

ISSN 1811-1416

**ФУНДАМЕНТАЛЬНЫЕ
ПРОБЛЕМЫ
СОВРЕМЕННОГО
МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЯ**

Научный журнал
Издается с января 2004 г.

Том 22

Сентябрь 2025 г.

№ 3

Фундаментальные проблемы современного материаловедения

том 22 №3 2025 г.

Международный специализированный научный журнал
Выходит ежеквартально
Издается с января 2004 года

Учредитель:

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Алтайский государственный технический университет им. И.И. Ползунова»

Соучредители:

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Алтайский государственный педагогический университет»

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Сибирский государственный индустриальный университет»

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Томский государственный архитектурно-строительный университет»

Издатель:

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Алтайский государственный технический университет им. И.И. Ползунова»

Адрес издателя: 656038, Алтайский край, г. Барнаул, пр-т Ленина, д. 46

Главный редактор: д.ф.-м.н., профессор Старостенков М.Д.

Тел.: +7 (385) 229-08-52 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)
- Кащенко 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.3 (2025))

International specialized scientific journal
Issued quarterly
Published since January 2004

Founders:

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

Publisher:

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

Editor in chief

PhD, Hab., Professor Starostenkov M.D.

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

Sub-Editors

PhD, Hab., Professor Guriev A.M.

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

PhD, Hab. Bebikhov Yu.V.

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

Editorial board:

Starostenkov M.D., PhD, Hab., Professor, Chief Researcher, I.I. Polzunov Altai State Technical University, Barnaul, Russia
Gromov V.E., PhD, Hab., Professor, Head of Department, Siberian State Industrial University, Novokuznetsk, Russia
Guriev A.M., PhD, Hab., Professor, Head of Department, I.I. Polzunov Altai State Technical University, Barnaul, Russia
Ivanov S.G., PhD, Hab., Chief Researcher, I.I. Polzunov Altai State Technical University, Barnaul, Russia
Kaschenko M.P., PhD, Hab., Professor, Head of Department, Ural State Forest Engineering University, Yekaterinburg, Russia
Khare A., PhD, Hab., Professor, Indian Institute of Science Education and Research, Pune, India
Mulyukov R.R., member corr. of RAS, PhD, Hab., Professor, director, Institute for Metals Superplasticity Problems of RAS, Ufa, Russia
Mei Shunqi, Professor, Dean, Wuhan Textile University, Wuhan, China
Plotnikov V.A., PhD, Hab., Professor, Head of Department, Altai State University, Barnaul, Russia
Potekaev A.I., PhD, Hab., Professor, Director, V.D. Kuznetsov's Siberian Physical-Technical Institute, Tomsk, Russia
Pyshnograï G.V., PhD, Hab., Professor, I.I. Polzunov Altai State Technical University, Barnaul, Russia
Rubanik V.V., PhD, Hab., Corresponding Member of the National Academy of Sciences of Belarus, director of the State Scientific Institution «Institute of Technical Acoustics National Academy of Sciences of Belarus», Vitebsk, Republic of Belarus
Starenchenko V.A., PhD, Hab., Professor, Dean, Tomsk State University of Architecture and Building, Tomsk, Russia
Semenov A.S., PhD, Hab., Director of the Mimy Polytechnic Institute (branch) of North-Eastern Federal University named after M. K. Ammosov, Russia
Bebikhov Yu.V., PhD, Hab., Head of Department, Mimy Polytechnic Institute (branch) of North-Eastern Federal University named after M. K. Ammosov, Russia
Lygdenov B.D., PhD, Hab., Professor, East Siberia State University of Technology and Management, Ulan-Ude, Russia
Dmitriev S.V., PhD, Hab., Professor, Institute for Metals Superplasticity Problems of RAS, Ufa, Russia
Atuchin V.V., PhD, Hab., Institute of Semiconductor Physics SB of RAS, Novosibirsk, Russia

Editorial

Mirny Polytechnic Institute (branch) Ammosov North-Eastern Federal University,
Oyunsky Str., 14, Mirny, 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

- Рыжкова Д.А., Череповская А.А., Наразин М.Н., Гафнер Ю.Я.*
Перспективные технологии энергонезависимой памяти: ферроэлектрические и резистивные запоминающие устройства253
- Громов В.Е., Иванов Ю.Ф., Миненко С.С., Семин А.П., Баклушина И.В.*
Структура и свойства наплавки быстрорежущей молибденовой стали.....262
- Коржова А.Г., Лапуть О.А., Казаков А.В., Лазарева Н.В., Васильев А.П., Тарасова П.Н., Капитонова Ю.В., Охлопкова А.А., Курзина И.А.*
Влияние поверхностной обработки импульсным электронным пучком на структурные и функциональные свойства политетрафторэтилена.....272
- Медведев Н.Н., Старостенков М.Д., Дмитриев С.В.*
Сверхзвуковые краудион-фокусонные комплексы в 3D компьютерной модели кристалла Cu.....282
- Дугинова Е.Б., Басалаев Ю.М., Маринова С.А., Басалаева О.Г.*
Электронное строение кристаллов $LiMO_2$ ($M = V, Al, Ga, In, Tl$).....290
- Кондратьева Л.А.*
Исследование возможности получения порошка силалона в режиме самораспространяющегося высокотемпературного синтеза с использованием SiO_2 разных фракций.....300
- Лыткина Д.Н., Zubовская А.Б., Садыков Р.Т., Машайхан Ш., Курзина И.А.*
Получение пористых материалов для восстановления костных тканей на основе биостекла SiO_2-SrO 312
- Моркина А.Ю., Таров Д.В., Лутфуллин Р.Я., Татаринцев П.С., Бебихов Ю.В., Семенов А.С., Корзникова Е.А., Дмитриев С.В.*
Обработка импульсным током пластин титанового сплава ВТ6 после гибки для ослабления пружинения.....324

РАЗДЕЛ 2. МЕТАЛЛОВЕДЕНИЕ И ТЕРМИЧЕСКАЯ ОБРАБОТКА МЕТАЛЛОВ И СПЛАВОВ

- Лутфуллин Р.Я., Мухаметрахимов М.Х.*
Использование сверхпластичных прокладок в технологии твердофазной сварки.....335
- Сугоняко И.С., Моркина А.Ю., Таров Д.В., Татаринцев П.С., Бебихов Ю.В., Семенов А.С., Корзникова Е.А., Дмитриев С.В.*
Обзор последних работ по электроимпульсной обработке сталей с целью улучшения их свойств.....342

Шуберт А.В., Коновалов С.В., Панченко И.С.

Исследование термических свойств системы высокоэнтропийных сплавов на основе COCRFEMNNI методом дифференциального термического анализа.....359

Лучин А.В., Гуртова Д.Ю., Астафурова Е.Г., Колубаев Е.А.

Структура и фазовый состав биметаллического сплава Ni-Ti, полученного методом проволочного электронно-лучевого аддитивного производства.....368

CONTENTS

SECTION 1. CONDENSED MATTER PHYSICS

- Ryzhkova, D. A., Cherepovskaya, A. A., Narazin, M. N., Yu.Ya. Gafner*
Advanced non-volatile memory technologies: ferroelectric and resistive storage devices.....253
- Gromov V.E., Ivanov Yu.F., Minenko S.S., Semin A.P., Baklushina I.V.*
Structure and properties of high-speed molybdenum surfacing.....262
- Korzhova A.G, Laput O.A., Kazakov A.V., Lazareva N.N., Vasilev A.P., Tarasova P.N.,
Kapitonova I.V., Okhlopko A.A., Kurzina I.A.*
Effect of surface treatment with pulsed electron beam on structural and functional properties
of polytetrafluoroethylene.....272
- Medvedev, N. N., Starostenkov, M. D., Dmitriev S.V.*
Supertonic crowdion-focuson complexes in 3D computer model of Cu crystal.....282
- Duginova E.B, Basalaev Y.M., Marinova S.A., Basalaev O.G.*
Electronic structure of crystals $LiMO_2$ ($M = B, Al, Ga, In, Tl$).....290
- Kondratieva, L. A.*
Study of the possibility of obtaining sialon powder in the mode of self-propagating high-temperature
synthesis using SiO_2 of different fractions.....300
- Lytkina D.N., Zubovskaya A.B., Sadykov R.T., Mashayekhan Sh., Kurzina I. A.*
The obtaining of porous materials based on SiO_2 -CaO bioglass for bone
tissue regeneration312
- Morkina A.Y., Tarov D.V, Lutfullin R.Ya., Tatarinov P.S., Bebikhov Y.V., Semenov A.S.,
Korznikova E.A., Dmitriev S.V.*
Pulse current treatment of grade 5 titanium plates after bending to reduce springback effect.....324

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

- Lutfullin R.Ya., Mukhametrakhimov M.Kh.*
The use of superplastic interlayers in solid-phase welding technology.....335
- Sugonyako I.S., Morkina A.Y., Tarov D.V., Tatarinov P.S., Bebikhov Yu.V., Semenov A.S.,
Korznikova E.A., Dmitriev S.V.*
Review of recent work on electric pulse treatment of steels to improve their properties.....342

Shubert A.V., Konovalov S.V., Panchenko I.S.

Investigation of the thermal properties of a system of high-entropy alloys based on CoCrFeMnNi by differential thermal analysis.....359

Luchin A.V., Gurtova D. Yu., Astafurova E.G., Kolubaev E.A.

Structure and phase composition of a bimetallic Ni-Ti alloy produced by a wire-feed electron-beam additive manufacturing.....368

РАЗДЕЛ 1. ФИЗИКА КОНДЕНСИРОВАННОГО СОСТОЯНИЯ

Научная статья
1.3.8. Физика конденсированного состояния (физико-математические науки)
УДК 669.231
doi: 10.25712/ASTU.1811-1416.2025.03.001

ПЕРСПЕКТИВНЫЕ ТЕХНОЛОГИИ ЭНЕРГОНЕЗАВИСИМОЙ ПАМЯТИ: ФЕРРОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ И РЕЗИСТИВНЫЕ ЗАПОМИНАЮЩИЕ УСТРОЙСТВА

Дарья Антоновна Рыжкова¹, Арина Александровна Череповская²,
Максим Николаевич Наразин³, Юрий Яковлевич Гафнер⁴

^{1, 2, 3, 4} Хакасский государственный университет им. Н. Ф. Катанова, 655017 Абакан, Россия

¹ bashkova.daria@yandex.ru (ORCID 0000-0002-1986-5165)

² arina.cherepovskaya@mail.ru (ORCID 0009-0000-3482-2051)

³ wapmnb@bk.ru

⁴ ygafner@khsu.ru (ORCID 0002-3057-043X)

Аннотация. Существующие в настоящее время ограничения традиционной микроэлектроники в решении множества сложных технических задач являются одной из причин развития нанотехнологий. К числу таких задач можно отнести потребность в улучшении характеристик долговременных запоминающих устройств. Если рассматривать эволюцию систем хранения информации, то особый интерес вызывают электрические, магнитные, оптические и фазово-структурные свойства материалов, применяемых для записи данных. Мы рассмотрим два способа из перечисленных, а именно метод хранения информации с использованием систем, принцип действия которых основан на поляризации сегнетоэлектрического слоя (FRAM) и управлении электрическим сопротивлением рабочего слоя с помощью электрического поля (RRAM). Во FRAM запись данных осуществляется путем приложения электрического поля, которое меняет направление вектора поляризации определяющего состояние бита. Затем информация может многократно считываться без разрушения состояния ячейки, а также восстанавливаться путем обратного переключения поляризационного состояния. Работа RRAM предполагает, что изменяется сопротивление материала, тем самым происходит быстрая запись и считывание информации. Оба метода демонстрируют значительные преимущества перед традиционными видами энергонезависимыми запоминающими устройствами, однако существует необходимость дальнейших исследований, которые позволят снизить потребляемую мощность, повысить надежность и соответствовать требованиям технических задач настоящего времени.

Ключевые слова: энергонезависимая память, ферроэлектрическая память, резистивная память, конструкция ячейки памяти, перспективные материалы.

Благодарности: Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 25-22-20029, <https://rscf.ru/project/25-22-20029/>) при паритетной финансовой поддержке Правительства Республики Хакасия.

Для цитирования: Рыжкова Д.А., Череповская А.А., Наразин М.Н., Гафнер Ю.Я. Перспективные технологии энергонезависимой памяти: ферроэлектрические и резистивные запоминающие устройства // Фундаментальные проблемы современного материаловедения. 2025. Т. 22, № 3. С. 253-261. doi: 10.25712/ASTU.1811-1416.2025.03.001.

Original article

ADVANCED NON-VOLATILE MEMORY TECHNOLOGIES: FERROELECTRIC AND RESISTIVE STORAGE DEVICES**Daria A. Ryzhkova¹, Arina. A. Cherepovskaya², Maxim N. Narazin³, Yuri Ya. Gafner⁴**^{1, 2, 3, 4} Khakass State University, Abakan, 655017, Russia¹ bashkova.daria@yandex.ru (ORCID 0000-0002-1986-5165)² arina.cherepovskaya@mail.ru (ORCID 0009-0000-3482-2051)³ wapmnb@bk.ru⁴ ygafner@khsu.ru (ORCID 0002-3057-043X)

Abstract. The current limitations of traditional microelectronics in solving many complex technical problems are one of the reasons for the development of nanotechnology. Such problems include the need to improve the characteristics of long-term memory devices. If we consider the evolution of information storage systems, then electrical, magnetic, optical and phase-structural properties of materials used for data recording are of particular interest. We will consider two of the listed methods, namely, a method of storing information using systems whose operating principle is based on the polarization of the ferroelectric layer (FRAM) and control of the electrical resistance of the working layer using an electric field (RRAM). In FRAM, data is written by applying an electric field that changes the direction of the polarization vector that determines the state of the bit. Then the information can be repeatedly read without destroying the cell state, and also restored by reverse switching of the polarization state. RRAM operation assumes that the resistance of the material changes, thereby quickly writing and reading information. Both methods demonstrate significant advantages over traditional types of non-volatile memory devices, but further research is needed to reduce power consumption, improve reliability, and meet the technical challenges of today.

Keywords: non-volatile memory, ferroelectric memory, resistive memory, memory cell design, advanced materials.

Acknowledgements: The study was carried out at the expense of a grant from the Russian Science Foundation (project No. 25-22-20029, <https://rscf.ru/project/25-22-20029/>) with the equal financial support of the Government of the Republic of Khakassia.

For citation: Ryzhkova D. A., Cherepovskaya A. A., Narazin M. N. & Gafner Yu.Ya. (2025). Advanced non-volatile memory technologies: ferroelectric and resistive storage devices. *Fundamental'nye problemy sovremennogo materialovedeniya (Basic Problems of Material Science (BPMS))*, 22(3), 253-261. (In Russ.). doi: 10.25712/ASTU.1811-1416.2025.03.001.

Введение

В настоящее время одним из популярных направлений использования достижений нанополитики является их применение в электронике, так как развитие технологий хранения данных требует уменьшения размеров и увеличения быстродействия микросхем. Кроме того, развитие алгоритмов искусственного интеллекта также ставит новые проблемы перед исследователями. С одной стороны способность выполнять сложные задачи дает искусственному интеллекту большую область возможностей. А с другой стороны, его использование ограничено физической реализацией чипов, которые все еще привязаны к исторической архитектуре фон Неймана с процессорными блоками и аппаратными средствами памяти разделенными пространственно. Таким образом, существует явная необходимость поиска новых решений,

которые позволят разрешить все противоречия.

Ежегодно в Сан-Франциско проводится Международная конференция по электронным приборам IEDM (*International Electronic Devices Meeting*), на которой традиционно освещаются крупнейшие научные и технологические достижения в области микроэлектроники, нанотехнологий, опто- и биоэлектроники. Несколько секций конференции обычно посвящены технологиям компьютерной памяти, на которых мы остановимся более подробно.

Микросхемы памяти – одни из базовых элементов современной микроэлектроники. В настоящее время высокий спрос наблюдается на энергонезависимую память, особенностью которой является сохранение технологического состояния ячеек при отключенном питании [1]. Однако при смещении размеров элементов микросхем памяти в нанометровую область, современные технологии сталкиваются с боль-

шим количеством серьезных проблем, связанных с квантовыми эффектами.

Традиционные виды памяти, работа которых основана на хранении электрического заряда, в настоящее время подошли к естественному пределу уменьшения размера структурных элементов, так как полупроводниковые технологии ограничены размерами используемых транзисторов из-за квантово-механических эффектов. Например, для кремния минимальный размер транзисторов составляет 3,4 или 6,6 нм (в зависимости от вида проводимости) [2]. Таким образом, необходимы новые подходы к созданию энергонезависимой памяти, в которой будут сочетаться оперативное и долговременное хранение данных.

Кроме того, авторы работы [2] отмечают, что требования потребителей, выдвигаемые к микросхемам энергонезависимой памяти, могут быть достаточно противоречивыми. Например, высокое быстродействие и информационная плотность, малое энергопотребление в режимах записи и считывания информации и при этом низкая стоимость, а также ряд специфических запросов, таких как стойкость к радиационным воздействиям и др.

В настоящее время одними из основных видов памяти, которые детально исследуются в нанометровом диапазоне и находят коммерческое применение, являются: сегнетоэлектрическая память (*Ferroelectric Random Access Memory, FRAM*), магниторезистивная память (*Magnetoresistive Random Access Memory, MRAM*), память с изменением фазового состояния (*Phase Charge Memory, PCM*) и резистивная память (*Resistive Random Access Memory, RRAM*) [3]. Помимо этого прорывными, но пока не реализованными для применения в коммерческих целях являются такие виды памяти, как: UltraRAM (в основе лежит квантово-механический эффект резонансного туннелирования) и FlexRAM («жидкая» память).

В соответствии с обзором, представленным в [3], классификацию энергонезависимой твердотельной памяти можно произвести по физическому фактору, определяющему структуру хранения информационного бита (состояние логического «нуля» или «единицы»). Такими факторами во всех видах полупроводниковой памяти являются либо электрическая проводимость (MRAM, PCM, RRAM), либо электрический заряд (Floating-gate Flash, Flash SONOS), либо вектор поляризации (FRAM).

Ещё одним критерием для классификации является вид конечного физического или физико-химического воздействия, которое приводит к изменению информационного состояния элемента хранения в режиме записи. Примерами такого воздействия являются туннельный ток (Floating-gate Flash, Flash SONOS), электрическое поле (MRAM, RRAM), магнитное поле (MRAM) и температура (PCM).

Также все виды памяти можно классифицировать по структуре ячейки памяти, которая включает в себя элемент хранения и один или несколько транзисторов доступа. Ячейки типа 1Т-1С или 1Т-1R включают один транзистор и один элемент хранения емкостного или резистивного типа соответственно. Также элемент хранения и транзистор могут быть топологически совмещены, и тогда тип ячейки имеет обозначение 1Т.

Более подробно устройство и принцип действия PCM энергонезависимой твердотельной памяти были рассмотрены нами в [4,5]. В настоящей статье рассмотрим ферроэлектрическую (сегнетоэлектрическую) и резистивную память.

Ферроэлектрическая (сегнетоэлектрическая) память (FRAM)

FRAM – это интегральное энергонезависимое запоминающее устройство, принцип действия которого основан на поляризации в ту или иную сторону сегнетоэлектрического слоя в структуре плоского конденсатора, а также на длительном хранении и последующем распознавании направления вектора поляризации [6].

Идея использования сегнетоэлектриков в качестве запоминающих устройств была впервые представлена в 50-х гг. XX века [7]. Первые образцы FRAM были созданы компанией Ramtron International еще в 1984 году, а первые коммерческие образцы выпущены компанией Fujitsu в 1999-м [8]. Ферроэлектрическая память приобрела широкую известность в мировой промышленной электронике, и объем ее производства продолжает нарастать быстрыми темпами. Например, ферроэлектрическую память применяют в автомобильной электронике – в системах мониторинга, безопасности и в автомобильных комплексах.

Разрабатываются два варианта конструкции FRAM – ячейки памяти: 1Т и 1Т-1С. В первом случае по аналогии с Flash элемент хране-

ния расположен в области затвора транзистора выборки [2]. Во втором – подобно динамической оперативной памяти (ДОЗУ) FRAM – память выполняется на основе одного транзистора выборки и одного конденсатора, но вместо диэлектрического слоя конденсатора используется слой сегнетоэлектрика (согласно [9] его роль играют такие соединения, как $\text{PbZr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ и $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_3$ или цирконат-титанат свинца PZT [8]), что и приводит к энергонезависимости.

Наибольшее распространение в настоящее время получили ячейки 1Т-1С типа, а также 2Т-2С, 6Т-4С и так называемая chain-FRAM ячейка, которая представляет собой цепочку параллельно соединенных транзисторов и конденсаторов [10].

Типовая структура ячейка FRAM типа 1Т-1С представлена на рисунке 1.

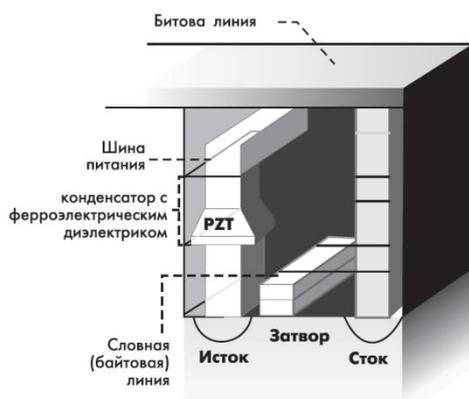


Рис. 1. Элемент хранения FRAM [11].

Fig.1. The FRAM storage element [11].

При подаче в режиме записи на обкладку конденсатора постоянного напряжения электрическое поле проникает через сегнетоэлектрический слой, поляризуя сегнетоэлектрик (процесс протекает порядка 1 нс). Электрические диполи, присутствующие в материале сегнетоэлектрика, и после снятия напряжения сохраняют свою полярность длительное время. Направление вектора остаточной поляризации определяет записанный в память разряд – «0» или «1» и зависит от полярности приложенного напряжения (положительное, записывается «1», отрицательное – «0»). В режиме считывания на все опрашиваемые ячейки подают напряжение полярности, соответствующей «0», с амплитудой порядка амплитуды записи. Если в элементе хранения был записан «0», то сигнал на выход не поступает. В случае обращения к ячейке

с записанной «1», происходит переполяризация и появляется импульс в емкостной структуре тока. При этом хранимая в ячейке информация пропадает и ее необходимо восстанавливать после каждого цикла считывания. Поэтому после идентификации данных автоматически включается механизм регенерации.

Деструктивное считывание – одна из главных проблем классической FRAM – памяти 1Т-1С конфигурации, которая решается либо в рамках 1Т-структуры FRAM, либо на пути поиска новых принципов опроса ячеек в цикле считывания информации. В качестве таких новых принципов предлагается проводить опрос элементов хранения не с помощью электрических цепей и электрических сигналов, а с помощью акустической волны, создаваемой встроенным в чип пьезоэлектрическим генератором [2,12].

Один из вариантов FRAM с неdestructивным считыванием рассмотрен в обзоре [2]. Элемент хранения здесь представляет собой двухслойную сегнетоэлектрическую структуру с внутренним и двумя внешними электродами. Нижний слой поляризован на стадии изготовления микросхемы и направление этой поляризации не изменяется на всем протяжении службы микросхемы. Направление же поляризации верхнего слоя изменяется в режиме записи «1» или «0». В итоге двухслойные элементы оказываются поляризованы либо однонаправленно, либо разнонаправленно. Можно показать, что такие структуры будут по-разному реагировать на акустическую волну, пробегающую по подложке или встроенному в нее акустическому каналу. Важно, чтобы акустическая волна была исключительно продольной или исключительно поперечной [12].

Кроме того рассматриваются следующие методы считывания [13]:

1. Электрооптический метод считывания. Существует набор фотосегнетоэлектрических эффектов, которые могут предоставить полезную информацию о наличии и направлении поляризации в тонких сегнетоэлектрических пленках. Одним из наиболее значимых эффектов является изменение двупреломления. Однако для обнаружения изменений двупреломления необходима сложная экспериментальная установка.

2. Фотоэлектрическое считывание. При освещении полярного сегнетоэлектрика светом высокой интенсивности, производится фотоэлектрический ток, знак которого определяется

направлением поляризации. Данный метод может обеспечить высокую скорость считывания, но основным препятствием является высокая мощность источника света и необходимость двойных битов памяти для каждого считывания.

3. Пироэлектрическое считывание. Основой являются пироэлектрические свойства сегнетоэлектриков. Использование ИК-лазера для нагрева радикально упрощает архитектуру всей памяти, улучшает масштабируемость и стоимость изготовления.

Также проблему деструктивного считывания предлагается решить при помощи структурных комбинаций. Например, построить память на полевом транзисторе, используя ферроэлектрическую пленку в качестве затвора, информацию с которой можно считывать с помощью тока исток-сток, контролируемого сегнетоэлектрической поляризацией в затворе. Такая комбинация позволяет достичь чрезвычайно низкого энергопотребления [14].

Еще одним недостатком ферроэлектрической памяти является плохая масштабируемость до атомарных размеров. Например, в статье [2] было отмечено, что характерный размер элемента хранения на основе цирконат-титаната свинца (PZT) не может быть меньше 50 нм из-за ухудшения сегнетоэлектрических свойств пленок PZT. Это обусловлено достаточно большими доменами в PZT, размеры которых контролируются термодинамикой для этого материала.

Поэтому сейчас ведутся активные исследования в области материаловедения для изменения этой ситуации. Так в работе [15] экспериментально установлено, что перспективным является замена цирконат-титанат свинца на оксиды переходных металлов, например HfO_2 , пленка которого не теряет остаточной поляризации вплоть до толщин 10 нм и к тому же не проявляет химической активности по отношению к основным материалам кремниевой микроэлектроники.

На рынке FRAM наблюдался достаточно длительный период, в течение которого отрасль не могла преодолеть барьер 180 нм для минимального размера сегнетоэлектрического элемента, что связано с интеграцией в полупроводниковые технологии новых материалов [16].

Тем не менее, FRAM относится к перспективным видам энергонезависимой памяти, поскольку обладает высоким быстродействием (несколько наносекунд), низким энергопотреблением (мощность потребляется лишь в режимах записи и считывания), существенно большим в сравнении с Flash информационным окном (порядка 20 Дб), малым рабочим напряжением (2,0-3,6 В), значительным ($\sim 10^{14}$) ресур-

сом циклов перезаписи, а также стойкостью к радиации и другим проникающим излучениям.

Резистивная память (Resistive Random Access Memory, RRAM)

Технология RRAM (или технология мемристоров) связана с управлением электрическим сопротивлением рабочего слоя с помощью электрического поля [2]. Эта технология имеет некоторые общие черты с фазоинверсной памятью. Теоретически технология мемристора была разработана в 1971 году профессором Леоном Чуа (Leon Chua) из университета Калифорнии. Основы своей идеи Леон Чуа (Leon Chua) сформулировал в работе [17], но данная теория долгое время не находила своего практического осуществления. В 2008 году, благодаря достижениям нанотехнологий, ученые из исследовательской лаборатории фирмы Hewlett-Packard во главе с Р.С. Уильямсом (R.S. Williams) сообщили о создании первого рабочего образца основанного на идее мемристора. Результаты исследований были изложены в статье [18]. Мемристор, разработанный группой Уильямса, представляет собой два слоя диоксида титана толщиной 5 нм, размещенных между металлическими платиновыми электродами [18]. Один из слоев диоксида титана слегка обеднен кислородом и обладает меньшим сопротивлением.

Под действием приложенного напряжения происходит обмен импульсами между электронами и кислородными дырками. Эта движущая сила приводит к дрейфу кислородной вакансии в атомноразмерном масштабе и смещению границы между двумя слоями. При протекании тока в одном направлении, электрическое сопротивление мемристора увеличивается, в обратном направлении – сопротивление уменьшается. Механизм вакансионного переключения проводимости показан на рисунке 2.

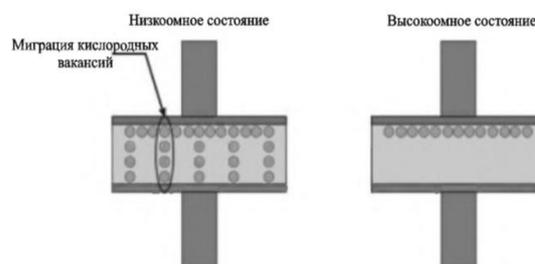


Рис. 2. Иллюстрация механизма вакансионного переключения проводимости [2].

Fig. 2. Illustration of the mechanism of vacancy switching of conductivity [2].

Если к мемристору приложено переменное синусоидальное напряжение определенной частоты, то проявляется его особенное свойство – наличие гистерезиса вольтамперной характеристики. Таким образом, в зависимости от величины проходящего тока мемристор может переходить из состояния с высокой проводимостью в состояние с низкой и наоборот. Данное свойство называется мемристивностью и указывает на способность мемристора запоминать свое состояние после отключения напряжения [18], что позволяет его использовать в качестве ячейки памяти RRAM типа 1T-1R.

Существует две основных структуры, которые используются для создания 3D-массива RRAM: горизонтальная структура H-RRAM и вертикальная структура V-RRAM (рис. 3).

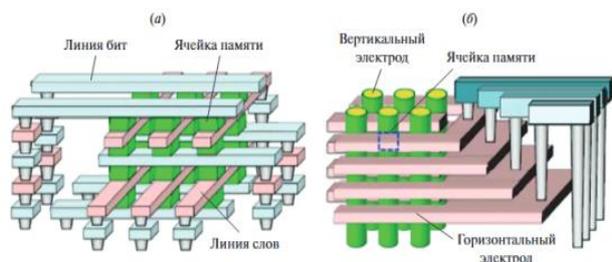


Рис. 3. (а) H-ReRAM и (б) V-ReRAM [19].

Fig. 3. (a) H-ReRAM and (b) V-ReRAM [19].

HRRAM состоит из многослойной планарной двумерной RRAM, наложенной в процессе изготовления, как показано на рис. 3 (а). VRRAM изготавливается путем поворота обычной горизонтальной структуры на 90° и многократного ее расширения в горизонтальном направлении, как показано на рис. 4(б). Ячейки памяти располагаются на каждом пересечении вертикальных и горизонтальных электродов.

У каждой из рассмотренных структур существуют как преимущества, так и недостатки. H-RRAM позволяет вставлять селекторы, например, диоды, которые способствуют уменьшению токов утечки без ущерба для горизонтальной масштабируемости. С другой стороны, стоимость изготовления высока из-за того, что один и тот же процесс повторяется столько раз, сколько слоев требуется создать. Тогда как технология создания структуры V-RRAM позволяет формировать нужное количество слоев в одном процессе, но при этом существуют определенные сложности в интегра-

ции селекторов [19].

По сравнению с современными типами памяти запоминающие устройства на основе мемристоров являются энергонезависимыми, имеют высокое быстродействие, ресурс циклов перезаписи составляет 10^9 , обладают хорошей масштабируемостью и перспективой формирования многослойных структур.

Основные проблемы, затрудняющие сегодня практическое использование резистивной памяти, заключаются в поиске материалов и разработке технологии изготовления ячеек RRAM нанометровых размеров (менее 30-50 нм), которая обеспечивала бы стабильность и воспроизводимость их параметров при требуемом числе циклов перезаписи порядка 10^{14} [20].

В настоящее время в качестве активного слоя мемристора чаще всего используются оксиды таких химических элементов, как: титан, кремний, тантал, гафний. В 2012 г. разработчики Межуниверситетского центра микроэлектроники IMEC, представили рекордно маленькую для того времени микросхему резистивной оперативной памяти. Размер ячейки памяти RRAM, изготовленной на основе Hf/HfO_2 -резистивного элемента, не превышал 10×10 нм, ресурс ячейки превосходил 10^9 циклов, время переключения состояния проводимости элемента памяти при низких значениях напряжения лежало в наносекундном диапазоне [21].

Постепенно различными группами ученых проводились исследования по поиску материалов и созданию ячеек памяти меньшего размера и в 2023 году израильская компания Weebit сообщила о выпуске демонстрационного чипа рекордно малого размера, созданного по техпроцессу 22 нм. Он включал в себя массив RRAM объемом 8 Мб, управляющую логику, декодеры, элементы ввода-вывода и код исправления ошибок. Основными компаниями, которые выпускают как демонстрационные, так и коммерческие устройства, в настоящее время являются Fujitsu, Panasonic, Adesto, Crossbar Inc, Weebitnano, TSMC, Intel.

К недостаткам памяти RRAM-типа относится большой разброс значений порогового напряжения, токов записи/считывания и других критических параметров. Причины такого разброса специалисты связывают с изменением ширины туннелируемых барьеров и генерацией ловушек у электрода [21]. Следующий ряд проблем связанный с масштабированием ячейки памяти обозначен в работе [22]. Во-первых, при

уменьшении технологии от 22 до 5 нм возрастает паразитное сопротивление числовой и рядной шины с менее чем 10 Ом до почти 100 тыс. Ом из-за того, что ширина и толщина этих шин уменьшились. Во-вторых, возникает разброс в сопротивлении между ближайшими ячейками в матрице и дальними связями в этой же матрице. При этом значения этих разбросов могут составлять до четырех порядков, что приводит к ограничению размеров субматриц, и, следовательно, к ухудшению параметров потенциальной экономии площади. В-третьих, по мере того, как токопроводящие дорожки масштабируются с целью обеспечения большей плотности расположения элементов памяти, нити, обеспечивающие проводимость в ячейках, не масштабируются. Это означает, что значения тока в импульсах установления/сброса не изменяются при масштабировании ячеек памяти.

Таким образом, с одной стороны, RRAM является перспективной технологией за счет высокого быстродействия, значительного ресурса циклов перезаписи, возможности масштабирования ячеек и использования КМОП-совместимых материалов. С другой стороны, эта технология обладает рядом недостатков, которые необходимо преодолеть для ее широкого использования в качестве перспективного решения в области памяти.

Заключение

Таким образом, можно утверждать, что перспективные схемы, способные в среднесрочной перспективе заменить существующие типы памяти, существуют. Однако не один из разработанных сегодня подходов не лишен недостатков. Поэтому в настоящее время значительные усилия ученых и исследователей направлены на улучшение характеристик ячеек памяти, в первую очередь за счет выбора оптимальной геометрии ячейки и использования новых материалов.

Рассмотренные нами виды энергонезависимой памяти обладают рядом привлекательных свойств. К ним относятся высокое быстродействие, низкое энергопотребление в режимах записи и считывания информации, высокая информационная плотность. Наиболее важной характеристикой любого запоминающего устройства является отношение стоимости к объему памяти. Данный параметр в первую очередь

определяется плотностью записи информации, т.е. размером ячейки памяти и количеством бит информации, записанных в одной ячейке [23]. Нарращивание плотности записи информации и снижение стоимости возможны благодаря постоянному уменьшению размеров элементов. Однако масштабирование сталкивается с множеством фундаментальных и специфических проблем, связанных, в первую очередь, с квантовыми явлениями. Поэтому смещение размеров элементов микросхем памяти в нанометровую область делает все более трудной задачу сохранения эффективности устройств памяти.

Список литературы

1. Brewer J.E., Gill M. Nonvolatile memory technologies with emphasis on Flash. A comprehensive guide to understanding and using NVM devices. New Jersey: A John Wiley & Sons Inc., 2008. 759 p.
2. Красников Г.Я. Энергонезависимая твердотельная память в современной микроэлектронике // Нанотехнологии в электронике. М.: Техносфера, 2015. С. 461-476.
3. Романова И. Новые виды памяти – разработки и перспективы применения // Электроника: наука, технология, бизнес. 2010. №2. С. 26-33.
4. Рыжкова Д.А., Гафнер С.Л., Гафнер Ю.Я. Использование эвтектических эффектов при возможном создании ячеек фазоизменяемой памяти на основе нанокластеров Ag-Cu. // Физика металлов и металловедение. – 2023. – Т. 124. – № 10. – С.988-996.
5. Ю.Я. Гафнер, С.Л. Гафнер, Л.В. Редель Использование наноструктур в качестве ячеек РСМ памяти. // Фундаментальные проблемы современного материаловедения. – 2018. – Т.15. – №.2. – С. 265-272.
6. Takashima D. Overview of FeRAMs: Trends and Perspectives // IEEE 11-th Annual Non-Volatile Memory Technology Symposium. 2011. P. 36-41.
7. Абдуллаев Д.А., Милованов Р.А., Волков Р.Л., Боргардт Н.И., Ланцев А.Н., Воротилов К.А., Сигов А.С. Сегнетоэлектрическая память: современное производство и исследование. // Российский технологический журнал. 2020. №8(5). С. 44-67.
8. Шурыгина В. Энергонезависимая память. Кто победит в гонке? Ч.2 // Электроника: наука, технология, бизнес. 2008. № 6. С. 36-47.
9. Лукичев В.Ф., Шиколенко Ю.Л. Современная элементарная база запоминающих устройств // Нано- и микросистемная техника. 2015. № 11(184). С. 40-49.

