Кузьмичева Г. М. Теория плотнейших шаровых упаковок и плотных шаровых кладок // МВ Ломоносова. М. – 2000
14. Графит // Управление недропользования Министерство по природопользованию и экологии Республики Карелия URL: http://nedrark.karelia.ru/mnia/grafit_karelia.htm (дата обращения: 04.02.2025)

Информация об авторах

М.В. Солоникина – аспирант кафедры физики твёрдого тела, Петрозаводский государственный университет (ПетрГУ), тел. +7(921)460-26-50, e-mail: mas31393@yandex.ru.

Д.В. Логинов – кандидат физ.мат. наук, доцент кафедры физики твёрдого тела, Петрозаводский государственный университет (ПетрГУ), тел. +7(953)547-57-57,

References

1. Simakova E. A., Selyakova K. I., Kravchenko D. The use of 3D printing in construction // Engineering research. – 2021. – No. 1. – pp. 3-11.
2. Dikov Y.Y., Sobolevskiy V.A., Kropotov M.A., Ivashkov V.Y. Mandible reconstruction, using 3D-printing and virtual stl-models. Bone and soft tissue sarcomas, tumors of the skin. 2015;(1):50-54. (In Russ.)
3. Khoder V. B., Kordikova E. I., Dyakova G. N. Filled photopolymer composites for 3D printing by stereolithography (review) // Proceedings of BSTU. Series 2: Chemical technologies, biotechnology, geoeology. – 2022. – №. 1 (253). – Pp. 27-32.
4. Dankiv V. M. Possibilities of using 3D printing in various fields of activity // Integration of science, society, production and industry: problems and prospects. – 2023. – pp. 21-23.
5. Morozov A. B. Application of 3D printers in mechanical engineering // Student and science: current issues of modern research. - 2023. – pp. 46-49.

6. Konov G. A. and others. Review of 3D printing of magnetic materials: types, applications, achievements and problems //Izvestiya vuzov. Powder metallurgy and functional coatings. – 2024. – Vol. 18. – No. 1. – pp. 6-19.
7. Titov G. A. Materials for additive technologies in construction //Engineering research. – 2022. – No. 3. – p. 8.
8. Terentyev O. V., Terentyev O. V. Materials for 3D printing //Challenges and innovative solutions in agricultural science: proceedings of the International Scientific and Production Conference in May. - 2024. – pp. 147-148.
9. Andruskaya Yu. A., Koida V. A. Comparative characteristics of photopolymer resins for 3D printing //Theoretical and practical aspects of modern medicine. - 2023. – pp. 193-194.
10. Russian manufacturer of construction 3D printers for workshop concrete printing // Lerto URL: <https://lerto.ru> / (date of request: 02/04/2025)
11. Efremova A. Ya., Pivovarov M. L., Sadina M. N. Changing the operational properties of photopolymer materials for 3D printing under the influence of chemical factors //Bulletin of Pharmacy. – 2022. – №. 4 (98). – Pp. 75-82.
12. Alyoshina L. A., Fofanov A.D. X-ray structural analysis of amorphous materials: textbook. manual / L.A. Alyoshina, A.D. Fofanov // Petrozavodsk: Publishing House of PSU. — 1987. — 88 p.
13. Kuzmicheva G. M. Theory of the densest spherical packages and dense spherical masonry //MV Lomonosov. M. – 2000
14. Graphite // Management of Subsoil Use Ministry of Natural Resources and Ecology of the Republic of Karelia URL: http://nedrark.karelia.ru/mnia/grafit_karelia.htm (date of request: 02/04/2025)

Information about the authors

M.V. Soloninkina is a postgraduate student at the Department of Solid State Physics, Petrozavodsk State University (PetrSU), tel. +7(921)460-26-50, e-mail: mas31393@yandex.ru

D.V. Loginov – Candidate of Physical and Mathematical Sciences, Associate Professor of the Department of Solid State Physics, Petrozavodsk State University (PetrSU), phone: +7(953)547-57-57,

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

Статья поступила в редакцию 17.04.2025; одобрена после рецензирования 22.04.2025; принята к публикации 05.05.2025.

The article was received by the editorial board on 17 Apr. 2025; approved after reviewing 22 Apr. 2025; accepted for publication 05 May 2025.

Научная статья

1.3.8. Физика конденсированного состояния (физико-математические науки)

УДК 538.9+543.55+52-334.2

doi: 10.25712/ASTU.1811-1416.2025.02.009

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ И МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА БОРСОДЕРЖАЩИХ ПЭО-ПОКРЫТИЙ, ФОРМИРУЕМЫХ НА МАГНИЕВОМ СПЛАВЕ МА8

Мария Сергеевна Герасименко¹, Сергей Николаевич Сучков²,
Игорь Михайлович Имшинецкий³, Константин Вахтангович Надараиа⁴,
Дмитрий Валерьевич Машталяр⁵, Сергей Леонидович Синебрюхов⁶,
Сергей Васильевич Гнеденков⁷

¹⁻⁷ Институт химии Дальневосточного отделения Российской академии наук, проспект 100-летия
Владивостока, 159, Владивосток 690022, Россия

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

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

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

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

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

⁶ sls@ich.dvo.ru, <https://orcid.org/0000-0002-0963-0557>

⁷ svg21@hotmail.com, <https://orcid.org/0000-0003-1576-8680>

Аннотация. В работе представлено исследование свойств слоев, сформированных на магниевом сплаве МА8 методом плазменного электролитического оксидирования (ПЭО) в борсодержащих электролитах. Электрохимические свойства покрытий исследованы методом электрохимической импедансной спектроскопии. Механические характеристики покрытий оценивались по величине значений микротвердости и модуля Юнга. Показано, что образцы с покрытиями, формируемыми в потенциодинамических режимах, превосходят по показателям коррозионной стойкости сплав без покрытия более чем на 1 порядок величины. Внедрение частиц бора в состав покрытий позволяет улучшить механические свойства: универсальная микротвердость покрытий с частицами превышает на 10–12 % величину данного параметра для базовых ПЭО-покрытий.

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

Благодарности: Работа выполнена в рамках гранта Российского научного фонда (№24-79-00098).

Для цитирования: Герасименко М.С., Сучков С.Н., Имшинецкий И.М., Надараиа К.В., Машталяр Д.В., Синебрюхов С.Л., Гнеденков С.В. Электрохимические и механические свойства борсодержащих ПЭО-покрытий, формируемых на магниевом сплаве МА8 // Фундаментальные проблемы современного материаловедения. 2025. Т. 22, № 2. С. 210-220. doi: 10.25712/ASTU.1811-1416.2025.02.009.

Original article

ELECTROCHEMICAL AND MECHANICAL PROPERTIES OF BORON-CONTAINING PEO-COATINGS FORMED ON MAGNESIUM ALLOY MA8

Mariia S. Gerasimenko¹, Sergey N. Suchkov², Igor M. Imshinetsky³, Konstantine V. Nadaraia⁴,
Dmitry V. Mashtalyar⁵, Sergey L. Sinebryukhov⁶, Sergey V. Gnedenkov⁷

¹⁻⁷ Institute of Chemistry FEB RAS, 159 Pr. 100-Letiya Vladivostoka, Vladivostok, 690022, Russia

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

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

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

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

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

⁶ sls@ich.dvo.ru, <https://orcid.org/0000-0002-0963-0557>

⁷ svg21@hotmail.com, <https://orcid.org/0000-0003-1576-8680>

Abstract. The paper presents a study of the properties of layers formed on magnesium alloy MA8 by plasma electrolytic oxidation (PEO) in boron-containing electrolytes. The electrochemical properties of the coatings were investigated by electrochemical impedance spectroscopy. The mechanical characteristics of the coatings were estimated by the values of microhardness and Young's modulus. It is shown that samples with coatings formed in potentiodynamic modes are superior in terms of corrosion resistance to an uncoated alloy by more than 1 order of magnitude. The introduction of boron particles into the composition of coatings makes it possible to improve the mechanical properties: The universal microhardness of coatings with particles exceeds by 10-12% the value of this parameter for basic PEO coatings.

Keywords: plasma electrolytic oxidation, boron, magnesium, anti-corrosion protection, protective coatings.

Acknowledgements: The work is carried out within the framework of the project of the Russian Science Foundation No.24-79-00098.

For citation: Gerasimenko, M.S., Suchkov, S.N., Imshinetsky, I.M., Nadaraia, K.V., Mashtalyar, D.V., Sinebryukhov, S.L. & Gnedenkov, S.V. (2025). Electrochemical and mechanical properties of boron-containing PEO-coatings formed on magnesium alloy MA8. *Fundamental'nye problemy sovremennogo materialovedeniya (Basic Problems of Material Science (BPMS))*, 22(2), 210-220. (In Russ.). doi: 10.25712/ASTU.1811-1416.2025.02.009.

Введение

В настоящее время для защиты от негативного воздействия окружающей среды магния и его сплавов применяют различные методы модификации поверхности. Одним из перспективных способов повышения коррозионной и механической стойкости является формирование поверхностных слоев методом плазменного электролитического оксидирования (ПЭО) [1–3]. Данный способ широко распространен в промышленности благодаря результатам научных исследований, проводимых различными научными коллективами по всему миру [4–9]. Такой подход является эффективным для получения поверхностных керамикоподобных структур разнообразного химического состава и назначения на металлах вентильной группы, в том числе и на магнии [3]. Покрытия формируются посредством совокупности протекающих электро-, плазмо- и термохимических реакций на поверхности металлических изделий в водных электролитах.

Благодаря протекающим при формировании специфическим реакциям ПЭО-покрытия обладают высокой адгезией к подложке. Протекание на границе раздела электрод/электролит плазменных микрозарядов обуславливает наличие развитой поверхности, подходящей для формирования композитов на основе ПЭО-слоя. Одним из способов улучшения функциональных характеристик ПЭО-покрытий является введение микро- и наночастиц в состав электролита для плазменного

электролитического оксидирования [10–12]. В настоящее время микро- и наноразмерные материалы широко применяются в различных отраслях промышленности, их свойства позволяют создавать материалы, сочетающие в себе уникальные характеристики. Такие материалы востребованы в микроэлектронике, медицине, авиастроении, космической технике и в других областях современной науки и производства.

В мировой научной практике существует множество работ, посвященных модификации поверхности ПЭО-покрытий с использованием вводимых в электролит нано- и микрочастиц [13–18]. Так, в работах [15–17] было показано, что добавление наноразмерных диоксидов циркония и кремния улучшает коррозионные характеристики материала, а введение оксида алюминия или нитрида титана может на порядок увеличивать стойкость покрытий к механическому износу [13, 18]. Частицы оксида цинка могут способствовать приданию антибактериального эффекта поверхности, а включение гидроксиапатита в состав покрытий увеличивает остеоинтеграцию и биосовместимость материала с костной тканью [19]. Частицы диоксида титана могут способствовать проявлению у ПЭО-покрытий фотокаталитических свойств при введении их в состав поверхностного слоя [13, 20].

Материалы и методики исследования

В качестве подложки использовались пластины из магниевом сплава МА8 (в масс. %:

1,30 Мн; 0,15 Се; остальное – Mg) размером $20 \times 15 \times 1,5 \text{ мм}^3$. Перед формированием покрытий образцы шлифовались и обезжиривались. Процесс формирования проводился в биполярном режиме оксидирования, подробно описанном в предыдущей работе [21]. В каче-

стве базового электролита был выбран водный раствор NaF (5 г/л) и Na_2SiO_3 (20 г/л), содержащий частицы бора марок ВВ и ВА (ОСЧ, Россия). В таблице 1 приведены состав электролита для проведения ПЭО, режимов поляризации и обозначение полученных образцов.

Таблица 1. Обозначение исследуемых образцов в зависимости от используемых электролита и режима ПЭО.

Table 1. The designation of the studied samples depends on the electrolyte used and the PEO regime.

№	Электролит	Режим	Образец
1	NaF – 5 г/л; Na_2SiO_3 – 15 г/л	Гальваностатический	ПЭО-2
		Потенциодинамический	ПЭО-4
2	NaF – 5 г/л; Na_2SiO_3 – 15 г/л; ВВ – 5 г/л	Гальваностатический	ВВ12
		Потенциодинамический	ВВ14
3	NaF – 5 г/л; Na_2SiO_3 – 15 г/л; ВА – 2,5 г/л	Гальваностатический	ВА22

Электрохимические свойства сформированных покрытий были исследованы методом электрохимической импедансной спектроскопии. Измерения проводились в трехэлектродной ячейке на установке VersaSTAT MC (Princeton Applied Research, США) при температуре $(36,5 \pm 0,5)^\circ\text{C}$. В качестве электролита использовался 3,5 масс. % раствор NaCl. Электродом сравнения служил насыщенный каломельный электрод (н.к.э.). Рабочая площадь образца составляла 1 см^2 . Для достижения электрохимического равновесия перед началом измерений образцы выдерживались в электролите в течение 30 мин. В качестве возмущающего сигнала подавался синусоидальный импульс амплитудой 10 мВ. Спектр записывался при значении потенциала свободной коррозии в диапазоне частот от 0,01 Гц до 1 МГц с логарифмической разверткой 7 точек на декаду. Обработка данных и моделирование импедансных спектров с использованием соответствующих эквивалентных электрических схем (ЭЭС) производились с помощью программного обеспечения ZView 4. Потенциодинамические кривые записывались в диапазоне потенциалов от $E_C - 0,15 \text{ В}$ до $E_C + 0,50 \text{ В}$ со скоростью развертки 5 мВ/с. Потенциал коррозии (E_C), плотность тока коррозии (I_C), наклон катодного и анодного тафелевских участков поляризационной кривой (β_c , β_a соответственно) были рассчитаны (уравнение (1)) с применением подхода Левенберга-Марквардта [22, 23]. Поляризационное сопротивление (R_p) рассчитывалось по поляризационной кривой, записанной в отдельном

эксперименте, в соответствии с уравнением (2). Образцы поляризовались от $E_C - 0,02 \text{ В}$ до $E_C + 0,02 \text{ В}$ со скоростью 0,167 мВ/с.

$$I = i_c \left(10^{\frac{E-E_C}{\beta_a}} - 10^{-\frac{E-E_C}{\beta_c}} \right) \quad (1)$$

$$R_p = \left(\frac{\Delta E}{\Delta I} \right)_{\Delta E \rightarrow 0} \quad (2)$$

Микротвёрдость (H_μ) и модуль Юнга покрытий были определены с помощью динамического ультрамикротвердомера DUH-W201 (Shimadzu, Япония), оснащенного трехгранной алмазной пирамидой Берковича с углом при вершине 115° . Прикладываемая нагрузка во всех экспериментах составляла 100 мН, скорость нагружения – 13,23 мН/с, время удержания максимальной нагрузки – 30 с. Температура воздуха в помещении, где проводились испытания, составляла $22 - 24^\circ\text{C}$.

Результаты и их обсуждение

Анализ поляризационных кривых (рис. 1), а также значений плотности тока коррозии (I_C), потенциала коррозии (E_C) и поляризационного сопротивления (R_p) (табл. 2), указывает на значительное улучшение антикоррозионных свойств образцов из магниевого сплава после их обработки методом плазменного электролитического оксидирования.

Формирование ПЭО-покрытий на поверхности магниевого сплава приводит к уменьшению плотности тока коррозии и повышению потенциала коррозии, что связано с улучшением защитных характеристик покрытия.

Наилучшие защитные свойства демонстрирует образец с покрытием ПЭО-4. Несмотря на то, что покрытия, формируемые в потенциодинамических режимах более тонкие (примерно вдвое), они являются более плотными, на что указывают параметры ЭЭС для данных покры-

тий (табл. 3), а следовательно, обеспечивают более высокие антикоррозионные характеристики. Также у данных покрытий более плотный и толстый внутренний беспористый подслои, который вносит наибольший вклад в защитные свойства ПЭО-покрытий (табл. 3) [24].

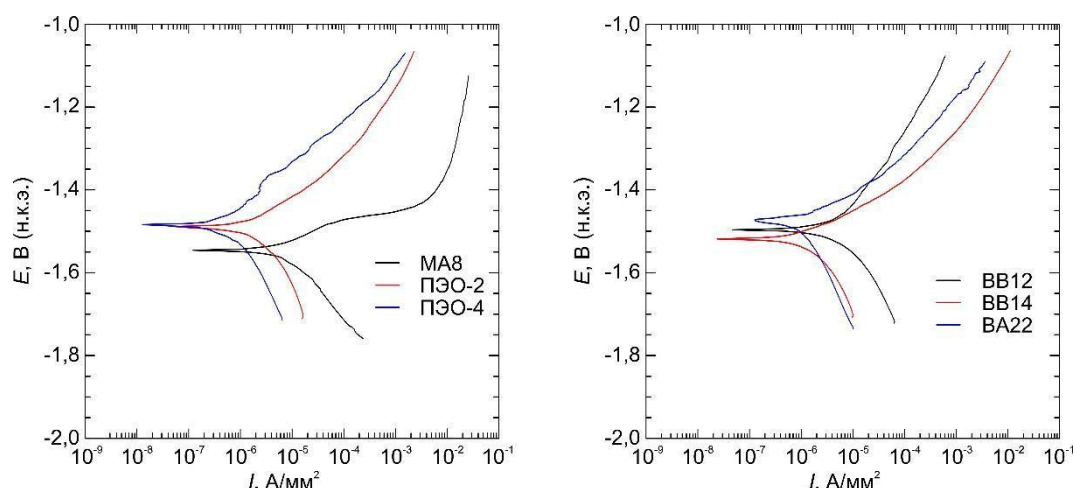


Рис. 1. Поляризационные кривые для образцов из магниевых сплава МА8 без покрытия и с ПЭО-покрытиями, сформированными в различных электролитах.

Fig. 1. Polarization curves for MA8 magnesium alloy samples without coating and with PEO coatings formed in various electrolytes.

Внедрение частиц бора в состав ПЭО-покрытие на магниевом сплаве негативно сказывается на его защитных характеристиках, однако значения плотности тока коррозии и поляризационного сопротивления по-прежнему значительно превосходят соответствующие параметры материала без покрытия.

Таблица 2. Коррозионные характеристики исследуемых образцов.

Table 2. Corrosion characteristics of the studied samples.

Образец	I_C , А/см ²	E_C , В	R_p , Ом см ²
МА8	$3,25 \cdot 10^{-6}$	-1,55	$5,52 \cdot 10^3$
ПЭО-2	$2,65 \cdot 10^{-6}$	-1,49	$1,28 \cdot 10^4$
ПЭО-4	$5,58 \cdot 10^{-7}$	-1,48	$7,79 \cdot 10^4$
ВВ12	$6,07 \cdot 10^{-6}$	-1,50	$1,04 \cdot 10^4$
ВВ14	$1,31 \cdot 10^{-6}$	-1,52	$1,75 \cdot 10^4$
ВА22	$1,43 \cdot 10^{-6}$	-1,47	$2,01 \cdot 10^4$

Поляризационное сопротивление образцов, формируемых в гальваностатическом режиме,

более чем на 50 % превосходит данный параметр для металла без покрытия. Покрытия, формируемые в потенциодинамическом режиме, превосходят по показателям коррозионной стойкости сплав МА8 без покрытия более чем на 1 порядок величины. Таким образом, можно сделать вывод, что формирование борсодержащих покрытий на магниевом сплаве МА8 улучшает коррозионную стойкость материала (рис. 1, табл. 3).

На рисунках 2, 3 представлены импедансные спектры в виде диаграмм Бode и Найквиста. Диаграмма Найквиста для магниевых сплава без покрытия имеет вид полуокружности в области высоких и средних частот, характеризующей емкостной характер границы раздела электрод/электролит (рис. 2). Структурное моделирование предполагаемых процессов на базе экспериментальных данных электрохимической импедансной спектроскопии основывается на системном подходе, при котором исследуемый объект рассматривается как эквивалентная электрическая схема, включающая в себя элементы, характеризующие фазовую границу раздела электрод / электролит. При составлении эквивалентных электрических схем в

данной работе использован элемент постоянной фазы *CPE* (*constant phase element*) вместо идеального конденсатора, поскольку моделируемые этим элементом слои гетерогенны по структуре и составу.

Диаграммы Найквиста для ПЭО-покрытий имеют вид двух полуокружностей. Обе полуокружности описывают зависимости емкостного характера и также связаны со структурой ПЭО-покрытий. Таким образом, граница раздела ПЭО-покрытие / электролит может быть

адекватно смоделирована эквивалентной электрической схемой (ЭЭС) с двумя *R-CPE*-цепочками (рис. 4). Так, полуокружность, расположенная в области высоких частот, обусловлена наличием у ПЭО-покрытий внешней пористой части, в то время как вторая, на средних частотах, характеризует тонкий беспористый подслои. Элемент R_1-CPE_1 описывает пористую, а элемент R_2-CPE_2 – беспористую части ПЭО-покрытий [25].

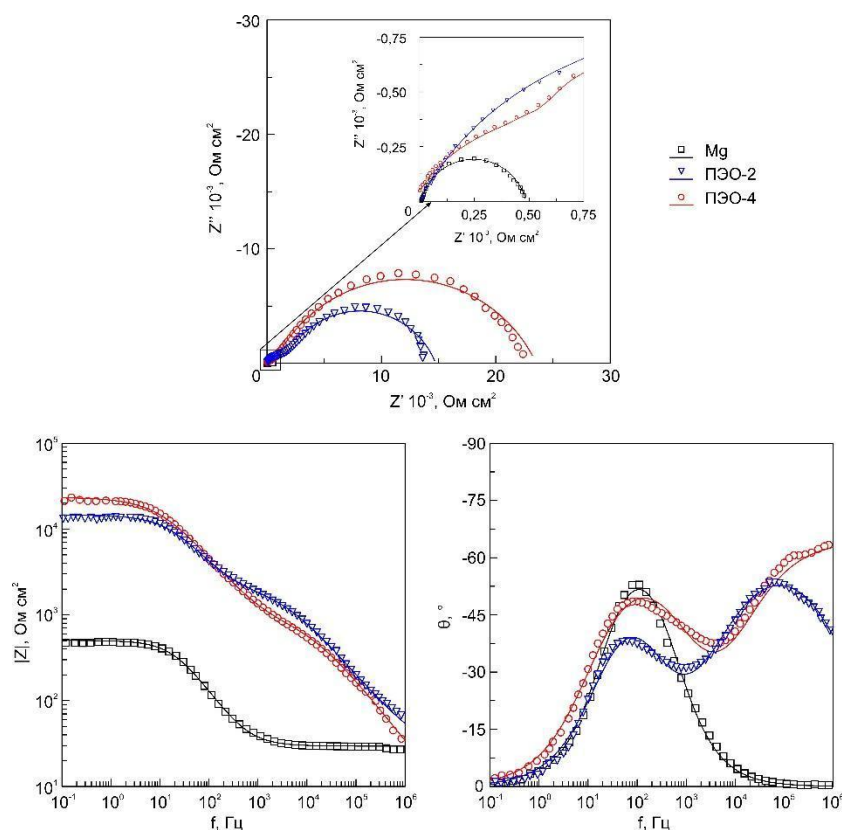


Рис. 2. Импедансные спектры (Диаграммы Найквиста и Боде) образцов из магниевого сплава МА8 без покрытия и с ПЭО-покрытием, формируемым в силикатно-фторидном электролите в гальваностатическом (ПЭО-2) или потенциодинамическом (ПЭО-4) режиме.

Fig. 2. Impedance spectra (Nyquist and Bode diagrams) of MA8 magnesium alloy samples without coating and with a PEO coating formed in a silicate-fluoride electrolyte in galvanostatic (PEO-2) or potentiodynamic (PEO-4) mode.

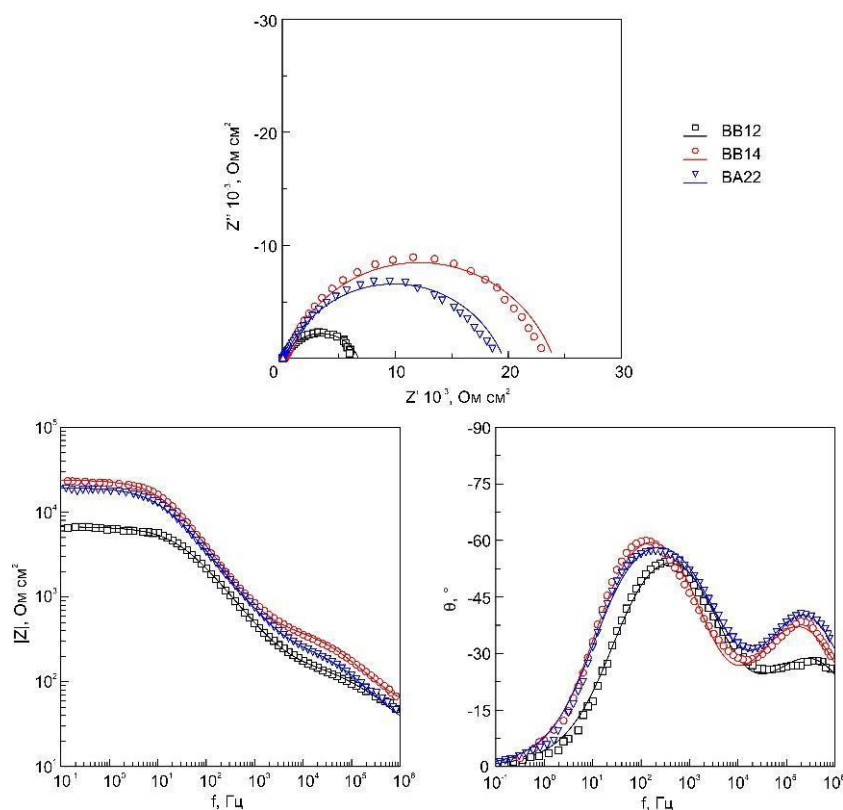


Рис. 3. Импедансные спектры (Диаграммы Найквиста и Боде) для образцов с ПЭО-покрытиями, формируемыми в различных режимах в электролитах, содержащих частицы бора в кристаллическом и аморфном состоянии.

Fig. 3. Impedance spectra (Nyquist and Bode diagrams) for samples with PEO coatings formed in various modes in electrolytes containing boron particles in a crystalline and amorphous state.

Таблица 3. Расчетные параметры элементов ЭЭС для образцов, формируемых в различных режимах и электролитах.

Table 3. Calculated parameters of the EES elements for samples formed in various modes and electrolytes.

Образец	$R_1, \text{ Ом см}^2$	CPE_1		$R_2, \text{ Ом см}^2$	CPE_2	
		$Q_1, \text{ Ом}^{-1} \text{ см}^{-2} \text{ с}^n$	n_1		$Q_2, \text{ Ом}^{-1} \text{ см}^{-2} \text{ с}^n$	n_2
МА8	-	-	-	$4,8 \cdot 10^{-2}$	$3,3 \cdot 10^{-5}$	0,85
ПЭО-2	$2,2 \cdot 10^3$	$4,6 \cdot 10^{-7}$	0,70	$1,3 \cdot 10^4$	$1,6 \cdot 10^{-6}$	0,79
ПЭО-4	$9,8 \cdot 10^2$	$3,8 \cdot 10^{-7}$	0,72	$2,3 \cdot 10^4$	$1,6 \cdot 10^{-6}$	0,73
ВВ12	$1,5 \cdot 10^2$	$1,2 \cdot 10^{-6}$	0,66	$9,6 \cdot 10^3$	$2,2 \cdot 10^{-6}$	0,77
ВВ14	$4,2 \cdot 10^2$	$4,9 \cdot 10^{-7}$	0,70	$2,4 \cdot 10^4$	$1,0 \cdot 10^{-6}$	0,82
ВА22	$2,5 \cdot 10^2$	$3,7 \cdot 10^{-7}$	0,74	$1,9 \cdot 10^4$	$1,7 \cdot 10^{-6}$	0,76

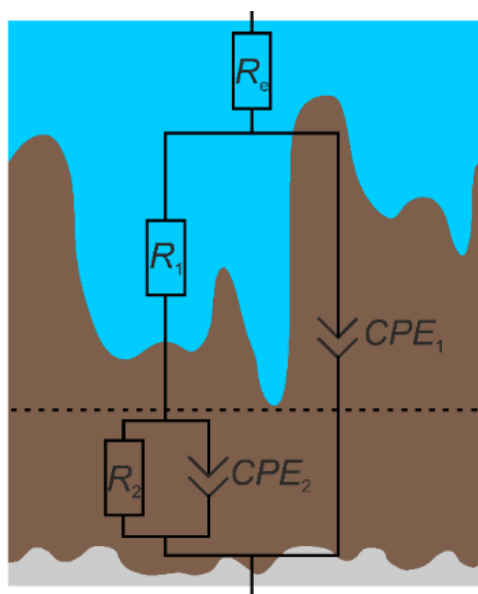


Рис. 4. Модель структуры ПЭО-покрытий на магниевом сплаве МА8 и соответствующая эквивалентная электрическая схема, используемая для моделирования экспериментальных импедансных спектров.

Fig. 4. A model of the structure of PEO coatings on magnesium alloy MA8 and a corresponding equivalent electrical circuit used to simulate experimental impedance spectra.

Анализ диаграммы Боде для формируемых ПЭО-покрытий также свидетельствует о наличии двух минимумов фазового угла: в области высоких $f = 10^5\text{--}10^6$ Гц (θ от -30 до -60°) и средних частот $f = 10^2\text{--}10^3$ Гц.

Все покрытия имеют схожие значения параметров ЭЭС, что обусловлено характерными особенностями строения ПЭО-покрытий. Низкие значения предэкспоненциального множителя Q_1 указывают на наличие толстого пористого оксидного слоя покрытий, а значения n_1 меньше 1 указывают на его гетерогенность. Напротив, более высокие значения Q_2 и n_2 свидетельствуют о большей однородности и меньшей толщине внутреннего беспористого

подслоя ПЭО-покрытий. Причем, учитывая близкие значения параметра $Q_2 = (1,6\text{--}2,2) \cdot 10^{-6} \text{ Ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$ для всех видов покрытий (полученных в гальваностатическом и в потенциодинамическом режимах), можно сделать вывод, что по значениям толщина беспористого подслоя для исследуемых ПЭО-покрытий близка (табл. 2).

Все покрытия, формируемые в гальваностатическом режиме, вне зависимости от состава электролита, практически не различимы по коррозионной стойкости (R_p около $1,0\text{--}2,0 \cdot 10^4 \text{ Ом см}^2$, табл. 2). Вероятно, это связано с большой пористостью и крупным размером пор внешнего слоя (табл. 3), в результате чего наибольший вклад в защитные характеристики вносит внутренний беспористый подслей, который для всех покрытий имеет примерно одинаковую толщину (CPE_2 , табл. 3). Данный вывод также подтверждается результатами расчета параметров элементов ЭЭС (значения R_2 на 1–2 порядка выше R_1), а также результатами предыдущих исследований [25–27].

Для покрытий, формируемых в одном электролите в разных режимах, характерны более высокие значения R_2 и n_2 при потенциодинамическом режиме, на основании чего можно сделать вывод, что в потенциодинамическом режиме формирования структура покрытий является более плотной, несмотря на меньшую толщину (табл. 2).

В данной работе было исследовано распределение значений микротвердости по толщине формируемых ПЭО-покрытий. В данном случае наибольший интерес представляло влияние внедрения частиц бора на величину микротвердости покрытий. На рисунке 5 представлены графики распределения микротвердости по толщине ПЭО-покрытий, формируемых в гальваностатическом режиме в силикатно-фторидном электролите без частиц бора (ПЭО-2), с частицами кристаллического бора (BB12) и аморфного (BA22).

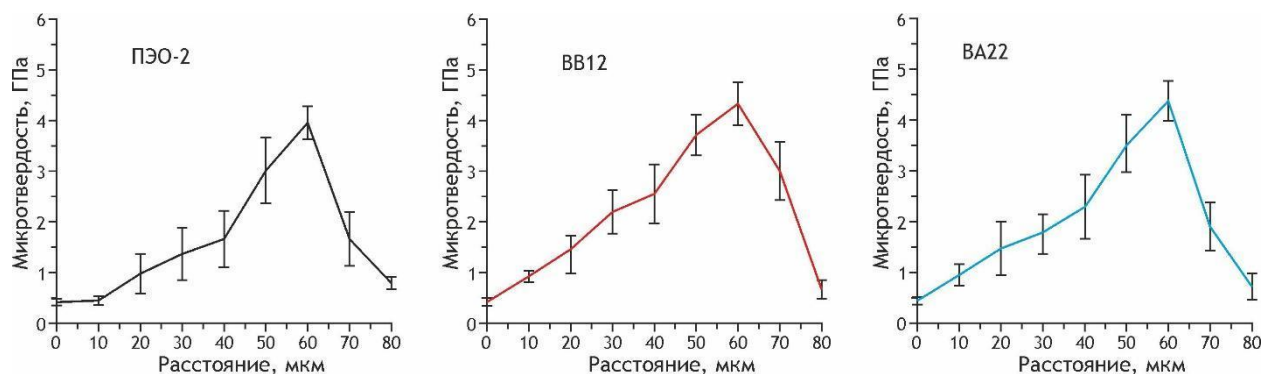


Рис. 5. Распределение значений микротвердости по толщине ПЭО-покрытий, формируемых в гальваностатическом режиме в силикатно-фторидном электролите без частиц бора (ПЭО-2), с частицами кристаллического бора (BB12) и аморфного (BA22).

Fig. 5. The distribution of microhardness values over the thickness of PEO coatings formed in galvanostatic mode in a silicate-fluoride electrolyte without boron particles (PEO-2), with particles of crystalline boron (BB12) and amorphous (BA22).

Анализ полученных данных свидетельствует о том, что внедрение частиц бора в состав ПЭО-слоя повышает микротвердость внешней части гетерооксидных слоев. Так, на глубине 40 мкм от поверхности универсальная микротвердость ПЭО-покрытия без частиц бора, составляет порядка 1,6 ГПа, в то время как покрытия с частицами бора имеют значения более 2,5 ГПа. Покрытия, содержащие частицы бора, имеют величину универсальной микротвердости на 10–12 % выше, чем покрытия без частиц. Соответственно, можно сделать вывод, что внедрение частиц бора положительно сказывается на механических свойствах ПЭО-покрытий, формируемых на магниевом сплаве МА8.

Заключение

Методами электрохимической импедансной спектроскопии и потенциодинамической поляризации было установлено, что при потенциодинамическом режиме формирования антикоррозионные свойства покрытий выше, чем при гальваностатическом, что связано со различиями в структуре покрытий. Внедрение частиц бора в состав покрытий позволяет улучшать механические свойства: универсальная микротвердость покрытий с частицами превышает на 10–12 % величины данного параметра для базовых ПЭО-покрытий.

Список литературы

1. Simchen F. et al. Introduction to Plasma Electrolytic Oxidation – An Overview of the Process and Applications // Coatings 2020, Vol. 10, Page 628. Multidisciplinary Digital Publishing Institute, 2020. Vol. 10, № 7. P. 628.
2. Lu X. et al. Plasma electrolytic oxidation coatings with particle additions – A review // Surf. Coatings Technol. 2016. Vol. 307. P. 1165–1182.
3. Barati Darband G. et al. Plasma electrolytic oxidation of magnesium and its alloys: Mechanism, properties and applications // J. Magnes. Alloy. Elsevier B.V., 2017. Vol. 5, № 1. P. 74–132.
4. Mashtalyar D.V et al. Hard wearproof PEO-coatings formed on Mg alloy using TiN nanoparticles // Appl. Surf. Sci. 2020. Vol. 503. P. 144062.
5. Lee K.M. et al. Evaluation of plasma temperature during plasma oxidation processing of AZ91 Mg alloy through analysis of the melting behavior of incorporated particles // Electrochim. Acta. 2012. Vol. 67. P. 6–11.
6. Chaharmahali R., Fattah-alhosseini A., Babaei K. Surface characterization and corrosion behavior of calcium phosphate (Ca-P) base composite layer on Mg and its alloys using plasma electrolytic oxidation (PEO): A review // Journal of Magnesium and Alloys. National Engg. Research Center for Magnesium Alloys, 2021. Vol. 9, № 1. P. 21–40.
7. Gnedenkov S.V. et al. Formation and electrochemical properties of the superhydrophobic

nanocomposite coating on PEO pretreated Mg-Mn-Ce magnesium alloy // *Surf. Coatings Technol.* Elsevier B.V., 2013. Vol. 232. P. 240–246.