10. Zhang K. Embedded memories for nano-scale VLSIs. N. Y.: Springer Science & Business Media Inc., 2009. 279 p.

11. Зайцев И. Сравнение новых технологий энергонезависимой памяти // Компоненты и технологии. 2004. №4. С. 66-70

12. Константинов В.С., Итальянцев А.Г., Шульга Ю.В. Принципы построения сегнетоэлектрической памяти с акустическим считыванием // Труды 56-й научной конференции МФТИ Всероссийской научной конференции «Актуальные проблемы фундаментальных и прикладных наук в современном информационном обществе» Всероссийской молодежной научно-инновационной конференции «Физико-математические науки: актуальные проблемы и их решения». М. 2013. С. 38-39.

13. Iuga A.R., Lindfors-Vrejoiu I., Boni G.A. Ultrafast nondestructive pyroelectric reading of FeRAM memories // Infrared Physics & Technology. 2021. No. 116. Art. no. 103766

14. Yao K., Chen S., Lai S.C., Yousry Y.M. Enabling Distributed Intelligence with Ferroelectric Multifunctionalities // Adv. Sci. 2022. No. 9. Art. no. 2103842

15. Mueller S. Ten-Nanometer Ferroelectric Films for Next-Generation FRAM Capacitors // Electron Device Letters. 2012. T 33. №. 9, С. 1300-1302.

16. Воротилов К.А., Сигов А.С. Сегнетоэлектрические запоминающие устройства // Физика твердого тела. 2012, Т. 54. В. 5. С. 843-848.

17. Chua L.O. Memristor – The Missing Circuit Element // IEEE Transactions on Circuit Theory. 1971. V. 18. №5. P. 507-519.

18. Strukov D.B., Snider G.S., Stewart D.R., Williams R.S. The missing memristor found // Nature. 2008. V. 453. № 7191. P. 80-83.

19. Исаев А. Г., Пермякова О. О., Рогожин А. Е. Оксидные мемристоры для ReRAM: подходы, характеристики, структуры // Микроэлектроника. 2023. Том 52. № 2. С. 127–151

20. Гудков А., Гогин А., Кик М., Козлов А., Самусь А. Мемристоры – новый тип элементов резистивной памяти для наноэлектроники // ЭЛЕКТРОНИКА: Наука, Технология, Бизнес. 2014. Спецвыпуск. С. 156-162.

21. Гольцова М. Международная конференция IEDM Самые быстрые, самые небольшие, самые необычные микросхемы // ЭЛЕКТРОНИКА: Наука, Технология, Бизнес. 2012. №1 С.108-124.

22. Макушин М.В., Мартынов В.В. Исследование перспектив развития рынков и технологий схем памяти // Зарубежная электронная техника. 2015. №491. С. 8-53.

Богословский Н.А., Цендин К.Д. Физика эффектов переключения памяти на

халькогенидных стеклообразных полупроводниках // ФТИ. 2012. Т 46. С. 577-589.

Информация об авторах

Д.А. Рыжкова – старший преподаватель кафедры математики, физики и информационных технологий ФГБОУ ВО «Хакасский государственный университет им. Н.Ф. Катанова», +79503070860

А.А. Череповская – ассистент кафедры математики, физики и информационных технологий ФГБОУ ВО «Хакасский государственный университет им. Н.Ф. Катанова», +79029964843

М.Н. Наразин – студент магистратуры 1 года обучения направления подготовки «Современные цифровые технологии в образовании» ФГБОУ ВО «Хакасский государственный университет им. Н.Ф. Катанова», +79835878725

Ю.Я. Гафнер – доктор физико-математических наук, профессор, заведующий кафедрой математики, физики и информационных технологий ФГБОУ ВО «Хакасский государственный университет им. Н.Ф. Катанова», +79617443175

References

1. Brewer, J.E. & Gill, M. (2008) Nonvolatile memory technologies with emphasis on Flash. A comprehensive guide to understanding and using NVM devices. New Jersey: A John Wiley & Sons Inc. P. 759.

2. Krasnikov, G. Ya. (2015). Energoniezavisimaya tverdotelnaya pamjat' v sovremennoj mikroelektronike. Nanotekhnologii v elektronike, 461-476.

3. Romanova, I. (2010). Novye vidy pamjati – razrabotki i perspektivy primeneniya. Elektronika: nauka, tekhnologiya, biznes, (2), 26-33.

4. Ryzhkova, D. A., Gafner, S. L. & Gafner, Yu. Ya. (2023). Use of eutectic effects in the possible creation of PCM cells on the basis Ag-Cu nanoclusters. Physics of metals and metallography, 124(10), 988-996.

5. Gafner, Yu. Ya., Gafner, S. L. & Redel', L. V. (2018). Use of nanoclusters as the cells of PCM memory. Basic Problems of Material Science, 15(2), 265-272.

6. Takashima, D. (2011). Overview of FeRAMs: trends and perspectives. IEEE 11th Annual

Non-Volatile Memory Technology Symposium, 36-41.

7. Abdullaev, D. A., Milovanov, R. A., Volkov, R. L., Borgardt, N. I., Lantsev, A. N., Vorotilov, K. A., & Sigov, A. S. (2020). Ferroelectric memory: state-of-the-art manufacturing and research. Russian technological journal, 8(5), 44-67.

8. Shurygina, V. (2008). Energoniezavisimaja pamjat'. Kto pobedit v gonke? Ch. 2. Elektronika: nauka, tekhnologiya, biznes, 6, 36-47.

9. Lukichev, V. F., & Shikolenko, Yu. L. (2015). Sovremennaja elementarnaja baza zapominajushchikh ustrojstv. Nano- i mikrosistemnaja tekhnika, 11(184), 40-49.

10. Zhang, K. (2009). Embedded memories for nano-scale VLSIs. New York: Springer Science & Business Media Inc. 279.

11. Zaitsev, I. (2004). Sravnenie novykh tekhnologij energo-niezavisimoj pamjati. Komponenty i tekhnologii, 4, 66-70.

12. Konstantinov, V. S., Ital'jancev, A. G., & Shul'ga, Yu. V. (2013). Printsipy postroenija segnetoelektricheskoy pamjati s akusticheskim schitivanem. Trudy 56-j nauchnoj konferentsii MFTI Vserossijskoj nauchnoj konferentsii «Aktual'nye problemy fundamental'nyh i prikladnyh nauk v sovremennom informatsionnom obshchestve» Vserossijskoj molodezhnoj nauchno-innovacionnoj konferentsii «Fiziko-matematicheskie nauki: aktual'nye problemy i ih reshenija», 38-39.

13. Iuga, A. R., Lindfors-Vrejoiu, I., & Boni, G. A. (2021). Ultrafast nondestructive pyroelectric reading of FeRAM memories. Infrared Physics & Technology, 116, 103766.

14. Yao, K., Chen, S., Lai, S. C., & Yousry, Y. M. (2022). Enabling distributed intelligence with ferroelectric multifunctionalities. Advanced Science, 9(9), 2103842.

15. Mueller, S. (2012). Ten-nanometer ferroelectric films for next-generation FRAM capacitors. Electron Device Letters, 33(9), 1300-1302.

16. Vorotilov, K. A., & Sigov, A. S. (2012). Ferroelectric memory devices. Physics of Solid State, 54(5), 843-848.

17. Chua, L. O. (1971). Memristor – the missing circuit element. IEEE Transactions on Circuit Theory, 18(5), 507-519.

18. Strukov, D. B., Snider, G. S., Stewart, D. R., & Williams, R. S. (2008). The missing memristor found. Nature, 453(7191), 80-83.

19. Isaev, A. G., Permjakova, O. O. & Rogozhin, A. E. (2023). Oxidnye memristory dlya ReRAM: podhody, harakteristiki, struktury. Microelectronics, 52(2), 127-151.

20. Gudkov, A., Gogin, A., Kick, M., Kozlov, A. & Samus', A. (2014). Memristory – novyj tip elementov rezistivnoj pamjati dlja nanojelektroniki. Elektronika: nauka, tekhnologiya, biznes, Special issue, 156-162.

21. Gol'tcova, M. (2012). Mezhdunarodnaja konferencija IEDM samye bystrye, samye nebol'shie, samye neobychnye mikroschemy. Elektronika: nauka, tekhnologiya, biznes, 1, 108-124.

22. Makushin, M. V., & Martynov, V. V. (2015). Issledovanie perspektiv razvitija rynkov i tekhnologij shem pamjati. Zarubezhnaja jelektronnaja tekhnika, (491), 8-53.

23. Bogoslovskii, N. A., & Tsendin, K. D. (2012). Physics of the switching and memories effects in chalcogenide glassy semiconductors. Physics of Solid State, 46, 577-589.

Information about the authors

D.A. Ryzhkova – Senior Lecturer, Department of Mathematics, Physics and Information Technology, Khakass State University, +79503070860

A.A. Cherepovskaya – Assistant, Department of Mathematics, Physics and Information Technology, Khakass State University, +79029964843

M.N. Narazin – 1st year graduate student of specialty «Modern digital technologies in education», Khakass State University, +79835878725

Yu.Ya. Gafner – Doctor of Physical and Mathematical Sciences, Professor, Chief of the Department of Mathematics, Physics and Information Technology, Khakass State University, +79617443175

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

Статья поступила в редакцию 25.06.2025; одобрена после рецензирования 25.08.2025; принята к публикации 01.09.2025.

The article was received by the editorial board on 25 Jun. 2025; approved after reviewing 25 Aug. 2025; accepted for publication 01 Sep. 2025.

Научная статья

1.3.8. Физика конденсированного состояния (физико-математические науки)

УДК 536.425:539.25:539:351

doi: 10.25712/ASTU.1811-1416.2025.03.002

СТРУКТУРА И СВОЙСТВА НАПЛАВКИ БЫСТРОРЕЖУЩЕЙ МОЛИБДЕНОВОЙ СТАЛИ

**Виктор Евгеньевич Громов¹, Юрий Федорович Иванов²,
Сергей Сергеевич Миненко¹, Александр Петрович Семин¹,
Александр Сергеевич Чапайкин¹, Ирина Викторовна Баклушина¹**

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

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

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

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

mss121278@mail.ru, <https://orcid.org/0009-0003-6592-2276>

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

thapajkin.as@yandex.ru, <https://orcid.org/0009-0009-8160-7827>

baklushina@rambler.ru, <https://orcid.org/0000-0003-4487-3260>

Аннотация. Методами современного физического материаловедения (оптическая сканирующая электронная микроскопия, измерение микротвердости) исследованы структурно-фазовые состояния и свойства плазменной наплавки токоведущей порошковой проволокой в среде азота быстрорежущей молибденовой стали типа М10 на подложку из среднеуглеродистой стали 30 ХГСА. Сформированный слой толщиной ~10 мм имеет поликристаллическую структуру дендритного типа. Методами картирования выявлена локализация молибдена, хрома, алюминия, кремния в структуре наплавки. Методом микроанализа «по точкам» показано, что в областях материала, обогащенных атомами алюминия, присутствуют углерод, азот и кислород. Это приводит к образованию оксикарбонитридов субмикронных размеров, расположенных хаотически. Относительное содержание всех элементов наплавки, исключая углерод, кислород и марганец, снижается по мере приближения к зоне контакта наплавка-подложка. Построенный профиль микротвердости выявил существенную ее зависимость от расстояния до подложки. Максимальной микротвердостью (среднее значение 5,60 ГПа) обладает поверхностный слой толщиной ~1 мм. По мере удаления от поверхности микротвердость резко снижается, приближаясь к микротвердости подложки. Среднее значение микротвердости наплавки ~ в 1,8 раза превышает микротвердость стали 30ХГСА (подложка).

Ключевые слова: электродуговая наплавка, молибденовая быстрорежущая сталь, структура, микротвердость, локализация, элементный состав.

Благодарности: Исследование выполнено при поддержке гранта РНФ № 23-19-00186, <https://rscf.ru/project/23-419-00186>.

Для цитирования: Громов В.Е., Иванов Ю.Ф., Миненко С.С., Семин А.П., Баклушина И.В. Структура и свойства наплавки быстрорежущей молибденовой стали // *Фундаментальные проблемы современного материаловедения*. 2025. Т. 22, № 3. С. 262-271. doi: 10.25712/ASTU.1811-1416.2025.03.002.

Original article

STRUCTURE AND PROPERTIES OF HIGH SPEED MOLYBDENUM STEEL SURFACING

Victor E. Gromov¹, Yuri F. Ivanov², Sergey S. Minenko¹, Alexander Pro Semin¹,
Irina V Baklushina¹¹Siberian State Industrial University, st. Kirova, 42, 654006, Novokuznetsk, Russia²Institute of High Current Electronics SB RAS, Akademicheskoy Ave., 2/3, 634055, Tomsk, Russiagromov@physics.sibsiu.ru, <https://orcid.org/0000-0002-5147-5343>yufi55@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0001-8022-7958>mss121278@mail.ru, <https://orcid.org/0009-0003-6592-2276>syomin53@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0002-3989-7420>thapajkin.as@yandex.ru, <https://orcid.org/0009-0009-8160-7827>

baklushina@rambler.ru

Abstract. Using methods of modern physical materials science (optical, scanning electron microscopy, microhardness measurement), the structural-phase states and properties of plasma surfacing with current-carrying flux-cored wire in a nitrogen environment of high-speed molybdenum steel type M10 on a substrate of medium-carbon steel 30 KhGSA were studied. The formed layer is ~10 mm thick. It has a polycrystalline dendritic structure. Mapping methods revealed the localization of molybdenum, chromium, aluminum, and silicon in the structure of the surfacing. Using the point-by-point X-ray spectral microanalysis method, it was shown that carbon, nitrogen and oxygen are present in areas of the material enriched with aluminum atoms. This leads to the formation of oxycarbonitrides of submicron size, randomly located. The relative content of all surfacing elements, excluding carbon, oxygen and manganese, decreases as one approaches the surfacing-substrate contact zone. The constructed microhardness profile revealed its significant dependence on the distance to the substrate. The surface layer with a thickness of ~1 mm has the maximum microhardness (average value 5.60 GPa). As one moves away from the surface, the microhardness decreases sharply, approaching the microhardness of the substrate. The average microhardness of the surfacing is ~1.8 times higher than the microhardness of 30KhGSA steel (substrate).

Keywords: plasma surfacing, molybdenum high-speed steel, structure, microhardness, localization, elemental composition.

Acknowledgements: The study was supported by the Russian Science Foundation grant No. 23-19-00186, <https://rscf.ru/project/23-419-00186>.

For citation: Gromov V.E., Ivanov Yu.F., Minenko S.S., Semin A.P., Baklushina I.V. (2025). Structure and properties of high-speed molybdenum surfacing. *Fundamental'nye problemy sovremennogo materialovedeniya (Basic Problems of Material Science (BPMS))*, 22(3), 262-271. (In Russ.). doi: 10.25712/ASTU.1811-1416.2025.03.002.

Введение

Быстрорежущие стали – это разновидность высокоуглеродистых мартенситных сталей, содержащих сильные карбидообразующие элементы (в основном вольфрам, молибден, ванадий и другие). За прошедшее столетие с момента создания быстрорежущей стали P18 для конкретных задач металлообрабатывающей, машиностроительной и металлургической отраслей промышленности были разработаны вольфраммолибденовые стали P6M5, P7M4K5 и другие. Дальнейшее направление в создании новых марок быстрорежущих сталей связано с заменой дефицитного и дорогого вольфрама на молибден. Обоснованность такой замены обусловлена тем, что Mo и W расположены в одной группе и соседних периодах Периодиче-

ской таблицы элементов Д.И. Менделеева, что предполагает достаточно близкое их влияние на структуру и свойства быстрорежущих сталей [1].

Известно, что твердость быстрорежущих сталей в основном зависит от твердости мартенситной матрицы, типа и количества карбидов, их размеров и когерентности с матрицей [2, 3]. С учетом этого, молибденовые быстрорежущие стали могут заметно отличаться от вольфрамовых и вольфраммолибденовых [4]. Это обусловлено тем, что растворимость молибдена в аустените выше, чем для сплавов системы Fe-W-C при равной в них концентрации углерода. В связи с этим можно обоснованно полагать, что твердость молибденовых сталей после отпуска и теплостойкость должны быть больше, чем у вольфрамовых и вольфраммо-

либденовых быстрорежущих сталей. Эвтектика молибденовых сталей должна быть тоньше, а ее нерастворимые карбиды мельче, чем у вольфрамовых сталей [4, 5]. Распределение карбидов в молибденовых быстрорежущих сталях более равномерно, поскольку формирующиеся при затвердевании эвтектики карбиды Me_2C при дальнейшей термообработке распадаются на карбиды Me_6C и MC [4, 5]. Карбиды Me_6C и MC оказываются более мелкими. Это позволяет предполагать, что их тормозящее влияние на рост зерен аустенита при нагреве до закалочных температур будет больше, чем нерастворимых карбидов вольфрамовых и вольфраммолибденовых сталей. Это приводит к получению в молибденовых сталях мелкозернистой структуры и высокой прочности. Оптимизация диспергирования карбидов с акцентом на карбид MeC с высокой твердостью путем легирования или термической обработки встречает определенные трудности [6-9]. Например, ванадий, как отмечено в [5], способствует зародышеобразованию карбида MeC и разложению Me_2C , но ограничивает формирование скелетообразного карбида Me_6C . Избыточное содержание V приводит к росту аустенита в затвердевшей микроструктуре и соответствующему снижению твердости быстрорежущей стали. Нехватка V не сможет предотвратить образование первичных карбидов [12-14].

В последние годы активно реализуется идея создания быстрорежущих сталей с высокой твердостью, термической стойкостью и ударной вязкостью на основе высокоэнтропийных (ВЭС) и среднеэнтропийных (СЭС) сплавов сложного состава, благодаря твердорастворному упрочнению и упрочнению нановыделениями.

Направление исследований ВЭС и СЭС при создании быстрорежущих сталей является весьма перспективным с точки зрения стоимости недорогих элементов (в данном случае Fe). Имея при этом в сплаве 3 и более других элементов в эквивалентном соотношении, конфигурационная энтропия увеличивается, составляя порядка $1,0-1,5 R$ [15-22]. В работе [13] методом лазерной наплавки получено покрытие быстрорежущей стали состава $Fe_{68}(Al,Co,Cr,Cu,Mo,Ni,V,W)_{32}$ ат. %. Введение Al и Co улучшают прочность и усиливают вторичное упрочнение [24,25], а Cu может образовывать нано размерные карбиды для до-

стижения желаемого результата сочетания прочности и ударной вязкости [26]. Добавки таких антиоксидантных элементов как Al , Co , Cr обеспечивают более низкие значения термического износа по сравнению с наплавкой традиционным быстрорезом Р6М5 [27], при этом микроструктура СЭС покрытия не отличается от традиционного быстрорежущего: мартенситная матрица и карбидный каркас [23].

В последние годы активно проводятся научные исследования и практические разработки в области ресурсосберегающих и энергоэффективных технологий плазменной и электродуговой наплавки высокой твердости быстрорежущими сталями [10, 11]. Использование при этом азота в качестве легирующего элемента позволяет существенно повысить износостойкость, прочность, коррозию и ударостойкость, что обеспечивается повышением микротвердости структурных составляющих покрытий за счет формирования карбонитридов. Электродуговая наплавка в защитно-легирующей среде азота с токоведущей присадочной порошковой проволокой обладает значительными преимуществами перед другими способами наплавки [10, 11].

Однако в зарубежной и отечественной литературе имеется крайне ограниченное число исследований методами современного физического материаловедения, посвященных установлению природы формирования повышенных функциональных свойств наплавки быстрорежущих сталей типа М10, что препятствует их широкому практическому использованию.

Целью настоящей работы является изучение структуры и свойств плазменной наплавки из быстрорежущей стали М10.

Материал и методы исследования

Образцы для исследований получали электродуговой наплавкой в среде азота токоведущей порошковой проволокой на сталь 30ХГСА. Химический состав стали 30ХГСА, (масс %): $C - 0,3$; $Cr - 0,9$; $Mn - 0,8$; $Si - 0,9$. Химический состав наплавки М10 (масс %): $Mo - 8,85$; $Cr - 3,57$; $Co - 2,12$; $Al - 0,46$; $Si - 1,12$; $V - 0,05$; $Mn - 0,56$. В качестве защитного газа использовали технический азот (ГОСТ 9293-74) с расходом 20 – 22 л/мин. Режим электродуговой наплавки на установке УД-417 приведен в таблице 1.

Таблица 1. Режим наплавки сплава М10 на сталь 30ХГСА**Table 1.** Surfacing mode of M10 alloy on 30KhGSA steel

Сварочный ток, А	Напряжение на дуге, В	Скорость наплавки, м/ч	Длина дуги, мм
145	50	18	20

Наплавку проводили в четыре слоя общей толщиной ~ 10 мм.

При подготовке материала исследования образцы после электроискровой резки механически выравнивали на мелкой наждачной бумаге и алмазной пасте и, после этого, электролитическим способом стравливали деформированный слой и выравнивали поверхность.

Исследования структуры и элементного состава наплавленного слоя осуществляли на сканирующем электронном микроскопе КУКУ-ЕМ6900 с термоэмиссионным вольфрамовым катодом и приставкой для микрорентгеноспектрального анализа элементного состава. Исследования микротвердости проводили методом Виккерса на приборе HVS-1000. Индентором служила четырехгранная алмазная пирамида, нагрузка на которую составляла 1 Н.

Результаты и их обсуждение

Кристаллизация слоя, полученного плазменной наплавкой на сталь 30ХГСА в среде азота токоведущей порошковой проволокой М9Ю, приводит к формированию поликристаллической структуры дендритного типа (рис. 1).

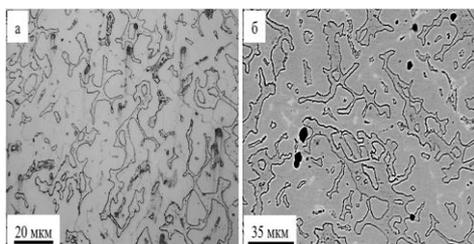


Рис. 1. Изображение структуры травленной поверхности наплавленного слоя, полученное методами оптической (а) и сканирующей электронной (б) микроскопии.

Fig. 1. Image of the structure of the etched surface of the deposited layer, obtained by optical (a) and scanning electron (b) microscopy

Представленные на рис. 2 результаты построения профиля микротвердости выявили существенную зависимость микротвердости наплавленного слоя от расстояния до подложки.

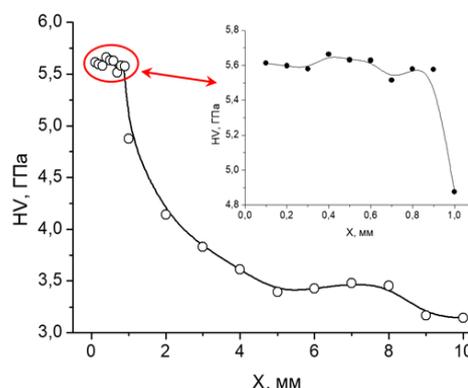


Рис. 2. Профиль микротвердости системы «наплавка (быстрорежущая сталь на базе М10)/(сталь 30ХГСА) подложка».

Fig. 1. Image of the structure of the etched surface of the deposited layer, obtained by optical (a) and scanning electron (b) microscopy

Наибольшей микротвердостью, среднее значение которой 5,60 ГПа (при вариации значений от 5,51 ГПа до 5,66 ГПа), обладает поверхностный слой толщиной ≈ 1 мм (рис. 2, вставка). При большем удалении от поверхности микротвердость резко снижается, приближаясь к микротвердости подложки – сталь 30ХГСА.

Очевидно, что результаты, полученные при определении микротвердости, свидетельствуют о зависимости структурно-фазового состояния системы «наплавка/подложка» от расстояния до подложки, определяемого, в том числе, элементным составом материала. Элементный состав поверхностного слоя наплавки, выявленный методами микрорентгеноспектрального анализа (рис. 3, табл. 2), показал наличие химических элементов, соответствующих паспортному составу данного сплава.

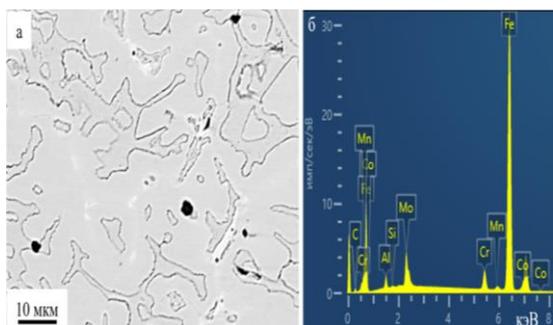


Рис. 3. Электронно-микроскопическое изображение структуры поверхности наплавленного слоя после полирования и травления (а); б – энергетические спектры, полученные с участка наплавки, изображенного на (а).

Fig. 3. Electron microscopic image of the surface structure of the deposited layer after polishing and etching (a); b – energy spectra obtained from the deposited area shown in (a).

Таблица 2. Результаты микрорентгеноспектрального анализа элементного состава участка наплавленного слоя, электронно-микроскопическое изображение которого представлено на рис. 3, а.

Table 2. Results of the micro-X-ray spectral analysis of the elemental composition of a section of the deposited layer, the electron microscopic image of which is shown in Fig. 3, a.

Элемент	Тип линии	Вес %	Атом. %
C	K-серия	5.32	20.90
Al	K-серия	1.73	3.02
Si	K-серия	0.15	0.24
Cr	K-серия	3.37	3.06
Mn	K-серия	0.31	0.26
Fe	K-серия	80.43	67.89
Co	K-серия	1.17	0.94
Mo	L-серия	7.52	3.69
Всего		100.00	100.00

Однородность распределения химических элементов, формирующих поверхностный слой наплавленного материала, анализировали методами картирования. Выполненные исследования, результаты которых представлены на рис. 4, свидетельствуют о локализации ряда химических элементов, а именно, молибдена, хрома, алюминия и кремния.

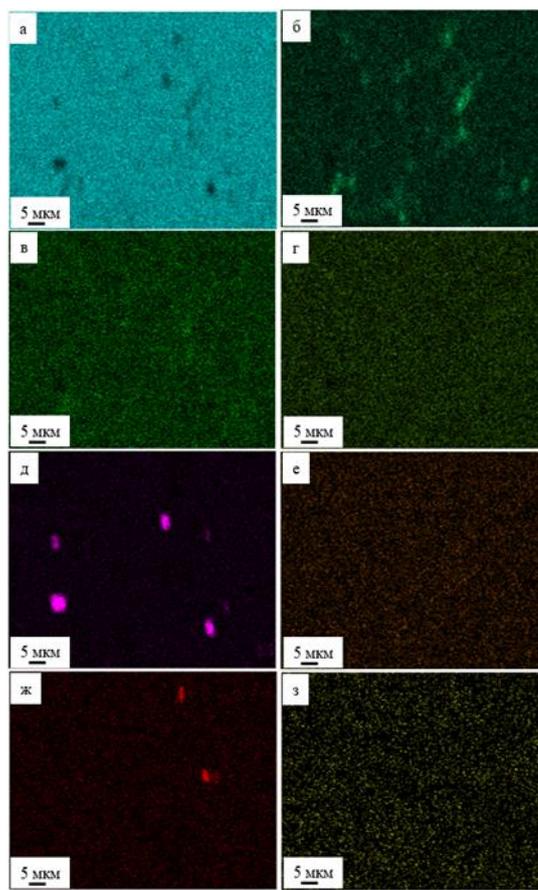


Рис. 4. Распределение химических элементов наплавленного слоя, выявленное методами картирования: Fe (а), Mo (б), Cr (в), Co (г), Al (д), Mn (е), Si (ж), C (з).

Fig. 4. Distribution of chemical elements of the deposited layer, revealed by mapping methods: Fe (a), Mo (b), Cr (c), Co (d), Al (e), Mn (f), Si (g), C (h).

Исследования элементного состава методами микрорентгеноспектрального анализа «по точкам» позволили уточнить распределение химических элементов поверхностного слоя наплавленного материала. Результаты исследований, представленные в таблице 3 и на рис. 5, подтверждают неоднородное распределение химических элементов в наплавленном слое, выявленное методами картирования (рис. 4). Вместе с тем метод микрорентгеноспектрального анализа «по точкам» показал, что области материала, обогащенные атомами алюминия, содержат атомы углерода, азота и кислорода (рис. 5, обл. 1, табл. 3). Это позволяет утверждать, что алюминий в таких участках наплавки формирует оксикарбонитриды. Отметим, что два других участка наплавленного материала, подвергнутых микрорентгеноспектрально-

му анализу (рис. 5, обл. 2 и обл. 3), атомов азота и кислорода не содержат (табл. 3).

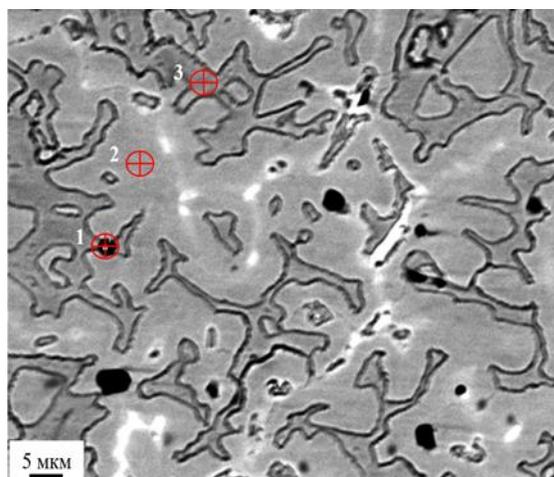


Рис. 5. Электронно-микроскопическое изображение структуры поверхности наплавленного материала; цифрами и значками обозначены области микрорентгеноспектрального анализа, результаты которого приведены в табл. 3.

Fig. 5. Electron microscopic image of the surface structure of the deposited material; the numbers and icons indicate the areas of the micro-X-ray spectral analysis, the results of which are given in Table 3.

Таблица 3. Результаты

микрорентгеноспектрального анализа элементного состава участков наплавленного слоя, обозначенных цифрами и значками на рис. 5.

Table 3. Results of the micro-X-ray spectral analysis of the elemental composition of the deposited layer areas indicated by numbers and icons in Fig. 5.

Элемент	Состав, вес.%		
	Участок 1	Участок 2	Участок 3
C	6.53	4.83	6.06
N	19.78	0.0	0.0
O	2.7	0.0	0.0
Al	48.74	1.33	1.36
Si	0.0	0.0	0.18
Cr	1.59	3.49	3.47
Mn	0.53	0.0	0.0
Fe	16.48	83.90	82.05
Mo	3.65	6.45	6.88

Исследование структуры поперечного сечения наплавленного слоя позволило провести анализ изменения элементного состава и дефектной субструктуры материала по глубине.

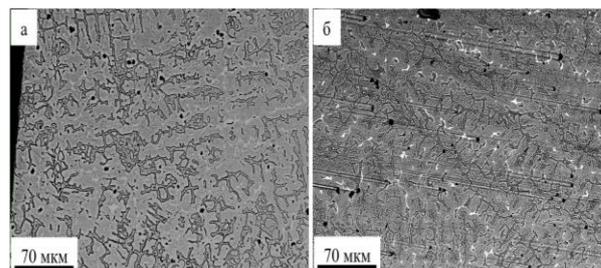


Рис. 6. Электронно-микроскопическое изображение структуры поперечного шлифа наплавленного материала: а – поверхностный слой; б – слой, расположенный на глубине 3 мм.

Fig. 6. Electron microscopic image of the structure of a transverse section of the deposited material: a – surface layer; b – layer located at a depth of 3 mm.

Представленные в табл. 4 и на рис. 7 результаты свидетельствуют о том, что, исключая железо, основными химическими элементами наплавленного материала являются углерод, молибден и хром. Относительное содержание всех элементов, исключая углерод и кислород и марганец, снижается по мере приближения к зоне контакта наплавленного материала и подложки.

Таблица 4. Результаты микрорентгеноспектрального анализа элементного состава слоев наплавленного металла, расположенных на различном расстоянии от поверхности наплавки

Table 4. Results of micro X-ray spectral analysis of the elemental composition of layers of deposited metal located at different distances from the deposited surface

Элемент	Состав, вес.%			
	Поверхностный слой толщины 350 мкм	Слой на гл. 1 мм	Слой на гл. 3 мм	Слой контакта с подложкой
C	7,01	5,56	7,09	7,37
O	1,6	0,97	0,0	1,22
Al	1,45	1,5	1,28	0,58
Si	0,16	0,12	0,19	0,33
Cr	3,32	3,37	3,26	1,19
Mn	0,3	0,32	0,51	1,02
Fe	77,88	79,73	79,46	85,24
Co	1,12	1,2	1,09	0,58
Mo	7,16	7,22	7,12	2,47

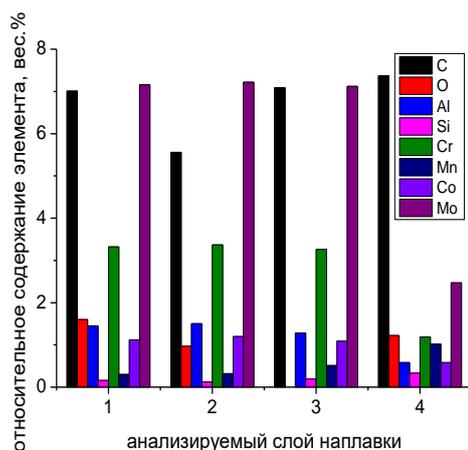


Рис. 7. Относительное содержание химических элементов в слоях, расположенных на различном расстоянии от поверхности наплавки: 1 – поверхностный слой толщиной 350 мкм; 2 – слой, расположенный на глубине 1 мм; 3 – на глубине 3 мм; 4 – в зоне контакта с подложкой.

Fig. 7. Relative content of chemical elements in layers located at different distances from the surface of the weld: 1 - surface layer 350 μm thick; 2 - layer located at a depth of 1 mm; 3 - at a depth of 3 mm; 4 - in the contact zone with the substrate

Заклучение

Таким образом, выполненные исследования слоя металла, полученного плазменной наплавкой быстрорежущей стали в среде азота токоведущей порошковой проволокой на стали 30ХГСА, выявили формирование структуры дендритного типа. Обнаружена локализация ряда химических элементов, а именно, молибдена, хрома, алюминия и кремния, кислорода и азота, в структуре наплавленного слоя. Показано, что алюминий в наплавленном слое формирует оксикарбонитриды субмикронных размеров, расположенные в структуре хаотически. Установлено, что наибольшей микротвердостью, среднее значение которой 5,60 ГПа (при вариации значений от 5,51 ГПа до 5,66 ГПа), обладает поверхностный слой толщиной ≈1 мм. При большем удалении от поверхности микротвердость резко снижается, приближаясь к микротвердости подложки. Среднее значение микротвердости наплавленного слоя превышает в 1,8 раза микротвердость подложки.

Список литературы

1. Кремнев Л.С., Онегина А.К., Виноградова Л.А. Особенности превращений, структуры и свойств молибденовых быстрорежущих сталей

// *Металловедение и термическая обработка металлов*, 2009. №12(654) С. 13-19

2. Купалова И.К. Фазовый анализ и фазовый состав быстрорежущих сталей // *Заводская лаборатория*. 1983. №1. С. 27-40

3. Геллер Ю.А. Инструментальные стали. М: *Металлургия*, 1983. 525 с.

4. Кремнев Л.С. Теория легирования и создание на ее основе теплостойких инструментальных сталей и сплавов // *МиТОМ*. 2008. №11. С. 18-28

5. В. Dou., Н. Zhang, Y. Tao, Q. Ma, S. Guo. Effect of Fe on type and distribution of carbides in medium-entropy high-speed steels // *Tungsten 2023*. V. 5. PP. 189-197

6. Ghomashchi MR. Quantitative microstructural analysis of M2 grade high speed steel during high temperature treatment. *Acta Mater.* 1998;46(14):5207.

7. Hwang KC, Lee S, Lee HC. Effects of alloying elements on microstructure and fracture properties of cast high speed steel rolls: part I: microstructural analysis. *Mater Sci Eng A*. 1998;254:282.

8. Pan FS, Wang WQ, Tang AT, Wu LZ, Liu TT, Cheng RJ. Phase transformation refinement of coarse primary carbides in M2 high speed steel. *Prog Nat Sci-Mater*. 2011;21(2):180.

9. Чапайкин А.С., Громов В.Е., Чжан П., Иванов Ю.Ф., Крюков Р.Е., Шляров В.В., Семин А.П. Структурно-фазовые состояния и свойства плазменной наплавки быстрорежущей стали в среде азота // *Вестник СибГИУ*, 2024. №1(47). С. 35-47. [http://doi.org/10.57070/2304-4497-2024-1\(47\)-35-47](http://doi.org/10.57070/2304-4497-2024-1(47)-35-47)

10. 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.

11. Ivanov Yu.F., Gromov V.E., Potekaev A.I., Guseva T.P., Chapaikin A.S., Vashchuk E.S., Romanov D.A. Structure and properties of R18U surfacing of high-speed steel after its high tempering // *Russian Physics Journal*. 2023. V.66. №7., November. PP. 731-739 DOI: 10.1007/s11182-023-02999-w

12. Liu H, Gu C, Zhai K, Wang C. Strengthening and toughening the FeNiCrMn medium entropy alloy by novel ultrafine precipitate networks. *Vacuum*. 2020;184:109995.

13. He JY, Wang H, Huang HL, Xu XD, Chen MW, Wu Y, Liu XJ, Nieh TG, An K, Lu ZP. A

- precipitation-hardened high-entropy alloy with outstanding tensile properties. *Acta Mater.* 2016;102:187.
14. Yang T, Zhao YL, Tong Y, Jiao ZB, Wei J, Cai JX, Han XD, Chen D, Hu A, Kai JJ. Multi-component intermetallic nanoparticles and superb mechanical behaviors of complex alloys. *Science*. Zhang ZW. Enhanced dynamic mechanical properties and resistance to the formation of adiabatic shear band. 2018;362:933.
15. Gludovatz B, Hohenwarter A, Thurstony Cu-rich nano-precipitates in high-strength steels. KVS, Bei H, Wu Z, George EP, Ritchie RO. Ex-Int J Plast. 2020;138:102924.
16. Huang H, Wang J, Yang H, Ji S, Liu Z. Alloys Compd. 2019;772:719
17. Zhang H, Pan Y, He YZ, Jiao HS. Microstructure and properties of 6FeNiCoSiCrAlTi high-entropy alloy coating prepared by laser cladding. *Appl Surf Sci.* 2011;257(6):2259.
18. Yao MJ, Pradeep KG, Tasan CC, Raabe D. A novel, single phase, non-equiatomic FeMnNiCoCr high-entropy alloy with exceptional phase stability and tensile ductility. *Scripta Mater.* 2014;72–73:5.
19. Zhuang YX, Liu WJ, Chen ZY, Xue HD, He JC. Effect of elemental interaction on microstructure and mechanical properties of FeCoNiCuAl alloys. *Mater Sci Eng A.* 2012;556:395.
20. Aguilar-Hurtado JY, Vargas-Uscategui A, Zambrano-Mera D, Palma-Hillerns R. The effect of boron content on the microstructure and mechanical properties of Fe₅₀-X Mn₃₀Co₁₀Cr₁₀BX (X = 0, 0.3, 0.6 and 17 wt.%) multi-component alloys prepared by arc melting. *Mater Sci Eng A.* 2019;748:244.
21. Choi M, Ondicho I, Park N, Tsuji N. Strength–ductility balance in an ultrafine-grained non-equiatomic Fe₅₀(CoCrMnNi)₅₀ medium-entropy alloy with a fully recrystallized microstructure. *J Alloys Compd.* 2019;780:959.
22. Li RX, Wang Z, Guo ZC, Liaw P. Graded microstructures of AlLi-Mg-Zn-Cu entropic alloys under supergravity. *Sci China Mater.* 2019;62:736.
23. Zhang H, Dou B, Tang H, He YZ, Guo S. Secondary hardening in laser rapidly solidified Fe₆₈(MoWCrVCoNiAlCu)₃₂ medium-entropy high-speed steel coatings. *Mater Design.* 2018;159:224.
24. Ma S, Pan W, Xing J, Guo S, Fu H, Lyu P. Microstructure and hardening behavior of Al-modified Fe-1.5 wt%B-0.4 wt%C highspeed steel during heat treatment. *Mater Charact.* 2017;132:1.
25. Moon HK, Lee KB, Kwon H. Influences of Co addition and austenitizing temperature on secondary hardening and impact fracture behavior in P/M high speed steels of W-Mo-Cr-V(-Co) system. *Mater Sci Eng A.* 2008;474(1–2):328
26. Long BZ, Zhang Y, Guo CH, Cui Y, Zhang ZW. Enhanced dynamic mechanical properties and resistance to the formation of adiabatic shear band
27. Tang H, Zhang H, Cheng L, Guo S. Novel rapidly solidified medium-entropy high speed steel coatings with enhanced hot wear resistance. *J*

Информация об авторах

В.Е. Громов - доктор физико-математических наук, профессор, заведующий кафедрой естественнонаучных дисциплин им. проф. В.М. Финке-ля 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.С. Миненко - соискатель кафедры естественнонаучных дисциплин им. профессора В.М. Финке-ля, Сибирский государственный университет, 654007, г.Новокузнецк, ул. Кирова, 42,

e-mail: mss121278@mail.ru ORCID: 0009-0003-6592-2276

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,

e-mail: syomin53@gmail.com, ORCID: 0000-0002-3989-7420

А.С. Чапайкин - аспирант, Сибирский государственный индустриальный университет, 654007, г. Новокузнецк. Россия, ул. Кирова 42,

e-mail: tharajkin.as@yandex.ru ORCID: 0009-0009-8160-7827

И.В. Баклушина – заместитель директора Института открытого образования Сибирского государственного индустриального университета. E-mail: baklushina@rambler.ru

ORCID: 0000-0003-4487-3260

References

1. Kremnev L.S., Onegina A.K., Vinogradova L.A. Features of transformations, structure and properties of molybdenum high-speed steels // *Metal Science and Heat Treatment of Metals*, 2009. No. 12 (654) P. 13-19
2. Kupalova I.K. Phase analysis and phase composition of high-speed steels // *Plant laboratory*. 1983. No. 1. P. 27-40
3. Geller Yu.A. Tool steels. Moscow: Metallurgy, 1983. 525 p.
4. Kremnev L.S. Alloying theory and creation of heat-resistant tool steels and alloys on its basis // *MiTOM*. 2008. No. 11. pp. 18-28
5. B. Dou., H. Zhang, Y. Tao, Q. Ma, S. Guo. Effect of Fe on type and distribution of carbides in medium-entropy high-speed steels // *Tungsten* 2023. V. 5. PP. 189-197
6. Ghomashchi MR. Quantitative micro-structural analysis of M2 grade high speed steel during high temperature treatment. *Acta Mater.* 1998;46(14):5207.
7. Hwang KC, Lee S, Lee HC. Effects of alloying elements on microstructure and fracture properties of cast high speed steel rolls: part I: microstructural analysis. *Mater Sci Eng A*. 1998;254:282.
8. Pan FS, Wang WQ, Tang AT, Wu LZ, Liu TT, Cheng RJ. Phase transformation re-refinement of coarse primary carbides in M2 high speed steel. *Prog Nat Sci-Mater*. 2011;21(2):180.
9. Chapaykin A.S., Gromov V.E., Zhang P., Ivanov Yu.F., Kryukov R.E., Shlyarov V.V., Semin A.P. Structural-phase states and properties of plasma surfacing of high-speed steel in a nitrogen environment // *Bulletin of SibGIU*, 2024. No. 1(47). P. 35-47. [http://doi.org/10.57070/2304-4497-2024-1\(47\)-35-47](http://doi.org/10.57070/2304-4497-2024-1(47)-35-47)
10. Gromov V.E., Chapaykin A.S., Nevsky S.A. Structure, properties and models of high-speed steel after tempering and electron-beam processing. // *Novokuznetsk. Polygraphist*, 2024. 171 p.
11. Ivanov Yu.F., Gromov V.E., Potekaev A.I., Guseva T.P., Chapaikin A.S., Vashchuk E.S., Romanov D.A. Structure and properties of R18U surfacing of high-speed steel after its high tempering // *Russian Physics Journal*. 2023. V.66. №7., November. PP. 731-739 DOI: 10.1007/s11182-023-02999-w
12. Liu H, Gu C, Zhai K, Wang C. Strengthening and toughening the FeNiCrMn medium entropy alloy by novel ultrafine pre-precipitate networks. *Vacuum*. 2020;184:109995.
13. He JY, Wang H, Huang HL, Xu XD, Chen MW, Wu Y, Liu XJ, Nieh TG, An K, Lu ZP. A precipitation-hardened high-entropy alloy with outstanding tensile properties. *Acta Mater.* 2016;102:187.
14. Yang T, Zhao YL, Tong Y, Jiao ZB, Wei J, Cai JX, Han XD, Chen D, Hu A, Kai JJ. Multicomponent intermetallic nanoparticles and superb mechanical behaviors of complex alloys. *Science*. 2018;362:933.
15. Gludovatz B, Hohenwarter A, Thurston KVS, Bei H, Wu Z, George EP, Ritchie RO. Exceptional damage-tolerance of a medium-entropy alloy CrCoNi at cryogenic temperatures. *Nat Commun*. 2016;7:10602
16. Huang H, Wang J, Yang H, Ji S, Liu Z. Strengthening CoCrNi medium-entropy alloy by tuning lattice defects. *Scripta Mater*. 2020;188:216.
17. Zhang H, Pan Y, He YZ, Jiao HS. Microstructure and properties of 6FeNiCoSiCrAlTi high-entropy alloy coating prepared by laser cladding. *Appl Surf Sci*. 2011;257(6):2259.
18. Yao MJ, Pradeep KG, Tasan CC, Raabe D. A novel, single phase, non-equiatomic FeMnNiCoCr high-entropy alloy with exceptional phase stability and tensile ductility. *Scripta Mater*. 2014;72-73:5.
19. Zhuang YX, Liu WJ, Chen ZY, Xue HD, He JC. Effect of elemental interaction on microstructure and mechanical properties of FeCoNiCuAl alloys. *Mater Sci Eng A*. 2012;556:395.
20. Aguilar-Hurtado JY, Vargas-Uscategui A, Zambrano-Mera D, Palma-Hillerns R. The effect of boron content on the microstructure and mechanical properties of Fe50-XMn30Co10Cr10BX (X = 0, 0.3, 0.6 and 17 wt.%) multi-component alloys prepared by arc-melting. *Mater Sci Eng A*. 2019;748:244.
21. Choi M, Ondicho I, Park N, Tsuji N. Strength-ductility balance in an ultrafine-grained non-equiatomic Fe50(CoCrMnNi)50 medium-entropy alloy with a fully recrystallized microstructure. *J Alloys Compd*. 2019;780:959.
22. Li RX, Wang Z, Guo ZC, Liaw P. Graded microstructures of AlLi-Mg-Zn-Cu entropic alloys under supergravity. *Sci China Mater*. 2019;62:736.
23. Zhang H, Dou B, Tang H, He YZ, Guo S. Secondary hardening in laser rapidly solidified Fe68(MoWCrVCoNiAlCu)32 medium-entropy high-speed steel coatings. *Mater Design*. 2018;159:224.

24. Ma S, Pan W, Xing J, Guo S, Fu H, Lyu P. Microstructure and hardening behavior of Al-modified Fe-1.5 wt%B-0.4 wt%C high-speed steel during heat treatment. *Mater Char-act.* 2017;132:1.
25. Moon HK, Lee KB, Kwon H. In-fuences of Co addition and austenitizing temperature on secondary hardening and impact fracture behavior in P/M high speed steels of W-Mo-Cr-V(-Co) system. *Mater Sci Eng A.* 2008;474(1-2):328
26. Long BZ, Zhang Y, Guo CH, Cui Y, Zhang ZW. Enhanced dynamic mechanical properties and resistance to the formation of adiabatic shear band by Cu-rich nano-precipitates in high-strength steels. *Int J Plast.* 2020;138:102924.
27. Tang H, Zhang H, Cheng L, Guo S. Novel laser rapidly solidified medium-entropy high speed steel coatings with enhanced hot wear resistance. *J Alloys Compd.* 2019;772:719
- Tomsk, Tomsk region, Russia, 634055; Institute of High-Current Electronics SB RAS
E-mail: yufi55@mail.ru, ORCID: 0000-0001-8022-7958
- S.S. Minenko - applicant of the Department of Natural Sciences named after Professor V.M. Finkel, Siberian State University, 654007, Novokuznetsk, st. Kirov, 42,
e-mail: mss121278@mail.ru ORCID: 0009-0003-6592-2276
- A.P. Semin - PhD, Senior Researcher, Associate Professor of the Department of Engineering Structures, Construction Technologies and Materials, Siberian State Industrial University, 654006, Novokuznetsk, Kirov St., 42,
e-mail: syomin53@gmail.com, ORCID: 0000-0002-3989-7420

Information about the authors

V.E. Gromov - Doctor of Physical and Mathematical Sciences, Professor, Head of the Department of Natural Sciences named after prof. V.M. Finkel, Siberian State Industrial University. ORCID: 0000-0002-5147-5343

E-mail: gromov@physics.sibsiu.ru

Yu.F. Ivanov - Doctor of Physical and Mathematical Sciences, Professor, Head of the Department of Natural Sciences named after prof. V.M. sciences, leading researcher, pr-t Akademichesky, 2/3,

A.S. Chapaikin - Postgraduate Student, Siberian State Industrial University, 654007, Novokuznetsk, Russia, Kirov St., 42,

e-mail: thapajkin.as@yandex.ru ORCID: 0009-0009-8160-7827

I.V. Baklushina is the deputy director of the Institute of Open Education of the Siberian State Industrial University. E-mail: baklushina@rambler.ru
ORCID: 0000-0003-4487-3260

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

Статья поступила в редакцию 08.08.2025; одобрена после рецензирования 25.08.2025; принята к публикации 01.09.2025.

The article was received by the editorial board on 08 Aug. 2025; approved after reviewing 25 Aug. 2025; accepted for publication 01 Sep. 2025.

Научная статья

1.3.8. Физика конденсированного состояния (физико-математические науки)

УДК 537.533.9

doi: 10.25712/ASTU.1811-1416.2025.03.003

ВЛИЯНИЕ ПОВЕРХНОСТНОЙ ОБРАБОТКИ ИМПУЛЬСНЫМ ЭЛЕКТРОННЫМ ПУЧКОМ НА СТРУКТУРНЫЕ И ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА ПОЛИТЕТРАФТОРЭТИЛЕНА

**Алена Геннадьевна Коржова¹, Олеся Александровна Лапуть²,
Андрей Викторович Казаков³, Надежда Николаевна Лазарева⁴,
Андрей Петрович Васильев⁵, Прасковья Николаевна Тарасова⁶,
Юлия Валерьевна Капитонова⁷, Айталипа Алексеевна Охлопкова⁸,
Ирина Александровна Курзина⁹**

^{1, 2, 9} Национальный исследовательский Томский государственный университет, пр. Ленина, 36, Томск, 634050, Россия

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

^{4, 5, 6, 7, 8} Северо-Восточный федеральный университет имени М.К. Аммосова, ул. Белинского, 58, Якутск, 677000, Россия

¹ korzhova17@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0002-3189-4671>

² olesyalaput@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0001-5553-5983>

³ andrei.v.kazakov@tusur.ru, <https://orcid.org/0000-0002-3031-0240>

⁴ lazareva-nadia92@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0001-5090-0793>

⁵ gtvap@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0001-7699-533X>

⁶ pn.tarasova@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0001-8382-9735>

⁷ kapitonova-kirillina@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-0530-0227>

⁸ okhlopkova@yandex.ru, <https://orcid.org/0000-0003-0691-7066>

⁹ kurzina99@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0003-4976-2295>

Аннотация. Представлены результаты исследования структурных и функциональных свойств политетрафторэтилена (ПТФЭ) после обработки поверхности импульсным электронным пучком. Электронно-пучковую модификацию осуществляли при длительности воздействия 100 мкс; плотности тока пучка 0,25-1,23 А/см², давлении 5-7 Па и ускоряющем напряжении 8-9 кВ. Проведена оценка смачиваемости поверхности и рассчитана свободная поверхностная энергия образцов, осуществлен анализ изменения прочности, удлинения и модуля упругости в результате модифицирования, оценена твердость материалов и кристаллические свойства. Для модифицированного ПТФЭ отмечено снижение краевого угла смачивания, которое достигает минимальных значений 64,5°, и повышение свободной поверхностной энергии, достигающее в максимальном значении 55,5 мН/м. Для большинства исследованных образцов наблюдается увеличение прочности при растяжении и снижение показателя относительного удлинения при разрыве. Модуль упругости образцов при этом значительно повышается. Кристаллическая структура ПТФЭ после модификации изменяется незначительно, при этом размер кристаллитов в материале уменьшается с 74 нм до 67-73 нм. Таким образом, обработка ПТФЭ импульсным электронным пучком позволяет существенно повысить поверхностную энергию, сохраняя при этом основные механические характеристики на уровне исходного материала. Полученные результаты подтверждают эффективность электронно-пучковой обработки для направленной модификации поверхностных свойств политетрафторэтилена без ухудшения его прочностных показателей.

Ключевые слова: политетрафторэтилен, модификация поверхности, электронный пучок, поверхностная энергия, смачиваемость, степень кристалличности, механические свойства

Благодарности: Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 25-13-20061, <https://rscf.ru/project/25-13-20061/>.

Для цитирования: Коржова А.Г., Лапуть О.А., Казаков А.В., Лазарева Н.В., Васильев А.П., Тарасова П.Н., Капитонова Ю.В., Охлопкова А.А., Курзина И.А. Влияние поверхностной обработки импульсным электронным пучком на структурные и функциональные свойства политетрафторэтилена // *Фундаментальные проблемы современного материаловедения*. 2025. Т. 22, № 3. С. 272-281. doi: 10.25712/ASTU.1811-1416.2025.03.003.

Original article

EFFECT OF SURFACE TREATMENT WITH PULSED ELECTRON BEAM ON STRUCTURAL AND FUNCTIONAL PROPERTIES OF POLYTETRAFLUOROETHYLENE

Alena G. Korzhova¹, Olesya A. Laput², Andrey V. Kazakov³, Nadezhda N. Lazareva⁴,
Andrey P. Vasilev⁵, Praskovia N. Tarasova⁶, Iuliia V. Kapitonova⁷,
Aitalina A. Okhlopko⁸, Irina A. Kurzina⁹

^{1, 2, 9} National Research Tomsk State University, Lenin Ave., 36, Tomsk, 634050, Russia

³ Tomsk State University of Control Systems and Radioelectronics, Lenin Ave., 40, Tomsk, 634050, Russia

^{4, 5, 6, 7, 8} North-Eastern Federal University named after M.K. Ammosov, Belinsky St., 58, Yakutsk, 677000, Russia

¹ korzhova17@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0002-3189-4671>

² olesyalaput@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0001-5553-5983>

³ andrei.v.kazakov@tusur.ru, <https://orcid.org/0000-0002-3031-0240>

⁴ lazareva-nadia92@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0001-5090-0793>

⁵ gtvap@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0001-7699-533X>

⁶ pn.tarasova@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0001-8382-9735>

⁷ kapitonova-kirillina@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-0530-0227>

⁸ okhlopko@yandex.ru, <https://orcid.org/0000-0003-0691-7066>

⁹ kurzina99@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0003-4976-2295>

Abstract. The article presents the results of studying the structural and functional properties of polytetrafluoroethylene (PTFE) after surface treatment with a pulsed electron beam. Electron beam modification was carried out at an exposure duration of 100 μ s; beam current density of 0.25-1.23 A/cm², pressure of 5-7 Pa and accelerating voltage of 8-9 kV. The surface wettability and free surface energy of the samples, changes in strength, elongation and elastic modulus as a result of modification, material hardness and crystalline properties were studied. For modified PTFE, a decrease in the wetting angle to 64.5° and an increase in the free surface energy to 55.5 mN/m were noted. For most of the studied samples, an increase in tensile strength and a decrease in the relative elongation at break were observed. The elastic modulus of the samples significantly increased. The crystalline structure of PTFE after modification changes insignificantly, while the size of crystallites in the material decreases from 74 nm to 67-73 nm. Pulsed electron beam treatment of PTFE significantly increases the surface energy while maintaining mechanical properties. The data indicate that the method is promising for effective modification of the surface of polytetrafluoroethylene without reducing strength.

Keywords: polytetrafluoroethylene, surface modification, electron beam, surface energy, wettability, degree of crystallinity, mechanical properties

Acknowledgements: The research is supported by a grant from the Russian Science Foundation (project No. 25-13-20061), <https://rscf.ru/en/project/25-13-20061/>.

For citation: Korzhova A.G., Laput O.A., Kazakov A.V., Lazareva N.N., Vasilev A.P., Tarasova P.N., Kapitonova I.V., Okhlopko A.A., Kurzina I.A. (2025). Effect of surface treatment with pulsed electron beam on structural and functional properties of polytetrafluoroethylene. *Fundamental'nye problemy sovremennogo materialovedeniya (Basic Problems of Material Science (BPMS))*, 22(3), 272-281. (In Russ.). doi: 10.25712/ASTU.1811-1416.2025.03.003.

Введение

Политетрафторэтилен (ПТФЭ) – полимерный материал, используемый в различных отраслях легкой и тяжелой промышленности. Из ПТФЭ изготавливают изоляторы для электрооборудования, прокладочные и уплотнительные материалы, химически инертные покрытия для пищевой, фармацевтической и химической

промышленностей [1]. В медицине ПТФЭ применяется преимущественно в виде имплантатов для пластической и сердечно-сосудистой хирургии [2].

Изделия из политетрафторэтилена обладают химической инертностью, гидрофобностью, низкой поверхностной энергией (ПЭ), малым коэффициентом трения, термостойкостью и морозостойчивостью, однако имеют недостат-

ки – слабую износостойкость и невысокую твердость [1, 3].

В зависимости от назначения изделия недостатком также может являться низкая поверхностная энергия, вследствие чего ПТФЭ имеет низкую прочность адгезии к поверхностям различной химической природы [4]. При использовании ПТФЭ в медицинской сфере низкая поверхностная энергия материала препятствует взаимодействию имплантата с клетками организма и интеграции с окружающими тканями [2].

Улучшить адгезионные свойства ПТФЭ возможно путем обработки материала электронным пучком. Это перспективный метод модифицирования материалов, который заключается в воздействии на поверхность изделий сфокусированным пучком ускоренных электронов. При этом происходит преобразование кинетической энергии электронов в тепловую. В зависимости от химического состава материала, в процессе облучения электронным пучком первичные (ускоренные) и вторичные электроны и ионы могут преобразовываться в полимерные радикалы, инициируя новые химические реакции на поверхности [5]. Высокие скорости нагрева и охлаждения влияют на микроструктуру и фазовый состав поверхности, а возможность точного регулирования скорости движения электронного пучка и длительности воздействия позволяют проводить точечный нагрев и минимизировать термическое влияние на окружающие области материала [6, 7].

Электронно-пучковая обработка эффективно применяется для модификации поверхности металлических [6, 7, 8] и полимерных материалов [5, 9, 10, 11]. Существует значительное количество исследований, посвященных воздействию высокоэнергетических методов на различные материалы, однако количество работ, направленных на изучение изменения структурных и механических свойств политетрафторэтилена после электронно-пучковой модификации, остается ограниченным. Так, в работе [12] отмечается, что под действием электронного пучка кристалличность ПТФЭ увеличивается, что объясняется разрывами полимерной цепи в аморфной области. Однако авторы не приводят данные о размерах кристаллитов, что усложняет характеристику степени изменения структуры материала под влиянием электронного пучка. Согласно ряду работ [13, 14], электронно-пучковое воздействие позволяет

улучшить смачиваемость поверхности ПТФЭ. Тем не менее, не во всех работах проводится анализ свободной поверхностной энергии, что затрудняет оценку эффективности электронно-пучковой модификации ПТФЭ и прогнозирование поведения материала в процессах нанесения покрытий, склеивания и адсорбции веществ.

Ранее авторами было исследовано влияние импульсного электронного пучка на поверхностные свойства образцов, изготовленных из листа промышленного ПТФЭ марки Фторопласт-4 [15]. Нами продемонстрировано увеличение поверхностной энергии, микротвердости и коэффициента трения материала после обработки, а также снижение краевого угла смачивания (КУС) и удельного поверхностного сопротивления. Полученные данные свидетельствуют об улучшении адгезионных свойств и износостойкости материала.

Недостаточная изученность влияния электронно-пучковой технологии на структурные и механические свойства ПТФЭ определяет необходимость проведения дополнительного экспериментального исследования. Таким образом, целью работы является исследование влияния электронно-пучковой обработки на поверхностные и структурные характеристики политетрафторэтилена для модификации и улучшения его механических и функциональных свойств.

Материалы и методы

Для изготовления экспериментальных образцов использовали порошок политетрафторэтилена марки ПН-90 (ОАО «ГалоПолимер», Россия) со средним размером частиц 90 мкм. Пробоподготовка порошка ПТФЭ заключалась в предварительной сушке при 180 °С в течение 4 ч в сушильном шкафу ПЭ-0041 (ООО «Экоприбор», Россия) для удаления адсорбированной влаги. Образцы для испытаний изготавливали методом холодного прессования при удельном давлении $\Delta P = 50$ МПа при комнатной температуре с использованием гидравлического пресса ПКМВ-100 (ООО «Импульс», Россия). После прессования заготовки спекали в свободном виде в муфельной печи SNOI 15/900 (АВ «Umega», Литва) при температуре 375 °С. Заготовки охлаждали со скоростью $\Delta T = 2$ °С/мин до комнатной температуры.

Обработка поверхности образцов осуществлялась с использованием импульсного электронного пучка большого радиуса, который генерировался широкоапертурным форвакуумным плазменным источником электронов, устройство и принцип работы которого описаны в работе [16] (Томский государственный университет систем управления и радиоэлектроники, Томск, Россия). Вакуумная камера предварительно откачивалась до давления 2 Па с помощью форвакуумного насоса, а затем рабочее давление p устанавливалось с помощью системы напуска газа. В экспериментах в качестве рабочего газа использовался азот высокой чистоты. Постоянное ускоряющее напряжение U_a , определяющее кинетическую энергию электронов, составляло 8–9 кВ. Образцы ПТФЭ обрабатывались серией из 10 импульсов с частотой следования импульсов 0,1 Гц. Параметры процесса и наименования образцов представлены в таблице 1.

Таблица 1. Параметры обработки поверхности ПТФЭ электронным пучком

Table 1. Parameters of PTFE surface treatment by electron beam

Образец	U_a , кВ	j_e , А/см ²	τ_d , мкс	p , Па	Газ	E_e , Дж/см ²
ПТФЭ	–	–	–	–	–	–
ПТФЭ-1	8	1,23	100	7	N ₂	0,984
ПТФЭ-2	8	0,37	100	7	N ₂	0,296
ПТФЭ-3	8	0,25	100	5	N ₂	0,2
ПТФЭ-4	9	0,25	100	5	N ₂	0,225

Примечание: U_a – ускоряющее напряжение, кВ; j_e – плотность тока, А/см²; τ_d – длительность воздействия, мкс; p – давление, Па; E_e – плотность энергии пучка в импульсе, Дж/см²

Исследование поверхностных свойств обработанных материалов проводили на установке для измерения краевого угла смачивания DSA25 (KRUSS, Германия) с помощью программного обеспечения «ADVANCE» (KRUSS, Германия). Смачиваемость поверхности оценивали методом лежащей капли с использованием двух контактных жидкостей – воды и глицерина. Расчет поверхностной энергии производили

на основе измеренных краевых углов смачивания согласно модели Оуэнса – Вендта – Рабеля – Кьельбле [17].

Исследование механических свойств ПТФЭ до и после электронно-пучковой модификации проводили на универсальной машине испытания МИМ.2-5-2.1-16.1.2-3.1.1 (ООО «ГОСТ», Россия). Испытания образцов ПТФЭ осуществляли согласно ГОСТ Р 56800-2015: использовались двухсторонние лопатки прямоугольного сечения (тип 5), скорость проведения испытаний – 10 мм/мин, комнатная температура – 23 °С. Определяемые параметры – прочность при растяжении (МПа), относительное удлинение при разрыве (%) и модуль упругости при растяжении.

Твердость образцов до и после обработки электронным пучком измеряли методом вдавливания индентора (по Шору D) на твердомере ТВР-D (ООО «Восток-7», Россия) по ГОСТ 24621-2015 (ISO 868:2003). Испытания проводились при температуре (23 ± 1) °С.

Структурные изменения на поверхности образцов ПТФЭ после обработки регистрировали методом рентгеноструктурного анализа на рентгеновском дифрактометре ARL X'TRA (Thermo Scientific, Швейцария).

Результаты и их обсуждение

После обработки полимеров электронным пучком их поверхность способна значительно изменять степень смачиваемости. Исследуемый в данной работе политетрафторэтилен в исходном состоянии характеризуется следующими значениями краевых углов смачивания поверхности: для воды 115,1° ± 4,5°, для глицерина 115,6° ± 7,8° (рис. 1). В результате воздействия электронного пучка на поверхность материалов наблюдается снижение краевого угла смачивания для всех образцов. Образцы ПТФЭ-3 и ПТФЭ-4 при этом изменяют характер смачиваемости с гидрофобного на гидрофильный. Наибольшей смачиваемостью обладает образец ПТФЭ-3 (КУС 64,5° ± 2,4°).

Изменение смачиваемости ПТФЭ, вероятно, связано со значениями плотности тока, а также характером поведения образцов в камере во время обработки (табл. 1). Так, для образцов ПТФЭ-1 и ПТФЭ-2, которые показали незначительное изменение КУС, во время электронно-пучкового облучения наблюдалось испарение образцов, которое регистрировали по повыше-

нию давления газа в вакуумной камере (изменение давления не превышало 1 Па). Несущественное испарение образцов связано с более высокими значениями плотности тока, которым соответствуют наибольшие плотности энергии электронного пучка в импульсе E_e . Испарение материала могло привести к изменению структуры поверхностного слоя экспериментальных образцов, оказывая влияние на их смачиваемость.

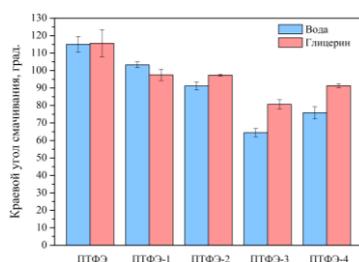


Рис. 1. Смачиваемость поверхности ПТФЭ до и после обработки электронным пучком

Fig. 1. Wettability of PTFE surface before and after electron beam treatment

Снижение КУС может быть связано с изменением микроструктуры поверхности и приобретением новых полярных групп. В работе [13] для обработанного электронным пучком ПТФЭ авторы отмечают снижение КУС с $89,4^\circ$ (исходный) до $57,5^\circ$, что сопровождается формированием кислородсодержащих функциональных групп после реакции активированной поверхности ПТФЭ с воздухом. Khan M. S. с соавторами также зафиксировали для порошка ПТФЭ постепенное снижение КУС со 111° до 92° по мере увеличения дозы облучения электронным пучком и соответствующего увеличения концентрации карбоксильных групп в составе поверхности [14].

Изменению смачиваемости ПТФЭ соответствует увеличение поверхностной энергии модифицированных образцов по сравнению с необработанным материалом (рис. 2). Для исходного ПТФЭ поверхностная энергия составляет $6,15$ мН/м, при этом основной вклад в энергию вносит дисперсионная компонента.

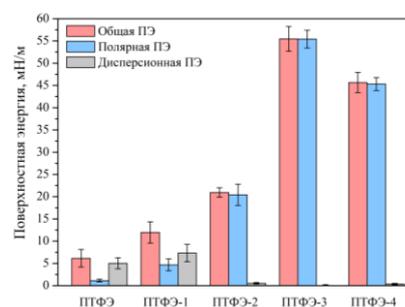


Рис. 2. Поверхностная энергия ПТФЭ до и после обработки электронным пучком

Fig. 2. Surface energy of PTFE before and after electron beam treatment

В зависимости от параметров процесса электронно-пучковой обработки соотношение полярной и дисперсионной компонент ПЭ изменяется. Наибольшее значение поверхностной энергии демонстрируют образцы ПТФЭ-3 и ПТФЭ-4 – $55,5$ мН/м и $45,6$ мН/м соответственно. Основной вклад в энергию, за исключением образца ПТФЭ-1, вносит полярная компонента. Это может указывать на значительное изменение химии поверхности материала после электронно-пучковой модификации [15].

Обработка электронным пучком способна воздействовать на механические характеристики и структуру материалов, следовательно, необходимо провести оценку влияния такого модифицирования на их свойства. В таблице 2 и на рисунке 3 представлены результаты исследования физико-механических свойств образцов ПТФЭ.

Таблица 2. Физико-механические свойства образцов ПТФЭ после обработки электронным пучком

Table 2. Physical and mechanical properties of PTFE samples after electron beam treatment

Образец	Прочность при растяжении, МПа	Относительное удлинение при разрыве, %	Твердость по Shore D
ПТФЭ	$29 \pm 2,9$	$400 \pm 40,0$	$56 \pm 1,0$
ПТФЭ-1	$32 \pm 3,2$	$400 \pm 40,0$	$56 \pm 1,1$
ПТФЭ-2	$29 \pm 2,9$	$353 \pm 35,3$	$56 \pm 0,5$
ПТФЭ-3	$34 \pm 3,4$	$368 \pm 36,8$	$56 \pm 0,5$
ПТФЭ-4	$35 \pm 3,5$	$358 \pm 35,8$	$57 \pm 1,2$

Результаты исследования физико-механических свойств обработанных электронным пучком образцов ПТФЭ показали некоторые изменения в сопоставлении с показателями исходного полимера. В целом, во всех образцах наблюдается следующая тенденция: повышение прочности при растяжении и модуля упругости, при этом отмечается некоторое снижение относительного удлинения при разрыве. Изменение данных свойств может свидетельствовать о структурных изменениях в полимере, связанных преимущественно с образованием сшивок между макромолекулами. Значительное повышение модуля упругости на 58% показал образец ПТФЭ-2. При этом для данного образца прослеживается сохранение показателя прочности при растяжении на уровне исходного ПТФЭ и снижение относительного удлинения при разрыве на 12%.

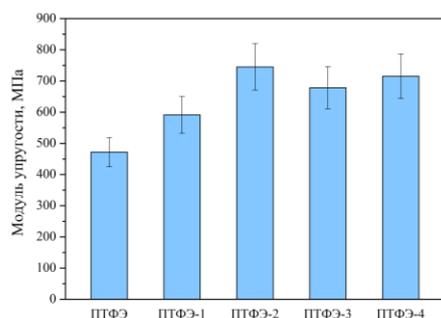


Рис. 3. Модуль упругости ПТФЭ до и после обработки электронным пучком

Fig. 3. Elastic modulus of PTFE before and after electron beam treatment

Результаты измерения твердости по Шору D (табл. 2) показали, что обработка электронным пучком не приводит к значительным изменениям в микротвердости ПТФЭ. Исходный ПТФЭ имеет твердость $56 \pm 1,0$, что соответствует типичным значениям для немодифицированного полимера [18]. Отсутствие статистически значимого влияния на твердость ПТФЭ по Шору D указывает на сохранение его механической целостности при использованных режимах модификации электронным пучком. Незначительные вариации значений в пределах погрешности измерений (55–57) подтверждают стабильность поверхностных свойств полимерного материала.

Для более детального изучения структурных изменений проведен рентгеноструктурный анализ образцов ПТФЭ, обработанных электронным пучком. В таблице 3 представлены

результаты исследования материалов до и после модифицирования. Данные рентгеноструктурного анализа показали, что обработка ПТФЭ электронным пучком приводит к незначительным изменениям кристаллической структуры. Как видно из данных таблицы 3, размер кристаллитов D_p уменьшился с 74 нм у исходного образца до 67–73 нм у обработанных, что свидетельствует о частичном разрушении кристаллических областей под действием облучения. При этом степень кристалличности χ_c либо оставалась на исходном уровне (65 %), либо незначительно возрастала.

Таблица 3. Результаты рентгеноструктурного анализа образцов ПТФЭ после обработки электронным пучком

Table 3. Results of X-ray diffraction analysis of PTFE samples after electron beam treatment

Образец	D_p , нм	χ_c , %
ПТФЭ	74	65 ± 1
ПТФЭ-1	68	65 ± 1
ПТФЭ-2	72	64 ± 1
ПТФЭ-3	73	70 ± 1
ПТФЭ-4	67	67 ± 1

Примечание: D_p – размер кристаллитов по Шерреру, нм; χ_c – степень кристалличности, %.

Наибольшее увеличение χ_c наблюдалось для образца ПТФЭ-3 (70 %), тогда как у ПТФЭ-1 и ПТФЭ-2 этот параметр практически не изменился, у ПТФЭ-4 изменился незначительно. Полученные данные указывают на избирательное воздействие электронного пучка, зависящее от условий обработки. В целом полученные результаты согласуются с другими работами, где показано увеличение степени кристалличности ПТФЭ при электронном облучении и уменьшение размера кристаллитов [12, 13, 19].

Выводы

Экспериментально установлено, что модификация поверхности политетрафторэтилена импульсным электронным пучком обеспечивает улучшение характеристик поверхности и со-

хранение основных механических свойств материала.

1. Установлено, что в результате воздействия электронным пучком на ПТФЭ его свободная поверхностная энергия возрастает в 9 раз (с 6,15 мН/м до 55,5 мН/м). Наряду с этим изменяется соотношение компонент поверхностной энергии – полярная компонента для большинства модифицированных образцов значительно преобладает над дисперсионной. Этот факт может указывать на улучшение адгезионных свойств модифицированного ПТФЭ. Также, наблюдается снижение краевого угла смачивания с 115,1° до 64,5°, за счет чего поверхность ПТФЭ приобретает гидрофильный характер.