8. Fattah-alhosseini A., Chaharmahali R. Enhancing corrosion and wear performance of PEO coatings on Mg alloys using graphene and graphene oxide additions: A review // *FlatChem.* Elsevier B.V., 2021. Vol. 27.

9. Molaei M., Babaei K., Fattah-alhosseini A. Improving the wear resistance of plasma electrolytic oxidation (PEO) coatings applied on Mg and its alloys under the addition of nano-and micro-sized additives into the electrolytes: A review // *J. Magnes. Alloy.* Elsevier, 2020.

10. 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.

11. Mashtalyar D.V. et al. Influence of ZrO₂/SiO₂ nanomaterial incorporation on the properties of PEO layers on Mg-Mn-Ce alloy // *J. Magnes. Alloy.* Elsevier, 2021.

12. Arunnellaiappan T. et al. Fabrication of corrosion resistant hydrophobic ceramic nanocomposite coatings on PEO treated AA7075 // *Ceram. Int.* Elsevier Ltd and Techna Group S.r.l., 2018. Vol. 44, № 1. P. 874–884.

13. Hakimizad A. et al. The effect of pulse waveforms on surface morphology, composition and corrosion behavior of Al₂O₃ and Al₂O₃/TiO₂ nano-composite PEO coatings on 7075 aluminum alloy // *Surf. Coatings Technol.* Elsevier, 2017. Vol. 324. P. 208–221.

14. Mingo B. et al. Incorporation of halloysite nanotubes into forsterite surface layer during plasma electrolytic oxidation of AM50 Mg alloy // *Electrochim. Acta.* Pergamon, 2019. Vol. 299. P. 772–788.

15. Mingo B. et al. Enhanced Corrosion Resistance of AZ91 Alloy Produced by Semisolid Metal Processing // *J. Electrochem. Soc.* IOP Publishing, 2015. Vol. 162, № 4. P. C180–C188.

16. Arrabal R. et al. Role of alloyed Nd in the microstructure and atmospheric corrosion of as-cast magnesium alloy AZ91 // *Corros. Sci.* Elsevier, 2015. Vol. 97. P. 38–48.

17. Arrabal R. et al. Coating formation by plasma electrolytic oxidation on ZC71/SiC/12p-T6 magnesium metal matrix composite // *Appl. Surf. Sci.* 2009. Vol. 255, № 9. P. 5071–5078.

18. Lu X. et al. Plasma electrolytic oxidation coatings on Mg alloy with addition of SiO₂ parti-

cles // *Electrochim. Acta.* 2016. Vol. 187. P. 20–33.

19. Amaravathy P. et al. Bioactive HA/TiO₂ coating on magnesium alloy for biomedical applications // *Ceram. Int.* 2014. Vol. 40, № 5. P. 6617–6630.

20. Huang K.-Y. et al. Effects of various treatment procedures and pulse power modes on the photoelectric efficiency of Ti-PEO photocatalysts // *Mater. Chem. Phys.* 2021. Vol. 270. P. 124705.

21. Герасименко М.С. и др. Морфология и состав борсодержащих ПЭО-покрытий на сплаве магния МА8 // *Фундаментальные проблемы современного материаловедения.* 2025. Т. 22, № 1. С. 42–55.

22. Song X. et al. The effect of pulse frequency on the electrochemical properties of micro arc oxidation coatings formed on magnesium alloy // *J. Magnes. Alloy.* 2013. Vol. 1, № 4. P. 318–322.

23. Aljohani J.L. et al. Backpropagation of Levenberg Marquardt artificial neural networks for wire coating analysis in the bath of Sisko fluid // *Ain Shams Eng. J.* 2021.

24. 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.

25. Mashtalyar D.V. et al. New approach to formation of coatings on Mg–Mn–Ce alloy using a combination of plasma treatment and spraying of fluoropolymers // *J. Magnes. Alloy.* Elsevier, 2021.

26. Sinebryukhov S.L. et al. PEO-coating/substrate interface investigation by localised electrochemical impedance spectroscopy // *Surf. Coatings Technol.* 2010. Vol. 205, № 6. P. 1697–1701.

27. Terrones M. Carbon nanotubes: synthesis and properties, electronic devices and other emerging applications // *Int. Mater. Rev.* 2004. Vol. 49, № 6. P. 325–377.

Информация об авторах

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

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

И.М. Иминецкий – 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.

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. Simchen, F., Sieber, M., Kopp, A., & Lampke, T. (2020). Introduction to plasma electrolytic oxidation – An overview of the process and applications. *Coatings*, 10(7), 628.
2. Lu, X., Mohedano, M., Blawert, C., Matykina, E., Arrabal, R., Kainer, K.U., & Zheludkevich, M.L. (2016). Plasma electrolytic oxidation coatings with particle additions—A review. *Surface and Coatings Technology*, 307, 1165-1182.
3. Darband, G.B., Aliofkhazraei, M., Hamghalam, P., & Valizade, N. (2017). Plasma electrolytic oxidation of magnesium and its alloys: Mechanism, properties and applications. *Journal of Magnesium and Alloys*, 5(1), 74-132.
4. Mashtalyar, D.V., Sinebryukhov, S.L., Imshinetskiy, I.M., Gnedenkov, A.S., Nadaraia, K.V., Ustinov, A.Y., & Gnedenkov, S.V. (2020). Hard wearproof PEO-coatings formed on Mg alloy using TiN nanoparticles. *Applied Surface Science*, 503, 144062.
5. Lee, K.M., Lee, B.U., Yoon, S.I., Lee, E.S., Yoo, B., & Shin, D.H. (2012). Evaluation of plasma temperature during plasma oxidation processing of AZ91 Mg alloy through analysis of the melting behavior of incorporated particles. *Electrochimica Acta*, 67, 6-11.
6. Chaharmahali, R., Fattah-alhosseini, A., & Babaei, K. (2021). Surface characterization and corrosion behavior of calcium phosphate (Ca-P) base composite layer on Mg and its alloys using plasma electrolytic oxidation (PEO): A review. *Journal of Magnesium and Alloys*, 9(1), 21-40.
7. Gnedenkov, S.V., Egorkin, V.S., Sinebryukhov, S.L., Vyaliy, I.E., Pashinin, A.S., Emelyanenko, A. M., & Boinovich, L.B. (2013). Formation and electrochemical properties of the superhydrophobic nanocomposite coating on PEO pretreated Mg–Mn–Ce magnesium alloy. *Surface and Coatings Technology*, 232, 240-246.
8. Fattah-alhosseini, A., & Chaharmahali, R. (2021). Enhancing corrosion and wear performance of PEO coatings on Mg alloys using graphene and graphene oxide additions: A review. *FlatChem*, 27, 100241.
9. Molaei, M., Babaei, K., & Fattah-alhosseini, A. (2021). Improving the wear resistance of plasma electrolytic oxidation (PEO) coatings applied on Mg and its alloys under the addition of nano-and micro-sized additives into the electrolytes: A review. *Journal of Magnesium and Alloys*, 9(4), 1164-1186.
10. 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.
11. Mashtalyar, D.V., Imshinetskiy, I.M., Nadaraia, K.V., Gnedenkov, A.S., Sinebryukhov, S.L., Ustinov, A.Y., ... & Gnedenkov, S.V. (2022). Influence of ZrO₂/SiO₂ nanomaterial incorporation on the properties of PEO layers on Mg-Mn-Ce alloy. *Journal of Magnesium and Alloys*, 10(2), 513-526.
12. Arunnellaiappan, T., Arun, S., Hariprasad, S., Gowtham, S., Ravisankar, B., & Rameshbabu, N. (2018). Fabrication of corrosion resistant hydrophobic ceramic nanocomposite coatings on PEO treated AA7075. *Ceramics International*, 44(1), 874-884.
13. Hakimizad, A., Raeissi, K., Golozar, M.A., Lu, X., Blawert, C., & Zheludkevich, M.L. (2017). The effect of pulse waveforms on surface morphology, composition and corrosion behavior of Al₂O₃ and Al₂O₃/TiO₂ nano-composite PEO coatings on 7075 aluminum alloy. *Surface and Coatings Technology*, 324, 208-221.
14. Mingo, B., Guo, Y., Němcová, A., Gholinia, A., Mohedano, M., Sun, M., ... & Yerokhin, A. (2019). Incorporation of halloysite nanotubes into forsterite surface layer during plasma electrolytic oxidation of AM50 Mg alloy. *Electrochimica Acta*, 299, 772-788.
15. Mingo, B., Arrabal, R., Mohedano, M., Pardo, A., Matykina, E., & Rivas, A. (2015). Enhanced corrosion resistance of AZ91 alloy produced by semisolid metal processing. *Journal of The Electrochemical Society*, 162(4), C180.
16. Arrabal, R., Mingo, B., Pardo, A., Matykina, E., Mohedano, M., Merino, M. C., ... & Maroto, A. (2015). Role of alloyed Nd in the microstructure and atmospheric corrosion of as-cast magnesium alloy AZ91. *Corrosion Science*, 97, 38-48.
17. Arrabal, R., Matykina, E., Skeldon, P., & Thompson, G.E. (2009). Coating formation by plasma electrolytic oxidation on ZC71/SiC/12p-T6 magnesium metal matrix composite. *Applied surface science*, 255(9), 5071-5078.

18. Lu, X., Blawert, C., Huang, Y., Ovri, H., Zheludkevich, M.L., & Kainer, K.U. (2016). Plasma electrolytic oxidation coatings on Mg alloy with addition of SiO₂ particles. *Electrochimica Acta*, 187, 20-33.
19. Amaravathy, P., Sathyanarayanan, S., Sowndarya, S., & Rajendran, N. (2014). Bioactive HA/TiO₂ coating on magnesium alloy for biomedical applications. *Ceramics international*, 40(5), 6617-6630.
20. Huang, K.Y., Chen, H.D., Xie, Z.D., & Liang, C.J. (2021). Effects of various treatment procedures and pulse power modes on the photoelectric efficiency of Ti-PEO photocatalysts. *Materials Chemistry and Physics*, 270, 124705.
21. Gerasimenko, M.S., Suchkov, S.N., Imshinetsky, I.M., Nadaraia, K.V., Mashtalyar, D.V., Gerasimenko, A.V., Sinebryukhov, S.L. & Gnedenkov, S.V. (2025) Morphology and composition of boron-containing PEO-coatings on mg alloy MA8. *Fundamental'nye problemy sovremenogo materialovedeniya (Basic Problems of Material Science (BPMS))*, 22(1), 42-55. (In Russ.).
22. Song, X., Lu, J., Yin, X., Jiang, J., & Wang, J. (2013). The effect of pulse frequency on the electrochemical properties of micro arc oxidation coatings formed on magnesium alloy. *Journal of Magnesium and Alloys*, 1(4), 318-322.
23. Aljohani, J.L., Alaidarous, E.S., Raja, M.A. Z., Alhothuali, M.S., & Shoaib, M. (2021). Backpropagation of Levenberg Marquardt artificial neural networks for wire coating analysis in the bath of Sisko fluid. *Ain Shams Engineering Journal*, 12(4), 4133-4143.
24. Egorkin, V.S., Gnedenkov, S.V., Sinebryukhov, S.L., Vyaliy, I.E., Gnedenkov, A.S., & Chizhikov, R.G. (2018). Increasing thickness and protective properties of PEO-coatings on aluminum alloy. *Surface and coatings Technology*, 334, 29-42.
25. Mashtalyar, D.V., Nadaraia, K.V., Imshinetskiy, I.M., Sinebryukhov, S.L., & Gnedenkov, S. V. (2022). New approach to formation of coatings on Mg–Mn–Ce alloy using a combination of plasma treatment and spraying of fluoropolymers. *Journal of Magnesium and Alloys*, 10(4), 1033-1050.
26. Sinebryukhov, S.L., Gnedenkov, A.S., Mashtalyar, D.V., & Gnedenkov, S.V. (2010). PEO-coating/substrate interface investigation by localised electrochemical impedance spectroscopy. *Surface and Coatings Technology*, 205(6), 1697-1701.
27. Terrones, M. (2004). Carbon nanotubes: synthesis and properties, electronic devices and other emerging applications. *International materials reviews*, 49(6), 325-377.

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.

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

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

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

Статья поступила в редакцию 25.04.2025; одобрена после рецензирования 22.04.2025; принята к публикации 05.05.2025.

The article was received by the editorial board on 25 Apr. 2025; approved after reviewing 22 Apr. 2025; accepted for publication 05 May 2025.

Научная статья

1.3.8. Физика конденсированного состояния (физико-математические науки)

УДК 536.425:539.25:539.351

doi: 10.25712/ASTU.1811-1416.2025.02.010

СТРУКТУРНО-ФАЗОВЫЕ СОСТОЯНИЯ ПЛАЗМЕННОЙ БЫСТРОРЕЖУЩЕЙ НАПЛАВКИ ПОСЛЕ ОТПУСКА И ЭЛЕКТРОННО-ПУЧКОВОЙ ОБРАБОТКИ

Алексей Борисович Юрьев¹, Виктор Евгеньевич Громов¹, Юрий Федорович Иванов²,
Сергей Сергеевич Миненко¹, Игорь Юрьевич Литовченко³, Александр Петрович Семин¹,
Сергей Андреевич Невский¹

¹Сибирский государственный индустриальный университет, ул. Кирова, 42, 654007, Новокузнецк, Россия

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

³Институт физики прочности и материаловедения СО РАН, пр. Академический, 2/4, 634055, Томск, Россия

yurev_ab@mail.ru, 0000-0002-9932-4755

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

mss121278@mail.ru, 0009-0003-6592-2276

litovchenko@spti.tsu.ru, 0000-0002-5892-3719

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

nevskiy.sergei@yandex.ru, 0000-0001-7032-9029

Аннотация. Методами сканирующей и просвечивающей электронной микроскопии проанализированы структурно-фазовые состояния и дефектная субструктура плазменной наплавки нетоковедущей порошковой проволокой в среде азота быстрорежущей стали Р2М9 на подложку из среднеуглеродистой стали 30ХГСА в исходном состоянии, после высокотемпературного отпуска и электронно-пучковой обработки. Электронно-пучковую обработку проводили при следующих параметрах: энергия ускоренных электронов 18 кэВ, плотность энергии пучка электронов 30 Дж/см², длительность импульса 50 мкс, частота следования 50 Гц, количество импульсов 5. Сформированный наплавленный слой толщиной ~ 5 мм имеет карбидную структуру каркасного типа, которая не разрушается при последующих отпуске и облучении импульсными электронными пучками. В исходном состоянии после наплавки и после отпуска присутствуют карбиды состава МС, М₆С, М₂₃С₆ и М₇С₃. После электронно-пучковой обработки основным карбидом, формирующим каркас, является карбид состава М₆С. Плазменная наплавка сопровождается формированием мартенситной структуры, по границам и в объеме кристаллов мартенсита выявлены наноразмерные включения второй фазы, имеющие следующий состав: МоС, Мо₂С, М₆С. Их относительное содержание составляет 34 масс. % в исходном состоянии, 33 масс. % после отпуска и 19 масс. % после электронно-пучковой обработки.

Ключевые слова: наплавленный слой, электронная микроскопия, переходная зона, закалка, импульсный электронный пучок, структура, свойства.

Благодарности: Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского научного фонда № проекта 23-19-00186, <https://rscf.ru/project/23-19-00186/>

Для цитирования: Юрьев А.Б., Громов В.Е., Иванов Ю.Ф., Миненко С.С., Литовченко И.Ю., Семин А.П., Невский С.А. Структурно-фазовые состояния плазменной быстрорежущей наплавки после отпуска и электронно-пучковой обработки // Фундаментальные проблемы современного материаловедения. 2025. Т. 22, № 2. С. 221-231. doi: 10.25712/ASTU.1811-1416.2025.02.010.

Original article

STRUCTURE-PHASE STATES OF HSS DEPOSITED LAYER AFTER TEMPERING AND ELECTRON BEAM TREATMENT

Alexey B. Yuryev¹, Victor E. Gromov¹, Yuri F. Ivanov^{2*}, Sergey S. Minenko¹, Igor Yu. Litovchenko³, Alexander P. Semin¹, Sergey A Nevskii¹¹ Siberian State Industrial University, 654006, Novokuznetsk, Russia² Institute of High Current Electronics SB RAS, 634055, Tomsk, Russia³ Institute of Strength Physics and Materials Science SB RAS, 634055, Tomsk, Russia

yurev_ab@mail.ru, 0000-0002-9932-4755

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

mss121278@mail.ru, 0009-0003-6592-2276

litovchenko@spti.tsu.ru, 0000-0002-5892-3719

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

nevskiy.sergei@yandex.ru, 0000-0001-7032-9029

Abstract. The structural-phase states and defect substructure of plasma surfacing with non-current flux-cored wire in the nitrogen medium of R2M9 high-speed steel on the substrate of medium-carbon steel 30HGSA in the initial state, after high-temperature tempering and electron beam treatment were analyzed using scanning and transmission electron microscopy. Electron beam processing was carried out with the following parameters: the energy of accelerated electrons is 18 keV, the energy density of the electron beam is 30 J/cm², the pulse duration is 50 microseconds, the repetition frequency is 0.3 Hz, the number of pulses is 5. The formed deposited layer with a thickness of ~5 mm has a frame-type carbide structure, which is not fractured during subsequent tempering and pulsed electron beams irradiation. Carbides in compositions MC, M₆C, M₂₃C₆ and M₇C₃ are present in the initial state after surfacing and after tempering. After electron beam treatment, the main carbide forming the frame is M₆C carbide. Plasma surfacing is accompanied by the formation of martensitic structure; nanosized inclusions of the second phase, having the following compositions: MoC, Mo₂C, M₆C, were identified along the boundaries and in the volume of martensite crystals. Their relative content is 34 wt. % in the initial state, 33 wt. % after tempering and 19 wt. % after electron beam treatment.

Keywords: deposited layer, electron microscopy, transition zone, tempering, pulsed electron beam, structure, properties.

Acknowledgements: The work was supported by the Russian Science Foundation grant No. 23-19-00186, <https://rscf.ru/project/23-19-00186>

For citation: Yuryev A.B, Gromov V.E., Ivanov Y.F., Minenko S.S., Litovchenko I.Yu., Semin A.P. & Nevskii S.A. (2025). Structure-phase states of hss deposited layer after tempering and electron beam treatment *Fundamental'nye problemy sovremennogo materialovedeniya (Basic Problems of Material Science (BPMS))*, 22(2), 221-231. (In English). doi: 10.25712/ASTU.1811-1416.2025.02.010.