2. После электронно-пучковой обработки ПТФЭ отмечается увеличение показателей прочности при растяжении и модуля упругости, при этом показатель относительного удлинения при разрыве несколько снизился. Модификация не оказала влияния на микротвердость образцов ПТФЭ, что свидетельствует о сохранении механической стабильности материала при воздействии импульсного электронного пучка выбранными режимами обработки.

3. Показано изменение структурного состояния поверхности ПТФЭ в условиях электронно-пучковой модификации. Обработка ПТФЭ электронным пучком приводит к увеличению степени кристалличности материала на 2-5 % и уменьшению размера кристаллитов в структуре материала на 1-7 нм.

Полученные результаты демонстрируют перспективность электронно-пучковой обработки для улучшения характеристик и функционализации изделий из ПТФЭ без ущерба их эксплуатационным свойствам.

Список литературы

- Dhanumalayan E., Joshi G. M. Performance properties and applications of polytetrafluoroethylene (PTFE) — a review. // *Advanced Composites and Hybrid Materials*. – 2018. – Vol.1. – P. 247-268. <https://doi.org/10.1007/s42114-018-0023-8>.
- Roina Y., Auber F., Hocquet D., Herlem G. ePTFE functionalization for medical applications // *Materials Today Chemistry*. 2021. – Vol. 20. – P. 100412. <https://doi.org/10.1016/j.mtchem.2020.100412>.
- Puts G. J., Crouse P., Ameduri B. M. Polytetrafluoroethylene: synthesis and characterization of the original extreme polymer // *Chemical reviews*. – 2019. – Vol. 119, is. 3. – P. 1763-1805. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.8b00458>.
- Ohkubo Y., Shibahara M., Nagatani A., Honda K., Endo K., Yamamura K. Comparison between adhesion properties of adhesive bonding and adhesive-free adhesion for heat-assisted plasma-treated polytetrafluoroethylene (PTFE) // *The Journal of Adhesion*. – 2020. – Vol. 96, is. 8. – P. 776-796. <https://doi.org/10.1080/00218464.2018.1512859>.
- Abou Elmaaty T., Okubayashi S., Elsisy H., Abouelenin S. Electron beam irradiation treatment of textiles materials: a review // *Journal of Polymer Research*. – 2022. – Vol. 29, is. 4. – P. 117. <https://doi.org/10.1007/s10965-022-02952-4>.
- Valkov S., Ormanova M., Petrov P. Electron-beam surface treatment of metals and alloys: Techniques and trends // *Metals*. – 2020. – Vol. 10, is. 9. – P. 1219. <https://doi.org/10.3390/met10091219>.
- Ivanov Y. F., Gromov V. E., Zaguliaev D. V., Konovalov S. V., Rubannikova Y. A., Semin A. P. Prospects for the application of surface treatment of alloys by electron beams in state-of-the-art technologies // *Progress in Physics of Metals/Uspehi Fiziki Metallov*. – 2020. – Vol. 21, is. 3. – P. 345. <https://doi.org/10.15407/ufm.21.03.345>.
- Fetzer R., Mueller G., An W., Weisenburger A. Metal surface layers after pulsed electron beam treatment // *Surface and Coatings Technology*. – 2014. – Vol. 258. – P. 549-556. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2014.08.039>.
- Chaudhary N., Singh A., Debnath A. K., Acharya S., Aswal D. K. Electron beam modified organic materials and their applications // *Solid State Phenomena*. – 2015. – Vol. 239. – P. 72-97. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/SSP.239.72>.
- Павленко В. И., Домарев С. Н., Едаменко О. Д., Кашибадзе В. В., Ручий А. Ю. Модификация поверхности полимерных пленок пучком низкоэнергетических (8.5 keV) электронов // *Журнал технической физики*. – 2024. – Т. 94, № 10. – С. 1738-1746.
- Agam M. A., Guo Q. Electron beam modification of polymer nanospheres // *Journal of nanoscience and nanotechnology*. – 2007. – Vol. 7, is. 10. – P. 3615-3619. <https://doi.org/10.1166/jnn.2007.814>.

12. Abdou S. M., Mohamed R. I. Characterization of structural modifications in poly-tetrafluoroethylene induced by electron beam irradiation // *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. – 2002. – Vol. 63, is. 3. – P. 393-398. [https://doi.org/10.1016/S0022-3697\(01\)00131-7](https://doi.org/10.1016/S0022-3697(01)00131-7).
13. Jinglong G., Zaochun N., Yanhui L. The investigation of the structural change and the wetting behavior of electron beam irradiated PTFE film // *e-Polymers*. – 2016. – Vol. 16, is. 2. – P. 111-115. <https://doi.org/10.1515/epoly-2015-0223>.
14. Khan M. S., Lehmann D., Heinrich G. Modification of PTFE nanopowder by controlled electron beam irradiation: A useful approach for the development of PTFE coupled EPDM compounds // *Express Polymer Letters*. – 2008. – Vol. 2, is. 4. – P. 284-293. <https://doi.org/10.3144/expresspolymlett.2008.34>.
15. Vasenina I. V., Savkin K. P., Laput O. A., Lytkina D. N., Botvin V. V., Medovnik A. V., Kurzina, I. A. Effects of ion-and electron-beam treatment on surface physicochemical properties of polytetrafluoroethylene // *Surface and Coatings Technology*. – 2018. – Vol. 334. – P. 134-141. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2017.11.035>.
16. Kazakov A. V., Medovnik A. V., Oks E. M., Panchenko N. A. Broad-beam plasma-cathode electron beam source based on a cathodic arc for beam generation over a wide pulse-width range // *Review of Scientific Instruments*. – 2020. – Vol. 91, is. 9. – P. 093304. <https://doi.org/10.1063/5.0023172>.
17. Owens D. K., Wendt R. C. Estimation of the surface free energy of polymers // *Journal of applied polymer science*. – 1969. – Vol. 13, is. 8. – P. 1741-1747. <https://doi.org/10.1002/app.1969.070130815>.
18. Wang C., Yu H., Yin Y., Zhang Z., Zhou X., Wang H., Song Z., Zhao Z., Guo Z., Algadi H. Dual-phase Enhanced Polytetrafluoroethylene Composites with Friction-triggered Self-healing Interfaces: Role of Antigorite and Graphene in Tribofilm Evolution // *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. – 2025. – Vol. 725, is. 2. – P. 137733. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2025.137733>.
19. Barylski A., Aniołek K., Swinarew A. S., Kaptacz S., Gabor J., Waśkiewicz Z., Stanula A. Novel organic material induced by electron beam irradiation for medical application // *Polymers*. – 2020. – Vol. 12, is. 2. – P. 306. <https://doi.org/10.3390/polym12020306>.

Информация об авторах

А. Г. Коржова – аспирант, младший научный сотрудник центра исследований в области материалов и технологий Национального исследовательского Томского государственного университета.

О. А. Лапуть – кандидат технических наук, старший научный сотрудник центра исследований в области материалов и технологий Национального исследовательского Томского государственного университета, старший преподаватель кафедры природных соединений, фармацевтической и медицинской химии Национального исследовательского Томского государственного университета.

А. В. Казаков – кандидат технических наук, старший научный сотрудник Лаборатории пучково-плазменной модификации диэлектриков Томского государственного университета систем управления и радиоэлектроники.

Н. Н. Лазарева – кандидат технических наук, ведущий научный сотрудник учебно-научно-технологической лаборатории «Технологии полимерных нанокомпозитов им. доцента С. А. Слепцовой» химического отделения Института естественных наук Северо-Восточного федерального университета имени М. К. Аммосова.

А. П. Васильев – кандидат технических наук, старший научный сотрудник учебно-научно-технологической лаборатории «Технологии полимерных нанокомпозитов им. доцента С. А. Слепцовой» химического отделения Института естественных наук Северо-Восточного федерального университета имени М. К. Аммосова.

П. Н. Тарасова – младший научный сотрудник лаборатории «Полимерные композиты для Севера» Института естественных наук Северо-Восточного федерального университета имени М. К. Аммосова.

Ю. В. Капитонова – кандидат химических наук, старший научный сотрудник лаборатории «Полимерные композиты для Севера» Института естественных наук Северо-Восточного федерального университета имени М. К. Аммосова.

А. А. Охлопкова – доктор технических наук, профессор химического отделения Института естественных наук Северо-Восточного федерального университета имени М. К. Аммосова, главный научный сотрудник -

руководитель учебно-научно-технологической лаборатории «Технологии полимерных нанокomпозитов им. доцента С. А. Слепцовой» химического отделения Института естественных наук Северо-Восточного федерального университета имени М. К. Аммосова.

И. А. Курзина – доктор физико-математических наук, директор центра исследований в области материалов и технологий Национального исследовательского Томского государственного университета, заведующий кафедрой природных соединений, фармацевтической и медицинской химии Национального исследовательского Томского государственного университета.

References

1. Dhanumalayan, E., & Joshi, G. M. (2018). Performance properties and applications of polytetrafluoroethylene (PTFE) — a review. *Advanced Composites and Hybrid Materials*, 1(2), 247-268.
2. Roina, Y., Auber, F., Hocquet, D., & Herlem, G. (2021). ePTFE functionalization for medical applications. *Materials Today Chemistry*, 20, 100412.
3. Puts, G. J., Crouse, P., & Ameduri, B. M. (2019). Polytetrafluoroethylene: synthesis and characterization of the original extreme polymer. *Chemical reviews*, 119(3), 1763-1805.
4. Ohkubo, Y., Shibahara, M., Nagatani, A., Honda, K., Endo, K., & Yamamura, K. (2020). Comparison between adhesion properties of adhesive bonding and adhesive-free adhesion for heat-assisted plasma-treated polytetrafluoroethylene (PTFE). *The Journal of Adhesion*, 96(8), 776-796.
5. Abou Elmaaty, T., Okubayashi, S., Elsis, H., & Abouelenin, S. (2022). Electron beam irradiation treatment of textiles materials: a review. *Journal of Polymer Research*, 29(4), 117.
6. Valkov, S., Ormanova, M., & Petrov, P. (2020). Electron-beam surface treatment of metals and alloys: Techniques and trends. *Metals*, 10(9), 1219.
7. Ivanov, Y. F., Gromov, V. E., Zaguliaev, D. V., Konovalov, S. V., Rubannikova, Y. A., & Semin, A. P. (2020). Prospects for the application of surface treatment of alloys by electron beams in state-of-the-art technologies. *Progress in Physics of Metals/Uspehi Fiziki Metallov*, 21(3), 345.
8. Fetzer, R., Mueller, G., An, W., & Weisenburger, A. (2014). Metal surface layers after pulsed electron beam treatment. *Surface and Coatings Technology*, 258, 549-556.
9. Chaudhary, N., Singh, A., Debnath, A. K., Acharya, S., & Aswal, D. K. (2015). Electron beam modified organic materials and their applications. *Solid State Phenomena*, 239, 72-97.
10. Pavlenko, V. I., Domarev, S. N., Edamenco, O. D., Kashibadze, V. V., & Ruchij, A. Yu. (2024). Modification of the surface of polymer films with a beam of low-energy (8.5 keV) electrons. *Zhurnal tekhicheskoy fiziki (Journal of Theoretical Physics)*, 94(10), 1738-1746. (In Russ.).
11. Agam, M. A., & Guo, Q. (2007). Electron beam modification of polymer nanospheres. *Journal of nanoscience and nanotechnology*, 7(10), 3615-3619.
12. Abdou, S. M., & Mohamed, R. I. (2002). Characterization of structural modifications in poly-tetra-fluoroethylene induced by electron beam irradiation. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 63(3), 393-398.
13. Jinglong, G., Zaochun, N., & Yanhui, L. (2016). The investigation of the structural change and the wetting behavior of electron beam irradiated PTFE film. *e-Polymers*, 16(2), 111-115.
14. Khan, M. S., Lehmann, D., & Heinrich, G. (2008). Modification of PTFE nanopowder by controlled electron beam irradiation: A useful approach for the development of PTFE coupled EPDM compounds. *Express Polymer Letters*, 2(4), 284-293.
15. Vasenina, I. V., Savkin, K. P., Laput, O. A., Lytkina, D. N., Botvin, V. V., Medovnik, A. V., & Kurzina, I. A. (2018). Effects of ion-and electron-beam treatment on surface physicochemical properties of polytetrafluoroethylene. *Surface and Coatings Technology*, 334, 134-141.
16. Kazakov, A. V., Medovnik, A. V., Oks, E. M., & Panchenko, N. A. (2020). Broad-beam plasma-cathode electron beam source based on a cathodic arc for beam generation over a wide pulse-width range. *Review of Scientific Instruments*, 91(9), 093304.
17. Owens, D. K., & Wendt, R. C. (1969). Estimation of the surface free energy of polymers. *Journal of applied polymer science*, 13(8), 1741-1747.
18. Wang, C., Yu, H., Yin, Y., Zhang, Z., Zhou, X., Wang, H., ... & Algadi, H. (2025). Dual-

phase Enhanced Polytetrafluoroethylene Composites with Friction-triggered Self-healing Interfaces: Role of Antigorite and Graphene in Tribofilm Evolution. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 725(2), 137733.

19. Barylski, A., Aniołek, K., Swinarew, A. S., Kaptacz, S., Gabor, J., Waśkiewicz, Z., & Stanula, A. (2020). Novel organic material induced by electron beam irradiation for medical application. *Polymers*, 12(2), 306.

Information about the authors

A. G. Korzhova – Postgraduate student, Junior Researcher of the Center for Research in Materials and Technologies of the National Research Tomsk State University.

O. A. Laput – Candidate of Technical Sciences, Senior Researcher of the Center for Research in Materials and Technologies of the National Research Tomsk State University, Senior Lecturer at the Department of Natural Compounds, Pharmaceutical and Medical Chemistry of the National Research Tomsk State University.

A. V. Kazakov – Candidate of Technical Sciences, Senior Researcher of the Laboratory of Beam-Plasma Modification of Dielectrics of the Tomsk State University of Control Systems and Radioelectronics.

N. N. Lazareva – Candidate of Technical Sciences, Leading Researcher of the educational, scientific and technological laboratory “Technology of polymer nanocomposites named after Associate Professor S. A. Sleptsova” of the Chemical Department of the Institute of Natural Sciences of the North-Eastern Federal University named after M. K. Ammosov.

A. P. Vasilev – Candidate of Technical Sciences, Senior Researcher of the educational, scientific and technological laboratory “Technology of polymer nanocomposites named after Associate Professor S. A. Sleptsova” of the Chemical Department of the Institute of Natural Sciences of the North-Eastern Federal University named after M. K. Ammosov.

P. N. Tarasova – Junior Researcher of the laboratory “Polymer Composites for the North” of the Institute of Natural Sciences of the North-Eastern Federal University named after M. K. Ammosov.

Iu. V. Kapitonova – Candidate of Chemical Sciences, Senior Researcher of the laboratory “Polymer Composites for the North” of the Institute of Natural Sciences of the North-Eastern Federal University named after M. K. Ammosov.

A. A. Okhlopko – Doctor of Technical Sciences, Professor of the Chemical Department of the Institute of Natural Sciences of the North-Eastern Federal University named after M. K. Ammosov, Chief Researcher - Head of the educational, scientific and technological laboratory “Technology of Polymer Nanocomposites named after Associate Professor S. A. Sleptsova” of the Chemical Department of the Institute of Natural Sciences of the North-Eastern Federal University named after M. K. Ammosov.

I. A. Kurzina – Doctor of Physical and Mathematical Sciences, Director of the Center for Research in Materials and Technologies of the National Research Tomsk State University, Head of the Department of Natural Compounds, Pharmaceutical and Medical Chemistry of the National Research Tomsk State University.

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

Статья поступила в редакцию 18.08.2025; одобрена после рецензирования 25.08.2025; принята к публикации 01.09.2025.

The article was received by the editorial board on 18 Aug. 2025; approved after reviewing 25 Aug. 2025; accepted for publication 01 Sep. 2025.

Научная статья

1.3.8. Физика конденсированного состояния (физико-математические науки)

УДК 538.913; 539.8

doi: 10.25712/ASTU.1811-1416.2025.03.004

СВЕРХЗВУКОВЫЕ КРАУДИН-ФОКУСОННЫЕ ТАНДЕМЫ В 3D КОМПЬЮТЕРНОЙ МОДЕЛИ КРИСТАЛЛА Cu

**Николай Николаевич Медведев^{1†}, Михаил Дмитриевич Старостенков²,
Сергей Владимирович Дмитриев³**

^{1,4} Бийский технологический институт (филиал) ФГБОУ ВО «Алтайский государственный технический университет им. Ползунова», ул. Трофимова, 27, 65933, Бийск, Россия

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

³ Институт физики молекул и кристаллов УФИЦ Российской академии наук, пр. Октября, 71, 450054, Уфа, Россия

¹ nnm42@rambler.ru[†], <https://orcid.org/0000-0002-6040-6323>

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

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

Аннотация. В данной работе посредством метода молекулярной динамики с использованием модифицированного потенциала Морзе рассматривается проблема возбуждения n -краудионов в 3D моделях ГЦК кристаллов. Необходимость модификации потенциала Морзе обусловлена тем, что при моделировании взаимодействия атомов с высокими скоростями он занижает их диаметры. Использовалась модель кристалла меди. Изучались результаты одновременного запуска нескольких соседних атомов, находящихся в плотноупакованном ряду с одинаковыми кинетическими энергиями на порядок и более превышающих пороговую энергию образования пары Френкеля. Обнаружено, что возникающие сверхзвуковые краудионы и n -краудионы неизбежно производят некоторое количество фокусоннов. Число фокусоннов может быть на единицу меньше или равно числу краудионов. Сумма количества фокусоннов и краудионов всегда равна числу атомов, которым в начальный момент придали начальную скорость. Рассматривая пару атомов, находящихся на расстоянии в несколько межатомных расстояний друг от друга, которым сообщалась начальная кинетическая энергия выше пороговой энергии образования пар Френкеля, изучен механизм превращения краудиона в фокусон. Определены условия, при которых атомы, которым сообщают начальную кинетическую энергию намного превышающую энергию образования пары Френкеля, всегда образуют только краудионы.

Ключевые слова: метод молекулярной динамики, фокусон, краудион, n -краудион, кристаллическая решётка.

Благодарности: Работа СВД поддержана грантом Российского научного фонда № 24-11-00139.

Для цитирования: Медведев Н.Н., Старостенков М.Д., Дмитриев С.В., Сверхзвуковые краудин-фокусонные комплексы в 3D компьютерной модели кристалла Cu // *Фундаментальные проблемы современного материаловедения*. 2025. Т. 22, № 3. С. 282-289. doi: 10.25712/ASTU.1811-1416.2025.03.004.

Original article

SUPERSONIC CROWDIN-FOCUSON TANDEMS IN 3D COMPUTER MODEL OF Cu CRYSTAL

Nikolay N. Medvedev^{1†}, Mikhail D. Starostenkov², Sergey V. Dmitriev³

¹ Biysk Technological Institute (branch) of the Altay State Technical University, Trofimov St. Biysk, 659305, Russia

² I.I. Polzunov Altai State Technical University, Lenin Ave., 46, Barnaul, 656038, Russia

³ Institute of Molecule and Crystal Physics, Ufa Federal Research Center of the Russian Academy of Sciences, 71 Oktyabrya Ave., 450054, Ufa, Russia

¹ nnm42@rambler.ru[†], <https://orcid.org/0000-0002-6040-6323>

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

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

Abstract. In this paper, using the method of molecular dynamics using a modified Morse potential, the problem of excitation of n -crowdions in 3D models of FCC crystals is considered. The need to modify the Morse potential is due to the fact that when modeling the interaction of atoms at high speeds, it underestimates their diameters. A copper crystal model was used. The results of simultaneous triggering of several neighboring atoms located in a tightly packed row with the same kinetic energies by an order of magnitude and more exceeding the threshold energy of formation of a Frenkel pair were studied. Emerging supersonic crowdions and n -crowdions have been found to inevitably accompany a number of focusons. The number of focusons may be one less than or equal to the number of crowdions. The sum of the number of focusons and crowdions is always equal to the number of atoms that were initially given an initial speed. With the help of a pair of atoms located several interatomic distances from each other and to which the initial kinetic energy was communicated above the threshold energy of formation of Frenkel pairs, the mechanism of transformation of crowdion into focuson was studied. The conditions are determined under which atoms that are given an initial kinetic energy much higher than the energy of formation of a Frenkel pair always form only crowdions.

Keywords: molecular dynamics method, focuson, crowdion, n -crowdion, crystal lattice.

Acknowledgments: The work of SVD was supported by the grant of the Russian Science Foundation No. 24-11-00139.

For citation: Medvedev, N. N., Starostenkov, M. D., Dmitriev S.V. (2025). Supertonic crowdion-focuson complexes in 3D computer model of Cu crystal. *Fundamental'nye problemy sovremennogo materialovedeniya (Basic Problems of Material Science (BPMS))*, 22(3), 282-289. (In Russ.). doi: 10.25712/ASTU.1811-1416.2025.03.004.

Введение

Междоузельный атом, находящийся в плотноупакованном ряду кристалла вызывает локальное сгущение атомов, которое называется краудионом. Этот дефект кристаллической решётки обладает высокой подвижностью. Скорость его перемещения вдоль плотноупакованного ряда может значительно превышать скорость звука, в связи с чем он играет заметную роль в переносе массы и энергии в неравновесных процессах. К таким процессам относятся, например, термообработка [1], пластическая деформация [2], радиационное воздействие [3-8], электростимулированная деформация [9,10] и др.

В работах [11, 12] предложена концепция n -краудиона, в [13-17] это идея получила развитие. От обычного краудиона [18-20] n -краудион отличается тем, что образуется не

одним, а несколькими междоузельными атомами, находящимися в одном плотноупакованном ряду. Он также может обладать высокой скоростью. Очевидно, что такая группа междоузельных атомов обладает большей энергией, и как следствие, увеличивает дальность переноса энергии и массы внутри кристалла. Процесс перемещения n -краудионов может выступать как один из механизмов, вызывающих эффект дальнего действия, и эффект «малых доз» [21], например, в ионно-имплантированных металлических материалах [22, 23].

Фокусоны – это эстафетная передача импульса налетевшей частицы атомам кристалла с фокусировкой импульса вдоль плотноупакованного ряда [24, 25]. Этому эффекту уделяется значительно меньше внимание, чем подвижным краудионам, несмотря на то, что

впервые мысль об их существовании была высказана Г. Венером ещё в 1955 году [26].

На сегодняшний день мы не нашли работ, в которых краудионы и фокусоны образовывали бы некий симбиоз и распространялись бы вместе единым целым. Настоящая работа посвящена рассмотрению случаев, когда краудионы и фокусоны образуют некое единое целое – краудионно-фокусонный тандем.

Методы

Компьютерные эксперименты проводились методом молекулярной динамики в 3D компьютерной модели ГЦК кристаллической решетки Си. Взаимодействие между атомами осуществлялось посредством модифицированного потенциала Морзе. Необходимость модификации потенциала Морзе вызвана тем, что при больших кинетических энергиях он занижает диаметры молекул.

Модификация заключалась в том, что к Морзе был добавлен отталкивающий потенциал Борна-Майера:

$$U(r) = D\beta(\beta e^{-2\alpha r} - 2e^{-\alpha r}) + \frac{cDa_0}{\delta} \exp\left(-\delta \frac{(r-a_0)}{a_0}\right). \quad (1)$$

В формуле (1) r -расстояние между атомами; a_0 - минимальное расстояние между атомами в невозмущённом кристалле; $c = 1 \text{ \AA}^{-1}$ - размерный коэффициент, который в дальнейшем изложении опущен. Все коэффициенты (1) находятся из следующей системы уравнений:

$$\begin{cases} \frac{1}{2} \sum_{i=1}^z \eta_i U_{V=V_0} = E_s \\ \frac{1}{2} \sum_{i=1}^z \eta_i \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{V=V_0} = 0 \\ -V_0 \left(\frac{\partial P_s}{\partial V}\right)_{x=0} = K_0 \\ \frac{1}{3} + \frac{V}{2} \cdot \left(\frac{\partial^2 (P_s \cdot V^{\frac{2}{3}})}{\partial V^2} / \left(\frac{\partial (P_s \cdot V^{\frac{2}{3}})}{\partial V}\right)\right) = -\gamma_0. \end{cases} \quad (2)$$

где η_i – число атомов в i – координационной сфере; z – количество учитываемых сфер; E_s – энергия сублимации атомов кристалла при нуле Кельвин; K_0 – объёмный модуль упругости; P_s – давление изоэнтропического сжатия; V_0 и V – удельные объёмы в начальном и деформированном состояниях; γ_0 – постоянная Грюнайзена.

Последнее уравнение в системе (2) необходимо для нахождения δ , и следует из формулы Дугдала – Мак – Дональда с учётом равенств между первым и вторыми производными от изоэнтропической зависимости давления при $V = V_0$ и изотермической, при нуле Кельвин [27, 28]. Подробности о том, из каких соображений получена система (2) и о том, какие получаются уравнения для расчёта коэффициентов потенциала (1) можно найти в работе [29].

Для изучения проблемы возбуждения краудион – фокусонного комплекса была создана расчётная ячейка размером $84 \times 12 \times 9$ частиц. В начальный момент времени температура ячейки задавалась равной нулю. На границы расчётной ячейки накладывались периодические условия.

Параметры потенциала Морзе были следующими, $D = 0.459 \text{ эВ}$, $\alpha = 0,393 \text{ \AA}^{-1}$, $\beta = 0,496$, $a = 3.6 \text{ \AA}$, $\delta = 14.74$. Визуализировалась одна из плоскостей (111) кристалла Си имеющего ГЦК решётку.

Результаты и обсуждения

В серии компьютерных экспериментов одному, двум, трём, четырём, и т.д. соседним атомам, находящимся в одном плотноупакованном ряду сообщалась одинаковая по модулю и по направлению скорость. Её величина была такова, чтобы кинетическая энергия атомов превышала минимальную энергию образования пары Френкеля. Для данного потенциала и рассматриваемого ГЦК кристалла Си она немного меньше 30 эВ, пороговая скорость образования пары, приблизительно, 68 А/пс. Начальные скорости атомов варьировались от 100 А/пс до 140 А/пс. Результаты этих экспериментов представлены на рис. 1.

Чтобы получить одну пару Френкеля – вакансию и движущийся со сверхзвуковой скоростью краудион, нужно сообщить скорость одному или двум атомам см. рис 1 а), б). Чтобы получить две пары Френкеля, две вакансии, расположенные по соседству и 2-краудион, необходимо сообщить соответствующую начальную скорость трём или четырём атомам, см. рис 1 с), d). Для образования 3 пар Френкеля требуется чтобы в начальный момент времени импульсом обладали уже 5 или 6 атомов и т.д. см. рис 1 е), f). Очевидно, что количество пар Френкеля, вакансий и краудионов, движущихся в группе не равно количеству атомов,

которым придали скорость в начальный момент времени.

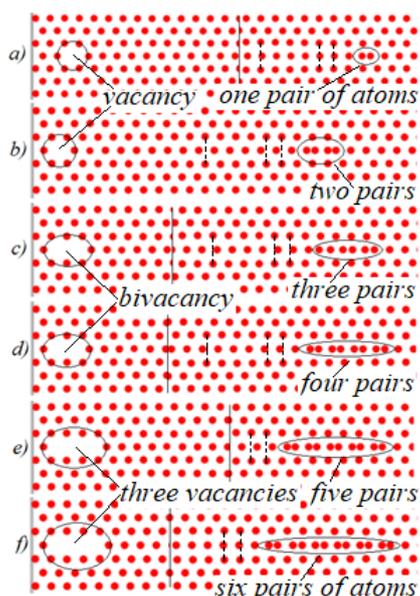


Рис.1. Образование пар Френкеля атомами с начальной скоростью $V_0 = 100 \text{ \AA/ps}$. Скорость присваивалась а) единственному атому; б) двум соседним атомам; в) трём соседним атомам; д) четырём атомам; е) пяти атомам; ф) шести атомам. Вертикальная линия – место соединения двух частей изображения расчётного блока. Вертикальная пунктирная линия – перевал потенциала Пайерлса-Набарро

Fig.1: The formation of Frenkel pairs by atoms with an initial velocity $V_0 = 100 \text{ \AA/ps}$. The velocity was assigned to a) a single atom; b) two adjacent atoms; c) three neighboring atoms; d) four atoms; e) five atoms; f) six atoms. The vertical line is the junction of two parts of the image of the calculation cell. Vertical dotted line shows the Peierls-Nabarro potential barrier

Обращает на себя внимание тот факт, что в процессе движения краудионов наблюдаются пульсирующие пары налетающих атомов и принимающих от них импульс покоящихся атомов. Число этих пар совпадает с числом атомов, которым была сообщена скорость в начальный момент времени. Однако не все эти пары образованы краудионами, т.к. число пар Френкеля и, следовательно, атомов, несущих краудионы меньше.

Из изложенного естественным образом встают два вопроса:

– почему не все атомы которым сообщили скорость в начальный момент времени образуют пары Френкеля?

– если не краудионами, то чем являются налетающие атомы в указанных парах?

Чтобы ответить на эти вопросы, были проведены эксперименты с несколько изменёнными начальными условиями.

Два атома также запускались с одинаковыми скоростями вдоль плотной упаковки, но уже на некотором расстоянии друг от друга. Результаты этих компьютерных экспериментов представлены для случая, когда оно равно 4 межатомным расстояниям, см. рис. 2. Благодаря такому расположению атомов можно легко увидеть причину, по которой второй атом в этой начальной конфигурации инициирует краудион, а первый инициирует изначально идеально сфокусированный фокусон. При этом оба атома, смещаясь со своего места, образуют сначала две вакансии и два краудиона, см. рис. 2 а).

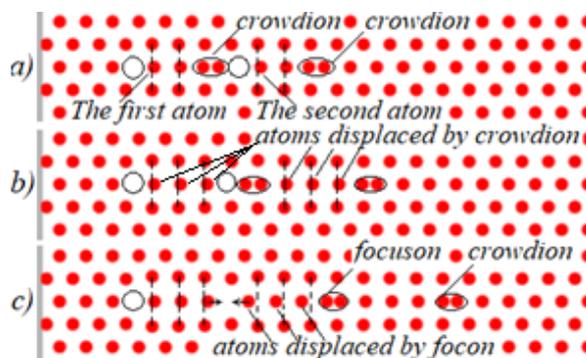


Рис.2. Процесс образования фокусон-краудинного тандема. а) Первый этап – две вакансии, два краудиона; б) второй этап – рекомбинация первого краудиона со второй вакансией; в) третий этап – движения фокусона и краудиона. Вертикальные пунктирные линии – перевалы потенциала Пайерлса-Набарро

Fig.2: The process of formation of the focus-crowdign tandem. a) The first stage - two vacancies, two crowdions; b) the second stage - recombination of the first crowdion with the second vacancy; c) the third stage - the movement of the focuson and crowdion. The vertical dashed lines are the Peierls-Nabarro potential barriers

Рассмотрим в деталях движение двух атомов, которым сообщили скорость в начальный момент времени. Преодолев потенциал Пайерлса-Набарро (пПН) каждый из атомов вытесняет соседний атом со своего места, со дна потенциальной ямы. При этом налетающий атом, почти полностью передав свой импульс соседнему атому не занимает его место, а оказывается на некотором расстоянии от этой точки, на спуске потенциала пПН. Атом, получивший импульс от соседа, точно также передаёт его своему соседу и

также остаётся на спуске потенциала пПН и т.д., см. рис. 2.

Краудион, инициированный вторым атомом, в процессе перемещения образует позади себя цепочку атомов, медленно, по сравнению со скоростью краудиона, спускающихся по склону пПН на дно потенциальной ямы.

Краудион, инициированный первым атомом пробегает короткий путь в 4 межатомных расстояния до вакансии, которая образовалась на том месте где до запуска программы находился второй атом. После чего, последний атом, несущий краудион инициированный первым атомом, рекомбинирует с вакансией, образованной на месте второго атома и далее инициирует фокусон, поскольку не может преодолеть пПН, т.к. его дальнейший путь закрыт вторым атомом, находящимся сразу за перевалом пПН, на его спуске. В результате остаётся одна вакансия – образованная первым атомом, один фокусон, и один краудион, образованный вторым атомом.

Считается, что фокусон переносит только импульс потому, что для образования пары Френкеля у него недостаточно энергии [22, 23]. В данных компьютерных экспериментах у фокусона достаточно энергии для образования вакансии и краудиона, но позиции атомов, стоящих на пути его распространения не позволяют ему образовать пару Френкеля.

Итак, зафиксируем: пусть имеются два атома, которым сообщается начальная скорость, превышающая критическую для создания пары Френкеля. При движении слева направо правый атом инициирует краудион, а расположенный за ним атом инициирует фокусон. Фокусон всегда следует за краудионом. Краудион при движении перебрасывает атомы через перевал пПН и оставляет их на спуске потенциала, фокусон не перебрасывает атомы через перевал пПН и оставляет их на его подъёме. Это правило хорошо иллюстрируется рис.1. Нечётное количество атомов с начальной скоростью образуют цепочку атомов на склоне, за перевалом пПН, чётное количество атомов образуют цепочку атомов на подъёме перед перевалом пПН.

Таким образом, если N_a число атомов, которым в начальный момент сообщили скорость, чётное, то $k = f = N_a/2$, где k – количество краудионов, f – количество фокусонов. Если же N_a – нечётное, то $k = N_a/2 + 1/2$, $f = N_a/2 - 1/2$.

Как уже отмечалось, выброшенные на склон пПН движущимся краудионом атомы плотноупакованного ряда, медленно дрейфуют в точку с минимальной потенциальной энергией. Следовательно, если всё время увеличивать расстояния между атомами которым сообщается начальная скорость, то в какой-то момент исчезнут условия для возбуждения фокусона и все атомы будут образовывать по паре Френкеля, т.е. вакансии и движущиеся краудионы. Это критическое расстояние практически не зависит от скорости атомов в начальный момент. Для нашей модели оно составило порядка 10 межатомных расстояний.

Заключение

Методом молекулярной динамики с использованием модифицированного потенциала Морзе рассмотрена проблема возбуждения n -краудионов в 3D модели ГЦК кристалла меди.

Было показано, что при одновременном запуске в одном направлении нескольких соседних атомов, находящихся в плотноупакованном ряду с одинаковыми кинетическими энергиями на порядок и более превышающих пороговую энергию образования пары Френкеля, возникающие сверхзвуковые краудионы и n -краудионы неизбежно сопровождается некоторое количество фокусонов. Число фокусонов может быть на единицу меньше или равно числу краудионов. Сумма количества фокусонов и краудионов всегда равна числу атомов, которым в начальный момент придали начальную скорость.

При помощи пары атомов, находящихся на нескольких межатомных расстояниях друг от друга, и которым сообщалась начальная кинетическая энергия выше пороговой энергии образования пар Френкеля, изучен механизм превращения краудиона в фокусон.

Показано, что существует предельное расстояние между атомами в одном плотноупакованном ряду, которым сообщают начальную кинетическую энергию намного превышающую энергию образования пары Френкеля, при превышении которого всегда образуются только краудионы. Показано, что возможно существование фокусонов с энергией достаточной для образования пары Френкеля.

Отметим также, что описанный эффект теснейшим образом связан с эффективным диаметром атомов. Поскольку с увеличением их скорости эффективный диаметр уменьшается, то и показанные в этой работе закономерности могут нарушаться и состав краудион-фокусонного тандема может измениться.

Список литературы

1. Mehrer H., Diffusion in Solids / Springer-Verlag, Berlin 2007. 645 p.
2. Indenbom V.L. Interstitial (crowdion) mechanism of plastic deformation and failure // JETP Lett. – 1970. – V.12. – P. 369–371.
3. Pokropivny V.V., Skorokhod V.V., Pokropivny A.V. Adhesive phenomena at the alpha-Fe inter-face during nanoindentation, stretch and shock // Model. Simul. Mater. Sc. – 1997. – 5. – P. 579.
4. Нацик В.Д., Смирнов С.Н. Дислокации и краудионы в двумерных кристаллах. Часть III: пластическая деформация кристалла как результат перемещения дефектов и их взаимодействие с полем напряжений // Физика Низких Температур – 2016 – Т. 42 (3) – С. 268-282.
5. Kiritani M. Similarity and difference between fcc, bcc and hcp metals from the view point of point defect cluster formation // J. Nucl. Mater. – 2000. – 276. – P. 41.
6. Salehinia I., Bahr D.F. The impact of a variety of point defects on the inception of plastic deformation in dislocation free metals // Scripta Mater. – 2012. – 66. – P. 339.
7. Kononenko V.G., Bogdanov V.V., Turenko A.N., Volosyuk M.A., Volosyuk A.V. // Probl. At. Sci. Tech. – 2016. – 104. – P. 15.
8. Korbel A., Bochniak W. Stratified plastic flow in metals // Int. J. Mech. Sci. – 2017. – 128. – P. 269.
9. A.Y., Morkina, Alina Y., D.V., Tarov, Danila V., G.R., Khalikova, Gulnara R., A.S., Semenov, A. S., P.S., Tatarinov, Pavel S., I.A., Yakushev, I. A., S.V., Dmitriev, Sergey V. Comparison of the effect of electroplasticity in copper and aluminum (2024) Facta Universitatis, Series: Mechanical Engineering, 22 (4), P. 615.
10. A.Y., Morkina, Alina Y., D.V., Tarov, Danila V., I.A., Yakushev, I. A., P.S., Tatarinov, Pavel S., E.A., Korznikova, Elena A., S.V., Dmitriev, Sergey V. Effect of electroplasticity studied for aluminum wires under tension. (2024) Procedia Structural Integrity, 65, P. 158.
11. Медведев Н.Н., Старостенков М.Д., Корзникова Е.А., Дмитриев С.В., Многочастичные краудионные столкновения // ФПСМ. – 2016. – Т. 13. - № 3. – С. 321-325
12. Dmitriev S.V., Medvedev N.N., Chetverikov A.P., Zhou K., Velarde M.G. Highly Enhanced Transport by Supersonic N-Crowdions // Phys. Status Solidi - RRL. – 2017. – V.11. – P. 1700298.
13. Korznikova E., Sunagatova I., Bayazitov A., Semenov A., Dmitriev S. Effect of interatomic potentials on mass transfer by supersonic 2-crowdions // Letters on Materials. – 2019. – V.9. – P. 386–390.
14. Bayazitov A.M., Dmitriev S.V., Zakharov P.V., Shepelev I.A., Fomin S.Y., Korznikova E.A. Features of mass transfer by N-crowdions in fcc Ni3Al lattice // IOP Conference Series: Mater. Sci. Eng. – 2019. – P. 012033.
15. Korznikova E.A., Shepelev I.A., Chetverikov A.P., Dmitriev S.V., Fomin S.Y., Zhou K. Dynamics and Stability of Subsonic Crowdion Clusters in 2D Morse Crystal // J. Exp. Theor. Phys. – 2018. – V.127. – P. 1009–1015.
16. Shepelev I.A., Korznikova E.A., Bachurin D.V., Semenov A.S., Chetverikov A.P., Dmitriev S.V. Supersonic crowdion clusters in 2D Morse lattice // Phys. Lett. A. – 2020. – V.384. – P. 126032.
17. Сунгатова И.Р., Семёнов А.С., Баязитов А.М., Корзникова Е.А. Динамика сверхзвуковых 2-краудионов в нелинейных двумерных решетках // ФПСМ. – 2019. – Т.16, №4. С 482 – 488.
18. Markidonov A.V., Starostenkov M.D., Potekatev A.I., Kalugina V.V., Medvedev N.N., Neverova T.I., Barchuk A.A. The Behavior of Crowdions and Their Complexes in Weakly States of Materials // Russian Physics Journal. - 2012 – V. 54. (11). P. 1241-1248.
19. Медведев Н.Н., Старостенков М.Д., Маркидонов А.В., Захаров П.В. Фокусирующиеся и краудионные столкновения атомов в трёхмерной модели упорядоченного сплава CuAu со сверхструктурой L₁₁ // Перспективные Материалы. – 2011. - №12 – С. 321 – 326.
20. Iskandarov A.M., Dmitriev S.V., Medvedev N.N., Zakharov P.V., Crowdion Mobility and Self Focusing in 3D and 2D Nickel // Computational Materials Science. – 2009. V.47(2). P 429-431.
21. Мамонтов А.П., Чернов И.П. Эффект малых доз ионизирующего излучения. – М.: Энергоатомиздат, 2001. - 286 с.
22. Диденко А.Н., Шаркеев Ю.П., Козлов Э.В., Рябчиков А.И. Эффекты дальнего действия в ионно-имплантированных металлических материалах. / НТЛ, Томск - 2004. - 326 с.

23. Psakh'e S.G., Zol'nikov K.P., Kadyrov R.I., Rudenski G.E., Sharkeev Yu.P. The Possibility of forming Soliton-Like Pulses During Implantation // *Technical Physics Letters*. - 1999. - V. 25 (3). - P. 209 -211.
24. Silsbee R.H. Focusing in Collision Problems in Solids // *Journal of Applied Physics*. - 1957. - V.28 (11) - P. 1246 - 1250.
25. Гарбер Р.И., Федоренко А.И. Фокусировка атомных столкновений в кристаллах // *УФН*. - 1964. - Т. 83 (3). - С 185 - 432.
26. Wehner G. K. Sputtering of Metal Single Crystals by Ion Bombardment // *Journal of Applied Physics*, 1955. - V. 26. (8) - P. 1056-1057.
27. Зельдович Я.Б., Райзер Ю.П. Физика ударных волн и высокотемпературных гидродинамических явлений / *Физматгиз*, Москва 1963. 632 с.
28. Попов А.Г., Бородай В.Э., О построении уравнений состояния твёрдых тел с использованием потенциалов межатомного взаимодействия // *Изв. Вуз. Физика*. - 2005 Т. 48 (3). - С.3 - 8.
29. Медведев Н.Н., Старостенков М.Д., Шайхутдинова Т.А. Модификация потенциала Морзе для моделирования взаимодействия атомов, обладающих высокой энергией // *Фундаментальные проблемы современного материаловедения*. - 2011. - Т.8 (1). - С. 99 - 104.
2. Indenbom V.L. Interstitial (crowdion) mechanism of plastic deformation and failure // *JETP Lett.* - 1970. - V.12. - P. 369-371.
3. Pokropivny V.V., Skorokhod V.V., Pokropivny A.V. Adhesive phenomena at the alpha-Fe inter-face during nanoindentation, stretch and shock // *Model. Simul. Mater. Sc.* - 1997. - 5. - P. 579.
4. Natsik V.D., Smirnov S.N. Dislocations and crowdions in two-dimensional crystals. Part III: Plastic deformation of the crystal as a result of defect movement and defect interaction with the field of elastic stresses // *Physica nizkikh temperatur (Physics of Low Temperatures)*. - 2016. - V. 42 (3) - P. 268 - 282.
5. Kiritani M. Similarity and difference between fcc, bcc and hcp metals from the view point of point defect cluster formation // *J. Nucl. Mater.* - 2000. - 276. - P. 41.
6. Salehinia I., Bahr D.F. The impact of a variety of point defects on the inception of plastic deformation in dislocation free metals // *Scripta Mater.* - 2012. - 66. - P. 339.
7. Kononenko V.G., Bogdanov V.V., Turenko A.N., Volosyuk M.A., Volosyuk A.V. // *Probl. At. Sci. Tech.* - 2016. - 104. - P. 15.
8. Korbel A., Bochniak W. Stratified plastic flow in metals // *Int. J. Mech. Sci.* - 2017. - 128. - P. 269.
9. Medvedev N.N., Starostenkov M.D., Korznicova E.A., Dmitriev S.V. (2016) Multi-particle crowdion collisions // *Fundamental'nye problemy sovremennogo materialovedenia (Basic Problems of Material Science (BPMS))*. 13, 321-325. (In Russ.).
10. Dmitriev S.V., Medvedev N.N., Chetverikov A.P., Zhou K., Velarde M.G. Highly Enhanced Transport by Supersonic N-Crowdions // *Phys. Status Solidi - RRL*. - 2017. - V.11. - P. 1700298.
11. Korznicova E., Sunagatova I., Bayazitov A., Semenov A., Dmitriev S. Effect of interatomic potentials on mass transfer by supersonic 2-crowdions // *Letters on Materials*. - 2019. - V.9. - P. 386-390.
12. Bayazitov A.M., Dmitriev S.V., Zakharov P.V., Shepelev I.A., Fomin S.Y., Korznicova E.A. Features of mass transfer by N-crowdions in fcc Ni3Al lattice // *IOP Conference Series: Mater. Sci. Eng.* - 2019. - P. 012033.
13. Korznicova E.A., Shepelev I.A., Chetverikov A.P., Dmitriev S.V., Fomin S.Y., Zhou K. Dynamics and Stability of Subsonic

Информация об авторах

Н. Н. Медведев – доктор физико-математических наук, профессор Бийского технологического института.

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

С.В. Дмитриев – доктор физико-математических наук, главный научный сотрудник института проблем сверхпластичности металлов РАН; профессор Национального исследовательского Томского государственного университета.

References

1. Mehrer H., *Diffusion in Solids* / Springer-Verlag, Berlin 2007. 645 p.

- Crowdion Clusters in 2D Morse Crystal // J. Exp. Theor. Phys. – 2018. – V.127. – P. 1009–1015.
14. Shepelev I.A., Korznikova E.A., Bachurin D.V., Semenov A.S., Chetverikov A.P., Dmitriev S.V. Supersonic crowdion clusters in 2D Morse lattice // Phys. Lett. A. – 2020. – V.384. – P. 126032.
15. Sungatova I.R., Semenov A.S., Bayazitov A.V., Korznikova E.A. (2019) Dynamics of Supersonic 2-Crowdions in Nonlinear Two-Dimensional Lattices // Fundamental'nye problemy sovremennogo materialovedeniya (Basic Problems of Material Science (BPMS)). 16, 482–488. (In Russ.).
16. Markidonov A.V., Starostenkov M.D., Potekatev A.I., Kalugina V.V., Medvedev N.N., Neverova T.I., Barchuk A.A. The Behavior of Crowdions and Their Complexes in Weakly States of Materials // Russian Physics Journal. - 2012 – V. 54. (11). P. 1241-1248.
17. Medvedev N.N., Starostenkov M. D., Markidonov A.V., Zakharov P.V. (2011) Self-focusing and crowding collisions of atoms in a three-dimensional model of an ordered CuAu alloy with superstructure L_{11} // Perspektivnye Materialy (Promising materials). – №12 – P. 321 – 326. (In Russ.).
18. Iskandarov A.M., Dmitriev S.V., Medvedev N.N., Zakharov P.V., Crowdion Mobility and Self Focusing in 3D and 2D Nickel // Computational Materials Science. – 2009. V.47(2). P 429-431.
19. Mamontov A.P., Chernov I. P. Effect of small doses of ionizing radiation /Energoatomizdat, 2001. – 286 p. (In Russ.).
20. Didenko A.N., Shakreev Jy.P., Kozlov E. V., Диденко А.Н., Шаркеев Ю.П., Козлов Э.В., Рябчиков А.И. Long-range effects in ion-implanted metal materials. / NTL, Tomsk - 2004. - 326 p. (in Russ.).
21. Psakh'e S.G., Zol'nikov K.P., Kadyrov R.I., Rudenski G.E., Sharkeev Yu.P. The Possibility of forming Soliton-Like Pulses During Implantation // Technical Physics Letters. - 1999. - V. 25 (3). - P. 209 -211.
22. Silsbee R.H. Focusing in Collision Problems in Solids // Journal of Applied Physics. – 1957. – V.28 (11) – P. 1246 – 1250.
23. Garber R.I., Fedorenko A.I. Focusing of atomic collisions in crystals // Phys. Usp. – 1964. – V. 7 (4). – P. 479 – 507.
24. Wehner G. K. Sputtering of Metal Single Crystals by Ion Bombardment // Journal of Applied Physics, 1955. – V. 26. (8) – P. 1056-1057.
25. Zel'dovich Ya.B., Raizer Yu.P. Physics of Shock Waves and High-Temperature Hydrodynamic Phenomena / Dover Publications, INC. Mineola, New York 2002. 896 p.
26. Popov A.G., Borodai V.E. On the Construction of Equations of State For Solids with the Use of Interatomic Interaction Potentials // Russian Physics Journal. – 2005 V. 48 (7). – P. 665 – 670.
27. Medvedev N.N., Starostenkov M.D., Shaihutdinova T.A. Modification of the Morse potential to simulate the interaction of atoms with high energy // Fundamental'nye problemy sovremennogo materialovedeniya (Basic Problems of Material Science (BPMS)). – 2011. – T.8 (1). – С. 99 – 104. (In Russ.).

Information about the authors

N. N. Medvedev – Doctor of Physical and Mathematical Sciences, Professor of the Biysk Technological Institute (branch) of the Altai State Technical University.

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

S.V. Dmitriev – Doctor of Physical and Mathematical Sciences, Head of Lab., Institute of Molecule and Crystal Physics, UFRC of RAS.

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

Статья поступила в редакцию 30.08.2025; одобрена после рецензирования 25.08.2025; принята к публикации 01.09.2025.

The article was received by the editorial board on 30 Aug. 2025; approved after reviewing 25 Aug. 2025; accepted for publication 01 Sep. 2025.

Научная статья

1.3.8. Физика конденсированного состояния (физико-математические науки)

УДК 538.915

doi: 10.25712/ASTU.1811-1416.2025.03.0015

ЭЛЕКТРОННОЕ СТРОЕНИЕ КРИСТАЛЛОВ LiMO_2 ($M = \text{V, Al, Ga, In, Tl}$)**Екатерина Борисовна Дугинова¹, Юрий Михайлович Басалаев²,
Софья Андреевна Маринова³, Оксана Геннадьевна Басалаева⁴**^{1,2} Кафедра физики, Кузбасский государственный технический университет им. Т.Ф. Горбачева, г. Кемерово, Россия³ Кафедра физики, Российский государственный аграрный университет – МСХА имени К.А. Тимирязева, г. Москва, Россия⁴ Кафедра информационных технологий, Кемеровский государственный медицинский университет, г. Кемерово, Россия¹ duginovaeb@kuzstu.ru, <https://orcid.org/0000-0002-4199-4334>² yumbas@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-6779-6109>³ marinova@rgau-msha.ru, <https://orcid.org/0000-0002-0715-8295>⁴ basalae_ym@mail.ru

Аннотация. В рамках теории функционала плотности (DFT) впервые исследована структура халькопирита гипотетических соединений LiMO_2 ($M = \text{Al, Ga, In, Tl}$), определены равновесные структурные параметры. Расчеты энергетической зонной структуры кристаллов LiMO_2 проведены с помощью программных кодов CRYSTAL и Quantum Espresso с использованием функционалов LDA, GGA, PBE и PBEsol. В точках высокой симметрии для халькопиритов (Т, Г, N) вычислена энергетическая зонная структура и плотность состояний кристаллов LiMO_2 . Все исследуемые кристаллы LiMO_2 являются широкозонными. Оценены значения ширины запрещенной зоны E_g , установлены особенности изменения E_g и полной ширины валентной зоны при замещении катиона в ряду $\text{V} \rightarrow \text{Al} \rightarrow \text{Ga} \rightarrow \text{In} \rightarrow \text{Tl}$. Это влияет на изменение свойств в ряду кристаллов от явных диэлектриков (первые три) до узкозонных (LiTiO_2) полупроводников. Выявлены особенности формирования края зоны проводимости в зависимости от химического состава кристаллов LiMO_2 . Дно зоны проводимости в точке Г кристаллов LiMO_2 имеет симметрию Γ_{1C} или Γ_{3C} , из-за чего различаются соответственно прямозонные и псевдопрямозонные кристаллы. Выявлено, что кристаллы обладают свойствами полупроводников и диэлектриков.

Ключевые слова: халькопирит, LiBO_2 , LiAlO_2 , LiGaO_2 , LiInO_2 , LiTiO_2 , полупроводник, диэлектрик, плотность состояний, гипотетический.

Для цитирования: Дугинова Е.Б., Басалаев Ю.М., Маринова С.А., Басалаева О.Г. Электронное строение кристаллов LiMO_2 ($M = \text{V, Al, Ga, In, Tl}$) // Фундаментальные проблемы современного материаловедения. 2025. Т. 22, № 3. С. 290-299. doi: 10.25712/ASTU.1811-1416.2025.03.0015.

Original article

ELECTRONIC STRUCTURE OF CRYSTALS LiMO_2 ($M = \text{V, Al, Ga, In, Tl}$)**Ekaterina B. Duginova¹, Yuri M. Basalae², Sofia A. Marinova³, Oksana G. Basalae⁴**^{1,2} Department of Physics, T.F. Gorbachev Kuzbass State Technical University, Kemerovo, Russia³ Department of Physics, Russian State Agrarian University – Moscow Timiryazev Agricultural Academy (RSAU-MAA), Moscow, Russia⁴ Department of Information Technologies, Kemerovo State Medical University, Kemerovo, Russia¹ duginovaeb@kuzstu.ru, <https://orcid.org/0000-0002-4199-4334>² yumbas@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-6779-6109>³ marinova@rgau-msha.ru, <https://orcid.org/0000-0002-0715-8295>⁴ basalae_ym@mail.ru

Abstract. Within the framework of density functional theory (DFT), the chalcopyrite structure of hypothetical LiMO_2 compounds ($M = \text{Al, Ga, In, Tl}$) was investigated for the first time, and equilibrium structural parameters were determined. Calculations of the energy band structure of LiMO_2 crystals were performed using CRYSTAL and Quantum Espresso software codes with LDA, GGA, PBE, and PBEsol functionals. The energy band structure and density of states of LiMO_2 crystals were calculated at high-symmetry points for chalcopyrites (T, Γ , N). All studied LiMO_2 crystals are wide-bandgap materials. The values of the bandgap E_g were estimated, and peculiarities of E_g variation and the total width of the valence band were established during cation substitution in the series $\text{B} \rightarrow \text{Al} \rightarrow \text{Ga} \rightarrow \text{In} \rightarrow \text{Tl}$. This affects the change in properties in the series of crystals from explicit dielectrics (the first three) to narrow-gap (LiTiO_2) semiconductors. Features of the conduction band edge formation were revealed depending on the chemical composition of LiMO_2 crystals. The conduction band minimum at the Γ point of LiMO_2 crystals has Γ_{1C} or Γ_{3C} symmetry, which results in the distinction between direct and pseudodirect bandgap crystals, respectively. It was revealed that the crystals exhibit properties of both semiconductors and dielectrics.

Keywords: chalcopyrite, LiBO_2 , LiAlO_2 , LiGaO_2 , LiInO_2 , LiTiO_2 , semiconductor, dielectric, density of states, hypothetical.

For citation: Duginova E.B., Basalaeв Y.M., Marinova S.A., Basalaeв O.G. (2025). Electronic structure of crystals LiMO_2 ($M = \text{B, Al, Ga, In, Tl}$). *Fundamental'nye problemy sovremennogo materialovedeniya (Basic Problems of Material Science (BPMS))*, 22(3), 290-299. (In Russ.). doi: 10.25712/ASTU.1811-1416.2025.03.005.

Введение

Современные вычислительные технологии, основанные на использовании методов теории функционала плотности, позволяют моделировать многоатомные системы, обладающие разными типами кристаллической решётки при неизменном составе элементов. Такой подход позволяет теоретически с высокой достоверностью получать информацию о свойствах реальных и еще не синтезированных (гипотетических) кристаллов, которые могут представлять практический интерес. В последнее время активизировались исследования тройных Li -содержащих кристаллов, в частности, LiMX_2 ($M = \text{Al, Ga, In; X = S, Se, Te}$) [1]. Особую группу в семействе тройных Li -содержащих кристаллов представляют оксиды LiMO_2 , у которых, среди прочих, возможно существование практически не изученной структуры халькопирита.

О возможности существования кристаллов LiMO_2 впервые сообщается в работе 1958 года [2], где было получено бесцветное соединение LiInO_2 , которое кристаллизовалось подобно α - LiFeO_2 в тетрагональной структуре ($I4_1/amd$ №141) с параметрами $a = 4.30 \text{ \AA}$ и $c = 9.32 \text{ \AA}$ [2]. Позднее в 1960 году при синтезе соединений MeTiO_2 [3] были получены три конфигурации (α, β, γ) кристалла LiTiO_2 , где впервые для тетрагональной модификации были представлены параметры a и c . Экспериментальное исследование этих модификаций LiTiO_2 было продолжено в 1965 году [4]. На основании порошковых диаграмм установлено, что α - LiTiO_2 может существовать в трёх модификациях,

способных к взаимным превращениям [5]. Как отмечается в публикации [6], при изучении кристаллохимических характеристик структур семейства дельтафосфита с общей формулой $\text{A}^+\text{B}^{3+}\text{O}_2$ выявлена возможность создания порядка сотни новых материалов, в том числе соединения LiTiO_2 . Теоретическое исследование электронного строения кристалла LiTiO_2 было выполнено в работе [7].

Кристалл LiGaO_2 был впервые синтезирован в 1965 году [8] в орторомбической фазе с пространственной группой $Pna2_1$ №33. Авторы [8] установили, что координационное окружение каждого атома является тетраэдрическим, а структура представляет собой бесконечную трехмерную сетку тетраэдров, связанных между собой вершинами.

Метаборат лития (LiBO_2) обычно кристаллизуется в моноклинной кристаллической структуре с пространственной группой $P2_1/c$ №14. В элементарной ячейке LiBO_2 содержится четыре молекулы. Параметры ячейки были впервые опубликованы в работе 1964 года [9].

Синтез LiAlO_2 представлен в работе 1961 года [10], где путем закалки эквимольной смеси Li_2CO_3 и α - Al_2O_3 при 600°C была получена низкотемпературная фаза LiAlO_2 , которая при температуре выше 600°C она превращается в высокотемпературную фазу. Структурное соотношение между высокотемпературной и низкотемпературной формами LiAlO_2 аналогично соотношению между фазами α - и β - NaFeO_2 [10].

Первое обобщенное экспериментальное исследование группы кристаллов LiMO_2 ($M = \text{B, Al, Ga, In, Tl}$)

Al, Ga, In, Tl), было выполнено в 1966 году [11], где для них была установлена общая тенденция: они стремятся принять структуру, подобную NaCl. Структура типа NaCl реализуется для LiAlO_2 и LiGaO_2 при высоких давлениях и температурах (p, T), а для LiInO_2 и LiTlO_2 – при нормальном давлении и комнатной температуре. Единственным исключением в группе LiMO_2 является LiVO_2 . Ион бора никогда не наблюдался с координационным числом 6. Из-за его небольшого размера он испытывал бы очень высокое напряжение в октаэдрическом узле. Отмечается разница между диморфизмом LiVO_2 и LiAlO_2 , и LiGaO_2 . Обнаружено, что обе нормальные фазы (p, T) LiAlO_2 и LiGaO_2 обладают очень сильными пьезоэлектрическими свойствами.

В настоящее время, с появлением новых технологий, появились новые возможности синтеза и изучения данных соединений, что обусловлено широким диапазоном их современного применения, в частности, в качестве фотокатализаторов, материалов для подложек и оптических компонентов. Например, кристаллы LiVO_2 и LiAlO_2 пригодны в качестве диэлектрических материалов в микроэлектронике. Исследование группы кристаллов LiMO_2 ($M = \text{V, Al, Ga, In, Tl}$) продолжается, поэтому и область их применения может быть расширена.

Обзор экспериментальных и теоретических работ для группы соединений LiMO_2 ($M = \text{V, Al, Ga, In, Tl}$) показал, что структура халькопирита им не свойственна. Однако существование экспериментальных данных о наличии у кристалла LiVO_2 структуры подобной халькопириту [11] позволяет предположить возможность существования структуры халькопирита у других соединений из группы LiMO_2 . В работах [12, 13], выполненных с помощью программного кода CRYSTAL с применением гибридного функционала B3LYP, представлены результаты исследования электронных, колебательных свойств и химической связи в двух модификациях LiVO_2 .

Учитывая отсутствие теоретических работ по изучению энергетических зон кристаллов LiMO_2 со структурой халькопирита, представленные расчёты представляют значительный научный интерес.

Наше исследование направлено на моделирование кристаллической структуры и изучение электронного строения указанной группы

соединений LiMO_2 ($M = \text{V, Al, Ga, In, Tl}$) с помощью теории функционала плотности.

Материал и методы исследования

При моделировании структуры халькопирита для данных кристаллов LiMO_2 важно определить параметры решетки a, c и координату аниона u . Элементарная ячейка халькопирита состоит из 8 атомов (2 формульных единиц). Координаты основных атомов в элементарной ячейке халькопирита:

$$\text{Li} - (0, 0, 0) (0, \frac{1}{2}, \frac{1}{4});$$

$$M (\text{V, Al, Ga, In, Tl}) - (0, 0, \frac{1}{2}) (0, \frac{1}{2}, -\frac{1}{4});$$

$$\text{O} - (u, \frac{1}{4}, \frac{1}{8}) (-u, \frac{1}{4}, \frac{1}{8}) (-\frac{1}{4}, u, -\frac{1}{8}) (\frac{1}{4}, -u, -\frac{1}{8}),$$

в единицах $a(1, 1, \gamma)$, где отношение $\gamma = c/a$ характеризует тетрагональное сжатие вдоль оси c . Постоянные решетки a, c и координата анионов u сначала рассчитывались по формулам из работы Цангера [14], в которых учитываются радиусы соответствующих атомов. Полученные при этом результаты использовались как исходные данные для проведения стандартной процедуры оптимизации геометрии кристалла. Благодаря оптимизации обеспечивается приведение кристалла в равновесное состояние с минимальной энергией. Результаты оптимизации Оптимизированные параметры a, c и u для кристаллов LiMO_2 приведены в таблице 1.

Все вычисления выполнены с использованием программных кодов CRYSTAL (CR) [15] и Quantum Espresso (QE) [16], основанных на теории функционала плотности DFT (Density Functional Theory). Оба кода предназначены для моделирования периодических структур, но реализуют разные подходы. В CR используется метод МО ЛКАО (молекулярных орбиталей как линейной комбинации атомных орбиталей), тогда как в QE заложен метод проекционных присоединенных волн PAW (Projected-Augmented-Wave), который сочетает в себе преимущества метода псевдопотенциалов и метода присоединенных волн. В целом оба кода хорошо воспроизводят кристаллическую структуру и особенности строения валентной зоны и зоны проводимости сложных кристаллических соединений, успешно дополняя друг друга. Приближения LDA (local density approximation) и GGA (generalized gradient approximation) обычно существенно занижают ширину запрещенной зоны E_g по сравнению с экспериментальным значением. Применение гибридных функционалов PBE, PBEsol сглаживает это раз-

личие, но иногда наоборот может существенно завышать величину E_g .

Табл. 1. Равновесные параметры кристаллов LiMO_2 ($M = \text{B, Al, Ga, In, Tl}$), полученные в CRYSTAL (CR) и Quantum Espresso (QE) для разных атомных потенциалов.

Table 1. Equilibrium parameters of the crystals of LiMO_2 compounds ($M = \text{B, Al, Ga, In, Tl}$) obtained in CRYSTAL (CR) and Quantum Espresso (QE) for different atomic potentials

	LDA (QE)	PBE (QE)			PBEsol (QE)	PBE (CR)	Li-O, (Å)	M-O, (Å)
	pw	mt	kjraw	ONCV				
LiBO₂								
Эксперимент [11] $a=4.19861$ Å, $c=6.5112$ Å, $\gamma = c/a=1.5508$, $u=0.15740$								
Эксперимент [21] $a=4.19861$ Å, $c=6.51477$ Å, $\gamma = c/a=1.55165$								
Теоретический расчет (QE) [22] $a=4.21$ Å, $c=6.61$ Å, $\gamma = c/a=1.57007$								
a , (Å)	3.96302	3.62239	3.96397	3.64348	3.66039	4.16756	1.9570 [21] 1.957 [11] 1.9399	1.4845 [21] 1.483 [11] 1.4760
c , (Å)	6.07286	5.49292	6.04272	5.46523	5.50226	6.47577		
$\gamma = c/a$	1.53238	1.51638	1.52441	1.50000	1.50319	1.55386		
u	0.33490	0.30747	0.33534	0.31069	0.31092	0.15875		
LiAlO₂								
a , (Å)	4.21279	3.44404	3.86372	3.41567	3.46887	4.21491	1.8841	1.7561
c , (Å)	7.77559	6.61392	7.39826	6.54816	6.64253	8.32906		
$\gamma = c/a$	1.84571	1.92039	1.91480	1.91709	1.91490	1.97609		
u	0.29336	0.22725	0.26704	0.23302	0.23453	0.22376		
LiGaO₂								
a , (Å)	4.34182	3.63970	4.09936	3.43874	3.34359	4.41363	1.9477	1.8468
c , (Å)	7.89670	7.18903	7.99747	6.79192	6.60246	8.61494		
$\gamma = c/a$	1.81875	1.97517	1.95091	1.97512	1.97466	1.95189		
u	0.27155	0.22024	0.25630	0.20408	0.19942	0.23035		
LiInO₂								
a , (Å)	4.20698	3.79837	4.43898	3.68702	3.42639	4.54879	1.9699	2.0663
c , (Å)	8.53038	7.77016	9.08653	7.52879	7.02467	9.73684		
$\gamma = c/a$	2.02767	2.04566	2.04698	2.04197	2.05017	2.14054		
u	0.15642	0.17584	0.23558	0.17067	0.14906	0.23119		
LiTlO₂								
a , (Å)	4.95448	4.33713	4.75918	4.42434	4.42925	4.61245	1.9525	2.1523
c , (Å)	7.55374	6.59782	7.82279	6.87123	6.92476	9.89992		
$\gamma = c/a$	1.52463	1.52124	1.64373	1.55305	1.56342	2.14635		
u	0.19086	0.21176	0.21509	0.18842	0.18987	0.28855		

С целью выявления влияния выбора функционалов на результаты расчетов параметров равновесной кристаллической решетки, энергетической зонной структуры и ширины запрещенной зоны кристаллов LiMO_2 мы применили не только известные программные коды CRYSTAL (CR) [15] и Quantum Espresso (QE) [16], но и многообразие функционалов, реализованных в них: LDA, GGA, PBE, PBEsol [17]. Подробное описание применяемых функционалов и потенциалов представлено в работе [18]. Функционалы PBE и LDA использовались с разными потенциалами: для LDA – Ceperley-Alder Perdew-Wang (pw); а для PBE (Perdew-Burke-Ernzerhof) – оптимизированный норма-

лизированный псевдопотенциал Вандербиля (ONCV), релятивистский потенциал [19], ультрамягкий потенциал Кресса и Жуберта PAW (kjraw), а также потенциал Мартинса-Трулье (mt). Результаты вычислений, выполненных с применением программ CRYSTAL (CR) [15] и Quantum Espresso (QE) [16] для определения равновесных параметров кристаллической решетки исследуемых кристаллов LiMO_2 , представлены в таблице 1. Наблюдаемые расхождения в структурных параметрах свидетельствуют об их неоднозначности. Единственным исключением является синтезированный в структуре халькопирита кристалл LiBO_2 , чьи полученные данные хорошо согласуются с теорети-

ческими [12, 13, 22] и экспериментальными [11, 21] работами. В наших работах [12, 13] и недавних расчетах [22] были использованы методы теории функционала плотности, реализованные в кодах CR и QE, с функционалом PBE. Во всех расчетах установлено, что кристаллы LiMO_2 имеют характерное для структуры халькопирита тетрагональное сжатие $c/a < 2$, за исключением LiInO_2 , который должен быть растянутым вдоль тетрагональной оси. Значение $c/a > 2$ также получено в расчете для кристалла LiTiO_2 с использованием функционала PBE, согласно всем другим расчетам он наоборот является сильно сжатым с $c/a < 1.65$, также как это установлено экспериментально и теоретически для реального кристалла LiVO_2 [11-13, 21]. Во всех случаях параметры кристаллической структуры, представленные в таблице 1, соответствуют равновесным состояниям кристалла, полученным в соответствии с применяемым кодом и выбранным функционалом. Отличительной чертой тройных алмазоподобных соединений со структурой халькопирита является то, что каждый атом окружен четырьмя атомами другого сорта, образуя при этом тетраэдрическое окружение. Это позволяет представить строение кристаллической решетки как систему взаимодействующих между собой катионных (LiO_4 , MO_4) и анионного (Li_2OM_2) тетраэдров. Размеры тетраэдров определяются соответствующими длинами связей Li-O и M-O (табл.1).

Как показали расчеты, многообразие и разброс параметров решетки в целом не искажают картину строения энергетических зон $E(k)$, их положение и состав в валентной зоне и зоне проводимости кристаллов.

Энергетическая зонная структура кристаллов LiMO_2 вычислялась в точках высокой симметрии зоны Бриллюэна халькопирита: Γ (001), Γ (000), N ($1/2 1/2 0$), в единицах ($2\pi/a$; $2\pi/a$; $2\pi/c$). Вычисления проводились на сетке $4 \times 4 \times 4$ из k -точек Монкхорста-Пака [20]. Кинетическая энергия для функционалов LDA, GGA, PBE обрывалась на 40.0 Ry, для PBEsol – на 100.0 Ry. Для расчетов $N(E)$ использовалась более плотная сетка $30 \times 30 \times 30$. Точность расчётов обеспечивается достижением сходимости полной энергии до величины, не превышающей 10^{-7} Ry.

Результаты и их обсуждение

Впервые проведены расчеты энергетической зонной структуры и плотности состояний для группы LiMO_2 ($M = \text{Al, Ga, In, Ti}$) со структурой халькопирита. При этом из пяти соединений, включая LiVO_2 , четыре является гипотетическими.

За начало отсчета шкалы энергий выбрано положение вершины валентной зоны, которая для данных соединений реализуется в точке Γ . Нулевому значению энергии соответствует последнее заполненное состояние – энергия Ферми (E_f) (рис.1).

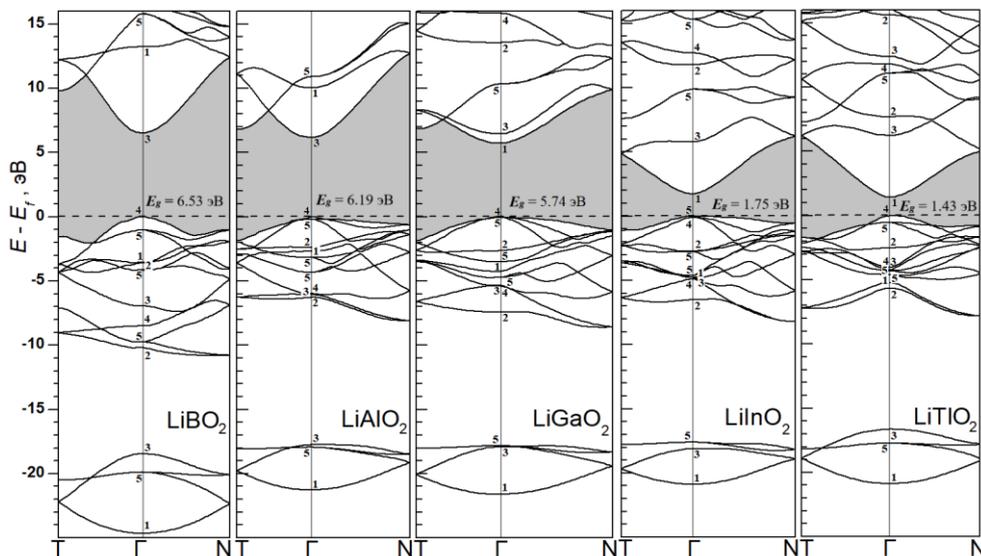


Рис.1. Зонная структура LiMO_2 при использовании ПП PBE kpraw (QE)

Fig.1. Band structure of LiMO_2 using PBE kpraw pseudopotentials (QE)

Учитывая качественное подобие результатов вычислений зонной структуры $E(k)$, исследуемых кристаллов LiMO_2 ,

полученных с использованием кодов CR и QE, на рисунке 1 представлены результаты для случая PBE kpraw в QE.

Энергетическую зонную структуру тройных алмазоподобных соединений состава $A^1B^3X^6$ семейства халькопирита начали изучать достаточно давно [14, 23]. Рассмотренные в [14, 23] Ag- и Cu-содержащие халькогениды $AgMX_2$ и $CuMX_2$ ($X = S, Se, Te$) являются изоэлектронными аналогами исследуемых оксидов $LiMO_2$ ($M = B, Al, Ga, In, Tl$). Основной особенностью структуры валентных зон кристаллов $AgMX_2$ и $CuMX_2$ [14, 23] является наличие трех характерных разрешенных энергетических полос, содержащих преобладающий вклад s -состояний аниона (нижняя полоса), s -состояний катиона M (средняя полоса) и p -состояний аниона (верхняя полоса), разделенные запрещенными

полосами энергии. Кроме того, вблизи вершины валентной зоны кристаллов $AgMX_2$ и $CuMX_2$ располагаются d -зоны Ag- и Cu [14, 23]. В случае исследуемых кристаллов $LiMO_2$ ($M = B, Al, Ga, In, Tl$) d -состояния в валентной зоне отсутствуют, но наблюдаются другие особенности. Одной из важнейших характеристик энергетической структуры кристаллов является ширина запрещенной зоны E_g , вычисленные значения которой в точке Γ приведены в таблице 2. Как видно из таблицы, все кристаллы $LiMO_2$ являются широкозонными, кроме $LiTiO_2$, у которого, согласно расчетам, ширина запрещенной зоны $E_g \leq 1$ эВ.