Introduction

Reliability and durability of the working surfaces of equipment and mechanisms are determined mainly by the quality of their protection against wear and corrosion. The most common causes of premature failure of machine and equipment parts are abrasive and impact-abrasive wear, cavitation, corrosion, and fatigue processes. This problem is solved by controlled changes in the properties of working surfaces through surfacing that provides the required set of properties [1-4]. Development of coatings with improved performance characteristics under extreme conditions is a fundamental task of great economic importance [5-7].

High performance properties of deposited high-speed steels (HSS) are achieved by special alloying and complex heat treatment, which ensures a certain phase composition [8-12]. High hardness and wear resistance of high-speed steels are due to their alloying with carbide-forming elements: tungsten, vanadium, molybdenum and chromium. These elements, under certain temperature and time conditions, form particles of the carbide phase in steel, which are the strengthening phase of the material [13].

The use of a shielding and alloying medium of nitrogen during plasma surface treatment, which has significant advantages over other methods, substantially improves abrasive wear resistance, corrosion and impact resistance, and strength due

to the formation of carbonitrides with increased microhardness [14,15]. Plasma surfacing in the nitrogen medium with a non-current-carrying flux-cored wire leads to the production of deposited high-speed steels alloyed with nitrogen and aluminum, which increases their hardness and wear resistance and reduces the cost of surfacing [1,14,15]. Improvement of tribological and mechanical properties and the quality of the deposited surface layer can be achieved by electron beam treatment [16-20]. It provides good damping properties under mechanical and thermal loads and prevents the premature initiation of brittle microcracks.

The analysis of related literature published in Russia and abroad shows that there are very few studies devoted to the physical nature and formation mechanisms of improved HSSs surfacing properties using transmission electron microscopy [1,20].

The purpose of this work is to analyze the results obtained from studying the elemental and phase composition, the state of the defective substructure of the layer deposited on 30HGSA steel with PP-R2M9 flux-cored wire and subjected to high-temperature tempering and electron beam treatment.

Materials and methods

The deposited material was investigated in three states: firstly, after the formation of the deposited layer (hereinafter referred to as the initial state), secondly, after three temperings of samples in the initial state, and thirdly, after three temperings and additional irradiation with a pulsed electron beam.

The samples for research were produced by plasma surfacing using PP-R2M9Yu non-current-carrying flux-cored wire on 30HGSA steel in the nitrogen medium. Chemical composition of 30HGSA steel, % (by weight): 0.3C; 0.9Cr; 0.8Mn; 0.9Si. Chemical composition of R2M9Yu alloy, % (by weight): 0.86C; 4.8Cr; 2.5W, 9.4Mo; 0.5V; 0.85Al; 0.08N; the rest is iron. Plasma surfacing modes did not differ from those described in [1,2,15]. Some samples of 30HGSA steel with a deposited layer of R2M9 alloy were subjected to high-temperature tempering at a heating temperature of 580 °C, holding time – 1 hour, number of temperings – 3. After tempering, part of the samples was subjected to additional irradiation with a pulsed electron beam. Pulsed electron beam treatment was carried out on the SOLO installation

(IHCE SB RAS) [19,20] with the following parameters: energy of accelerated electrons – 18 keV; electron beam energy density – 30 J/cm², exposure pulse duration – 50 μs, pulse repetition frequency – 0.3 s⁻¹, number of pulses – 5; irradiation was carried out at a residual gas pressure (argon) in the working chamber of the installation – 0.02 Pa.

Studies of the structure and elemental composition of the deposited layer were performed using scanning (KYKY-EM6900 device equipped with an AZtec Live Lite Xplore 30 EDS energy-dispersive microanalysis system) and transmission diffraction (JEM2100 device) electron microscopy [21-23]. The phase composition and state of the crystal lattice of the phases were studied by X-ray diffraction analysis (DRON-8N X-ray diffraction meter).

Results and discussion

Plasma surfacing in the nitrogen medium with PP-R2M9Yu non-current-carrying flux-cored wire on 30HGSA steel led to the formation of a layer with a thickness of 5 mm. The deposited layer has a frame-type carbide structure formed by grains of two dimensional levels [20]. The grains of the first level have sizes varying within the range of (15-35) μm. The grain sizes of the second level vary within the range of (3.5-11) μm. At the grain boundaries, predominantly of the first size level, inclusions of the second phase are located, forming a discontinuous shell. Additional heat treatment did not result in a fracture of the deposited layer frame structure. It should be noted that pulsed electron beam irradiation of the deposited layer polished surface led to the formation of a large-scale (≈900 μm) honeycomb-type structure. This may indicate self-organization of the surface layer structure subjected to high-speed melting and subsequent high-speed hardening.

A lamellar-type structure typical for lamellar martensite is observed in the volume of grains of the deposited layer.

Heat treatment of the deposited layer does not lead to fracture of the lamellar structure. In the volume and along the boundaries of the plates, particles of the second phase are distinguished, the sizes of which vary from 20 nm to 45 nm. Additional treatment of the deposited layer with a pulsed electron beam is also accompanied by the formation of a plate-type structure with numerous nano-sized precipitates of the second phase in the volume of surface layer grains.

The phase composition of deposited layer at the macro level was studied using X-ray phase analysis.

It was found that the main phase of the deposited layer in the initial state and after repeated heat treatments is a solid solution based on α -Fe (bcc iron-based crystal lattice) (Fig 1). Along with the α -phase, the γ -phase (solid solution based on the fcc iron lattice, retained austenite) is present in a small amount (3-5 wt. %) in the deposited layer (in the initial state and after heat treatment). The change in the crystal lattice parameter of the α - and γ -phases depending on the treatment mode, shows that repeated temperings lead to a decrease in the crystal lattice parameter of both phases. This indicates the decomposition of the solid solution followed by the release of carbide phase particles. Additional irradiation of the deposited layer with a pulsed electron beam is accompanied by a significant increase in the crystal lattice parameter of the α -phase, which obviously proves re-hardening of the deposited layer surface. At the same time, pulsed electron beam irradiation is accompanied by a decrease in the crystal lattice parameter of the γ -phase. The latter indicates the decomposition of the solid solution based on γ -iron with the subsequent release of carbide phase particles in the deposited layer surface.

It was found that the main phase of the deposited layer in the initial state and after repeated heat treatments is a solid solution based on α -Fe (bcc iron-based crystal lattice) (Fig 1). Along with the α -phase, the γ -phase (solid solution based on the fcc iron lattice, retained austenite) is present in a small amount (3-5 wt. %) in the deposited layer (in the initial state and after heat treatment). The change in the crystal lattice parameter of the α - and γ -phases depending on the treatment mode, shows that repeated temperings lead to a decrease in the crystal lattice parameter of both phases. This indicates the decomposition of the solid solution followed by the release of carbide phase particles. Additional irradiation of the deposited layer with a pulsed electron beam is accompanied by a significant increase in the crystal lattice parameter of the α -phase, which obviously proves re-hardening of the deposited layer surface. At the same time, pulsed electron beam irradiation is accompanied by a decrease in the crystal lattice parameter of the γ -phase. The latter indicates the decomposition of the solid solution based on γ -iron with the subsequent release of carbide phase particles in the deposited layer surface.

As mentioned above, the deposited layer is characterized by the presence of inclusions of the second phase. Following the results presented in

Fig. 1, it can be stated that repeated temperings do not lead to an increase in the relative content of carbide phase particles. Additional pulsed electron beam irradiation contributes to a significant (1.8 times) reduction in the relative content of carbide phase particles. X-ray phase analysis showed that the deposited layer in the initial state contains carbides in the following composition: MC (15 wt. %), M_6C (10 wt. %), M_7C_3 (7 wt. %), $M_{23}C_6$ (2 wt. %). Repeated temperings led to a slight change in the composition and ratio of carbide phases: MS (18 wt. %), M_6C (12 wt. %), $M_{23}C_6$ (3 wt. %), M_7C_3 (traces). Additional pulsed electron beam irradiation of the deposited layer, subjected to repeated temperings, caused significant transformation of the carbide phase, namely, the main carbide is MS (19 wt. %), M_6C (traces).

Transmission electron diffraction microscopy showed that particles of the carbide phase can be divided into two categories according to their size. Firstly, carbide particles, the transverse dimensions of which are a few micrometers. Such particles form a carbide framework. Secondly, in the volume of grains and crystals of lamellar martensite there are particles tens to hundreds of nanometers in size. Micro-X-ray spectral analysis proves that the particles of the carbide framework are enriched predominantly in molybdenum and tungsten atoms.

The analysis of microelectron diffraction pattern, obtained from micron-sized inclusions, indicates that this formation is a carbide of complex composition of the M_6C type.

It was noted above that the second phase particles of nanoscale range are located in the volume and at the boundaries of martensite plates. Studies carried out using mapping methods indicate that these particles are enriched in molybdenum atoms.

Indeed, the analysis of microelectron diffraction pattern obtained from the region of foil containing such inclusions showed that these particles are molybdenum carbide of composition Mo_2C .

Previously it was noted that pulsed electron beam irradiation of the deposited layer does not lead to the fracture of frame-type structure. Micron-sized inclusions located along grain boundaries are enriched, as mapping results show, in atoms of iron, molybdenum and tungsten.

Dark-field analysis with a subsequent indexing of the microelectron diffraction pattern, obtained from the foil region given in Fig. 2a, showed that this inclusion is a carbide of composition M_6C (Fig. 2b).

It was found that the main phase of the deposited layer in the initial state and after repeated heat treatments is a solid solution based on α -Fe (bcc iron-based crystal lattice) (Fig 1). Along with the

α -phase, the γ -phase (solid solution based on the fcc iron lattice, retained austenite) is present in a small amount (3-5 wt. %) in the deposited layer (in the initial state and after heat treatment). The change in the crystal lattice parameter of the α - and γ -phases depending on the treatment mode, shows that repeated temperings lead to a decrease in the crystal lattice parameter of both phases. This indicates the decomposition of the solid solution followed by the release of carbide phase particles. Additional irradiation of the deposited layer with a pulsed electron beam is accompanied by a significant increase in the crystal lattice parameter of the α -phase, which obviously proves re-hardening of the deposited layer surface. At the same time, pulsed electron beam irradiation is accompanied by a decrease in the crystal lattice parameter of the γ -phase. The latter indicates the decomposition of the solid solution based on γ -iron with the subsequent release of carbide phase particles in the deposited layer surface.

As mentioned above, the deposited layer is characterized by the presence of inclusions of the second phase. Following the results presented in Fig. 1, it can be stated that repeated temperings do not lead to an increase in the relative content of carbide phase particles. Additional pulsed electron beam irradiation contributes to a significant (1.8 times) reduction in the relative content of carbide phase particles. X-ray phase analysis showed that the deposited layer in the initial state contains carbides in the following composition: MC (15 wt. %), M_6C (10 wt. %), M_7C_3 (7 wt. %), $M_{23}C_6$ (2 wt. %). Repeated temperings led to a slight change in the composition and ratio of carbide phases: MS (18 wt. %), M_6C (12 wt. %), $M_{23}C_6$ (3 wt. %), M_7C_3 (traces). Additional pulsed electron beam irradiation of the deposited layer, subjected to repeated temperings, caused significant transformation of the carbide phase, namely, the main carbide is MS (19 wt. %), M_6C (traces).

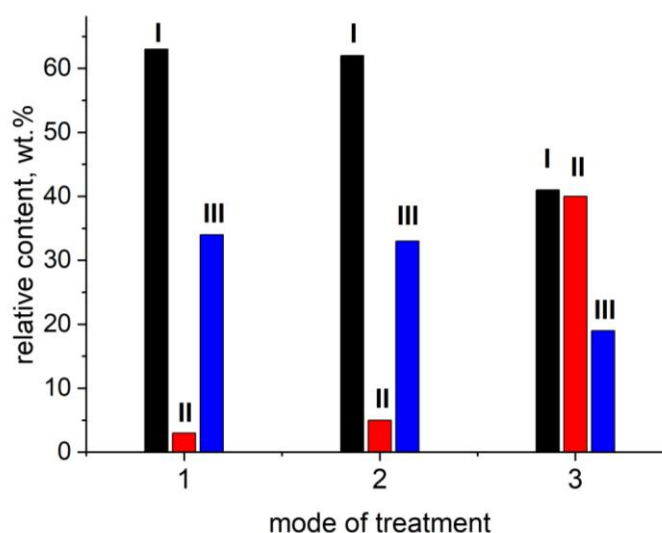


Рис. 1. Относительное содержание фаз, выявленное методами рентгеноструктурного анализа: I – α -Fe, II – γ -Fe, III – карбиды; режимы обработки: 1 – наплавленный слой в исходном состоянии, 2 – наплавленный слой после многократного отпуска, 3 – наплавленный слой после многократного отпуска и дополнительного облучения импульсным электронным пучком

Fig. 1. Relative content of phases revealed by X-ray diffraction analysis: I – α -Fe, II – γ -Fe, III – carbides; processing modes: 1 – deposited layer in the initial state, 2 – deposited layer after repeated temperings, 3 – deposited layer after repeated temperings and additional pulsed electron beam irradiation.

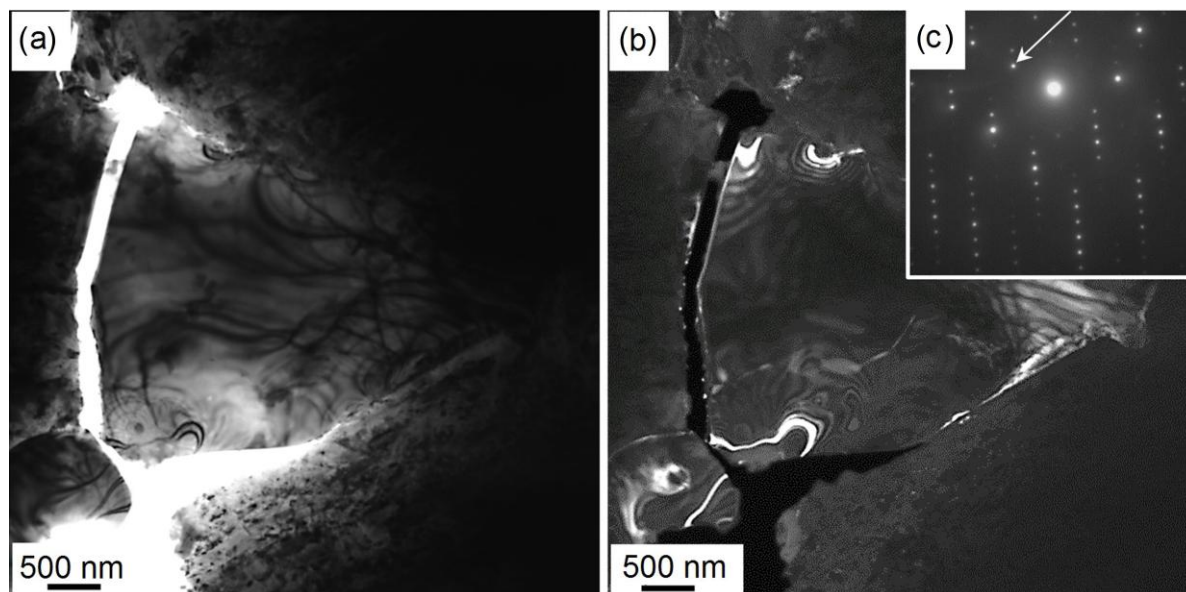


Рис. 2. Электронно-микроскопическое изображение включений микронных размеров, выявленных методами STEM анализа в наплавленном слое после многократного отпуска (а) и дополнительного облучения импульсным электронным пучком (б)

Fig. 2. EM image of the deposited layer structure after repeated temperings and additional pulsed electron beam irradiation: a – bright field; b – dark field obtained in the $[511]M_6C$ reflection; c – microelectron diffraction pattern, the arrow indicates the reflection in which the dark-field image was obtained (b).

Transmission electron diffraction microscopy showed that particles of the carbide phase can be divided into two categories according to their size. Firstly, carbide particles, the transverse dimensions of which are a few micrometers. Such particles form a carbide framework. Secondly, in the volume of grains and crystals of lamellar martensite there are particles tens to hundreds of nanometers in size. Micro-X-ray spectral analysis proves that the particles of the carbide framework are enriched predominantly in molybdenum and tungsten atoms.

The analysis of microelectron diffraction pattern, obtained from micron-sized inclusions, indicates that this formation is a carbide of complex composition of the M_6C type.

It was noted above that the second phase particles of nanoscale range are located in the volume and at the boundaries of martensite plates. Studies carried out using mapping methods indicate that these particles are enriched in molybdenum atoms.

Indeed, the analysis of microelectron diffraction pattern obtained from the region of foil containing such inclusions showed that these particles are molybdenum carbide of composition Mo_2C .

Previously it was noted that pulsed electron beam irradiation of the deposited layer does not lead to the fracture of frame-type structure. Micron-sized inclusions located along grain bounda-

ries are enriched, as mapping results show, in atoms of iron, molybdenum and tungsten.

Dark-field analysis with a subsequent indexing of the microelectron diffraction pattern, obtained from the foil region given in Fig. 2a, showed that this inclusion is a carbide of composition M_6C (Fig. 2b).

The intragranular structure of the deposited layer irradiated with a pulsed electron beam is characterized by the presence of nanosized particles of the second phase. With the help of the mapping method it was established that these particles are enriched in molybdenum atoms and, in a lesser extent, tungsten atoms.

Using dark-field analysis with subsequent indexing of microelectron diffraction patterns, it was found that these particles are molybdenum carbides of composition MoC and carbides of complex composition M_6C . The sizes of particles having a globular shape are 50-65 nm. Along with these particles, particles with sizes of (3.5-4.5) nm were identified in the volume of plates on dislocations.

It was noted above that pulsed electron beam irradiation of the deposited layer leads to crystallization of the surface layer with the preservation of a significant amount of retained austenite. Transmission electron diffraction microscopy established that the main location of retained austenite is the boundaries of martensite crystals (Fig. 3).