Табл.2. Ширина запрещенной зоны для кристаллов $LiMO_2$ ($M = B, Al, Ga, In, Tl$) для разных ПП

Table 2. Band gap values for $LiMO_2$ crystals ($M = B, Al, Ga, In, Tl$) for different pseudopotentials (PP).

E_g	LDA	PBE			PBEsol
	pw	kjpw	mt	ONCV	
LiBO₂					
CR	–	7.78			–
QE	7.54	7.50	6.53	6.82	6.65
[22]	–	7.44			–
LiAlO₂					
CR	–	7.19			–
QE	6.56	7.11	6.19	6.53	6.32
LiGaO₂					
CR	–	3.58			–
QE	4.03	4.44	5.74	6.05	4.14
LiInO₂					
CR	–	2.04			–
QE	0.74	2.07	1.75	2.30	2.11
LiTiO₂					
CR	–	0.94			–
QE	0.49	0.66	1.43	0.69	0.61

Полная ширина валентной зоны кристаллов $LiMO_2$ ($M = B, Al, Ga, In, Tl$) определяется положением s -состояний атомов кислорода (нижняя полоса из 4 уровней энергии в интервале от -17 до -24 эВ) до вершины валентной зоны (0 эВ), формируемой в основном из p -состояний атомов кислорода (верхняя полоса из 12 уровней энергии). В нижней части верхней валентной зоны можно проследить по структуре зон и слабым вкладам (от 10 до 20%) дополнительную группу, произошедшую из s -состояний катионов M (B, Al, Ga, In, Tl), которые также видны и на графиках плотности состояний кристаллов $LiMO_2$ (рис.2). Обычно s -состояния катионов M (B, Al, Ga, In, Tl) образуют характер-

ную среднюю полосу с двумя уровнями энергии, отделенную от верхней и нижней валентных зон запрещенными полосами энергии [12-14, 18, 23]. На графиках $N(E)$ эти особенности расположены в интервале от -10 до -5 эВ (рис.2).

В целом валентная зона рассматриваемых соединений демонстрирует качественное сходство с валентными зонами других кристаллов типа ABX_2 семейства халькопирита [24-26]. Экстремумы валентной зоны и зоны проводимости кристаллов $LiMO_2$ расположены в точке Γ . Вблизи вершины валентной зоны размещены уровни энергии с симметрией Γ_{4v} и Γ_{5v} . Интервал между данными уровнями определяет кристаллическое расщепление $\Delta_{КР} = E(\Gamma_{4v}) -$

$E(\Gamma_{5V})$, которое характеризуется наличием в составе кристаллов катионов разного сорта (Li и M).

Дно зоны проводимости в точке Γ для нескольких кристаллов LiMO_2 имеет симметрию Γ_{1C} для других – Γ_{3C} , вследствие этого различаются прямозонные и псевдопрямозонные кристаллы, соответственно. $\Gamma_{4V} \rightarrow \Gamma_{1C}$ – переход разрешен по симметрии, $\Gamma_{4V} \rightarrow \Gamma_{3C}$ – переход запрещен.

Увеличение атомного номера катиона в ряду $\text{B} \rightarrow \text{Al} \rightarrow \text{Ga} \rightarrow \text{In} \rightarrow \text{Tl}$ (рис.1) приводит к уменьшению полной ширины валентной зоны и ширины запрещенной зоны E_g , что влияет на изменение свойств в ряду кристаллов $\text{LiBO}_2 \rightarrow \text{LiAlO}_2 \rightarrow \text{LiGaO}_2 \rightarrow \text{LiInO}_2 \rightarrow \text{LiTlO}_2$ от явных диэлектриков (первые три) до узкозонных (LiTlO_2) полупроводников с шириной запрещенной зоны E_g менее 3 эВ.

Анализ парциальных вкладов атомов в дно зоны проводимости показал (рис.2), что основной вклад в эту область у кристалла LiBO_2 вносят свободные p -состояния атомов B (75%) и s -состояния атомов O (17%). В кристалле LiAlO_2 – 85% дают p -состояния Al с примесью s -состояний атомов O (12%). В случае LiGaO_2 основной вклад дают p -состояния атомов Ga (90%).

Для LiInO_2 основной вклад реализуется за счет s -состояний атомов O (54%), s -состояний атомов In (24%) и s -состояний Li (20%). В кристалле LiTlO_2 имеются вклады состояний всех атомов примерно одинаковой величины от 20 до 30%. Вклад s -состояний атомов Tl равен 19%.

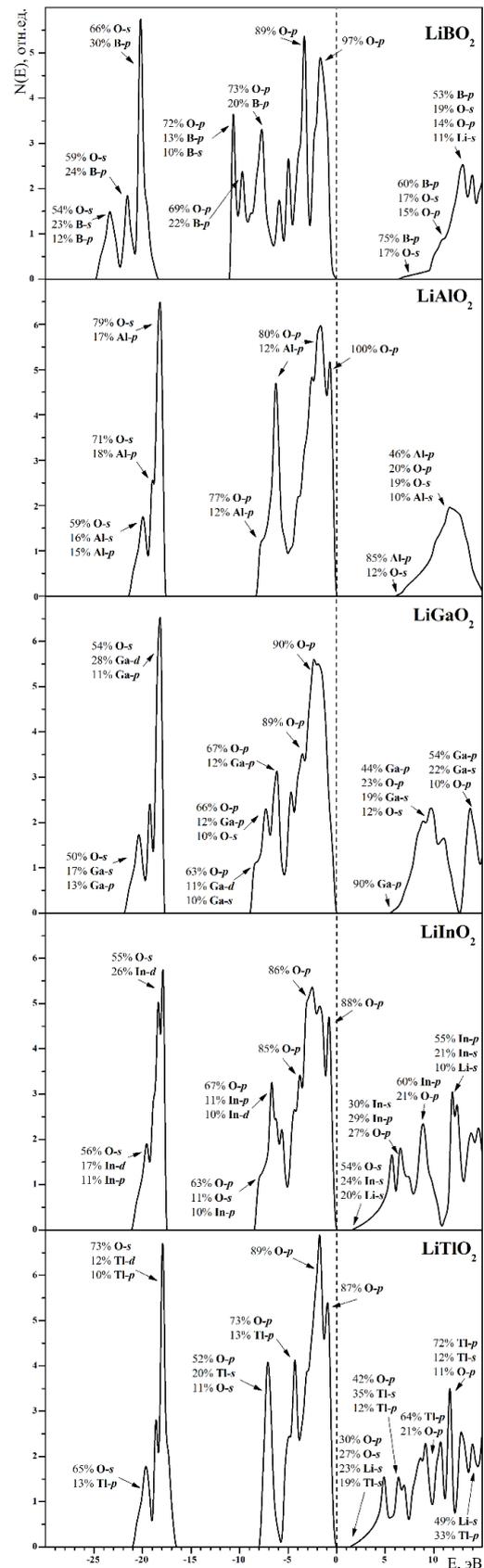


Рис.2. Плотность состояний кристаллов LiMO_2 .

Fig.2. Density of states of crystals LiMO_2 .

Таким образом, установлено, что структура края зоны проводимости определяется химическим составом кристаллов LiMO_2 , что прослеживается на рисунках 1 и 2. В структуре катионной подрешетки прослеживается закономерность изовалентного замещения атомов в следующем ряду $\text{B} \rightarrow \text{Al} \rightarrow \text{Ga} \rightarrow \text{In} \rightarrow \text{Tl}$. Цифрами на рис. 1 обозначены номера неприводимых представлений, по которым преобразуются соответствующие кристаллические орбитали.

Выводы

Исследование алмазоподобных кристаллов LiMO_2 ($M = \text{B, Al, Ga, In, Tl}$) в несвойственной для них структуре с решеткой халькопирита, большинство из них кристаллизовалось подобно $\alpha\text{-LiFeO}_2$ в тетрагональной структуре, показывает возможности применения современных квантово-механических подходов, основанных на методах теории функционала плотности, реализованных в кодах CRYSTAL и Quantum Espresso, для решения одной из задач материаловедения – компьютерное моделирование, теоретическое изучение и предсказание свойств кристаллов, которые еще не были синтезированы (гипотетические), для определения возможностей их практического применения. Полученные результаты компьютерного моделирования указывают на то, что рассматриваемые соединения LiMO_2 сочетают свойства полупроводников и диэлектриков, а данные об их кристаллической структуре и энергетической зонной структуре расширяют сведения о роли химического состава тройных Li-содержащих халькогенидов LiMX_2 [1, 25, 26, 27].

Список литературы

1. Khan A., Sajjad M., Murtaza G., Laref A. Anion-cation replacement effect on the structural and optoelectronic properties of the LiMX_2 ($M = \text{Al, Ga, In; X = S, Se, Te}$) compounds: A first principles study // ZNA. 2018. V.73, №7. P.645-655.
2. Hoppe V.R., Schepe B. Über Alkallindate: LiInO_2 und NaInO_2 // Z. anorg. allg. Chemie. 1958. V.295. p.233-240.
3. Hoppe R., Werding G. Oxothallate der Alkalimetalle // Z. anor. allg. Chem. 1961. V.307. P.174-186.
4. Hoppe R., Hebecker Ch. Zur Polymorphie des LiTiO_2 // Z. anor. allg. Chem. 1965. V.335. P.80-84.
5. Hoppe R., Panek P. Zur Kenntnis von $\alpha\text{-LiTiO}_2$ // Z. anor. allg. Chem. 1971. V.384. P.97-192.
6. Безносиков Б.В., Александров К.С. Прогноз новых соединений в семействе делафоссита // Журнал структурной химии. 2009. Т.50, №1. С.108-113.
7. Duginova E.B. Electron structure lithiumlike hypothetical structure // Actual Problems of Solid State Physics: book of abstract XI Intern. Scient. Conf., Minsk, 19-23 May 2025 – «Scientific-Practical Materials Research Centre of NAS of Belarus», 2025. P.33.
8. Marezio M. The Crystal Structure of LiGaO_2 // Acta Cryst. 1965. V.18. p.481.
9. Zachariasen W.I. The Crystal Structure of Lithium Metaborate // Acta Cryst. 1964. V.17. p.749.
10. Lehmann V.H., Hesselbarth H. Über eine neue Modifikation des LiAlO_2 // Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie. 1961. V.313. p.117-120.
11. Marezio M., Remeika J.P. Polymorphism of LiMO_2 Compounds and High-Pressure Single-Crystal Synthesis of LiBO_2 // The Journal of Chemical Physics. 1966. V. 44, №9. p.3348-3353.
12. Басалаев Ю.М., Болдырева Е.С., Дугинова Е.Б. Электронные и колебательный свойства кристаллов LiBO_2 // Известия вузов. Физика. 2018. Т.61, №10. С.107-113.
13. Басалаев Ю.М., Болдырева Е.С., Дугинова Е.Б. Первопринципное исследование электронной структуры метабората лития // Журнал структурной химии. 2018. Т.59, №7. С.1563-1568.
14. Jaffe J.E., Zunger A. Theory of the band-gap anomaly in ABC_2 chalcopyrite semiconductors // Phys. Rev. B. 1984. V.29, №4. p.1882-1906.
15. Baroni S., Gironcoli S., Dal Corso A., Giannozzi P. Phonons and related crystal properties from density-functional perturbation theory // Rev. Mod. Phys. 2001. V.73. p.515.
16. Dovesi R., Orlando R., Civalleri B., Roetti C., Saunders V.R., Zicovich-Wilson C.M. CRYSTAL: a computational tool for the ab initio study of the electronic properties of crystals // Zeit. Kristallogr. 2005. V.220. p.571-573.
17. Perdew J.P., Ruzsinszky A., Csonka G.I., Vydrov O.A., Scuseria G.E., Constantin L.A., Zhou X., Burke K. Restoring the Density-Gradient Expansion for Exchange in Solids and Surfaces // Phys. Rev. Lett. 2008. V.100. p.136406.
18. Basalaev Y.M., Duginova E.B., Duginov E.V., Basalaeva O.G. Band structure and proper-

ties of a new crystal of the chalcopyrite family: LiGaSe_2 // *Solid State Communications*. 2025. V.403. p.116005.

19. Hamann D.R. Optimized norm-conserving Vanderbilt pseudopotentials // *Phys. Rev. B*. 2013. V.88. p.085117.

20. Monkhorst H.J., Pack J.D. Special points for Brillouin-zone integrations // *Phys. Rev. B*. 1976. V.13. p.5188.

21. Hirose E., Kataoka K., Nagata H., Akimoto J., Sasaki T., Niwa K., Hasegawa M. Lithium ionic conductivities of α - LiBO_2 with two-dimensional Li-Li networks and γ - LiBO_2 with three-dimensional ones synthesized under high pressure // *Journal of Solid State Chemistry*. 2019. V.274, p.100-104.

22. Ziemke C.D., Nguyen H.M., Amaya-Roncancio S., Gahl J., Xing Y., Heitmann T.W., Wexler C. Formation of lattice vacancies and their effects on lithium-ion transport in LiBO_2 crystals: comparative ab initio studies // *J. Mater. Chem. A*. 2025. V.13, p.3146-3162.

23. Jaffe J.E., Zunger A. Electronic structure of the ternary chalcopyrite semiconductors CuAlS_2 , CuGaS_2 , CuInS_2 , CuAlSe_2 , CuGaSe_2 , and CuInSe_2 // *Phys. Rev. B*. 1983. V.28. pp.5822-5847.

24. Basalaev Y.M., Poplavnoi A.S. Crystal chemistry, electronic and vibrational structure of compounds with chalcopyrite lattice // *Chalcopyrite: Chemical Composition, Occurrence and Uses*, 2014. P. 115-173.

25. Basalaev Yu.M., Zhuravlev Yu.N., Kitova E.B., Poplavnoi A.S. Chemical bonding in isostructural Li-containing ternary chalcogenides // *Journal of structural chemistry*. 2007. V.48, №6. P.1001-1005.

26. Басалаев Ю.М., Дугинов Е.В., Дугинова Е.Б. Динамика решетки и упругие свойства кристаллов LiMS_2 ($M = \text{B, Al, Ga, In}$) со структурой халькопирита // *Успехи современного естествознания*. 2018. №11-2. С.199-204.

27. Atuchin V.V., Isaenko L.I., Lobanov S.I., Goloshumova A.A., Molokeev M.S., Zhang Z., Zhang X., Jiang X., Lin Z. Anisotropic thermal expansion and electronic structure of LiInSe_2 // *Molecules*. 2022. V.27. p.5078.

Информация об авторах

Е.Б. Дугинова – кандидат физико-математических наук, доцент, заместитель директора горного института по НР КузГТУ.

Ю.М. Басалаев – доктор физико-математических наук, профессор КузГТУ.

С.А. Маринова – кандидат физико-математических наук, доцент кафедры физики РГАУ – МСХА им. К.А. Тимирязева.

О.Г. Басалаева – кандидат философских наук, доцент кафедры информационных технологий, КемГМУ.

References

1. Khan A., Sajjad M., Murtaza G., Laref A. (2018) Anion-cation replacement effect on the structural and optoelectronic properties of the LiMX_2 ($M = \text{Al, Ga, In; X = S, Se, Te}$) compounds: A first principles study. *ZNA*, 73(7), 645.

2. Hoppe V.R., Schepe B. (1958) Über Alkallindate: LiInO_2 und NaInO_2 . *Z. anorg. allg. Chem.*, 295, 233.

3. Hoppe R., Werding G. (1961) Oxothallate der Alkalimetalle. *Z. anorg. allg. Chem.*, 307, 174.

4. Hoppe R., Hebecker Ch. (1965) Zur Polymorphie des LiTiO_2 . *Z. anorg. allg. Chem.*, 335, 80.

5. Hoppe R., Panek P. (1971) Zur Kenntnis von α - LiTiO_2 . *Z. anorg. allg. Chem.*, 384, 97.

6. Beznosikov B.V., Aleksandrov K.S. (2009) Predictions of compounds in the family of delafosites. *Journal of Structural Chemistry*, 50(1), 102.

7. Duginova E.B. (2025) Electron structure lithiumlic hypothetical structure // *Actual Problems of Solid State Physics: book of abstract XI Intern. Scient. Conf., Minsk, 19-23 May 2025 – «Scientific-Practical Materials Research Centre of NAS of Belarus»*, 33.

8. Marezio M. (1965) The Crystal Structure of LiGaO_2 . *Acta Cryst.*, 18, 481.

9. Zachariasen W.I. (1964) The Crystal Structure of Lithium Metaborate. *Acta Cryst.*, 17, 749.

10. Lehmann V.H., Hesselbarth H. (1961) Über eine neue Modifikation des LiAlO_2 . *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*, 313, 117.

11. Marezio M., Remeika J.P. (1966) Polymorphism of LiMO_2 Compounds and High-Pressure Single-Crystal Synthesis of LiBO_2 . *The Journal of Chemical Physics*, 44(9), 3348.

12. Basalaev Y.M., Boldyreva E.S., Duginova E.B. (2018) Electronic and vibrational properties of LiBO_2 crystals. *Russian physics journal*, 61(10), 107.

13. Basalaev Y.M., Boldyreva E.S., Duginova E.B. (2018) An *ab initio* study of electronic struc-

ture of lithium metaborate. *Journal of Structural Chemistry*, 59(7), 1501.

14. Jaffe J.E., Zunger A. (1984) Theory of the band-gap anomaly in ABC_2 chalcopyrite semiconductors. *Phys. Rev. B.*, 29(4), 1882.

15. Baroni S., Gironcoli S., Dal Corso A., Giannozzi P. (2001) Phonons and related crystal properties from density-functional perturbation theory. *Rev. Mod. Phys.*, 73, 515.

16. Dovesi R., Orlando R., Civalieri B., Roetti C., Saunders V.R., Zicovich-Wilson C.M. (2005) CRYSTAL: a computational tool for the ab initio study of the electronic properties of crystals. *Zeit. Kristallogr.*, 220, 571.

17. Perdew J.P., Ruzsinszky A., Csonka G.I., Vydrov O.A., Scuseria G.E., Constantin L.A., Zhou X., Burke K. (2008) Restoring the Density-Gradient Expansion for Exchange in Solids and Surfaces. *Phys. Rev. Lett.*, 100, 136406.

18. Basalaev Y.M., Duginova E.B., Duginov E.V., Basalaeva O.G. (2025) Band structure and properties of a new crystal of the chalcopyrite family: LiGaSe_2 . *Solid State Communications.*, 403, 116005.

19. Hamann D.R. (2013) Optimized norm-conserving Vanderbilt pseudopotentials. *Phys. Rev. B*, 88, 085117.

20. Monkhorst H.J., Pack J.D. (1976) Special points for Brillouin-zone integrations. *Phys. Rev. B*, 13, 5188.

21. Hirose E., Kataoka K., Nagata H., Akimoto J., Sasaki T., Niwa K., Hasegawa M. (2019) Lithium ionic conductivities of α - LiBO_2 with two-dimensional Li-Li networks and γ - LiBO_2 with three-dimensional ones synthesized under high pressure // *Journal of Solid State Chemistry*, 274, 100.

22. Ziemke C.D., Nguyen H.M., Amaya-Roncancio S., Gahl J., Xing Y., Heitmann T.W., Wexler C. (2025) Formation of lattice vacancies and their effects on lithium-ion transport in LiBO_2 crystals: comparative ab initio studies. *J. Mater. Chem. A*, 13, 3146.

23. Jaffe J.E., Zunger A. (1983) Electronic structure of the ternary chalcopyrite semiconduc-

tors CuAlS_2 , CuGaS_2 , CuInS_2 , CuAlSe_2 , CuGaSe_2 , and CuInSe_2 . *Phys. Rev. B.*, 28, 5822.

24. Basalaev Y.M., Poplavnoi A.S. (2014) Crystal chemistry, electronic and vibrational structure of compounds with chalcopyrite lattice. *Chalcopyrite: Chemical Composition, Occurrence and Uses*, 115.

25. Basalaev Yu.M., Zhuravlev Yu.N., Kitova E.B., Poplavnoi A.S. (2007) Chemical bonding in isostructural Li-containing ternary chalcogenides. *Journal of Structural Chemistry*, 48(6), 1001.

26. Basalaev Y.M., Duginova E.B., Duginov E.V. (2018) Lattice dynamics and elastic properties of LiMS_2 ($M = \text{B, Al, Ga, In}$) with a chalcopyrite structure. *Advances in Modern Natural Sciences*, 11-2, 199.

27. Atuchin V.V., Isaenko L.I., Lobanov S.I., Goloshumova A.A., Molokeyev M.S., Zhang Z., Zhang X., Jiang X., Lin Z. (2022) Anisotropic thermal expansion and electronic structure of Li-InSe_2 . *Molecules*, 27, 5078.

Information about the authors

E. B. Duginova – Candidate of Physical and Mathematical Sciences, Associate Professor, Deputy Director for Research of the Mining Institute at KuzSTU.

Y. M. Basalaev – Doctor of Physical and Mathematical Sciences, Professor at KuzSTU.

S. A. Marinova – Candidate of Physical and Mathematical Sciences, Associate Professor of the Physics Department at RSAU-MAA named after K.A. Timiryazev.

O. G. Basalaeva – Candidate of Philosophical Sciences, Associate Professor of the Department of Information Technologies at Kemerovo State Medical University.

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

Статья поступила в редакцию 30.06.2025; одобрена после рецензирования 25.08.2025; принята к публикации 01.09.2025.

The article was received by the editorial board on 30 Jun. 2025; approved after reviewing 25 Aug. 2025; accepted for publication 01 Sep. 2025.

Научная статья

1.3.8. Физика конденсированного состояния (физико-математические науки)

УДК 666.775-798.2

doi: 10.25712/ASTU.1811-1416.2025.03.006

ИССЛЕДОВАНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ ПОЛУЧЕНИЯ ПОРОШКА СИАЛОНА В РЕЖИМЕ САМОРАСПРОСТРАНЯЮЩЕГОСЯ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОГО СИНТЕЗА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ SiO_2 РАЗНЫХ ФРАКЦИЙ

Людмила Александровна Кондратьева

Самарский государственный технический университет, ул. Молодогвардейская, 244, 443100, Самара, Россия
schiglou@yandex.ru, <https://orcid.org/00000002-3940-9511>

Аннотация. Представлены результаты исследований возможности получения порошка сиалона по азидной технологии самораспространяющегося высокотемпературного синтеза. Получение сиалона осуществлялось при горении реакционной шихты, состоящей из азиды натрия NaN_3 , фторида алюминия AlF_3 и оксида кремния SiO_2 . Оксид кремния использовался в виде кварцевого песка двух фракций (0,8-1,2 мм и 0,1-0,3 мм) и аэросила. Использование кварцевого песка фракции 0,1-0,3 мм привело к получению продукта с наибольшим количеством фазы сиалона (55 %). Кроме этого, сиалон состава $\text{Si}_{1.96}\text{Al}_{0.04}\text{O}_{1.04}\text{N}_{1.96}$ удалось синтезировать уже при температуре 1200°C, что на несколько сотен градусов ниже температуры получения сиалонов по другим технологиям. Микроструктура целевого продукта, при использовании в шихте SiO_2 - NaN_3 - AlF_3 кварцевого песка с размером частиц 0,1-0,3 мм, состояла из равноосных частиц сиалона $\text{Si}_{1.96}\text{Al}_{0.04}\text{O}_{1.04}\text{N}_{1.96}$, гексафторалюмината натрия Na_3AlF_6 и оксида кремния SiO_2 . Средний размер частиц сиалона находился в пределах от 100 до 150 нм. В продукте, который был синтезирован из шихты, в состав которой входил аэросил, обнаружены фазы сиалоны другого состава $\text{Si}_{1.6}\text{Al}_{0.4}\text{O}_{1.4}\text{N}_{1.6}$ (8%) и SiAlON (12%). Это говорит о том, что разные фракции SiO_2 в исходной шихте оказывают влияние на фазовый состав не только всего конечного продукта, но и на состав сиалона.

Ключевые слова: сиалон, оксид кремния, кварцевый песок, аэросил, самораспространяющийся высокотемпературный синтез, азид натрия.

Для цитирования: Кондратьева Л.А. Исследование возможности получения порошка сиалона в режиме самораспространяющегося высокотемпературного синтеза с использованием SiO_2 разных фракций // Фундаментальные проблемы современного материаловедения. 2025. Т. 22, № 3. С. 300-311. doi: 10.25712/ASTU.1811-1416.2025.03.006.

Original article

STUDY OF THE POSSIBILITY OF PRODUCING SIALON POWDER IN THE MODE OF SELF-PROPAGATION HIGH-TEMPERATURE SYNTHESIS USING SiO_2 DIFFERENT FRACTIONS

Ludmila A. Kondratieva

Samara State Technical University, Molodogvardeyskaya Str., 244, Samara, 443100, Russia
schiglou@yandex.ru, <https://orcid.org/00000002-3940-9511>

Abstract. The article presents the results of studies of the possibility of obtaining sialon powder using the azide technology of self-propagating high-temperature synthesis. Sialon was obtained by burning a reaction mixture consisting of sodium azide NaN_3 , aluminum fluoride AlF_3 and silicon oxide SiO_2 . Silicon oxide was used in the form of quartz sand of two fractions (0.8-1.2 mm and 0.1-0.3 mm) and aerosil. The use of quartz sand of the 0.1-0.3 mm fraction resulted in obtaining a product with the highest amount of the sialon phase (55%). In addition, sialon of the composition $\text{Si}_{1.96}\text{Al}_{0.04}\text{O}_{1.04}\text{N}_{1.96}$ was synthesized already at a temperature of 1200°C, which is several hundred degrees lower than the temperature of obtaining sialons using other technologies. The microstructure of the target

product, when using quartz sand with a particle size of 0.1-0.3 mm in the SiO₂-NaN₃-AlF₃ charge, consisted of equiaxed particles of sialon Si_{1.96}Al_{0.04}O_{1.04}N_{1.96}, sodium hexafluoroaluminate Na₃AlF₆ and silicon oxide SiO₂. The average particle size of sialon was in the range from 100 to 150 nm. In the product synthesized from the batch containing aerosil, sialon phases of a different composition were found: Si_{1.6}Al_{0.4}O_{1.4}N_{1.6} (8%) and SiAlON (12%). This indicates that different fractions of SiO₂ in the initial batch affect the phase composition of not only the entire final product, but also the composition of sialon.

Keywords: sialon, silicon oxide, quartz sand, aerosil, self-propagating high-temperature synthesis, sodium azide.

For citation: Kondratieva, L. A. (2025). Study of the possibility of obtaining sialon powder in the mode of self-propagating high-temperature synthesis using SiO₂ of different fractions. *Fundamental'nye problemy sovremennogo materialovedeniya (Basic Problems of Material Science (BPMS))*, 22(3), 300-311. (In Russ.). doi: 10.25712/ASTU.1811-1416.2025.03.006.

Введение

SiAlON-сплавы считаются перспективными конструкционными материалами благодаря своим хорошим механическим свойствам: прочности, износостойкости и вязкости разрушения, а также хорошей химической стойкости. Поэтому, сialон широко используется в качестве высокотемпературной конструкционной керамики в режущих инструментах, абразивных материалах и износостойких компонентах в химической, нефтяной и газовой промышленности [1]. При изготовлении сialоновой керамики преимущественно используются такие методы, как искровое плазменное спекание [2], азотирование [3] и самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС) [4, 5]. СВС - это процесс, происходящий при горении, инициирующийся на маленьком участке реакционной смеси и в дальнейшем быстро распространяющийся через весь образец. Метод СВС обладает низким энергопотреблением, коротким временем реакции, высокой чистотой продуктов и простыми требованиями к оборудованию [6-9].

Получение порошка β-SiAlON [10] в режиме горения обычно происходит в атмосфере N₂ под высоким давлением от 0,5 до нескольких десятков мегапаскалей [11, 12]. Порошок β-SiAlON был успешно синтезирован в процессе горения с добавлением разбавителей и механической активацией при относительно низком давлении азота 1 МПа [13, 14]. Снижение температуры горения и замедление кинетики реакции - основные причины, по которым в реакции вместо металлических порошков Si и Al используются такие соединения, как β-SiAlON, Si₃N₄ и AlN [15]. Использование этих соединений также повышает скорость превращения ре-

агентов, предотвращает агломерацию, улучшает процесс нитрирования и, следовательно, повышает чистоту конечных продуктов синтеза. Некоторые исследователи [16-18] ранее сообщали о влиянии различных оксидов, используемых в качестве сырья, на синтез сialонов, получаемых с помощью метода СВС. Было обнаружено, что SiO₂ является лучшим источником кислорода, чем Al₂O₃, при синтезе β-SiAlON методом СВС при низком давлении. Однако чистота порошков β-SiAlON, полученных с использованием SiO₂ оказалась низкой. Это было связано с тем, в конечном продукте присутствовал остаточный непрореагировавший, но расплавленный и объединенный в агломераты чистый кремний, на образование которого повлияли высокая температура реакций и скорость процесса синтеза, а также отсутствие диффузии азота во фронте горения [19, 20].

Одной из разновидностей метода СВС, где в качестве твердого азотирующего реагента выступает азид натрия, а галогениды играют роль активирующей добавки, является азидная технология самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС-Аз) [21, 22]. При нагреве в волне горения азид разлагается с выделением активного азота, что облегчает реакцию азотирования. А при разложении галогенида в процессе горения образуется большое количество газообразных продуктов, которые приводят к **разрыхлению реакционной шихты, препятствуя тем самым агломерации частиц** [23-26].

Целью работы являлось изучение возможности синтеза порошка сialона по азидной технологии СВС, используя в качестве источника алюминия - фторид натрия AlF₃, а в качестве источника кремния SiO₂ разных фракций.

Методика исследований

Изучение возможности синтеза сиалона по азидной технологии самораспространяющегося высокотемпературного синтеза проводилось с использованием порошков азид натрия NaN_3 (чистота 98,7 масс. %), фторид алюминия AlF_3 (чистота 99,3 масс. %) и оксида кремния SiO_2 трех фракций:

- кварцевый песок (содержание SiO_2 не менее 99,5 масс. %, размер частиц (средняя фракция) $\sim 0,8-1,2$ мм);
- кварцевый песок (содержание SiO_2 не менее 99,0 масс. %, размер частиц (очень мелкая фракция) $\sim 0,1-0,3$ мм);
- аэросил (содержание SiO_2 не менее 99,9 масс. %, размер частиц $\sim 10-40$ нм).

Исследование возможности синтеза сиалона в режиме СВС с использованием NaN_3 , AlF_3 и SiO_2 разных фракций проводилось в реакторе СВС-Аз (рис. 1).

Необходимое количество порошка того или иного исходного компонента шихты SiO_2 - NaN_3 - AlF_3 отдельно друг от друга взвешивались, ссыпались в фарфоровую ступку и тщательно перемешивались до получения однородной смеси. Полученную смесь пересыпали в стакан из кальки и опускали в реактор-СВС. На поверхности порошковой смеси, для осуществления инициирования реакции горения, размещали вольфрамовую спираль. Реактор заполняли азотом до давления 4 МПа и подавали напряжение на спираль. Реакционная шихта воспламенялась и происходило ее полное сгорание.

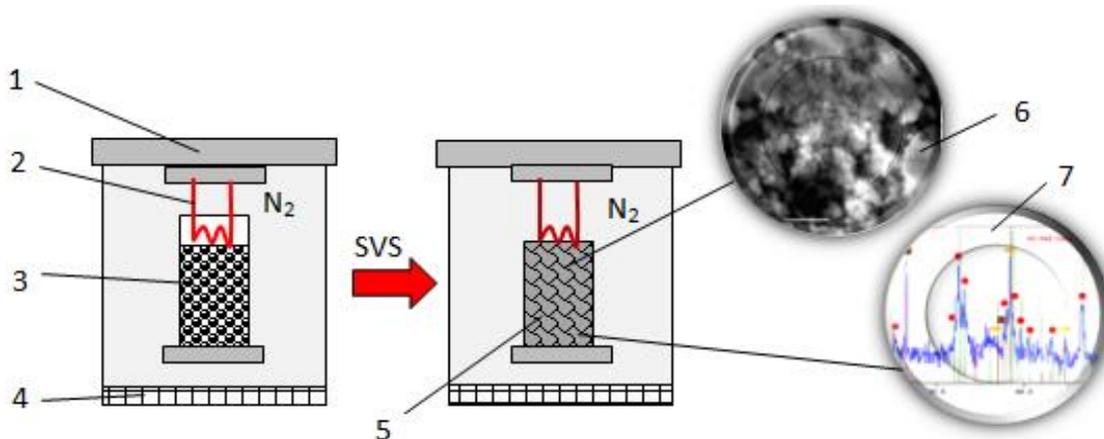


Рис. 1. Схема получения целевого продукта по азидной технологии самораспространяющегося высокотемпературного синтеза: 1 – крышка; 2 – вольфрамовая спираль; 3 – образец (смесь компонентов); 4 – фильтр; 5 – конечный продукт; 7 – микроструктура; 8 – рентгенограмма

Fig. 1. Scheme of obtaining the target product using the azide technology of self-propagating high-temperature synthesis: 1 – lid; 2 – tungsten coil; 3 – sample (mixture of components); 4 – filter; 5 – final product; 7 – microstructure; 8 – X-ray diffraction pattern

После завершения процесса горения получившийся продукт оставляли остывать в реакторе под давлением. И только по истечении 15-20 минут производилось его извлечение и дальнейшая промывка водой на воронке Бюнера. Сушка промытого продукта проводилась на открытом воздухе [23, 24, 25].

Все продукты, синтезированные методом СВС-Аз, были подвергнуты исследованиям микроструктуры на растровом электронном микроскопе JSM-6390A и фазового состава на дифрактометре ARL X'trA-138.

Результаты и обсуждение

В табл. 1 представлены экспериментальные результаты синтеза продуктов, которые показали, что температура горения не была высока и варьировалась в пределах от 1200 до 1600°C.

Максимальная температура горения $T_r = 1600^\circ\text{C}$ была зафиксирована в образце №1, где в качестве исходного компонента оксида кремния был взят кварцевый песок размером 0,8-1,2 мм. Температура горения в образцах №2 и №3 составляла 1200°C и 1300°C соответствен-

но, и была ниже чем в образце №1. Это было связано с более мелким размером частиц SiO_2 в образце №1

Параметры процесса горения и характеристики полученного продукта из образца №2, где в качестве компонента SiO_2 использовался кварцевый песок с размером частиц 0,1-0,3 мм, отличались от других исследований тем, что температура горения была на несколько сотен градусов меньше, рН приближалось к нейтральному значению и цвет продукта имел темно-серый цвет, а не черный, как при синтезе образцов №1 и №3.

Использование в исходной шихте SiO_2 оксида кремния разного размера практически никак не отражалось на внешнем виде полученного продукта (рис. 2). Продукты представляли собой изделия цилиндрической формы пористой структуры с неровными поверхностями, на которых частично еще остались обугленные

(продукт №1 и №3) (рис. 2а и 2в) и недогоревшие (продукт №2) (рис. 2б) кусочки калькового стакана.

Такая форма и структура полученных продуктов (рис. 2) связана с тем, что протекание в процессе синтеза реакций, сопровождающихся выделением газообразных компонентов, которые приводили к разрыхлению шихты, препятствовали спеканию частиц и как следствие этих процессов к получению продуктов в виде пористых цилиндров, состоящих из соединенных между собой порошковых частиц.

Первоначально полученные продукты состояли из соединенных между собой частиц порошка черного (продукты №1 и №3) и темно-серого цвета (продукт №2). Синтезированные продукты при небольшом физическом воздействии легко в ручную разрушались и превращались в порошковую смесь.

Таблица 1. Экспериментальные результаты синтеза СВС-продукта из шихты $\text{SiO}_2\text{-NaN}_3\text{-AlF}_3$ с использованием частиц SiO_2 разного размера

Table 1. Experimental results of the synthesis of SHS product from $\text{SiO}_2\text{-NaN}_3\text{-AlF}_3$ batch using SiO_2 particles of different sizes

№ образца	Название исходного SiO_2	Размер частиц исходного SiO_2	Температура горения, T_r : К	Кислотно-щелочной баланс (рН)	Цвет конечного порошкового продукта
1	Кварцевый песок	0,8-1,2 мм	1600	12	Черный
2	Кварцевый песок	0,1-0,3 мм	1200	9	Темно-серый
3	Аэросил	10-40 нм	1300	12	Черный



Рис. 2. Конечные продукты, образовавшиеся после сгорания исходной шихты $\text{SiO}_2\text{-NaN}_3\text{-AlF}_3$, с учетом использования частиц SiO_2 разного размера: а) 0,8-1,2 мм; б) 0,1-0,3 мм; в) 10-40 нм

Fig. 2. Final products formed after combustion of the initial batch $\text{SiO}_2\text{-NaN}_3\text{-AlF}_3$, taking into account the use of SiO_2 particles of different sizes: а) 0.8-1.2 mm; б) 0.1-0.3 mm; в) 10-40 nm

Согласно результатам фазового анализа конечный продукт не должен был получиться черного цвета, так как известно, что порошки сиалона и алюминия имеют серый цвет. Порошок гексафторалюмината натрия Na_3AlF_6 выглядит бесцветными, а фторида натрия NaF – белыми кристаллами. Оксид кремния SiO_2 имеет белый или светло-серый цвет. И только порошок кремния Si может быть темно-серого цвета.