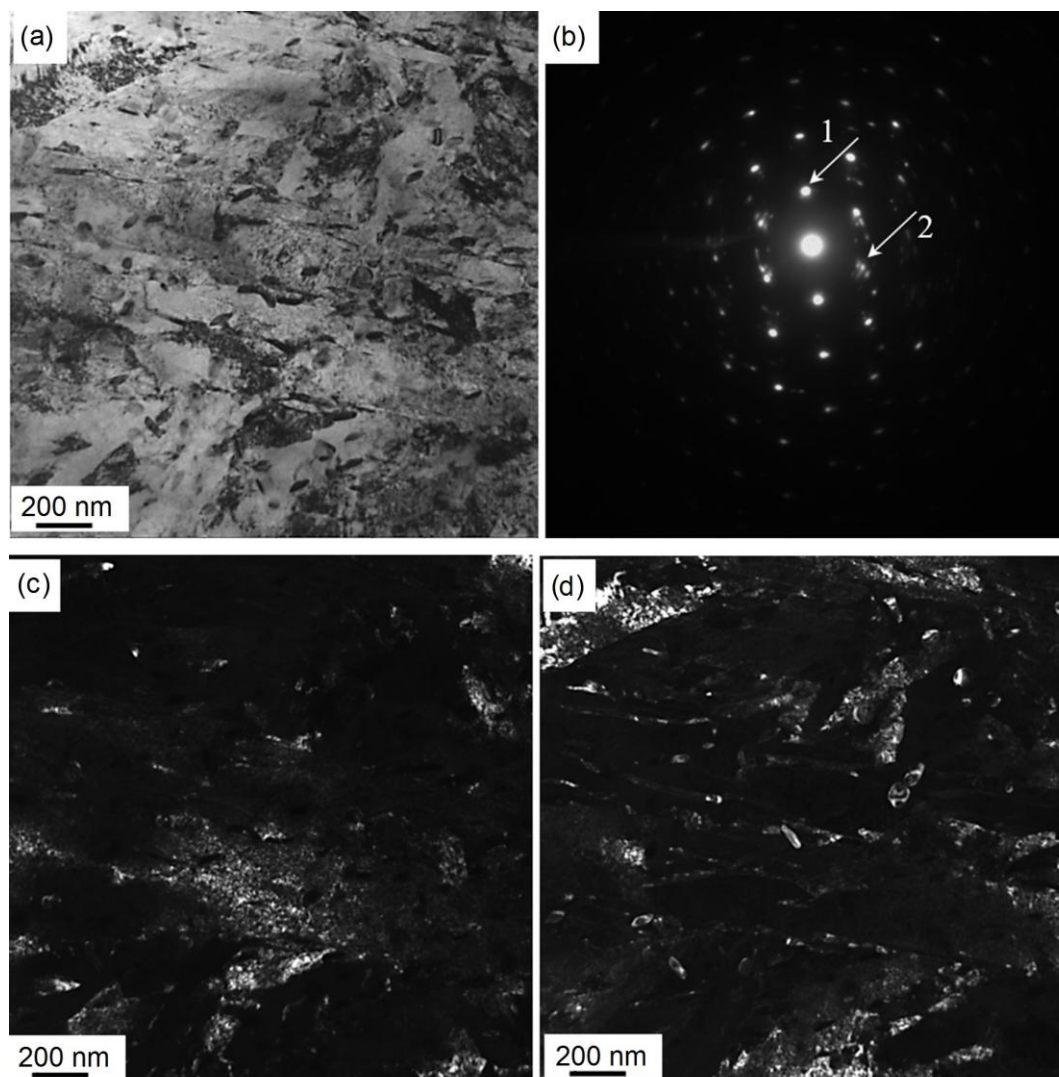


Рис. 3. Электронно-микроскопическое изображение структуры наплавленного слоя после многократного отпуска и последующего облучения импульсным электронным пучком: а – светлое поле; б – микроэлектроннограмма; в, г – темные поля, полученные в близко расположенных рефлексах $[110]\alpha\text{-Fe} + [103]\text{MoC}$ (в) и $[110]\alpha\text{-Fe} + [002]\gamma\text{-Fe} + [100]\text{MoC}$ (г). На (б) стрелками указаны рефлексы, в которых получены темнопольные изображения: 1 – (в), 2 – (г)

Fig. 3. EM image of the deposited layer structure after repeated temperings and subsequent pulsed electron beam irradiation: a – bright field; b – microelectron diffraction pattern; c, d – dark fields obtained in closely located reflections $[110]\alpha\text{-Fe} + [103]\text{MoC}$ (c) and $[110]\alpha\text{-Fe} + [002]\gamma\text{-Fe} + [100]\text{MoC}$ (d). In (b) the arrows indicate the reflections in which dark-field images were obtained: 1 – (c), 2 – (d).

Three high-temperature temperings of steel samples with a deposited layer did not lead to a significant change in the morphology of particles of the carbide phase in the transition zone. As in the initial state, particles of spherical, globular and lamellar shapes are observed in the structure of the transition zone after tempering. The sizes of globular particles vary within a range of up to 100 nm; spherical particles – within a few nanometers.

Conclusion

Plasma surfacing in the nitrogen medium with a non-current-carrying flux-cored wire PP-R2M9Yu on 30HGSА steel formed a layer with a thickness of (4.5-5) mm having a frame-type carbide structure. It was shown that additional heat treatment (repeated temperings, pulsed electron beam irradiation) does not result in a fracture of this structure.

It was established that plasma surfacing is accompanied by the formation of a martensitic structure; nanosized inclusions of the second phase are observed along the boundaries and in the volume of martensite crystals. X-ray phase analysis showed that inclusions of the second phase are carbides, the relative content of which in the deposited layer is 34 wt. %, in the deposited layer after tempering – 33 wt. %, after tempering and additional pulsed electron beam irradiation – 19 wt. %. In the deposited layer in the initial state and the state after tempering there are carbides in compositions MC, M_6C , $M_{23}C_6$ and M_7C_3 ; after additional pulsed electron beam irradiation, the main carbide of the deposited layer is MC carbide. It was established that, regardless of the heat treatment mode of the deposited layer, the main phase forming the carbide frame is carbide of composition M_6C . Nanosized particles of the carbide phase located in the volume and along the boundaries of martensite plates have the following compositions: MoC, Mo_2C , M_6C .

Список литературы

1. Громов В.Е., Чапайкин А.С., Невский С.А. Структура, свойства и модели быстрорежущей стали после отпуска и электронно-пучковой обработки. Новокузнецк. «Полиграфист», 2024. 171с.
2. Ivanov Yu. F., Gromov V.E., Potekaev A.I., Guseva T.P., Chapaikin A.S., Vashchuk E.S. Structure and properties of R18U surfacing of high-speed steel after its high tempering // Russian Physics Journal. 2023. V. 66, №.7. P. 731-739. DOI: 10.1007/s11182-023-02999-w
3. Нефедьев С.П., Емелюшин А.Н. Плазменное упрочнение поверхности. Старый Оскол. Изд-во «ТНТ», 2021. 156 с.
4. Мозговой И.В., Шнейдер Е.А. Наплавка быстрорежущей стали. Омск. Изд-во «ОмГТУ», 2016. 200 с.
5. Chaus A.S., Pokorný P., Čaplovič L., Sitkevich M.V., Peterka J. Complex fine-scale diffusion coating formed at low temperature on high-speed steel substrate // Appl. Surf. Sci. 2018. V. 437. P. 257 – 270.
6. Krukovich M.G., Prusakov B.A., Sizov I.G. Plasticity of boronized layers. Springer Series in Materials Science 237. Springer, 2016. 364 p.
7. Edenhofer B., Joritz D., Rink M., Voges K. Carburizing of steels. In: E.J. Mittemeijer and M.A.J. Somers (Eds.). of steels. In: E.J. Mittemeijer and M.A.J. Somers (Eds.). *Thermochemical Surface Engineering of Steels*. Woodhead Publishing, 2015. pp. 485 – 553.
8. Wu W., Chen W., Yang S., Lin Y., Zhang S., Cho T-Y., Lee G.H., Kwon S-Ch. Design of AlCrSiN multilayers and nanocomposite coating for HSS cutting tools // Appl. Surf. Sci. 2015. V. 351. P. 803 – 810.
9. Cho I.S., Amanov A., Kim J.D. The effects of AlCrN coating, surface modification and their combination on the tribological properties of high speed steel under dry conditions // Tribol. Int. 2015. V. 81. P. 61 – 72.
10. Kottfer D., Ferdinandy M., Kaczmarek L., Maňková I., Beňo J. Investigation of Ti and Cr based PVD coatings deposited onto HSS Co 5 twist drills // Appl. Surf. Sci. 2013. V.282. P. 770 – 776.
11. Gerth J., Wiklund U. The influence of metallic interlayers on the adhesion of PVD TiN coatings on high-speed steel // Wear. 2008. V. 264. P. 885 – 892
12. Chaus A.S., Rudnitskii F.I. Structure and Properties of Cast Rapidly Cooled High-Speed Steel R6M5 // Metal.Science and Heat Treatment. — 2003. — Vol. 45. — P. 157–162.
13. Геллер Ю.А. Инструментальные стали. М.: Металлургия, 1983. 527с.
14. Нефедьев С.П., Емелюшин А.Н. Влияние азота на формирование структуры и свойств плазменных покрытий типа 10P6M5//Вестник Югорского государственного университета.2021. Вып. 3(62). С. 33–45.
15. Почетуха В.В., Башенко Л.П., Гостевская А.Н., Будовских Е.А., Громов В.Е., Чапайкин А.С. Структура и свойства плазменных покрытий из быстрорежущей стали после высокотемпературного отпуска // Вестник Сибирского государственного индустриального университета. 2023. №3(45). С. 30-38. [http://doi.org/10.57070/2304-4497-2023-3\(45\)-30-38](http://doi.org/10.57070/2304-4497-2023-3(45)-30-38)
16. Gromov V.E., Kobzareva T.Yu., Ivanov Yu. F., Budovskikh E.A., Bashchenko L.P. Surface Modification of Ti Alloy by Electro-explosive Al-

loying and Electron-Beam Treatment // AIP Conference Proceedings. 2016. V. 1698. № 030006.

17. Gromov V.E., Ivanov Yu. F., Glezer A.M., Kormyshev V.E., Konovalov S.V. Electron-Beam Modification of a Surface Layer Deposited on Low-Carbon Steel by Means of Arc Spraying // Bulletin of the Russian Academy of Sciences: Physics. 2017. V. 81. Issue 1. P. 1353-1359

18. Эволюция структуры поверхностного слоя стали, подвергнутой электронно-ионно-плазменной обработке / Под ред. Н.Н. Ковалья, Ю.Ф. Иванова. Томск. НТЛ.; 2016. 298 с.

19. Коваль Н.Н. Иванов Ю.Ф. Наноструктурирование поверхности металлокерамических и керамических материалов при импульсной электронно-пучковой обработке // Известия ВУЗов. Физика. 2008. Т.51, №5. С. 60-70.

20. Иванов Ю.Ф., Чапайкин А.С., Гусева Т.П., Романов Д.А., Громов В.Е. Преобразование структуры и свойств наплавки Р18Ю после высокотемпературного отпуска и электронно-пучковой обработки // Проблемы черной металлургии и материаловедения. 2023, №3. С. 62-79

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

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

23. Carter C.B., Williams D.B. Transmission Electron Microscopy. - Berlin: Springer International Publishing, 2016. 518 p.

Информация об авторах

А.Б. Юрьев – доктор технических наук, профессор, ректор Сибирского государственного индустриального университета, 654007, г. Новокузнецк, ул. Кирова, 42

e-mail: yurev_ab@mail.ru, ORCID 0000-0002-9932-4755

В.Е. Громов – доктор физико-математических наук, профессор, заведующий кафедрой естественнонаучных дисциплин им. проф. В.М. Финкеля Сибирского государственного индустриального университета. 654007, г. Новокузнецк, ул. Кирова, 42, ORCID: 0000-0002-5147-5343

E-mail: gromov@physics.sibsiu.ru

Ю.Ф. Иванов - д. ф.-м. наук, ведущий научный сотрудник, пр-т Академический, 2/3, г. Томск, Томская область, Россия, 634055; Институт сильноточной электроники СО РАН

E-mail: yufi55@mail.ru, ORCID: 0000-0001-8022-7958

С.С. Миненко - соискатель кафедры естественнонаучных дисциплин им. профессора В.М. Финкеля, Сибирский государственный университет, 654007, г. Новокузнецк, ул. Кирова, 42,

e-mail: mss121278@mail.ru ORCID: 0009-0003-6592-2276

Литовченко И.Ю., доктор физико-математических наук, Заведующий лабораторией материаловедения сплавов с памятью формы, руководитель ЦКП «НАНОТЕХ» Института физик прочности и материаловедения СО РАН, 634055, г. Томск пр. Академический, 2/4, tel.: (3822) 286-900, ORCID: 0000-0002-5892-3719

Email: litovchenko@spti.tsu.ru

А.П. Семин - к.т.н., старший научный сотрудник, доцент кафедры инженерных конструкций, строительных технологий и материалов, Сибирский государственный индустриальный университет, 654007, г. Новокузнецк, ул. Кирова, 42, ORCID: 0000-0002-3989-7420

E-mail: syomin53@bk.ru

С.А. Невский — доктор технических наук, доцент, профессор кафедры естественнонаучных дисциплин им. профессора В.М. Финкеля, Сибирский государственный индустриальный университет

e-mail: nevskiy.sergei@yandex.ru, ORCID 0000-0001-7032-9029

References

1) Gromov V.E., Chapaikin A.S., Nevskii S.A. Structure, properties and models of high-speed steel after tempering and electron beam treatment. Novokuznetsk: Polygraphist. 2024, 171 p.

2) Ivanov Yu.F., Gromov V.E., Potekaev A.I., Guseva T.P., Chapaikin A.S., Vashchuk E.S. Structure and properties of R18U surfacing of high-speed steel after its high tempering // Russian Physics Journal. 2023. V.66. P. 731-739. DOI: 10.1007/s11182-023-02999-w

- 3) Nefedev S.P., Emelyushin A.N. Plasma surface hardening. Stary Oskol: Publishing house "TNT". 2021, 156 p.
- 4) Mozgovoy I.V., Shneider E.A. Surfacing of high-speed steel. Omsk: Publishing house "OmSTU". 2016, 200 p.
- 5) Chaus A.S., Pokorný P., Čaplovič L., Sitkevich M.V., Peterka J. Complex fine-scale diffusion coating formed at low temperature on high-speed steel substrate // *Appl. Surf. Sci.* 2018. V. 437. P. 257 – 270.
- 6) Krukovich M.G., Prusakov B.A., Sizov I.G. Plasticity of boronized layers. Cham: Springer. 2016, 364 p.
- 7) Edenhofer B, Joritz D, Rink M, Voges K. Carburizing of steels. In: Mittemeijer EJ and Somers MAJ (eds) *Thermochemical Surface Engineering of Steels*. Woodhead Publishing, 2015. pp. 485 – 553.
- 8) Wu W., Chen W., Yang S., Lin Y., Zhang S., Cho T.-Y., Lee G.H., Kwon S.-Ch. Design of AlCrSiN multilayers and nanocomposite coating for HSS cutting tools // *Appl. Surf. Sci.* 2015. V. 351. P. 803 – 810.
- 9) Cho I.S., Amanov A., Kim J.D. The effects of AlCrN coating, surface modification and their combination on the tribological properties of high speed steel under dry conditions // *Tribol. Int.* 2015. V. 81. P. 61 – 72.
- 10) Kottfer D., Ferdinandy M., Kaczmarek L., Maňková I., Beňo J. Investigation of Ti and Cr based PVD coatings deposited onto HSS Co 5 twist drills // *Appl. Surf. Sci.* 2013. V. 282. P. 770 – 776.
- 11) Gerth J., Wiklund U. The influence of metallic interlayers on the adhesion of PVD TiN coatings on high-speed steel // *Wear*. 2008. V. 264. P. 885 – 892
- 12) Chaus A.S., Rudnitskii F.I. Structure and Properties of Cast Rapidly Cooled High-Speed Steel R6M5 // *Metals Science and Heat Treatment*. 2003. V. 45. P. 157–162.
- 13) Geller Yu.A. Tool steels. Moscow: Metallurgy. 1983, 527 p.
- 14) Nefedev S.P., Emelyushin A.N. The influence of nitrogen on the formation of the structure and properties of plasma coatings of the 10P6M5 type // *Bulletin of the Yugra State University*. 2021. V. 3(62). P. 33–45.
- 15) Pochetukha V.V., Baschenko L.P., Gostevskaya A.N., Budovskikh E.A., Gromov V.E., Chapaikin A.S. Structure and properties of plasma coatings from high-speed steel after high-temperature tempering // *Bulletin of the Siberian State Industrial University*. 2023. No. 3(45). P. 30–38. DOI: 10.57070/2304-4497-2023-3(45)-30-38
- 16) Gromov V.E., Kobzareva T.Yu., Ivanov Yu.F., Budovskikh E.A., Bashchenko L.P. Surface Modification of Ti Alloy by Electro-explosive Alloying and Electron-Beam Treatment // *AIP Conference Proceedings*. 2016. V. 1698: paper no. 030006. DOI/10.1063/1.4937828
- 17) Gromov V.E., Ivanov Yu.F., Glezer A.M., Kormyshev V.E., Kononov S.V. Electron-Beam Modification of a Surface Layer Deposited on Low-Carbon Steel by Means of Arc Spraying // *Bulletin of the Russian Academy of Sciences: Physics*. 2017. V. 81(1). P. 1353-1359
- 18) Koval' N.N., Ivanov Yu.F. Evolution of the structure of the surface layer of steel subjected to electron-ion-plasma treatment. Tomsk: NTL. 2016, 298 p.
- 19) Koval' N.N., Ivanov Yu.F. Nanostructuring of surfaces of metaloceramic and ceramic materials by electron-beams // *Russian Physics Journal*. 2008. V. 51(5). P. 60-70.
- 20) Ivanov Yu.F., Chapaikin A.S., Guseva T.P., Romanov D.A., Gromov V.E. Transformation of the structure and properties of R18Yu surfacing after high-temperature tempering and electron beam treatment // *Problems of ferrous metallurgy and materials science*. 2023. No. 3. P. 62-79
- 21) Egerton F.R. *Physical Principles of Electron Microscopy*. Basel: Springer International Publishing. 2016, 196 p.
- 22) Kumar C.S.S.R. *Transmission Electron Microscopy. Characterization of Nanomaterials*. New York: Springer. 2014. 717 p.
- 23) Carter C.B., Williams D.B. *Transmission Electron Microscopy*. Berlin: Springer International Publishing, 2016, 518 p.