Однако, кремний присутствует лишь в продукте №3, тогда когда цвет продукта №1 тоже черный, но Si в нем не обнаружен. Объяснить такой цвет конечных продуктов можно тем, что криолит Na_3AlF_6 при обработке в высокой температуре изменяет свой цвет. Известно, что при обработке в пламени с кислородным компонентом криолит может стать более

темным или даже черным. А так как его в продукте №1 и №2 практически 30%, то черный цвет целевого продукта более чем вероятен. Однако большое количество сиалона серого цвета (55%) в синтезированном продукте №2 осветляет его и получается продукт темно-серого цвета. В продукте №1 и №3 процентное количество фаз, имеющих светлый цвет, было намного меньше, чем Na_3AlF_6 и существенно на цвет всего целевого продукта не повлияли. Поэтому продукты №1 и №3, получились черного цвета.

Результаты исследований микроструктуры полученных продуктов, образовавшихся после сгорания экзотермической шихты $\text{SiO}_2\text{-NaN}_3\text{-AlF}_3$, где в качестве SiO_2 использовался кварцевый песок, либо аэросил, представлены на рис. 3.

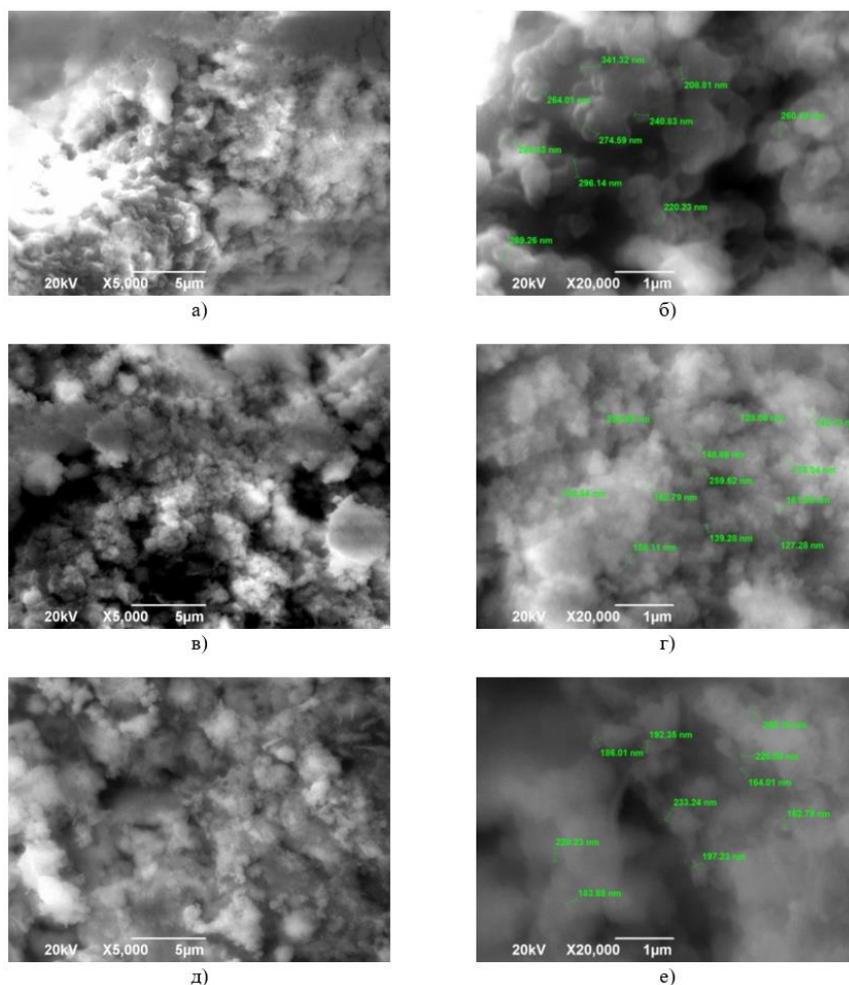


Рис. 3. Микроструктура целевого продукта, получившегося после сгорания шихты $\text{SiO}_2\text{-NaN}_3\text{-AlF}_3$, с учетом использования частиц SiO_2 разного размера: а), б) 0,8-1,2 мм; в), г) 0,1-0,3 мм; д), е) 10-40 нм

Fig. 3. Microstructure of the target product obtained after combustion of the $\text{SiO}_2\text{-NaN}_3\text{-AlF}_3$ charge, taking into account the use of SiO_2 particles of different sizes: а), б) 0.8-1.2 mm; в), г) 0.1-0.3 mm; д), е) 10-40 nm

На рис. 3а и 3б видно, что микроструктура продукта, полученного при сгорании шихты $\text{SiO}_2\text{-NaN}_3\text{-AlF}_3$, где размер частиц SiO_2 был равен 0,8-1,2 мм, представляет собой примыкающие друг к другу агломераты разного размера, каждый из которых состоит из нескольких десятков и/или сотен частиц имеющих средний размер 200-250 нм.

На рис. 3в и 3г видно, что микроструктура продукта, полученного при сгорании шихты

$\text{SiO}_2\text{-NaN}_3\text{-AlF}_3$, где размер частиц SiO_2 был равен 0,1-0,3 мм, представляет собой сгруппированные в определенных участках структуры частицы разного фазового состава, при этом большая часть таких объединений имеет нанозернистую структуру. Размер, входящих в такую структуру частиц, находится в пределах от 100 до 150 нм.

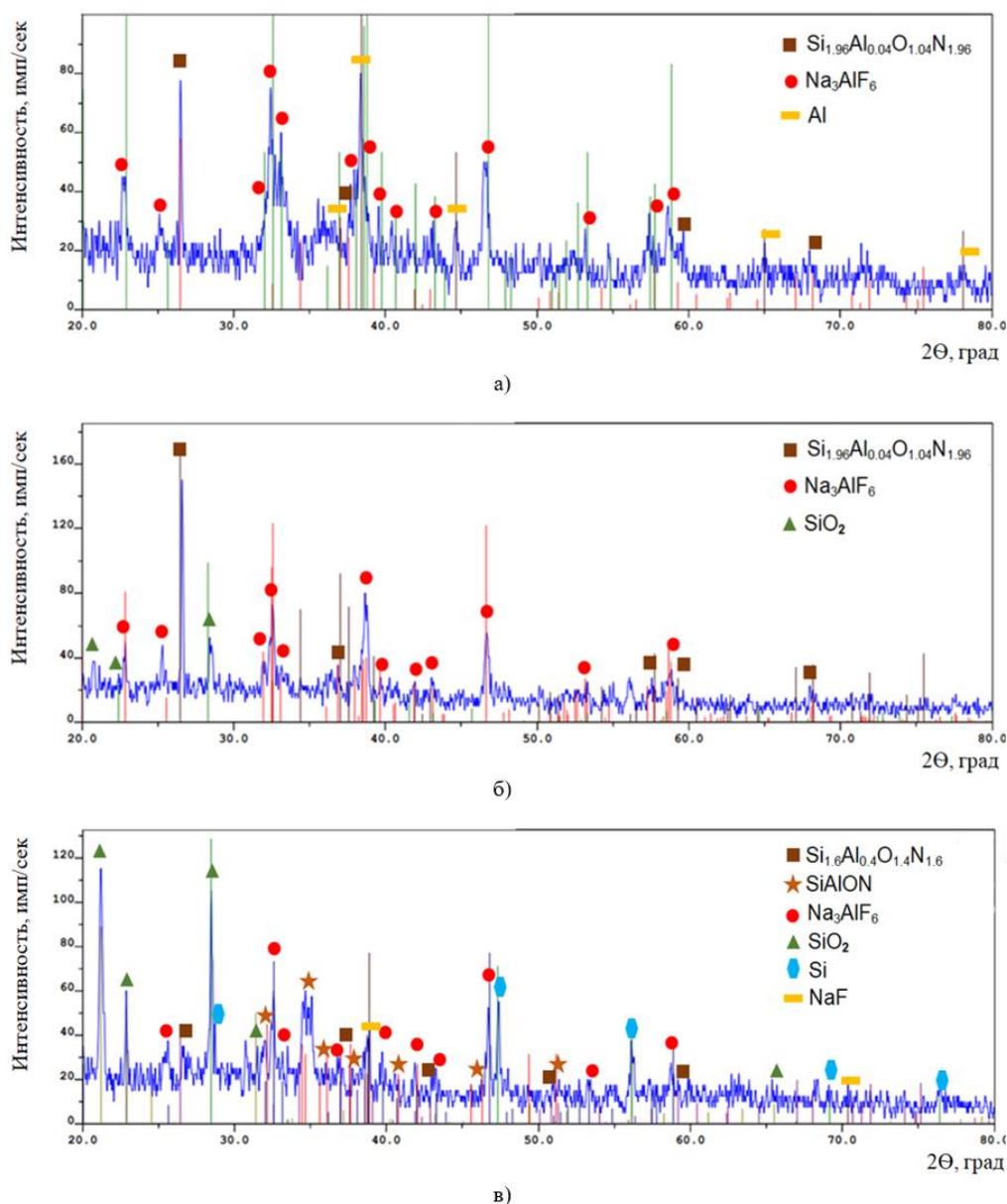


Рис. 4. Рентгенофазовый состав целевого продукта, получившегося после сгорания шихты $\text{SiO}_2\text{-NaN}_3\text{-AlF}_3$, с учетом использования частиц SiO_2 разного размера: а) 0,8-1,2 мм; б) 0,1-0,3 мм; в) 10-40 нм

Fig. 4. X-ray phase composition of the target product obtained after combustion of the $\text{SiO}_2\text{-NaN}_3\text{-AlF}_3$ charge, taking into account the use of SiO_2 particles of different sizes: a) 0.8-1.2 mm; b) 0.1-0.3 mm; c) 10-40 nm

На рис. 3д и 3е видно, что микроструктура продукта, полученного при сгорании шихты $\text{SiO}_2\text{-NaN}_3\text{-AlF}_3$, где размер частиц SiO_2 (аэросил) составлял 10-40 нм, представляет собой равноосные частицы среднего размера 180-220 нм, объединенные в мелкозернистые агломераты. В структуре целевого продукта, однако, можно увидеть и крупные равноосные частицы размером не более 3 мкм.

Результаты исследований фазового состава, согласно рентгенограммам, представленным на рис. 4, показали наличие в целевых продуктах кроме сиалона еще нескольких других фаз.

В табл. 2 представлен сравнительный анализ продуктов СВС, полученных при горении шихты $\text{SiO}_2\text{-NaN}_3\text{-AlF}_3$, а также показано процентное содержание каждой фазы в продуктах синтеза.

В продуктах, при получении которых был использован оксид кремния с размером частиц 0,8-1,2 мм и 0,1-0,3 мм одна из фаз соответствовала сиалону состава $\text{Si}_{1,96}\text{Al}_{0,04}\text{O}_{1,04}\text{N}_{1,96}$ (продукт №1 и №2) (табл. 2). Процентное содержание $\text{Si}_{1,96}\text{Al}_{0,04}\text{O}_{1,04}\text{N}_{1,96}$ в продукте №1 и №2, составляло 33% и 55% соответственно.

В продукте, при получении которого, был использован аэросил со средним размером частиц 10-40 нм, был обнаружен сиалон разного состава $\text{Si}_{1,6}\text{Al}_{0,4}\text{O}_{1,4}\text{N}_{1,6}$ (8%) и SiAlON (12%) (продукт №3) и его количество было значительно меньше, чем количество сиалона фазы $\text{Si}_{1,96}\text{Al}_{0,04}\text{O}_{1,04}\text{N}_{1,96}$ в продуктах №1 и №2.

На всех рентгенограммах побочным продуктом синтеза в режиме СВС-Аз был гексафторалюминат натрия Na_3AlF_6 . Количество

Na_3AlF_6 было самым большим в продуктах №1 и №2 и составляло 32% и 27% соответственно. Побочными продуктами, образовавшимися в процессе горения реакционных шихт $\text{SiO}_2\text{-NaN}_3\text{-AlF}_3$, являлись также элементы Si, Al и соединения SiO_2 , NaF. Наличие в продукте №3 следов фторида натрия говорит о плохо проведенной операции – промывки продукта водой после синтеза.

Наличие Al в продукте №1 указывает на то, что галоидная соль AlF_3 в волне горения разложилась на Al и F. Фтор вступил в реакцию с Na и образовался NaF, который впоследствии был удален из продукта, что подтверждается результатами РФА. А вот алюминий не вступил в реакцию с другими реагентами и остался в чистом виде. Примечательно то, что окисление алюминия в зоне высоких температур не произошло, что было связано с малым количеством кислорода в рабочей атмосфере реактора.

Присутствие в конечном продукте №2 частиц SiO_2 говорит о том, что температура горения была не высока, согласно результатам исследований (табл. 1), что не позволило кварцевому песку фракции 0,1-0,3 мм полностью прореагировать с алюминием и азотом до образования сиалона. SiO_2 , находящийся в центральной части шихты, где температура горения была выше, вступил в реакцию с компонентами разложившегося азида и галогенида, с образованием фазы сиалона. А SiO_2 , находящийся в поверхностных слоях из-за быстрого теплоотвода к холодным стенкам реактора и соответственно еще более низкой температуре чем 1200°C , прореагировать не смог.

Таблица 2. Результаты исследований СВС-продуктов, полученных при горении шихты $\text{SiO}_2\text{-NaN}_3\text{-AlF}_3$, с использованием SiO_2 разного размера

Table 2. Results of studies of SHS products obtained during combustion of $\text{SiO}_2\text{-NaN}_3\text{-AlF}_3$ charge using SiO_2 of different sizes

№ продукта	Размер частиц исходного SiO_2	Фазовый и количественный состав продукта	Форма частиц продукта	Средний размер частиц продукта
1	0,8-1,2 мм	$\text{Si}_{1,96}\text{Al}_{0,04}\text{O}_{1,04}\text{N}_{1,96}$ – 33 %; Na_3AlF_6 – 32 %; Al – 35 %	равноосная	200-250 нм
2	0,1-0,3 мм	$\text{Si}_{1,96}\text{Al}_{0,04}\text{O}_{1,04}\text{N}_{1,96}$ – 55 %; Na_3AlF_6 – 27 %; SiO_2 – 18 %	равноосная	100-150 нм
3	10-40 нм	$\text{Si}_{1,6}\text{Al}_{0,4}\text{O}_{1,4}\text{N}_{1,6}$ – 8 %; SiAlON – 12 %; Na_3AlF_6 – 13 %; SiO_2 – 33 %; Si – 25 %; NaF – 9 %	равноосная	180-220 нм

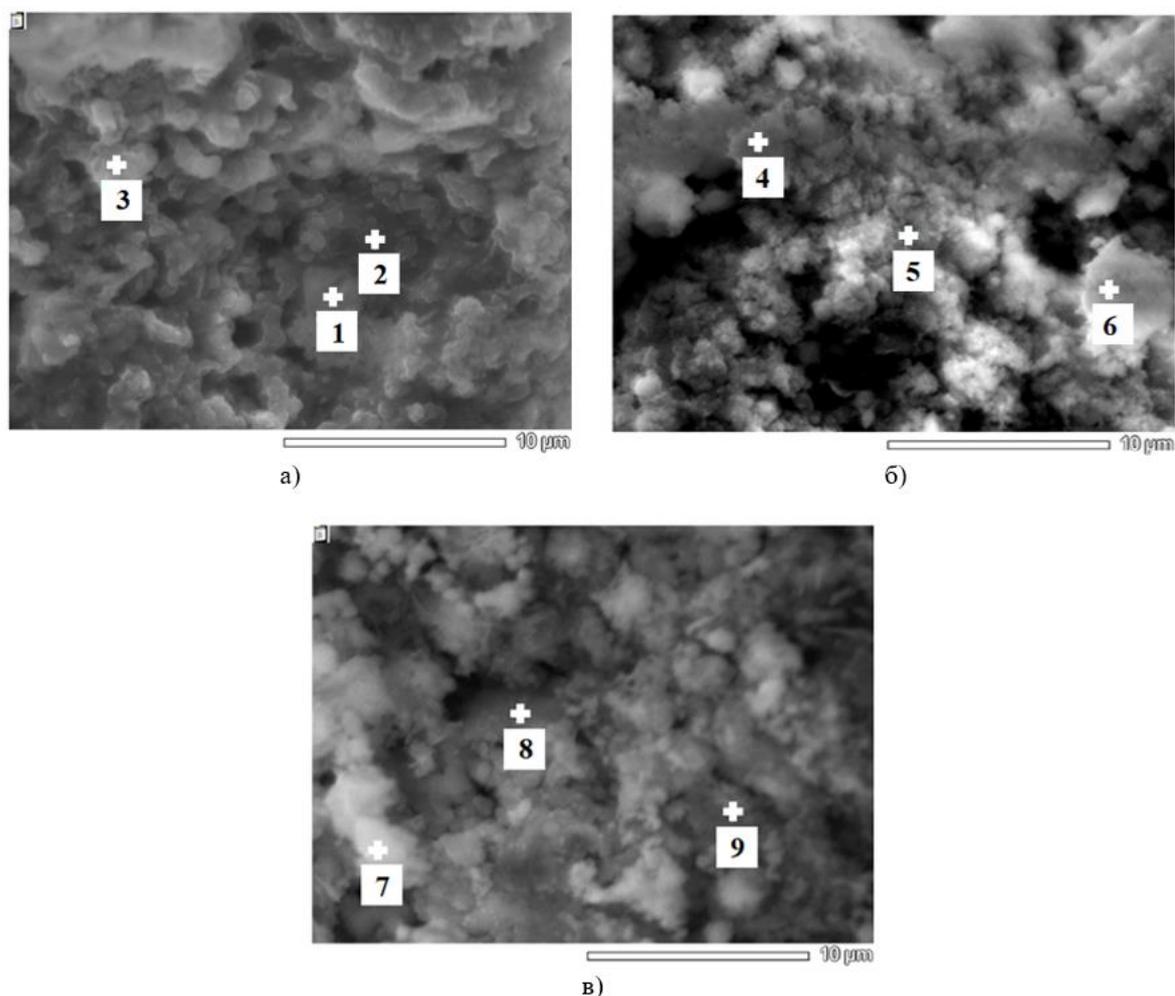


Рис. 5. Микроструктура синтезированных продуктов, с номерами маркеров на частицах: а) продукт №1; б) продукт №2; в) продукт №3

Fig. 5. Microstructure of synthesized products, with marker numbers on particles: a) product No. 1; b) product No. 2; c) product No. 3

В продукте №3 осталось большое количество непрореагировавшего аэросила (33%) и за счет процесса восстановления кремния из его оксида, образовалось большое количество чистого кремния (25%). Все это было связано с очень большой разницей в размерах исходных компонентов, что привело к неравномерности распределения реагентов в шихте и соответственно не полному реагированию реакционных частиц между собой и малому выходу фазы сиалона. Однако в продукте №3 был синтезирован сиалон другого состава, чем в продуктах №1 и №2, а именно сиалон состава $\text{Si}_{1.6}\text{Al}_{0.4}\text{O}_{1.4}\text{N}_{1.6}$ (8%) и SiAlON (12%). Такие результаты указывают на то, что размер SiO_2 в исходной шихте $\text{SiO}_2\text{-NaN}_3\text{-AlF}_3$ оказывает

влияние на фазовый состав синтезируемого не только конечного продукта, но и сиалона.

Присутствие в конечном продукте SiO_2 говорит о том, что температура горения при синтезе продуктов №2 ($T = 1200^\circ\text{C}$) и №3 ($T = 1300^\circ\text{C}$) были не достаточны для прохождения полной реакции образования сиалона из оксида кремния. Так как известно, что сиалон можно получить только при температуре выше 1400°C . Это подтверждается результатами фазового анализа продукта №1, где температура горения реакционной шихты составляла 1600°C (табл. 1) и в конечном продукте отсутствовала фаза SiO_2 . Однако, наибольшее количество сиалона в конечном продукте наоборот было получено при использовании шихты с

наименьшей температурой горения – 1200 °С, где в качестве SiO₂ использовался кварцевый песок с размерами частиц 0,1-0,3 мм (табл. 2). Поэтому можно утверждать, что на синтез сиалона оказывает влияние не только температура горения, но и размер частиц исходных компонентов.

Для определения фазового состава групп частиц и/или отдельных частиц в синтезированных продуктах был проведен элементный анализ в нескольких выбранных точках (рис. 5), которые были отмечены номерами маркеров.

Так как нет возможности точно определить какому фазовому составу соответствует та или иная частица или их группа, то на основании проведенных исследований, представленных в табл. 3, можно предположить, частицы каких веществ отмечены маркерами на микрофотографиях, оценить их структуру и форму. Азот в продуктах синтеза согласно элементному анализу (табл. 3) присутствует, но в очень малых концентрациях, настолько низких, что их невозможно точно количественно определить.

Частицы продукта №1, отмеченные маркерами 1, 2 и 3, согласно элементному составу (табл. 3), представляют собой частицы алюминия среднего размера 2-3 мм, имеющие равноосную форму, поверхность которых покрыта

мелкими частицами Na₃AlF₆. Частицы сиалона и оксида кремния при элементном анализе на ограниченной и подвергнутой исследованию области найдены не были. Однако область светло-серого цвета в левом углу фотографии по своей структуре и форме похожа на агломерат, состоящий из частиц сиалона.

Частицы продукта №2, отмеченные маркерами 4, 5 и 6, согласно элементному составу (табл. 3), могут быть как галоидной солью Na₃AlF₆, так и сиалоном состава Si_{1.96}Al_{0.04}O_{1.04}N_{1.96}. Частицы на рис. 5б представляют собой агломераты, состоящие из частиц равноосной формы.

Частица продукта №3, отмеченная маркером 7 по своему химическому составу и внешнему виду, исходя из предыдущих рассуждений, представляет собой агломерат, состоящий из сиалона, в центре которого находятся частицы Si.

Элементный состав частиц, отмеченный маркерами 8 и 9, состоит из 15-20% кремния, и большого количества алюминия (> 65%). Это позволяет предположить, что частицы отмеченные маркерами 8 и 9 представляют собой SiO₂ и/или Si, на поверхности которых в виде мелких равноосных частиц распределены частицы галоидной соли Na₃AlF₆ (рис. 5в).

Таблица 3. Результаты элементного анализа СВС-продуктов, полученных при горении шихты SiO₂-NaN₃-AlF₃, с использованием SiO₂ разного состава

Table 3. Results of elemental analysis of SHS products obtained during combustion of SiO₂-NaN₃-AlF₃ charge using SiO₂ of different compositions

Номер маркера	Химические элементы, масс. %							Предполагаемый состав частиц продукта, отмеченных маркерами
	Si	Al	Na	F	O	N	C	
<i>Продукт №1 (кварцевый песок SiO₂ = 0,8-1,2 мм)</i>								
1	1,56	57,63	17,50	14,45	7,67	traces	1,19	Na ₃ AlF ₆ , Al
2	2,17	52,77	16,19	18,74	8,99	traces	1,14	Na ₃ AlF ₆ , Al
3	0,44	68,90	14,26	8,16	5,90	traces	2,35	Na ₃ AlF ₆ , Al
<i>Продукт №2 (кварцевый песок SiO₂ = 0,1-0,3 мм)</i>								
4	8,83	44,04	13,63	10,62	20,34	traces	2,57	Na ₃ AlF ₆ , Si _{1.96} Al _{0.04} O _{1.04} N _{1.96}
5	6,82	45,29	14,41	14,07	17,04	traces	2,37	Na ₃ AlF ₆ , Si _{1.96} Al _{0.04} O _{1.04} N _{1.96}
6	5,42	55,87	20,75	7,41	10,03	traces	0,52	Na ₃ AlF ₆ , Si _{1.96} Al _{0.04} O _{1.04} N _{1.96}
<i>Продукт №3 (аэросил SiO₂ = 10-40 нм)</i>								
7	48,55	31,88	6,28	3,53	8,16	traces	1,62	Si _{1.6} Al _{0.4} O _{1.4} N _{1.6} и/или SiAlON, Si
8	20,70	64,94	5,99	2,37	4,73	traces	1,27	Na ₃ AlF ₆ , SiO ₂ , Si
9	15,57	65,62	5,90	3,37	5,85	traces	3,33	Na ₃ AlF ₆ , SiO ₂

Заключение

Проведены исследования возможности получения сиалона при горении шихты SiO₂-NaN₃-AlF₃ в режиме азидной технологии СВС. Установлено, что конечный продукт представлял собой рассыпчатые изделия цилиндрической формы, легко разрушающиеся и состоящие из частиц порошка темно-серого и/или черного цвета. Порошковый продукт представлял собой смесь нескольких фаз: сиалона Si_{1.96}Al_{0.04}O_{1.04}N_{1.96} или Si_{1.6}Al_{0.4}O_{1.4}N_{1.6} и SiAlON, гексафторалюмината натрия Na₃AlF₆, кремния Si, оксида кремния SiO₂, алюминия Al, фторида натрия NaF. Сиалон, был получен во всех экспериментах, при использовании всех трех фракций SiO₂, однако побочные продукты синтеза имели разный химический состав.

Наибольшее количество сиалона было получено из образца №2, где в качестве компонента оксида кремния был использован SiO₂ фракции 0,1-0,3 мм. Получение сиалона в количестве 55% позволило уменьшить средний размер частиц всего конечного продукта, так как частицы сиалона состава Si_{1.96}Al_{0.04}O_{1.04}N_{1.96} имели размер в пределах от 100 до 150 нм. Наименьшее количество сиалона составов Si_{1.6}Al_{0.4}O_{1.4}N_{1.6} (8%) и SiAlON (12%) в конечном продукте было зафиксировано при использовании аэросила в качестве исходного компонента реакционной шихты.

Установлено, что из шихты SiO₂-NaN₃-AlF₃ в режиме горения по технологии самораспространяющегося высокотемпературного синтеза с применением азид натрия NaN₃ и галоидной соли AlF₃ уже при температуре 1200°C, что на несколько сотен градусов ниже температуры синтеза сиалона по другим технологиям, был получен микро- и наноструктурированный порошок сиалона.

Список литературы

1. Li W.-K., Wu J.-M., Tian C., Zhang R.-Z., Zhou F.-L., Lin X., Wang F., Xu H.-S., Shi Y.-S. Effect of AlN content on microstructure and properties of SiAlON ceramics prepared via vat photopolymerization // *Ceramics International*. 2024. V. 50. № 13. P. 24347-24357. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2024.04.165>
2. Guo F., Yin Z., Chen W., Liu H., Hong D., Yuan J. Spark plasma sintering of multi-cation doped (Yb, Sm) α/β-SiAlON ceramic tool materials: Effects of cation type, composition, and sinter-

ing temperature // *Ceramics International*. 2022. V. 48. № 22. P. 32730-32739.

<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2022.07.125>

3. Lao X., Tu Z., Xu X., Jiang W., Liang J., Wu Q., Bao Z. In-situ synthesis of nitride whiskers-bonded SiAlON-Al₂O₃ ceramics for solar thermal storage by aluminothermic nitridation of coal-series kaolin // *Ceramics International*. 2022. V. 48. № 7. P. 10227-10235.

<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2021.12.236>

4. Zhang Y., Yao D., Zuo K., Xia Y., Yin J., Liang H., Zeng Y.-P. The synthesis of single-phase β-Sialon porous ceramics using self-propagating high-temperature processing // *Ceramics International*. 2022. V. 48. № 3. P. 4371-4375.

<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2021.10.188>

5. Izhevskiy V.A., Genova L.A., Bressiani J.C., Aldinger F. Progress in SiAlON ceramics // *Journal of the European Ceramic Society*. 2000. V 20, № 13. P. 2275-2295.

[https://doi.org/10.1016/S0955-2219\(00\)00039-X](https://doi.org/10.1016/S0955-2219(00)00039-X)

6. Mossino P. Some aspects in self-propagating high-temperature synthesis // *Ceramics International*. 2004. V. 30. № 3. P. 311-332.

[https://doi.org/10.1016/S0272-8842\(03\)00119-6](https://doi.org/10.1016/S0272-8842(03)00119-6)

7. Левашов Е.А., Рогачев А.С., Курбаткина В.В., Максимов Ю.М., Юхвид В.И. Перспективные материалы и технологии самораспространяющегося высокотемпературного синтеза: учебное пособие. М.: Изд. Дом МИСиС, 2011. 377 с. ISBN: 978-5-87623-463-6.

8. Мержанов А.Г. Процессы горения и синтез материалов. Черноголовка: ИСМАН, 1998. 512 с. ISBN 5-900829-01-4.

9. Мержанов А.Г., Мукасян А.С. Твердопламенное горение. М.: ТОРУС ПРЕСС, 2007. 336 с. ISBN 978-5-94588-053-5.

10. Валяева М.Е., Кондратьева Л.А. Обзор методов получения сиалона // *Современные материалы, техника и технологии*. 2021. № 4(37). С. 10-16.

11. Niu J., Yi X., Nakatsugawa I., Akiyama T. Salt-assisted combustion synthesis of β-SiAlON fine powders // *Intermetallics*. 2013. V. 35. P. 53-59. <https://doi.org/10.1016/j.intermet.2012.12.003>

12. Niu J., Harada K., Nakatsugawa I., Akiyama T. Morphology control of β-SiAlON via salt-assisted combustion synthesis // *Ceramics International*. 2014. V. 40. № 1. P. 1815-1820. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2013.07.082>

13. Niu J., Nakamura T., Nakatsugawa I., Akiyama T. Reaction characteristics of combustion synthesis of β-SiAlON using different additives // *Chemical Engineering Journal*. 2014. V. 241. P. 235-242. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2013.12.030>

14. Liu G., Chen K., Zhou H., Ning X., Ferreira J.M.F. Effect of diluents and NH₄F additive on the combustion synthesis of Yb α-SiAlON //

Journal of the European Ceramic Society. 2005. V. 25. № 14. P. 3361-3366.

<https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2004.08.021>

15. Niu J., Harada K., Suzuki S., Nakatsugawa I., Okinaka N., Akiyama T. Fabrication of mixed α/β -SiAlON powders via salt-assisted combustion synthesis // Journal of Alloys and Compounds. 2014. V. 604. P. 260-265.

<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2014.03.145>

16. Sopicka-Lizer M., Tancula M., Włodek T., Rodak K., Hüller M., Kochnev V., MacKenzie K. The effect of mechanical activation on the properties of β -sialon precursors // Journal of the European Ceramic Society. 2008. V. 28. № 1. P. 279-288.

<https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2007.05.003>

17. Ma H., Bao C. Study of mechanical property, oxidation property and mechanism of $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{O}'$ -SiAlON composites fabricated by adding different sizes of SiO_2 // Corrosion Science. 2022. V. 201. P. 110266.

<https://doi.org/10.1016/j.corsci.2022.110266>

18. Ma H., Bao C. Preparation, oxidation property and mechanism of $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{O}'$ -SiAlON composite ceramics // Ceramics International. 2021. V. 47. № 11. P. 15383-15391.

<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2021.02.103>

19. Yeh C.L., Wu F.S., Chen Y.L. Effects of α - and β - Si_3N_4 as precursors on combustion synthesis of $(\alpha + \beta)$ -SiAlON composites // Journal of Alloys and Compounds. 2011. V. 509. № 9. P. 3985-3990.

<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2010.12.201>

20. Tavassoli O., Bavand-vandchali M. Influence of NH_4F additive on the combustion synthesis of β -SiAlON in air // Ceramics International. 2018. V. 44. № 5. P. 5683-5691.

<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2017.12.220>

21. Амосов А.П., Бичуров Г.В. Азидная технология самораспространяющегося высокотемпературного синтеза микро- и нанопорошков нитридов: монография. М.: Машиностроение-1, 2007. 526 с. ISBN 978-5-94275-344-3.

22. Бичуров Г.В., Шиганова Л.А. (Кондратьева Л.А.), Титова Ю.В. Азидная технология самораспространяющегося высокотемпературного синтеза микро- и нанопорошков нитридных композиций: монография. М.: Машиностроение, 2012. 519 с. ISBN 978-5-94275-658-1.

23. Кондратьева Л.А. Схема азидной технологии самораспространяющегося высокотемпературного синтеза порошков нитридов // Журнал технических исследований. 2020. Т. 6. №4. С. 3-9.

24. Валяева М.В., Кондратьева Л.А. Синтез сialона из СВС-системы в режиме твердопламенного горения // Транспортное машиностроение. 2023. № 3(15). С. 4-13.

<https://doi.org/10.30987/2782-5957-2023-3-4-13>

25. Валяева М.В., Кондратьева Л.А. Получение сialона в режиме самораспространяющегося высокотемпературного синтеза из кремний-содержащего сырья с использованием азидов натрия и галогенидов алюминия // Научно-технические технологии в машиностроении. 2023. №2(140). С. 3-7.

<https://doi.org/10.30987/2223-4608-2023-2-3-7>

Информация об авторах

Л. А. Кондратьева – доктор технических наук, профессор, Самарский государственный технический университет.

References

1. Li, W.-K., Wu, J.-M., Tian, C., Zhang, R.-Z., Zhou, F.-L., Lin, X., Wang, F., Xu, H.-S., Shi, Y.-S. (2024). Effect of AlN content on microstructure and properties of SiAlON ceramics prepared via vat photopolymerization. *Ceramics International*, 50(13), 24347-24357.

<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2024.04.165>

2. Guo, F., Yin, Z., Chen, W., Liu, H., Hong, D., Yuan, J. (2022). Spark plasma sintering of multi-cation doped (Yb, Sm) α/β -SiAlON ceramic tool materials: Effects of cation type, composition, and sintering temperature. *Ceramics International*, 48(22), 32730-32739.

<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2022.07.125>

3. Lao, X., Tu, Z., Xu, X., Jiang, W., Liang, J., Wu, Q., Bao, Z. (2022). In-situ synthesis of nitride whiskers-bonded SiAlON- Al_2O_3 ceramics for solar thermal storage by aluminothermic nitridation of coal-series kaolin. *Ceramics International*, 48(7), 10227-10235.

<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2021.12.236>

4. Zhang, Y., Yao, D., Zuo, K., Xia, Y., Yin, J., Liang, H., Zeng, Y.-P. (2022). The synthesis of single-phase β -Sialon porous ceramics using self-propagating high-temperature processing. *Ceramics International*, 48(3), 4371-4375.

<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2021.10.188>

5. Izhevskiy, V.A., Genova, L.A., Bressiani, J.C., Aldinger, F. (2000). Progress in SiAlON ceramics. *Journal of the European Ceramic Society*, 20(13), 2275-2295.

[https://doi.org/10.1016/S0955-2219\(00\)00039-X](https://doi.org/10.1016/S0955-2219(00)00039-X)

6. Mossino, P. (2024). Some aspects in self-propagating high-temperature synthesis. *Ceramics International*, 30(3), 311-332.

[https://doi.org/10.1016/S0272-8842\(03\)00119-6](https://doi.org/10.1016/S0272-8842(03)00119-6)

7. Levashov, E.A., Rogachev, A.S., Kurbatkin, V.V., Maksimov, Yu.M., Yukhvid, V.I. (2011). Advanced Materials and Technologies of Self-Propagating High-Temperature Synthesis: A Tutorial. 377.