Information about the authors

Alexey B Yuriev – st. Kirova, 42, Novokuznetsk, Kemerovo region, Russia 654007; Siberian State Industrial University, Dr. Technical Sciences, professor, Rector

e-mail: yurev_ab@mail.ru, ORCID 0000-0002-9932-4755

Victor E. Gromov – st. Kirova, 42, Novokuznetsk, Kemerovo region, Russia 654007; Siberian State Industrial University, Dr. of physical and mathematical sciences, professor, Head of the Department of Natural Sciences named after. Professor V.M. Finkel;

e-mail: gromov@physics.sibsiu.ru, ORCID: 0000-0002-5147-5343

Yuri F. Ivanov – Akademicheskoy Ave., 2/3, Tomsk, Tomsk region, Russia, 634055; Institute of High Current Electronics SB RAS, dr. of physics and mathematics sciences, leading researcher;

e-mail: yufi55@mail.ru, ORCID: 0000-0001-8022-7958

Sergey S. Minenko - applicant for the Department of Engineering Structures, Construction Technologies and Materials, Siberian State Industrial University, 654006, Novokuznetsk, st. Kirova, 42,

e-mail: mss121278@mail.ru, ORCID 0009-0003-6592-2276

Igor Yu. Litovchenko – Doctor of Physics and Mathematics. sciences, head Laboratory of Materials Science of Shape Memory Alloys, Head of the Shared Use Center “NANOTECH”, Institute of Strength Physics and Materials Science SB RAS, 634055, Tomsk, Akademicheskoy Ave. 2/4,

e-mail: litovchenko@spti.tsu.ru, tel.: (3822) 286-900, ORCID: 0000-0002-5892-3719

Alexander P. Semin - Ph.D., senior researcher, associate professor of the department of engineering structures, construction technologies and materials, Siberian State Industrial University, 654006, Novokuznetsk, st. Kirova, 42,

e-mail: syomin53@gmail.com, ORCID: 0000-0002-3989-7420

Sergey A. Nevskii – st. Kirova, 42, Novokuznetsk, Kemerovo region, Russia 654007; Siberian State Industrial University, Dr. of physical and mathematical sciences, associate professor, professor of the Department of Natural Sciences named after. Professor V.M. Finkel; e-mail: nevskiy.sergei@yandex.ru, ORCID 0000-0001-7032-9029

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

Статья поступила в редакцию 08.04.2025; одобрена после рецензирования 22.04.2025; принята к публикации 05.05.2025.

The article was received by the editorial board on 08 Apr. 2025; approved after reviewing 22 Apr. 2025; accepted for publication 05 May 2025.

Научная статья

1.3.8. Физика конденсированного состояния (физико-математические науки)

УДК 536.425:539.25:539.351

doi: 10.25712/ASTU.1811-1416.2025.02.006

ДЕФОРМАЦИОННОЕ ПОВЕДЕНИЕ КВАЗИАМОРФНЫХ ЛЕНТ МАГНИТОМЯГКИХ СПЛАВОВ

Александр Петрович Семин¹, Виктор Евгеньевич Громов¹, Юрий Федорович Иванов²,
Сергей Викторович Панин³, Борис Александрович Корниенков⁴,
Павел Сергеевич Могильников⁵, Илья Дмитриевич Селиванов¹

¹Сибирский государственный индустриальный университет, ул. Кирова, 42, 654006, Новокузнецк, Россия

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

³Институт физики прочности и материаловедения СО РАН, пр-т Академический, 2/4, 634055, Томск, Россия

⁴Центральный научно-исследовательский институт черной металлургии им. И.П. Бардина, ул. Радио 23/9, 105005, Москва, Россия

⁵Университет науки и технологий МИСИС, 119049, г. Москва, Ленинский проспект, д. 4, стр. 1.

¹syomin53@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0002-3989-7420>

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

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

³paninsergey71@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0001-7623-7360>

⁴b.kornienkov@chermet.net, <https://orcid.org/>

⁴pavel_mog@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-6409-5884>

¹ilyselivanov@mail.ru, <https://orcid.org/0009-0002-1643-5263>

Аннотация. Закалкой из расплава (спиннингованием) получена лента магнитомягкого сплава Fe-Ni-Si-B (2НСР), легированного медью и ниобием. Используя методы современного физического материаловедения, проведено изучение механических и магнитных свойств и структурно-фазовых состояний сплава. Временное сопротивление разрыву для ленты 2НСР составляет 615 МПа при низкой величине удлинения до разрушения $\epsilon_p = 0,68\%$, модуль упругости составляет $E = 91$ ГПа. Методом DIC (Digital Image Correlation) с помощью программы «VIC 2D» (Correlated Solution Inc., США) на основе оптического экстензометра построены поля распределения продольной и поперечной компонент деформаций. Съемка велась с частотой 1Гц при нагружении вдоль направления спиннингования. Проанализировано распределение элементного состава ленты методом микрорентгеноспектрального анализа и выявлены неоднородности по меди и углероду. Методами сканирующей электронной микроскопии при изучении поверхности разрушения установлено морфологическое двухслойное строение ленты, с которым связана наблюдаемая макролокализация из-за несовместимости развития деформации в каждом из слоев. Двухслойное строение может быть обусловлено недостаточным содержанием кобальта и наследованием структуры спиннингующего диска. Проведено сравнение деформационного поведения ленты 2НСР с другими магнитомягкими материалами 30КСР и 84КСР. Обсуждены физические причины различия поверхностей разрушения лент сплавов 2НСР, 84КСР и 30КСР при статическом растяжении. По совокупности результатов анализа деформационного поведения сделано заключение о конкурентноспособности сплава 2НСР, легированного Nb и Cu в классе магнитомягких аморфных лент.

Ключевые слова: магнитомягкие сплавы, структура, механические свойства, деформационное поведение, магнитные свойства

Для цитирования: Семин А.П., Громов В.Е., Иванов Ю.Ф., Панин С.В., Корниенков Б.А., Могильников П.С., Селиванов И.Д. Деформационное поведение квазиаморфных лент магнитомягких сплавов // Фундаментальные проблемы современного материаловедения. 2025. Т. 22, № 2. С. 232-243. doi: 10.25712/ASTU.1811-1416.2025.02.011.

Original article

DEFORMATION BEHAVIOR OF QUASI-AMORPHOUS RIBBONS OF SOFT MAGNETIC ALLOYS

Alexander P. Semin¹, Victor E. Gromov¹, Yurii F. Ivanov², Sergei V. Panin³, Boris A. Kornienkov⁴, Pavel S. Mogilnikov⁴, Ilya D. Selivanov¹¹Siberian State Industrial University, 42 Kirova St., 654006, Novokuznetsk, Russia²Institute of High Current Electronics SB RAS, 2/3 Akademicheskoy Ave., 634055, Tomsk, Russia³Institute of Strength Physics and Materials Science SB RAS, 2/4 Akademicheskoy Ave., 634055, Tomsk, Russia⁴I.P. Bardin Central Research Institute for Ferrous Metallurgy, 23/9 Radio St., 105005, Moscow, Russia¹syomin53@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0002-3989-7420>¹gromov@physics.sibsiu.ru, <https://orcid.org/0000-0002-5147-5343>²yufi55@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0001-8022-7958>³paninsergey71@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0001-7623-7360>⁴b.kornienkov@chermet.net, <https://orcid.org/>⁴pavel_mog@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-6409-5884>¹ilyselivanov@mail.ru, <https://orcid.org/0009-0002-1643-5263>

Abstract. A soft magnetic Fe-Ni-Si-B (2NSR) alloy ribbon doped with copper and niobium was produced by melt spinning (spinning). Using modern physical materials science methods, the mechanical and magnetic properties, as well as the structural-phase states of the alloy, were studied. The ultimate tensile strength of the 2NSR ribbon is 615 MPa with a low elongation to failure ($\epsilon_p = 0.68\%$), and the elastic modulus is $E = 91$ GPa. The Digital Image Correlation (DIC) method, implemented via the "VIC 2D" software (Correlated Solution Inc., USA), was used to construct strain distribution fields for longitudinal and transverse components based on an optical extensometer. Recording was performed at 1 Hz under loading along the spinning direction. The elemental composition distribution of the ribbon was analyzed using micro-X-ray spectral analysis, revealing inhomogeneities in copper and carbon. Scanning electron microscopy of the fracture surface revealed a morphological two-layer structure of the ribbon, which is associated with the observed macro-localization due to incompatible strain development in each layer. The two-layer structure may be attributed to insufficient cobalt content and the structural inheritance from the spinning disk. The deformation behavior of the 2NSR ribbon was compared with other soft magnetic materials (30KSR and 84KHSR). The physical reasons for the differences in the fracture surfaces of the 2NSR, 84KHSR, and 30KSR alloy ribbons under static tension are discussed. Based on the comprehensive analysis of deformation behavior, it is concluded that the Nb- and Cu-doped 2NSR alloy is competitive in the class of soft magnetic amorphous ribbons.

Keywords: soft magnetic alloys, structure, mechanical properties, deformation behavior, magnetic properties.

For citation: Semin A.P., Gromov V.E., Ivanov Yu.F., Panin S.V., Kornienkov B.A., Mogilnikov P.S. & Selivanov I.D. (2025). Deformation behavior of quasi-amorphous ribbons of soft magnetic alloys. *Fundamental'nye problemy sovremennogo materialovedeniya (Basic Problems of Material Science (BPMS))*, 22(2), 232-243. (In Russ.). doi: 10.25712/ASTU.1811-1416.2025.02.011.

Введение

Внимание исследователей в области физического материаловедения в последнее время привлечено к новому классу соединений – аморфным сплавам, методы, получения которых и свойства предполагают большое разнообразие структур материалов и их свойств [1–5]. Такие материалы могут изготавливаться при помощи известных в металлургии технологий, либо могут использоваться новые технологические приемы и материалы, позволяющие получить сплавы с уникальными физико-механическими и функциональными характеристиками [6–8]. Использование этих сплавов открывает возможность получения изделий с

требуемыми физико-механическими, магнитными и другими свойствами [9–11].

Изменением состава элементов можно формировать степень требуемых функциональных характеристик таких сплавов – прочность, (индукцию насыщения), сопротивление изнашиванию и другие [12]. В работах [13–15] обнаружено, что металлоидные элементы (В, Р, Si), а также Nb и Ti, могут значительно улучшить коррозионную стойкость и магнитные свойства аморфных сплавов на основе железа.

При исследовании магнитных свойств ряда аморфных сплавов была обнаружена перспективность разработки магнитомягких материалов, причем изменять магнитные характеристики (индукцию насыщения, величину коэрци-

тивной силы) можно путем легирования и термообработки [16-18].

В последнее время было достигнуто заметное улучшение свойств магнитомягких аморфных сплавов, что было вызвано требованиями промышленности по разработке материалов с более высокой намагниченностью насыщения, более низкой коэрцитивной силой, высокой магнитной проницаемостью. Изготовление изделий из таких материалов позволяет достичь значительного энергосбережения, повысить КПД и уменьшить габариты электронных устройств [19].

Особый интерес представляют тонкие ленты из высокоэнтропийных сплавов, полученных методом спиннингования. Регулирование и улучшение механических и магнитных характеристик лент из аморфных магнитомягких сплавов остается актуальной проблемой [21-22].

Было установлено, что аморфные сплавы систем Fe-Ni-Si-B (типа 2НСР) при определенных режимах термообработки имеют устойчивую тенденцию к росту намагниченности насыщения [23-25]. В сплаве 2НСР с небольшими добавками Nb и Cu при некоторых режимах термо-магнитной обработки в поле упругих напряжений (сокращенно ТУО) было обнаружено увеличение намагниченности насыщения на 20 - 25% [26]. Подобное изменение магнитных характеристик может быть связано с ростом эффективного магнитного поля на ядрах железа [27]. Предполагается, что рост намагниченности связан с состоянием аморфной структуры в стадии предкристаллизации, с появлением островков кристаллической фазы в результате распада аморфной матрицы [23].

Целью данной работы являлся анализ структурно-фазовых состояний, магнитных свойств и деформационного поведения лент из аморфных сплавов. (Химический состав указан в табл 2) ↴

Материал и методы исследования

В качестве основного исследуемого материала был выбран магнитомягкий сплав марки 2НСР, легированный медью и ниобием: (ат% Fe-78, Ni-1, Si-8, B-13; Nb (~ 0,8%) и Cu (~ 0,3%), показавший увеличение намагниченности насыщения после ТУО [23].

Для определения индукции насыщения был использован вибрационный магнитометр VSM-

250. Данные кривой намагничивания, получаемые на магнитометре, представляют собой зависимость величины удельной намагниченности σ_s , от величины поля H. Обработка данных от вибромагнитометра производилась с помощью программного обеспечения Model DJAW2000 [19, 28].

Удельная намагниченность насыщения σ_s определялась в магнитном поле 40 кА/м. Перевод σ_s в B_s осуществлялся по следующей формуле:

$B_s = \sigma_s \cdot \rho \cdot 1000 \cdot \mu_0$, где ρ – плотность сплава, μ_0 – универсальная магнитная постоянная.

Структуру и фазовый состав ленты 2НСР исследовали методами сканирующей (прибор КУКУ-ЕМ6900, КНР) и просвечивающей дифракционной электронной микроскопии (прибор JEOL JEM-2100F, Япония). Фольги (объекты исследования методами просвечивающей электронной дифракционной микроскопии) изготавливали ионным утонением (установка Ion Slicer EM-091001S, утонение осуществляется ионами аргона), что позволяло проследить изменение структуры, элементного и фазового состава материала по мере удаления от поверхности.

Измерение величины деформации методом корреляции цифровых изображений. Анализировали деформационное поведение образцов лент.

Вырезка образцов для испытания проводилась вручную из образцов ленты с помощью ножниц. Форма образцов соответствовала стандарту ASTM E345-16 тип В, образцы представляли собой прямоугольные полоски, рабочая область имела размеры $39 \times (4,5 \pm 6,5)$ мм. Температура воздуха - 23°C, количество образцов - 3. Испытания проводили с помощью универсальной испытательной машины INSTRON 5582 (Instron, США). Измерение распределения деформаций проведено с использованием метода Digital Image Correlation (DIC) с помощью программы «VIC 2D» (Correlated Solutions Inc., США) на основе оптического экстензометра. Съёмка изображений поверхности нагружаемых образцов велась с частотой 1 Гц. Скорость перемещения подвижного захвата испытательной машины составляла 0,008 мм/с, что соответствует скорости деформации. 0,00017 мм/мм/с⁻¹. Нагружение осуществлялось вдоль оси ленты.

Результаты и их обсуждение

На рис. 1 приведены РЭМ-изображения поверхности ленты. Отчетливо видно, что лента является структурно неоднородным материалом (рис. 1, а) и характеризуется наличием областей с высокоразвитым рельефом, разделенных «канавками» с гладким рельефом. По внешнему виду подобных «канавок» можно предположить, что они растекались подобно каплям в процессе застывания ленты при спиннинговании.

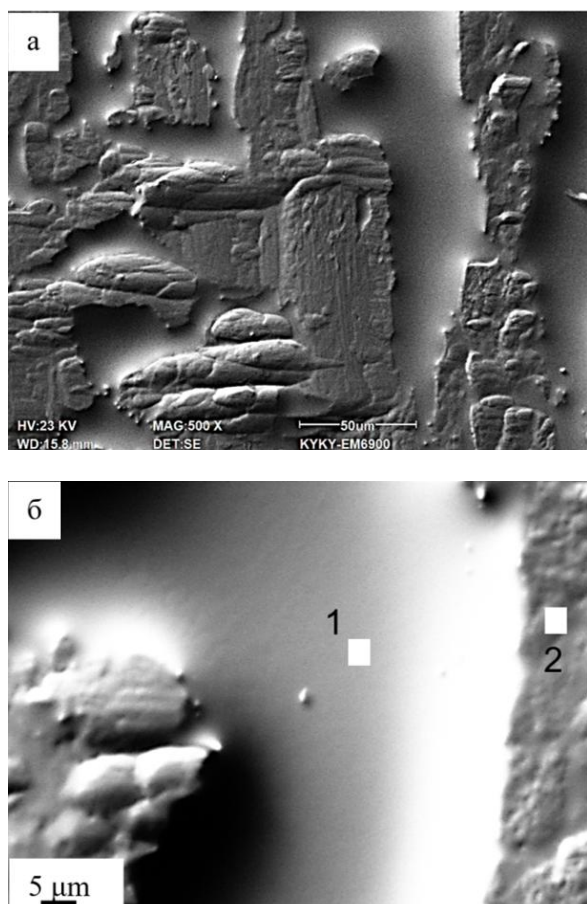


Рис. 1. РЭМ-изображение поверхности ленты сплава 2НСР. На рисунке (б) цифрами указаны участки проведения микрорентгеноспектрального анализа.

Методами микрорентгеноспектрального анализа выполнены исследования элементного состава ленты для участков поверхности, указанных на рис. 1, б, (табл. 1). Приведенные данные свидетельствуют о неоднородном распределении углерода и меди в ленте. В частности, медь и углерод выявлены лишь в областях

с высокоразвитым рельефом (см. область 2 на рис. 1, б).

Таблица 1. Элементный состав поверхностного слоя ленты сплава 2НСР, согласно данным микрорентгеноспектрального анализа. Области анализа обозначены на рис. 1, б.

Элемент	Область 1		Область 2		По всей площади рис. 1	
	вес. %	ат. %	вес. %	ат. %	вес. %	ат. %
C			5,24	19,77	5,69	21,17
Si	5,31	10,39	4,19	6,77	4,43	7,05
Fe	93,1	88,35	88,52	71,9	88,02	70,39
Ni	1,39	1,25	1,51	1,16	1,44	1,09
Cu			0,55	0,39	0,42	0,29

Согласно данным элементного состава сплава 2НСР, наличие углерода там не предусмотрено. Медь вводилась в качестве легирующего элемента с малым содержанием 0.3 %. По этой причине различие элементного состава в «канавках» и областях с выраженным рельефом можно отнести скорее к аспектам чувствительности/погрешности использованного метода EDS. Тем не менее, судя по внешнему виду, характер их формирования действительно отличался.

Методами сканирующей электронной микроскопии проведены исследования поверхности разрушения ленты. Разрушение ленты в результате деформации одноосным растяжением носило хрупкий характер. При этом выявлено двухслойное «макростроение» материала: слой I с высокоразвитым рельефом (обозначен на рис. 2 цифрой 1), имевший ширину 5 +- мкм и слой II, рельеф которого отсутствовал (обозначен на рис. 2, а цифрой 2). Толщина последнего составила 15 мкм.

Таким образом, выявлено морфологическое двухслойное строение ленты. Сопоставляя результаты, представленные на рис. 1 и рис. 2, можно предположить, что более тонкий слой I с высокоразвитым рельефом (рис. 1) является слоем, примыкающим к барабану и частично наследующим структуру его поверхности.

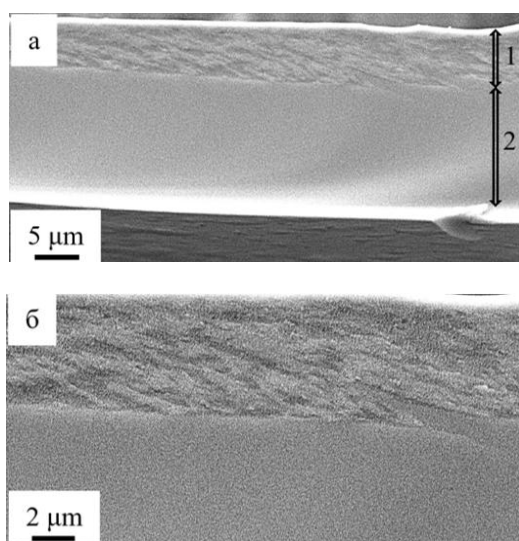


Рис. 2. РЭМ-изображение, характеризующее структуру поверхности разрушения ленты.

Методом просвечивающей электронной дифракционной микроскопии (ПЭМ) установлено, что исследуемая лента сплава 2НСР характеризуется аморфным строением. Об этом свидетельствует вид микроэлектронограммы, содержащей два выраженных диффузных гало (рис. 3, б). При относительно больших увеличениях выявляется крапчатый (черно-белый) контраст с характерным размером структурных элементов 0,15-0,25 нм. Это может свидетельствовать о формировании в материале ближнего атомного порядка.

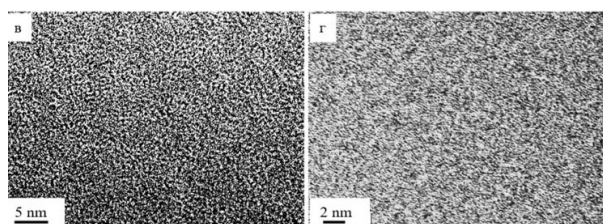


Рис. 3. ПЭМ-изображение структуры ленты сплава 2НСР; а, в, г – светлопольные изображения, полученные при различном увеличении; б – микроэлектронограмма участка (а).

Методом DIC проведено исследование деформационного поведения фольг сплава 2НСР, легированных медью и ниобием, (рис. 4). Методом DIC проведено исследование деформационного поведения фольг сплава 2НСР, легированных медью и ниобием, (рис. 4). Поля деформаций показаны для фиксированных значений деформации, а также приведены значения соответствующих им внешних приложенных напряжений. Направление ϵ_{yy} соответствует продольному направлению (вдоль оси образца), ϵ_{xx} – поперечному направлению, ϵ_{xy} – отражает сдвиговую деформацию в направлении 45° и вычисляется из первых двух. Отметим характерные особенности.

1. Во-первых, разрушение происходило при достаточно малых величинах деформации $\sim 0.6\%$, что вполне согласуется с аморфным «статусом» (структурой) ленты исследуемого сплава. Одновременно следует отметить достаточно высокую прочность (предел прочности), в данном случае достигал 550 МПа.

2. Согласно представленным картинам полей деформации, прежде всего компонент поперечной ϵ_{xx} и сдвиговой ϵ_{xy} , в процессе испытаний особых изменений не наблюдалось, хотя область локализации была характерна (и практически не менялась по форме и размерам во время всего испытания) в центральной части образца.

3. Согласно полученным картинам распределения продольной компоненты деформации ϵ_{yy} , образец претерпевал ее развитие, что в конечном счете и завершилось его хрупким разрушением.

$\sigma = 92$ МПа	$\sigma =$ 191 МПа	$\sigma =$ 281 МПа	$\sigma =$ 364 МПа	$\sigma =$ 461 МПа	$\sigma =$ 545 МПа
$\epsilon =$ 0,1 %	$\epsilon =$ 0,2 %	$\epsilon =$ 0,3 %	$\epsilon =$ 0,4 %	$\epsilon =$ 0,5 %	$\epsilon =$ 0,6 %

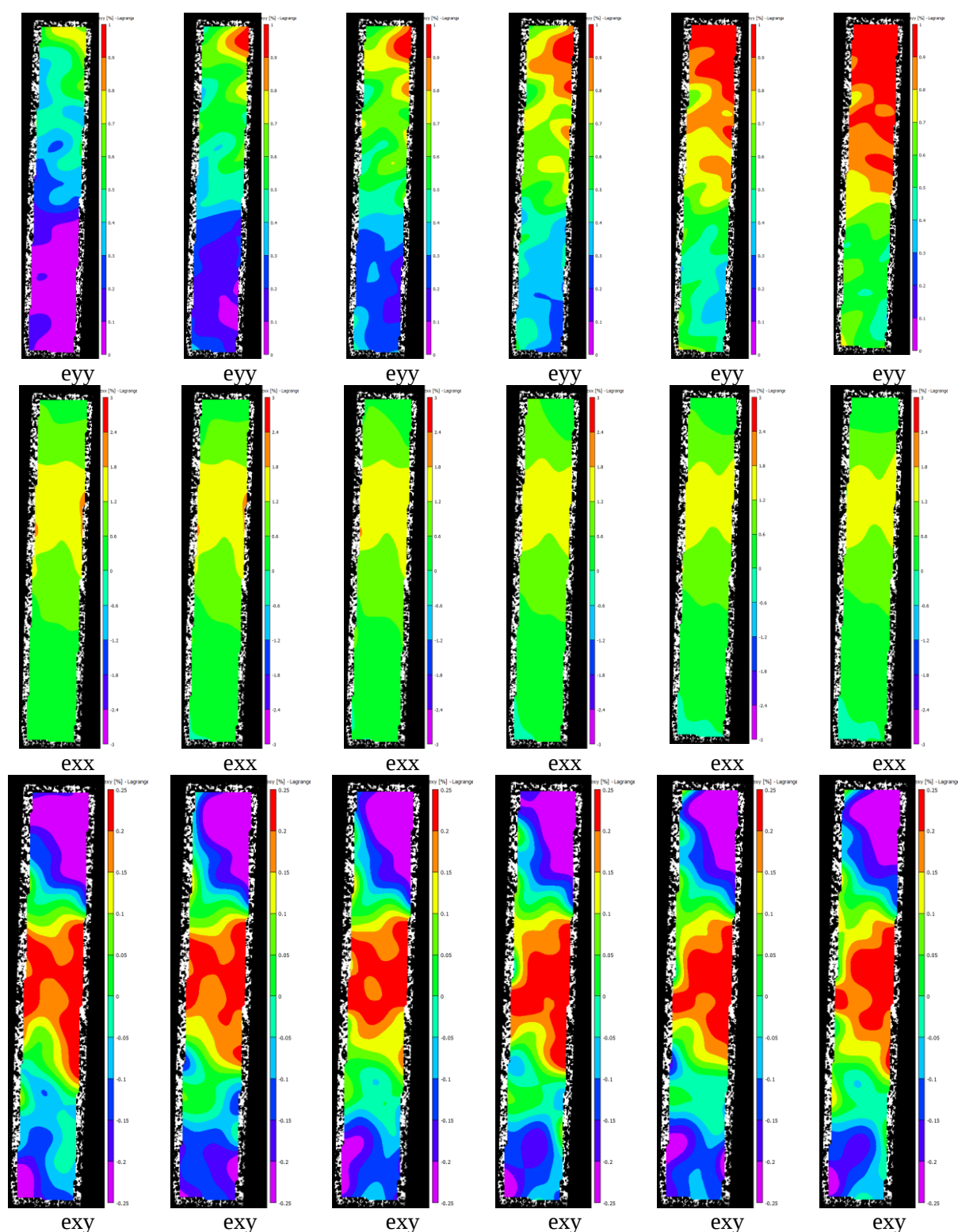


Рис. 4. Картины распределения компонент деформации e_{xx} , e_{xy} и e_{yy} при одноосном статическом растяжении образцов ленты сплава 2HCP

Таким образом, можно говорить, что сформированная при спиннинговании аморфная микроструктура обеспечивала достаточно вы-

сокие прочностные свойства. В то же время наблюдаемая с самого начала нагружения макролокализация деформации могла быть свя-

зана с двухслойной макроструктурой ленты (см. рис. 2), вследствие несовместности ее развития в каждом из ее слоев.

Таблица 2. Химический состав сплавов 2НСР, 30КСР и 84КХСР [19]

	Fe, ат%	Co, ат%	Ni, ат%	Cr, %ат	Si, % ат	B, %ат
2НСР	78	-	1	-	8	13
30КСР	57	31	-	-	2,9	9,1
84КХСР	3,7	69	-	3,8	12,5	11

Для всех трех типов сплавов методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) было установлен двухстадийный характер кристаллизации, которую соответственно оценивают двумя температурами: начала кристаллизации T_{x1} и T_{x2} , таблица 3.

Таблица 3. Значения температур кристаллизации T_{x1} и T_{x2} аморфной фазы, определенные методом ДСК для сплавов 2НСР, 30КСР и 84КХСР

	T_{x1} , °C	T_{x2} , °C
2НСР	508	536
30КСР	451	533
84КХСР	504	650

Видно, что основным объектом исследования в данной работе сплав 2НСР имеет более высокое значение T_{x1} , что характеризует его более высокую термическую стабильность. Кроме того, в процессе ДСК анализа было установлено, что повторный нагрев образцов всех сплавов 30КСР, 84КХСР и 2НСР не сопровождался развитием каких-либо эффектов, что свидетельствует о необратимости процесса кристаллизации аморфной фазы.

Однако больший интерес представляет возможность достижения ряда характеристик технологических и функциональных свойств, к числу которых относятся индукция насыщения и температура кристаллизации. Ниже такие данные представлены в табличном виде.

В таблице 4 приведены данные о величине магнитной индукции насыщения и температуры Кюри для всех трех типов аморфных сплавов. Видно, что по величине первого параметра сплавы 2НСР и 30КСР практически равны, в то

время как относительно сплава 84КХСР величина B_s почти в три раза выше (почти в два раза более высокой температуре Кюри). Таким образом, экономно легированный сплав 2НСР позволяет достичь высоких показателей магнитных свойств и их сохранения до температуры 415 °C.

Таблица 4. Величина индукции насыщения B_s , Тл и температуры Кюри T_c , °C сплавов 2НСР, 30КСР и 84КХСР [19]

Марка сплава	B_s , Тл	T_c , °C
2НСР	1,55	415
30КСР	1,58	540
84КХСР	0,58	250

В Таблице 5 приведены результаты оценки механических свойств лент трех типов аморфных сплавов 2НСР, 84КХСР, 30КСР, полученные при испытании на растяжение и использовании метода DIC. Видно, что по величине модуля упругости «экономно легированный» сплав 2НСР лишь незначительно уступает 30КСР и 84КХСР.

Таблица 5 – Механические свойства лент 2НСР, 84КХСР, 30КСР

Группа	Показатель	Среднеарифм. значения	Стандартное (среднеквадр.) отклонение SD
2НСР	Модуль упругости E (ГПа)	91,1	2,6
	Предел прочности σ_b (МПа)	615	95
	Удлинение до разр. ϵ_p (%)	0,68	0,09
84КХСР	Модуль упругости E (ГПа)	115	11
	Предел прочности σ_b (МПа)	1173	5
	Удлинение до разр. ϵ_p (%)	1,03	0,12
30КСР	Модуль упругости E (ГПа)	104,2	2,2
	Предел прочности σ_b (МПа)	1170	40
	Удлинение до разр. ϵ_p (%)	1,14	0,02

Это отличие возрастает для параметра «предел прочности», однако объясняется тем фактором, что кривые нагружения имеют фактически вид прямых (рисунок 5), поэтому величина предела прочности пропорциональна величине удлинения до разрушения, которая для 30КСР ($\epsilon \sim 0.95$ %) и 84КХСР ($\epsilon \sim 1.03$ %) также выше, чем для 2НСР ($\epsilon \sim 0.68$ %). Таким обра-

зом, исследуемый сплав 2 НСР, количество легирующих элементов в котором невелико, обладает вполне конкурирующими деформационно-прочностными свойствами по сравнению с более дорогостоящими аналогами.

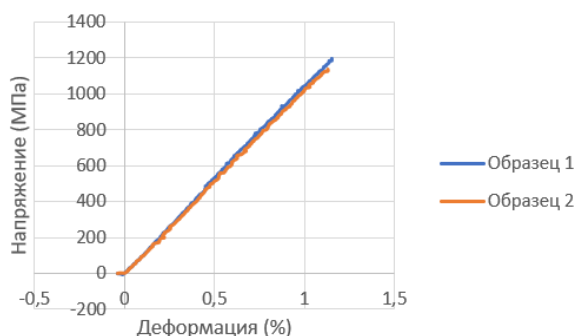


Рис. 5 – Диаграммы растяжения образцов сплава 30КСР

Перед заключением в качестве трактовки полученных результатов о механических свойствах всех трех типов аморфных сплавов авторы считают целесообразным вернуться к данным о структуре лент. Для сплава 2НСР такие данные были приведены на рис. 1 и 2.

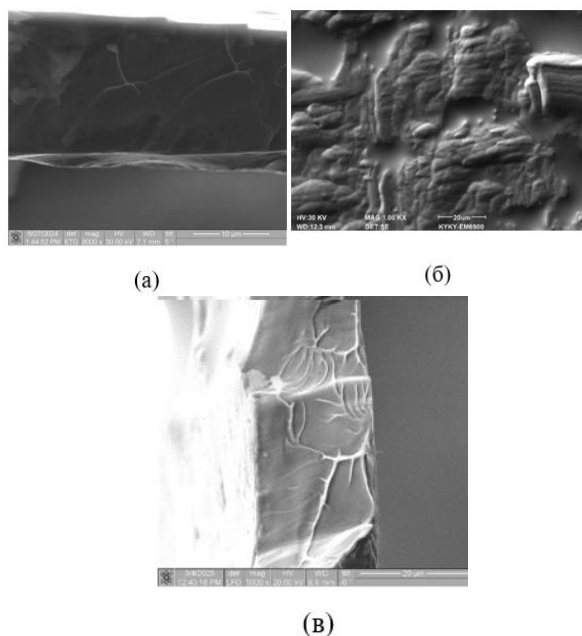


Рис. 6. РЭМ изображение структуры поверхности разрушения (а, в), сформированная при растяжении образцов ленты 84КХСР (а) и 30КСР (в), а также структуры ленты 84КХСР (б)

Нетрудно видеть, что внешний вид поверхности фольг в целом выглядит подобно; однако

это является следствием процесса застывания спиннингуемого материала на поверхности металлического диска (рис. 6, б). Большее различие характерно для фрактограмм образцов, разрушенных при статическом растяжении (рис. 6, а, в). По мнению авторов, большее количество кобальта, как пластифицирующего компонента, способствует более легкому растеканию расплава при спиннинговании лент сплавов 84КХСР (а) и 30КСР. Это исключает формирование слоя, толщиной практически в треть от всей толщины фольги, с иной структурой, что имело место для ленты сплава 2НСР (рис. 2). Именно эта структурная неоднородность, вызывающая несовместность развития деформации (что косвенно подтверждается DIC картинами распределения деформации, рис. 4) и способствует снижению пластичности, а, следовательно, и предела прочности. Однако по совокупности «состав – структура – свойства» сплав 2НСР, дополнительно легированный Nb (~ 0,8%) и Cu (~ 0,3%) является более чем конкурентоспособным в классе магнитомягких аморфных лент.

Заключение

Показано, что лента сплава 2НСР является аморфным материалом, характеризующимся наличием ближнего атомного порядка.

Определены деформационно-прочностные свойства ленты сплава 2НСР, показавшие возможность достижения высокого модуля упругости 90 ГПа, при величине предела прочности >600 МПа и удлинении при разрушении менее 1 %.

Выявлено морфологически двухслойное строение ленты. По мнению авторов, это обусловлено недостаточным содержанием кобальта (в отличие от сплавов 84КХСР и 30КСР) и наследованием структуры спиннигующего диска.

По совокупности достигнутых функциональных (эксплуатационных) свойств (магнитная индукция насыщения, температура Кюри, модуль упругости и предел прочности) сплав 2НСР, дополнительно легированный Nb (~ 0,8%) и Cu (~ 0,3%), при меньшей стоимости компонентов, является конкурентоспособным представителем класса магнитомягких аморфных лент.

Список литературы

1. Li Y., Liao W.-B., Chen H., Brecht J., Song W., Yin W., He Z., Liaw P.K., Zhang Y., A low-density high-entropy dual-phase alloy with hierarchical structure and exceptional specific yield strength // *Sci. China Mater.* 2022. <https://doi.org/10.1007/s40843-022-2178-x>.
2. Brecht J., Feng R., Liaw P.K., Beausir B., Jaber H., Lebedkina T., Lebyodkin M., Mesoscopic-scale complexity in macroscopically-uniform plastic flow of an Al_{0.3}CoCrFeNi high-entropy alloy // *Acta Mater.* 2023, Vol. 242. P. 118445.
3. Hsu C Y, Sheu T S, Yeh J W, et al. Effect of iron content on wear behavior of AlCoCrFe_xMo_{0.5}Ni high-entropy alloys. *Wear*, 2010, 352 268(5-6): 653-659.
4. Zuo T, Yang X, Liaw P K, et al. Influence of Bridgman solidification on Microstructure and magnetic behaviors of a non-equiatomic FeCoNi-AlSi high-entropy alloy. *Intermetallics*, 2015, 67: 171-176.
5. Patel P, Alidokht S A, Sharifi N, et al. Microstructural and tribological behavior of thermal spray CrMnFeCoNi high entropy alloy coatings. *Journal of Thermal Spray Technology*, 2022, 31(4): 1285-1301. 322.
6. Alaneme K.K., Bodunrin M.O., Oke S.R. Processing, alloy composition and phase transition effect on the mechanical and corrosion properties of high entropy alloys: a review // *J. Mater. Res. Technol.* 2016. V. 5. № 4. P. 384–393. 207.
7. Murty B.S., Yeh J.W., Ranganathan S., Bhattacharjee P.P. *High-Entropy Alloys*. Second edition. Amsterdam: Elsevier, 2019. 374 p.
8. Ghadami F, Ghadami S, Davoudabadi M A. Sliding wear behavior of the nanoceria-doped AlCrFeCoNi high-entropy alloy coatings deposited by air plasma spraying technique. *Journal of Thermal Spray Technology*, 2022, 31(4): 1263-1275.
9. Yu Chen, Zheng-Wei Dai, Jian-Zhong Jiang. High entropy metallic glasses: Glass formation, crystallization and properties. *Journal of Alloys and Compounds*, 2021, 158852.
10. Ming YANG, XiongJun LIU, Yuan WU, Hui WANG, SuiHe JIANG, XianZhen WANG, ZhaoPing LU. Research progress on high-entropy bulk metallic glasses. *SCIENTIA SINICA Physica, Mechanica & Astronomica*, Volume 50, Issue 6: 067003 (2020) <https://doi.org/10.1360/SSPMA-2019-0327>.
11. Shunhua Chen, Jingyuan Wang, Lei Xia and Yucheng Wu. Deformation Behavior of Bulk Metallic Glasses and High Entropy Alloys under Complex Stress Fields: A Review. *Entropy* 2019, 21(1), 54; <https://doi.org/10.3390/e21010054>
12. Cheng-jie WANG, Qing-jun CHEN, Huai-xiao XIA. Optimization of Cr/Mo molar ratio in FeCoCrMoCBY alloys for high corrosion resistance. *Trans. Nonferrous Met. Soc. China* 27(2017) 2663–2672. DOI: 10.1016/S1003-6326(17)60295-4.
13. Рогачев А.С. Структура, стабильность и свойства высокоэнтروпийных сплавов // *Физика металлов и металловедение*. – 2020. – Т. 121, № 8. – С. 807 – 841.
14. Li Y., Shi C., Huang J., Yan D., Zheng Y., Guan L. Corrosion behavior of metallic glasses: a review // *Xiyu Jinshu*. 2022. V. 46. Is. 3, P. 377-393.
15. Liang, D.; Tseng, J.-C.; Liu, X.; Cai, Y.; Xu, G.; Shen, J. Investigation of the Structural Heterogeneity and Corrosion Performance of the Annealed Fe-Based Metallic Glasses. *Materials* 2021, 14, 929. <https://doi.org/10.3390/ma14040929>.
16. Karimi M.A., Shamanian M., Enayati M.H., Adamzadeh M., Imani M. Fabrication of a novel magnetic high entropy alloy with desirable mechanical properties by mechanical alloying and spark plasma sintering // *Manuf. Process.* 2022;84:859-70
17. Kitagawa J. Magnetic properties, electric resistivity and hardness of high entropy alloys Fe-CoNiPd and FeCoNiPt // *Magn. Mater.* 2022;563:170024
18. Ren B., Zhao R.F. Elemental synergetic effect in CoCrCuFeMgNi high-entropy alloys and its influence on phase and magnetic properties // *Mater. Res. Technol.* 2023;23:2542-56
19. Кекало И.Б. Процессы структурной релаксации и физические свойства аморфных сплавов: моногр. в 2 т.: Т.2. – М.: Изд. Дом МИСиС, 2016 – 650 с.
20. Семин А.П., Громов В.Е., Иванов Ю.Ф., Панин С.В., Колубаев Е.А., Литовченко И.Ю., Боровский С.В. Структура и свойства ленты магнитомягкого сплава Fe-Co-Ni-Si-B, изготовленной методом спиннингования // *Физическая мезомеханика*. 2024. Т. 27, № 5, С. 63-70
21. Gromov V.E., Potekaev A.I., Semin A.P., Kolubaev E.A., Mogilnikov P.S., Ivanov Yu.F., Panin S.V., Borovsky S.V., Litovchenko I.Yu., Kornienkov B.A. Structure and properties of a rib-

bon from FeCoNiSiB high-entropy alloy // Russian Physics J. 2024. Vol. 67, No 6. P. 756-764

22. Han Y., Kong F.I., Han F.F., Inoue A., Zhu S.I., Shalaan E., Al-Marzouki F. New Fe-based soft magnetic amorphous alloys with high saturation magnetization and good corrosion resistance for dust core application // Intermetallics. 2016. Vol. 76, P. 18-25. doi:10.1016/j.intermet.2016.05.011.

23. Вавилова В.В., Корнеев В.П., Корниенков Б.А., Либман М.А., Молотиллов Б.В., Кадышев Д.И. Магнитные свойства и тонкая структура сплавов системы Fe-Ni-Si-B в аморфном состоянии // Сталь, №8, 2016, с.72-74

24. Корниенков Б.А., Либман М.А., Молотиллов Б.В., Язвицкий М.Ю. Магнитные свойства аморфных металлических сплавов при низких температурах // Сталь, № 3, 2012, с.64-65

25. Дьяконова Н.Б., Корниенков Б.А., Дьяконов Д.Л., Бобкова И.Г. Структурные превращения на начальных стадиях девитрификации бастрозакаленного магнитомягкого сплава Fe(Ni, Nb, Cu)-Si-B // Известия РАН. Серия физическая. 2017, том.81, с.1551-1557.

26. Корниенков Б.А., Артамонов Е.В. Улучшение магнитных свойств аморфного сплава. // Сталь. 2009. № 6. С. 69 – 71

27. Корниенков Б.А., Либман М.А., Молотиллов Б.В., Кадышев Д.И., Аномальное изменение магнитных параметров системы Fe-Ni-Si-B // Сталь, 2015, № 3, С. 90 - 91

28. И.Б. Кекало, Е.А. Шуваева Аморфные, нано- и микрокристаллические магнитные материалы: Лаб. Практикум. – М.: Изд. Дом МИСиС, 2008. – 248 с.

Информация об авторах

А.П. Семин - к.т.н., старший научный сотрудник, доцент кафедры инженерных конструкций, строительных технологий и материалов, Сибирский государственный индустриальный университет, 654006, г.Новокузнецк, ул. Кирова, 42, ORCID: 0000-0002-3989-7420

E-mail: syomin53@bk.ru

В.Е. Громов- доктор физико-математических наук, профессор, заведующий кафедрой естественнонаучных дисциплин им. проф. В.М. Финкеля Сибирского государственного индустриального университета. ORCID: 0000-0002-5147-5343

E-mail: gromov@physics.sibsiu.ru

Ю.Ф. Иванов - д. ф.-м. наук, ведущий научный сотрудник, пр-т Академический, 2/3, г. Томск, Томская область, Россия, 634055; Институт сильноточной электроники СО РАН

E-mail: yufi55@mail.ru, ORCID: 0000-0001-8022-7958

С.В. Панин — д-р техн. наук, профессор, зав. лабораторией полимерных композиционных материалов, Институт физики прочности и материаловедения СО РАН, 634055, г. Томск, пр-т Академический 2/4, e-mail: paninsergey71@mail.ru ORCID: 0000-0001-7623-7360

Б.А. Корниенков - ведущий научный сотрудник ЦНИИЧермет, 105005, г. Москва, ул. Радио 23/9.

e-mail: b.kornienkov@chermet.net

П.С. Могильников – кандидат ф.-м. наук, старший преподаватель в МИСИС, ЦНИИЧермет, 105005, г. Москва, ул. Радио 23/9, ORCID: 0000-0002-6409-5884

e-mail: pavel_mog@mail.ru

И.Д. Селиванов – аспирант кафедры естественнонаучных дисциплин им. проф. В.М. Финкеля Сибирский государственный индустриальный университет, 654006, г.Новокузнецк, ул. Кирова, 42, ORCID: 0009-0002-1643-5263 E-mail: ilyselivanov@mail.ru

References

1. Li Y., Liao W.-B., Chen H., Brecht J., Song W., Yin W., He Z., Liaw P.K., Zhang Y. A low-density high-entropy dual-phase alloy with hierarchical structure and exceptional specific yield strength // Sci. China Mater. 2022. <https://doi.org/10.1007/s40843-022-2178-x>.

2. Brecht J., Feng R., Liaw P.K., Beausir B., Jaber H., Lebedkina T., Lebyodkin M. Mesoscopic-scale complexity in macroscopically-uniform plastic flow of an Al_{0.3}CoCrFeNi high-entropy alloy // Acta Mater. 2023. Vol. 242. P. 118445.

3. Hsu C.Y., Sheu T.S., Yeh J.W., Chen S.K. Effect of iron content on wear behavior of AlCoCrFe_xMo_{0.5}Ni high-entropy alloys // Wear. 2010. Vol. 268, No. 5–6. P. 653–659.

4. Zuo T., Yang X., Liaw P.K., Zhang Y. Influence of Bridgman solidification on microstructure and magnetic behaviors of a non-equiatomic FeCoNiAlSi high-entropy alloy // Intermetallics. 2015. Vol. 67. P. 171–176.

5. Patel P., Alidokht S.A., Sharifi N., Roy A., Harrington K., Moreau C., Stoyanov P., Chromik R.R. Microstructural and tribological behavior of thermal spray CrMnFeCoNi high-entropy alloy coatings // *J. Therm. Spray Technol.* 2022. Vol. 31, No. 4. P. 1285–1301.
6. Alaneme K.K., Bodunrin M.O., Oke S.R. Processing, alloy composition and phase transition effect on the mechanical and corrosion properties of high-entropy alloys: A review // *J. Mater. Res. Technol.* 2016. Vol. 5, No. 4. P. 384–393.
7. Murty B.S., Yeh J.W., Ranganathan S., Bhattacharjee P.P. *High-Entropy Alloys*. 2nd ed. Amsterdam: Elsevier, 2019. 374 p.
8. Ghadami F., Ghadami S., Davoudabadi M.A. Sliding wear behavior of the nanoceriated AlCrFeCoNi high-entropy alloy coatings deposited by air plasma spraying technique // *J. Therm. Spray Technol.* 2022. Vol. 31, No. 4. P. 1263–1275.
9. Chen Y., Dai Z.-W., Jiang J.-Z. High-entropy metallic glasses: Glass formation, crystallization and properties // *J. Alloys Compd.* 2021. Vol. 158852.
10. Yang M., Liu X.J., Wu Y., Wang H., Jiang S.H., Wang X.Z., Lu Z.P. Research progress on high-entropy bulk metallic glasses // *Sci. Sin. Phys. Mech. Astron.* 2020. Vol. 50, No. 6. P. 067003. <https://doi.org/10.1360/SSPMA-2019-0327>.
11. Chen S., Wang J., Xia L., Wu Y. Deformation behavior of bulk metallic glasses and high-entropy alloys under complex stress fields: A review // *Entropy*. 2019. Vol. 21, No. 1. P. 54. <https://doi.org/10.3390/e21010054>.
12. Wang C.-J., Chen Q.-J., Xia H.-X. Optimization of Cr/Mo molar ratio in FeCoCrMoCBY alloys for high corrosion resistance // *Trans. Non-ferrous Met. Soc. China*. 2017. Vol. 27. P. 2663–2672. [https://doi.org/10.1016/S1003-6326\(17\)60295-4](https://doi.org/10.1016/S1003-6326(17)60295-4).
13. Rogachev A.S. Structure, stability, and properties of high-entropy alloys // *Phys. Met. Metallogr.* 2020. Vol. 121, No. 8. P. 807–841. (in Russian)
14. Li Y., Shi C., Huang J., Yan D., Zheng Y., Guan L. Corrosion behavior of metallic glasses: A review // *Rare Met.* 2022. Vol. 46, No. 3. P. 377–393.
15. Liang D., Tseng J.-C., Liu X., Cai Y., Xu G., Shen J. Investigation of the structural heterogeneity and corrosion performance of the annealed Fe-based metallic glasses // *Materials*. 2021. Vol. 14, No. 4. P. 929. <https://doi.org/10.3390/ma14040929>.
16. Karimi M.A., Shamanian M., Enayati M.H., Adamzadeh M., Imani M. Fabrication of a novel magnetic high-entropy alloy with desirable mechanical properties by mechanical alloying and spark plasma sintering // *Manuf. Process.* 2022. Vol. 84. P. 859–870.
17. Kitagawa J. Magnetic properties, electric resistivity and hardness of high-entropy alloys FeCoNiPd and FeCoNiPt // *J. Magn. Magn. Mater.* 2022. Vol. 563. P. 170024.
18. Ren B., Zhao R.F. Elemental synergetic effect in CoCrCuFeMgNi high-entropy alloys and its influence on phase and magnetic properties // *Mater. Res. Technol.* 2023. Vol. 23. P. 2542–2556.
19. Kekalo I.B. *Structural Relaxation Processes and Physical Properties of Amorphous Alloys: Monograph in 2 Vols. Vol. 2*. Moscow: MISIS Publishing House, 2016. 650 p. (in Russian)
20. Semin A.P., Gromov V.E., Ivanov Yu.F., Panin S.V., Kolubaev E.A., Litovchenko I.Yu., Borovsky S.V. Structure and properties of a soft-magnetic Fe-Co-Ni-Si-B alloy ribbon produced by spinning // *Phys. Mesomech.* 2024. Vol. 27, No. 5. P. 63–70. (in Russian)
21. Gromov V.E., Potekaev A.I., Semin A.P., Kolubaev E.A., Mogilnikov P.S., Ivanov Yu.F., Panin S.V., Borovsky S.V., Litovchenko I.Yu., Kornienkov B.A. Structure and properties of a ribbon from FeCoNiSiB high-entropy alloy // *Russ. Phys. J.* 2024. Vol. 67, No. 6. P. 756–764.
22. Han Y., Kong F.L., Han F.F., Inoue A., Zhu S.L., Shalaan E., Al-Marzouki F. New Fe-based soft magnetic amorphous alloys with high saturation magnetization and good corrosion resistance for dust core application // *Intermetallics*. 2016. Vol. 76. P. 18–25. <https://doi.org/10.1016/j.intermet.2016.05.011>.
23. Vavilova V.V., Korneev V.P., Kornienkov B.A., Libman M.A., Molotilov B.V., Kadyshchev D.I. Magnetic properties and fine structure of Fe-Ni-Si-B amorphous alloys // *Steel*. 2016. No. 8. P. 72–74. (in Russian)
24. Kornienkov B.A., Libman M.A., Molotilov B.V., Yazvitsky M.Yu. Magnetic properties of amorphous metallic alloys at low temperatures // *Steel*. 2012. No. 3. P. 64–65. (in Russian)
25. Yakonova N.B., Kornienkov B.A., Dyakonov D.L., Bobkova I.G. Structural transformations at the initial stages of devitrification of a rapidly quenched Fe(Ni, Nb, Cu)-Si-B soft-

magnetic alloy // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2017. Vol. 81. P. 1551–1557. (in Russian)

26. Kornienkov B.A., Artamonov E.V. Improvement of magnetic properties of amorphous alloy // Steel. 2009. No. 6. P. 69–71. (in Russian)

27. Kornienkov B.A., Libman M.A., Molotilov B.V., Kadyshev D.I. Anomalous change in magnetic parameters of the Fe-Ni-Si-B system // Steel. 2015. No. 3. P. 90–91. (in Russian)

28. Kekalo I.B., Shuvaieva E.A. Amorphous, Nano- and Microcrystalline Magnetic Materials: Laboratory Manual. Moscow: MISIS Publishing House, 2008. 248 p. (in Russian)

Information about the authors

A.P. Semin – Cand. Sci. (Eng.), Senior Researcher, Associate Professor, Department of Engineering Structures, Construction Technologies, and Materials, Siberian State Industrial University, 42 Kirova St., Novokuznetsk, 654006, Russia. ORCID: 0000-0002-3989-7420
E-mail: syomin53@bk.ru

V.E. Gromov – Dr. Sci. (Phys.-Math.), Professor, Head of the Department of Natural Sciences named after Prof. V.M. Finkel, Siberian State Industrial University. ORCID: 0000-0002-5147-5343

E-mail: gromov@physics.sibsiu.ru

Yu.F. Ivanov – Dr. Sci. (Phys.-Math.), Leading Researcher, 2/3 Academicheskoy Ave., Tomsk, Tomsk Region, 634055, Russia; Institute of High-Current Electronics, Siberian Branch of the Rus-

sian Academy of Sciences. E-mail: yufi55@mail.ru, ORCID: 0000-0001-8022-7958

S.V. Panin – Dr. Sci. (Eng.), Professor, Head of the Laboratory of Polymer Composite Materials, Institute of Strength Physics and Materials Science, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, 2/4 Academicheskoy Ave., Tomsk, 634055, Russia. E-mail: paninsergey71@mail.ru, ORCID: 0000-0001-7623-7360

B.A. Kornienkov – Leading Researcher, Central Research Institute for Ferrous Metallurgy (TsNIIchermet), 23/9 Radio St., Moscow, 105005, Russia.

E-mail: b.kornienkov@chermet.net

P.S. Mogilnikov – Ph.D. (Phys. and Mathematics), Associate Professor, NUST MISIS, 119049, Moscow, Leninsky Prospekt, 4, building 1, Head of the Magnetic Materials Laboratory, State Research Center, Federal State Unitary Enterprise “I.P. Bardin Central Research Institute of Ferrous Metallurgy”, 105005, Moscow, Radio St. 23/9, ORCID: 0000-0002-6409-5884.

E-mail: pavel_mog@mail.ru

I.D. Selivanov – Postgraduate Student, Department of Natural Sciences named after Prof. V.M. Finkel, Siberian State Industrial University, 42 Kirova St., Novokuznetsk, 654006, Russia. ORCID: 0009-0002-1643-5263

E-mail: ilyaselivanov@mail.ru

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

Статья поступила в редакцию 08.04.2025; одобрена после рецензирования 22.04.2025; принята к публикации 05.05.2025.

The article was received by the editorial board on 08 Apr. 2025; approved after reviewing 22 Apr. 2025; accepted for publication 05 May 2025.

Отпечатано в типографии АлтГТУ. Адрес: 656038, Алтайский край, г. Барнаул, пр. Ленина, д. 46

Сдано в набор 19.06.2025 г. Подписано в печать 25.06.2025 г. Дата выхода в свет 30.06.2025 г.

Формат 60x84 1/8 Бумага офсет Гарнитура Таймс Печать цифровая

Усл. печ. л. 14,88 / Тираж 250 экз. Заказ № 1