8. Merzhanov, A.G. (1998). Combustion Processes and Synthesis of Materials. 512.
9. Merzhanov, A.G., Mukasyan, A.S. (2007). Solid Flame Combustion. 336.
10. Valyaeva, M.E., Kondratieva, L.A. (2021). Review of methods for producing sialon. *Modern materials, equipment and technologies*, 4(37), 10-16.
11. Niu, J., Yi, X., Nakatsugawa, I., Akiyama, T. (2013). Salt-assisted combustion synthesis of β -SiAlON fine powders. *Intermetallics*, 35, 53-59. <https://doi.org/10.1016/j.intermet.2012.12.003>
12. Niu, J., Harada, K., Nakatsugawa, I., Akiyama, T. (2014). Morphology control of β -SiAlON via salt-assisted combustion synthesis. *Ceramics International*, 40(1), 1815-1820. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2013.07.082>
13. Niu, J., Nakamura, T., Nakatsugawa, I., Akiyama, T. (2014). Reaction characteristics of combustion synthesis of β -SiAlON using different additives. *Chemical Engineering Journal*, 241, 235-242. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2013.12.030>
14. Liu, G., Chen, K., Zhou, H., Ning, X., Ferreira, J.M.F. (2005). Effect of diluents and NH₄F additive on the combustion synthesis of Yb α -SiAlON. *Journal of the European Ceramic Society*, 25(14), 3361-3366. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2004.08.021>
15. Niu, J., Harada, K., Suzuki, S., Nakatsugawa, I., Okinaka, N., Akiyama, T. (2014). Fabrication of mixed α/β -SiAlON powders via salt-assisted combustion synthesis. *Journal of Alloys and Compounds*, 604, 260-265. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2014.03.145>
16. Sopicka-Lizer, M., Tancula, M., Włodek, T., Rodak, K., Hüller, M., Kochnev, V., MacKenzie, K. (2008). The effect of mechanical activation on the properties of β -sialon precursors. *Journal of the European Ceramic Society*, 28(1), 279-288. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2007.05.003>
17. Ma, H., Bao, C. (2022). Study of mechanical property, oxidation property and mechanism of Si₃N₄/O'-SiAlON composites fabricated by adding different sizes of SiO₂. *Corrosion Science*, 201, 110266. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2022.110266>
18. Ma, H., Bao, C. (2021). Preparation, oxidation property and mechanism of Si₃N₄/O'-SiAlON composite ceramics. *Ceramics International*, 47(11), 15383-15391. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2021.02.103>
19. Yeh, C.L., Wu, F.S., Chen, Y.L. (2011). Effects of α - and β -Si₃N₄ as precursors on combustion synthesis of ($\alpha + \beta$)-SiAlON composites. *Journal of Alloys and Compounds*, 509(9), 3985-3990. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2010.12.201>
20. Tavassoli, O., Bavand-vandchali, M. (2018). Influence of NH₄F additive on the combustion synthesis of β -SiAlON in air. *Ceramics International*, 44(5), 5683-5691. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2017.12.220>
21. Amosov, A.P., Bichurov, G.V. (2007). Azide technology of self-propagating high-temperature synthesis of nitride micro- and nanopowders: monograph. 526.
22. Bichurov, G.V., Shiganova, L.A. (Kondratieva, L.A.), Titova, Yu.V. (2012). Azide technology of self-propagating high-temperature synthesis of micro- and nanopowders of nitride compositions: monograph. 519.
23. Kondratieva, L.A. (2020). Scheme of azide technology of self-propagating high-temperature synthesis of nitride powders. *Journal of Technical Research*, 6(4), 3-9.
24. Valyaeva, M.V., Kondratieva, L.A. (2023). Synthesis of sialon from SHS system in solid flame combustion mode. *Transport engineering*, 3(15), 4-13. <https://doi.org/10.30987/2782-5957-2023-3-4-13>
25. Valyaeva, M.V., Kondratieva, L.A. (2023). Production of sialon in the mode of self-propagating high-temperature synthesis from silicon-containing raw materials using sodium azide and aluminum halides. *Science-intensive technologies in mechanical engineering*, 2(140), 3-7. <https://doi.org/10.30987/2223-4608-2023-2-3-7>

Information about the authors

L. A. Kondratieva – Doctor of Technical Sciences, Professor, Samara State Technical University.

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

Статья поступила в редакцию 15.07.2025; одобрена после рецензирования 25.08.2025; принята к публикации 01.09.2025.

The article was received by the editorial board on 15 Jul. 2025; approved after reviewing 25 Aug. 2025; accepted for publication 01 Sep. 2025.

Научная статья

1.3.8. Физика конденсированного состояния (физико-математические науки)

УДК 546.41-31/546.284-31

doi: 10.25712/ASTU.1811-1416.2025.03.007

ПОЛУЧЕНИЕ ПОРИСТЫХ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ ВОССТАНОВЛЕНИЯ КОСТНЫХ ТКАНЕЙ НА ОСНОВЕ БИОСТЕКЛА SiO₂-CaO

**Дарья Николаевна Лыткина¹, Арина Борисовна Зубовская², Рустам Талгатович Садыков³,
Шоре Машайехан⁴, Ирина Александровна Курзина⁵**

Национальный исследовательский Томский государственный университет, пр. Ленина, 36, 634050, Томск, Россия
Технологический университет имени Шарифа, Азади авеню, 11365-8639, Тегеран, Иран

¹lytkinadn@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0002-7458-6265>

²arnvrnes@gmail.com

³nate_river_2017@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-0821-3292>

⁴mashayekhan@sharif.edu <https://orcid.org/0000-0002-5479-5625>

⁵kurzina99@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0003-4976-2295>

Аннотация. Всемирная организация здравоохранения отмечает значительный рост доли костно-мышечных заболеваний как причины потери лет здоровой жизни, что подчеркивает необходимость разработки эффективных стратегий регенерации костной ткани. Особую актуальность приобретает проблема остеопороза, занимающего четвертое место среди неинфекционных заболеваний. Традиционные методы лечения, включая аутотрансплантацию, обладают существенными ограничениями, такими как дефицит донорского материала и риск осложнений. В связи с этим перспективным направлением является создание синтетических биоматериалов, способных воспроизводить структуру и функцию натуральной костной ткани. Ключевыми требованиями к таким материалам являются оптимальная пористость, механическая прочность и биоактивность. Особый интерес представляют композиты на основе биоактивного стекла (БС), демонстрирующие высокий остеогенный потенциал. Модификация БС аминокислотами, в частности глицином, открывает новые возможности для управления морфологией и функциональными свойствами материала. Однако механизмы взаимодействия аминокислот с поверхностью БС остаются недостаточно изученными, что ограничивает целенаправленный дизайн таких систем. В работе представлен синтез и характеристика композитных материалов на основе биоактивного стекла системы SiO₂-CaO (60/40 мол.%), модифицированного биоактивным компонентом. Для характеристики материалов применяли комплекс физико-химических методов: сканирующую электронную микроскопию, рентгенофазовый анализ для определения кристаллической структуры, ИК-спектроскопию для идентификации функциональных групп, низкотемпературную десорбцию азота для оценки удельной поверхности и пористости. Клеточную жизнеспособность определяли через 6 суток инкубации с образцами с помощью флуоресцентного теста Alamar Blue. Полученные результаты демонстрируют перспективность разработанных композитных материалов для применения в регенеративной медицине. Установлено, что параметры синтеза и модификация поверхности материалов существенно влияют на морфологию, пористую структуру и биологическую активность материалов. Цель настоящего исследования – разработка композитных материалов на основе системы SiO₂-CaO и комплексное изучение их физико-химических и биомедицинских характеристик.

Ключевые слова: биостекло, восстановление костной ткани, биосовместимость.

Благодарности: исследование поддержано грантом РФФ 24-43-20044.

Для цитирования: Лыткина Д.Н., Зубовская А.Б., Садыков Р.Т., Машайехан Ш., Курзина И.А. Получение пористых материалов для восстановления костных тканей на основе биостекла sio₂-cao // Фундаментальные проблемы современного материаловедения. 2025. Т. 22, № 3. С. 312-323. doi: 10.25712/ASTU.1811-1416.2025.03.007.

Original article

THE OBTAINING OF POROUS MATERIALS BASED ON $\text{SiO}_2\text{-CAO}$ BIOGLASS FOR BONE TISSUE REGENERATION

Daria N. Lytkina¹, Arina B. Zubovskaya², Rustam T. Sadykov³, Shohreh Mashayekhan⁴,
Irina A. Kurzina⁵

^{1, 3, 4, 5} National research Tomsk State University, Lenin ave., 36, 634050, Tomsk, Russian Federation

⁴ Sharif University of Technology, Azadi Ave, 11365-8639, Tehran, Iran

¹ lytkinadn@gmail.com, ORCID: 0000-0002-7458-6265

² arnvrnes@gmail.com

³ nate_river_2017@mail.ru, ORCID: 0000-0002-0821-3292

⁴ mashayekhan@sharif.edu, ORCID: 0000-0002-5479-5625

⁵ kurzina99@mail.ru, ORCID: 0000-0003-4976-2295

Abstract. The World Health Organization notes a significant increase in the proportion of musculoskeletal diseases as a cause of loss of healthy life years, which emphasizes the need to develop effective strategies for bone tissue regeneration. The problem of osteoporosis, which ranks fourth among non-communicable diseases, is of particular relevance. Traditional methods of treatment, including autotransplantation, have significant limitations, such as a shortage of donor material and the risk of complications. In this regard, a promising direction is the creation of synthetic biomaterials capable of reproducing the structure and function of natural bone tissue. The key requirements for such materials are optimal porosity, mechanical strength and bioactivity. Of particular interest are composites based on bioactive glass (BG), demonstrating high osteogenic potential. Modification of BG with amino acids, in particular glycine, opens up new possibilities for controlling the morphology and functional properties of the material. However, the mechanisms of interaction of amino acids with the BG surface remain insufficiently studied, which limits the targeted design of such systems. The paper presents the synthesis and characterization of composite materials based on bioactive glass of the $\text{SiO}_2\text{-CaO}$ (60/40 mol.%) system modified with bioactive substance. A set of physicochemical methods was used to characterize the materials: scanning electron microscopy, X-ray phase analysis to determine the crystal structure, IR spectroscopy to identify functional groups, low-temperature nitrogen adsorption to assess the specific surface area and porosity. Cell viability was determined after 6 days of incubation with samples using the Alamar Blue fluorescent test. The results demonstrate the promise of the developed composite materials for use in regenerative medicine. It has been established that the parameters of synthesis and surface modification of materials significantly affect the morphology, porous structure and biological activity of materials. The purpose of this study is to develop composite materials based on the $\text{SiO}_2\text{-CaO}$ system and comprehensively study their physicochemical and biomedical characteristics.

Keywords: bioglass, bone tissue restoration, biocompatibility.

Acknowledgements: the research was supported by the Russian Science Foundation grant 24-43-20044.

For citation: Lytkina D.N., Zubovskaya A.B., Sadykov R.T., Mashayekhan Sh., Kurzina I. A. (2025). The obtaining of porous materials based on $\text{SiO}_2\text{-CaO}$ bioglass for bone tissue regeneration. *Fundamental'nye problemy sovremennogo materialovedeniya (Basic Problems of Material Science (BPMS))*, 22(3), 312-323. (In Russ.). doi: 10.25712/ASTU.1811-1416.2025.03.007.

Введение

Согласно последним данным исследования «Глобальное бремя болезней», заболевания опорно-двигательной системы затрагивают примерно 1,71 миллиарда человек по всему миру [1]. Согласно данным Всемирной организации здравоохранения, доля заболеваний костно-мышечной системы как причина потери здоровых лет жизни значительно возросла с 1990 по 2010 годы, что подчёркивает необходимость разработки эффективных методов ле-

чения и восстановления костной ткани. С увеличением продолжительности жизни возрастает число возрастных заболеваний, таких как остеопороз, который, по данным ВОЗ, занимает четвёртое место среди наиболее распространённых неинфекционных заболеваний [2]. Традиционные методы лечения, такие как ауто-трансплантация, сопряжены с дефицитом донорского материала и риском осложнений. В связи с этим возрастает интерес к разработке синтетических материалов, способных заме-

нить костную ткань и стимулировать её регенерацию [3].

Биоматериал для регенерации костных тканей должен совмещать в себе такие свойства как: пористость, прочность и стабильность, что является технически сложно реализуемым. На начальных этапах развития имплантологии и регенеративной медицины приоритет отдавался использованию биологически инертных материалов, обладающих минимальной токсичностью и высокой устойчивостью к воздействию биологических сред [4]. Однако биоинертные материалы нашли лишь ограниченное применение в реконструктивно-восстановительной хирургии из-за неизбежных реакций отторжения. Необходимость создания материалов, способных сочетать в себе не только опорную функцию, но и биосовместиморегенеративную, определяет актуальность направления синтеза биосовместимых материалов, сочетающих в себе неорганическую, органическую и полимерную компоненты и исследование их свойств. Современные исследования сосредоточены на создании пористых материалов, моделирующих параметры натуральной кости или создающих условия ее успешной остеоинтеграции с имплантатом [5]. В частности, материалы на основе биостекла (БС) демонстрируют перспективные результаты в восстановлении костных дефектов [6]. Биоактивное стекло, разработанное Ларри Хенчем в 1969 году, активно используется как компонент композитов путем адаптации его фазового состава и моделирования таким образом его свойств [7]. Согласно существующей гипотезе, ключевым и не до конца изученным механизмом кристаллизации в организме является адсорбция аминокислот (АК) на неорганических компонентах биологических жидкостей [8, 9]. В этом контексте интерес представляют биоматериалы на основе БС модифицированные аминокислотами как на этапе синтеза, так и методами импрегнации [10, 11]. Проблема заключается в недостаточной изученности механизмов взаимодействия АК с поверхностью материалов и отсутствии единого подхода к изучению данных процессов, что ограничивает возможности управляемой модификации биоматериалов этими соединениями. Относительно новое направление исследований в области биоматериалов требует углубленного понимания взаимодействия между поверхностью материала и биологическим окружением, особенно с учетом

влияния таких соединений, как аминокислоты. Модификация материалов на основе биостекла глицином (Гли) может способствовать изменению морфологии и состава поверхности, что позволит улучшить биосовместимость композиционного материала и контролировать его физико-химические свойства.

Целью работы являлось получение композитных материалов на основе биостекла системы $\text{SiO}_2\text{-CaO}$ и исследование их физико-химических и функциональных свойств.

Методы и материалы

Процесс золь-гель синтеза БС проводился на магнитной мешалке. После приготовления прозрачного водного раствора гексадецилтриметиламмония бромида 2 масс. % (ЦТАБ) путем перемешивания в дистиллированной воде при $55\text{ }^\circ\text{C}$, в реакционный сосуд по каплям добавляли 8 мл этилацетата. После 30 минут перемешивания вводили 25 % раствор аммиака (NH_4OH) для регулирования pH раствора. Затем раствор перемешивали еще 15 минут. На этом этапе добавляли 2,88 мл тетраэтоксисилана (TЭОС) и 0,53 г тетрагидрата соли нитрата кальция ($\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) с интервалом в 30 минут для получения образцов с определенным мольным соотношением компонентов системы $\text{SiO}_2\text{-CaO}$ 60/40 мол. %.

Были получены четыре серии образцов, для чего коллоидные частицы извлекали из реакционной смеси путём центрифугирования при скорости 7000 об/мин в течение 20 минут, осуществляемого через 2 (БС1), 3 (БС2) и 4 (БС3) часа после начала синтеза, а также после дополнительной выдержки в маточном растворе в течение 48 часов (БС4). Осаждённые частицы подвергали последовательной промывке дистиллированной водой и этиловым спиртом, что позволяло удалить остатки реагентов и побочные продукты. После этого образцы сушили при $70\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 12 часов для удаления влаги. На заключительном этапе порошок биоактивных наночастиц подвергали термической обработке в муфельной печи при $700\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 4 часов для стабилизации структуры материала.

Для получения композитов БС-Гли полученный порошок биостекла погружали в 2%-ый раствор глицина в течение 1ч при $60\text{ }^\circ\text{C}$ с последующей двухчасовой обработкой в сушильном шкафу при $150\text{ }^\circ\text{C}$.

Морфологию поверхности и размер частиц исследовали с помощью сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) на приборе Hitachi TM – 3000. Идентификацию фазового состава образцов проводили с помощью рентгенофазового анализа на дифрактометре XRD-6000. Состав функциональных групп определяли методом ИК-спектроскопии на приборе Nicolet 670. Анализ удельной площади поверхности и пористости был проведен методом низкотемпературной адсорбции газа. В качестве адсорбционного газа был использован азот. Исследование проводилось при помощи анализатора удельной поверхности TriStar II 3020. Температура жидкого азота при регистрации равновесной изотермы адсорбции азота $T = 77,350$ К. Дегазация проводилась в течении двух часов, при 100 °С под вакуумом, $P = 0,2$ мбар.

Оценку жизнеспособности клеток иммунной системы после инкубирования на поверхности исследуемых материалов проводили с использованием моноцитов. Моноциты выделяли из крови трех доноров, исследование проведено в соответствии с положениями Хельсинкской декларации и одобрено этическим комитетом Томского государственного университета. Информированное согласие было полу-

чено от всех участников исследования. Получено письменное информированное согласие на публикацию данной статьи. Инкубирование образцов проводили при 37 °С в течение 6 суток. После этого из каждой лунки отбирали супернатант, оставив в лунке 500 мкл среды с клетками. Дополнительно в лунки добавили 50 мкл реактива Alamar Blue (объемное соотношение Alamar Blue/клеточная среда 1/10). Клетки с Alamar Blue инкубировали в течение 3-х часов при температуре 37 °С в темном месте. После инкубации в 96-и луночный планшет вносили клеточную среду с Alamar Blue (три лунки для каждого образца). Интенсивность сигнала флуоресценции измеряли с помощью микроридера Tecan Infinite 200 при длине волны 540 нм [12]. При попадании в живую клетку активный компонент индикатора резазурин преобразуется в резорурфин – вещество, которое обладает ярко выраженной флуоресценцией в красной области. Таким образом, метод позволяет провести сравнительный анализ жизнеспособности клеток и оценить ее количественно [13].

Результаты эксперимента и обсуждение

Для образцов БС были получены СЭМ-изображения (рис. 1).

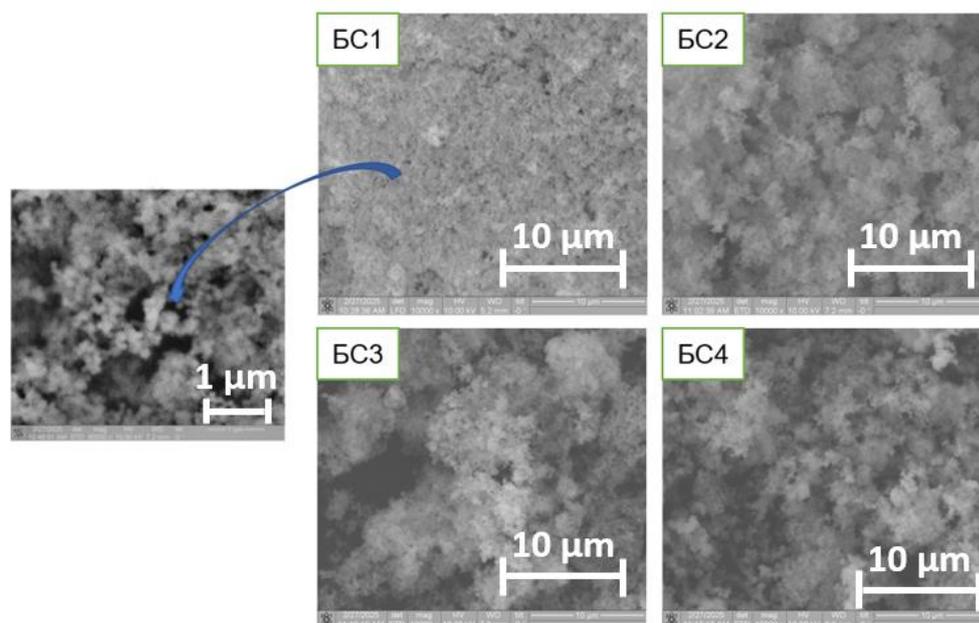


Рис.1. СЭМ изображения поверхности частиц БС, полученных через: 1 – 2 часа синтеза (БС1); 2 – 3 часа синтеза (БС2); 3 – 4 часа синтеза (БС3); 4 – маточный раствор выдержанный 48 часов (БС4)

Fig. 1. SEM images of the surface of BG particles obtained after: 1 – 2 hours of synthesis (BG1); 2 – 3 hours of synthesis (BG2); 3 – 4 hours of synthesis (BG3); 4 – mother liquor aged for 48 hours (BG4)

На всех микрофотографиях отчётливо прослеживается сферическая морфология частиц, независимо от продолжительности синтеза. При увеличении времени реакции наблюдается рост частиц и их агрегация, что, вероятно, связано с развитием конденсационных процессов и укрупнением мицеллярных структур, сформированных в присутствии шаблонного агента.

На основании анализа гистограмм распределения частиц по размерам (рис. 2) установлено, что средний размер частиц может варьироваться в зависимости от времени синтеза. Для образцов БС1–БС3, полученных с выдержкой от 2 до 4 часов, средний диаметр частиц нахо-

дится в пределах 194–207 нм. При этом с увеличением времени синтеза наблюдается тенденция к росту частиц, что согласуется с механизмом постепенного укрупнения мицелл и формирующихся наноструктур.

Образец БС4, полученный из маточного раствора после 48 часов выдержки, демонстрирует существенно больший средний диаметр – порядка 301 нм – и более широкое распределение частиц по размерам ($SD = 98$ нм). Это может свидетельствовать о снижении устойчивости системы во времени и выраженной склонности частиц к агрегации.

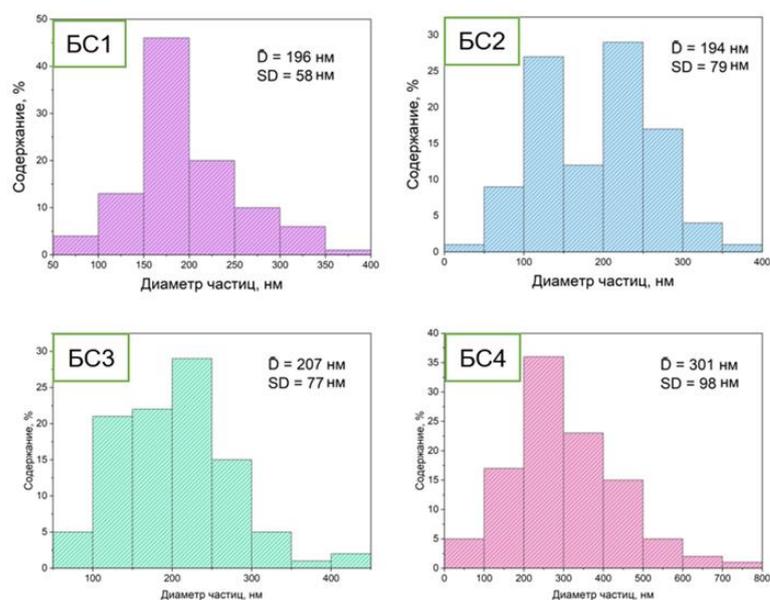


Рис.2. Гистограммы распределения частиц по размерам на поверхности БС, полученных через: БС1 – 2 часа синтеза; БС2 – 3 часа синтеза; БС3 – 4 часа синтеза; БС4 – маточный раствор выдержанный 48 часов

Fig. 2. Histograms of particle size distribution on the BG surface obtained after: BG1 – 2 hours of synthesis; BG2 – 3 hours of synthesis; BG3 – 4 hours of synthesis; BG4 – mother liquor aged for 48 hours

Полученные результаты подтверждают возможность целенаправленного контроля размеров частиц за счёт варьирования параметров синтеза.

Для подтверждения аморфной структуры синтезированных образцов БС был проведён рентгенофазовый анализ (рис. 3). Во всех дифрактограммах образцов БС1–БС4 наблюдается широкий пик в области $2\theta \approx 23^\circ$, что характерно для аморфных силикатных структур. От-

сутствие чётких дифракционных пиков свидетельствует об отсутствии кристаллических фаз, что подтверждает стеклообразную природу полученных материалов. Данные РФА в совокупности с результатами СЭМ и анализа распределения частиц по размерам подтверждают, что в исследуемых условиях удалось получить однородные аморфные структуры с регулируемыми морфологическими характеристиками.

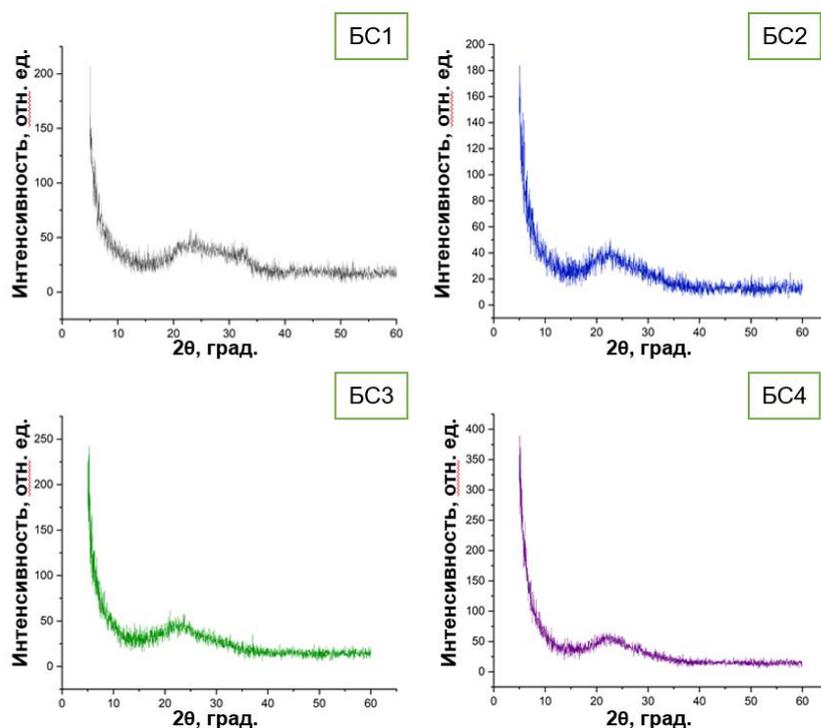


Рис.3. Данные РФА анализа для образцов, полученных через: BC1 – 2 часа синтеза; BC2 – 3 часа синтеза; BC3 – 4 часа синтеза; BC4 – маточный раствор выдержанный 48 часов

Fig. 3. XRD analysis data for samples obtained after: BG1 – 2 hours of synthesis; BG2 – 3 hours of synthesis; BG3 – 4 hours of synthesis; BG4 – mother liquor aged for 48 hours

Для оценки удельной площади поверхности ($S_{уд}$), и объёма и диаметра пор полученных образцов BC были проведены исследования низкотемпературной адсорбции-десорбции азота (рис. 4). Изотермы всех образцов соответ-

ствуют типу IV по классификации IUPAC [14], что указывает на мезопористую структуру материалов. Характерная петля гистерезиса свидетельствует о наличии капиллярной конденсации в мезопорах.

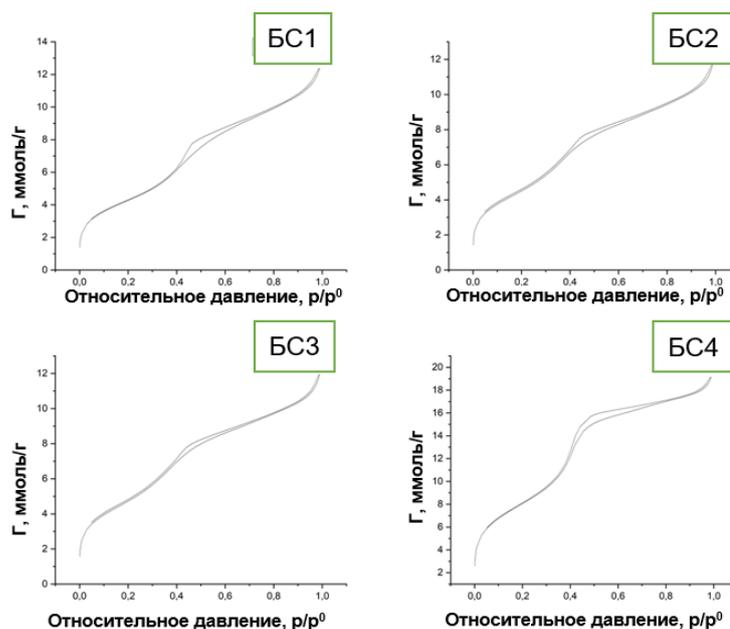


Рис.4. Изотермы адсорбции N_2 для образцов БС системы SiO_2 -CaO при 77 К: BC1 – 2 часа синтеза; BC2 – 3 часа синтеза; BC3 – 4 часа синтеза; BC4 – маточный раствор выдержанный 48 часов

Fig. 4. N_2 adsorption isotherms for BG samples of the SiO_2 -CaO system at 77 K: BG1 – 2 hours of synthesis; BG2 – 3 hours of synthesis; BG3 – 4 hours of synthesis; BG4 – mother liquor aged for 48 hours

Наибольшая $S_{уд}$ была зафиксирована у образца BC4 (659,45 m^2/g), полученного из маточного раствора (таблица 1). Это значение почти в два раза превышает показатели для других образцов (348–395 m^2/g), что может быть связано с продолжительным временем формирования пористой структуры и более выраженной

самоорганизацией частиц в коллоидной среде. Однако для данного образца также характерны более низкие значения среднего диаметра пор как по данным ВЖН (3,64 нм), так и по методу Хорвата-Кавазое (1,38 нм), что может свидетельствовать о более плотной упаковке и частичной агрегации (рис. 5, 6).

Табл.1. Площадь удельной поверхности БС: BC1 – 2 часа синтеза; BC2 – 3 часа синтеза; BC3 – 4 часа синтеза; BC4 – маточный раствор выдержанный 48 часов

Table 1. Specific surface area of BG: BG1 – 2 hours of synthesis; BG2 – 3 hours of synthesis; BG3 – 4 hours of synthesis; BG4 – mother liquor aged for 48 hours

Образец	$S_{уд}$, площадь поверхности BET, m^2/g	Объем пор (ВЖН), cm^3/g	Средний диаметр пор (ВЖН), нм	Объем пор (НК), cm^3/g	Средний диаметр пор (НК), нм
BC1	348,45	0,44	4,49	0,16	1,37
BC2	377,86	0,40	4,10	0,17	1,41
BC3	394,78	0,39	4,02	0,18	1,39
BC4	659,45	0,71	3,64	0,30	1,38

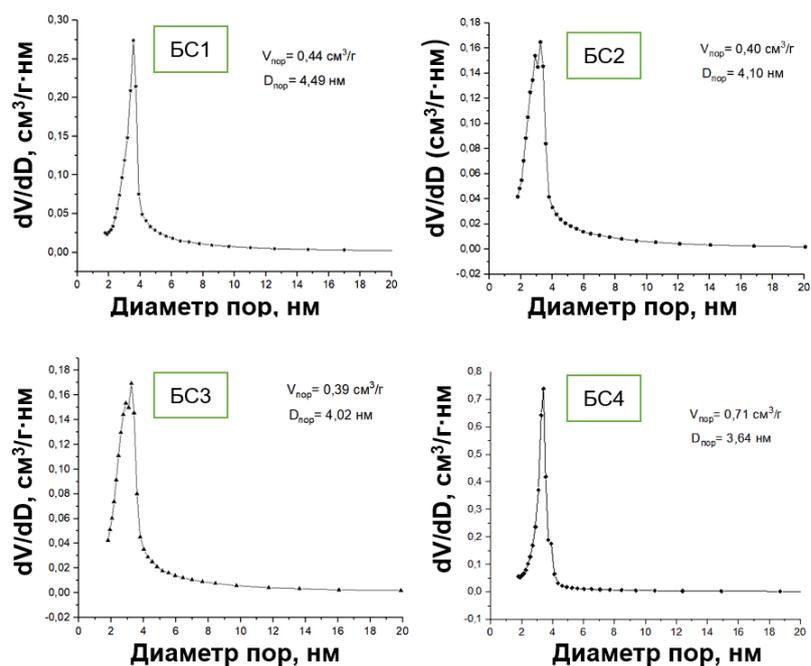


Рис.5. Дифференциальные кривые распределения мезопор по размерам (BJH) для образцов БС

Fig. 5. Differential mesopore size distribution curves (BJH) for BG samples

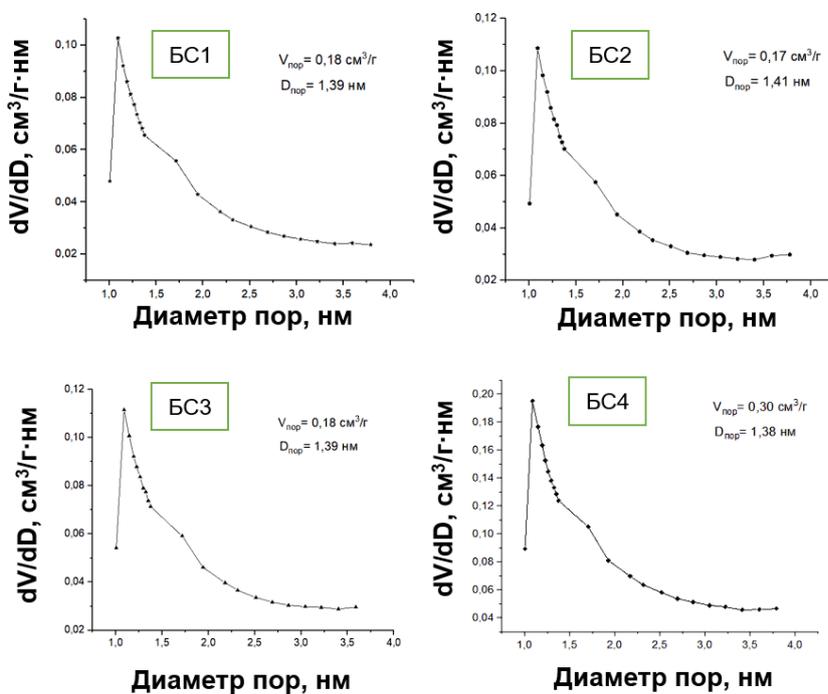


Рис.6. Дифференциальные кривые распределения микропор по размерам (HK) для образцов БС

Fig. 6. Differential curves of micropore size distribution (HK) for BG samples

В целом, по мере увеличения времени синтеза (БС1 → БС3) наблюдается тенденция к незначительному снижению среднего диаметра пор и увеличению площади поверхности, что отражает постепенное формирование более развитой мезопористой структуры. Объем пор изменяется незначительно, оставаясь в диапазоне 0,39–0,44 см³/г, за исключением БС4, где он достигает 0,71 см³/г. Это подтверждает, что условия длительного созревания в растворе способствуют образованию наиболее развитой пористой структуры.

Дифференциальные кривые распределения пор (рисунки 5, 6) показывают, что во всех образцах БС сохраняется чётко выраженное модальное распределение как мезопор, так и микропор. Для мезопористой области (ВН) максимум располагается в узком интервале 3,6–4,5 нм; с увеличением времени синтеза наблюдается лёгкое смещение модального диаметра к меньшим значениям — от 4,49 нм у БС1 до 3,64 нм у БС4 — одновременно с увеличением суммарного объёма пор до 0,71 см³/г и резким ростом удельной поверхности. В микропористом диапазоне (НК) картина аналогична: максимум остаётся неизменным (≈1,38–1,41 нм), тогда как объём микропор постепенно возрастает от 0,16–0,18 см³/г для БС1–БС3 до 0,30 см³/г для БС4. Такое поведение свидетельствует о сохранении однородной кремнезёмной матрицы при одновременном развитии текстуры: длительное созревание золя приводит к более плотной упаковке стенок каналов, формированию дополнительных микропор и общему увеличению пористости без нарушения модальной природы распределений. В итоге варьирование времени синтеза позволяет направленно регулировать размеры и объёмы пор, обеспечивая наиболее развитую и однородную мезо- и микропористую структуру в образце БС4, что делает его особенно перспективным для задач контролируемой доставки ионов и биомолекул. Таким образом, можно сделать вывод о высокой эффективности применённого золь-гель метода и возможности управления поверхностными характеристиками БС ($S_{уд}$, и объёма и диаметра пор) путём варьирования времени синтеза.

Для дальнейшей модификации аминокислотой выбран образец БС4 с наибольшей площадью поверхности.

На ИК спектре образца БС4 пропитанного глицином (рис. 7), присутствуют полосы соот-

ветствующие связи Si-O-Si в трех полосах поглощения при 1101,77 см⁻¹, 806,01 см⁻¹ и 512,85 см⁻¹. Колебание, наблюдаемое в полосе поглощения при 512,85 см⁻¹, приписывается осциляторным колебаниям этой связи, в то время как полосы поглощения при 806,01 см⁻¹ и 1101,77 см⁻¹ соответствуют деформационным и валентным колебаниям связи ν Si-O-Si соответственно [15]. Наличие этих полос подтверждает, что тетраэдрические блоки SiO₄ образовались для установления стекляннной сетки БС [16]. Помимо выраженной полосы карбонильных колебаний ν C=O, в интервале 1500–1700 см⁻¹ появляется 3 полосы, которые могут быть отнесены к колебаниям связей N-H, характерным для глицина.

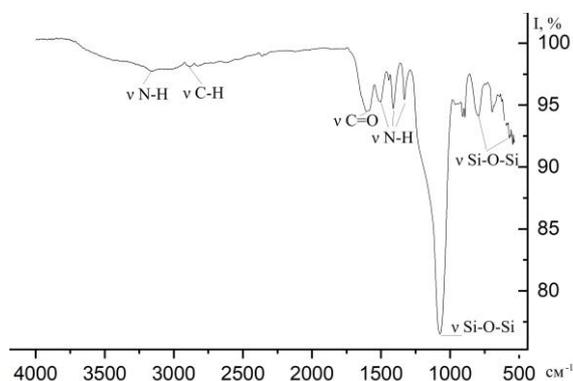


Рис.7. ИК спектр образца БС4 модифицированного глицином

Fig. 7. IR spectrum of BG4 sample modified with glycine

Исследование жизнеспособности макрофагов (рис. 8) в присутствии материалов показало, что в присутствии образца БС1 выживает только около ~40 % клеток относительно контрольного образца (клетки, инкубированные в среде без материала), в то время как для образца БС4 значения составляют от 80 до 140 % для разных доноров. Образец БС4 модифицированный глицином имеет значение жизнеспособности 75–80 %, вероятно такое снижение относительно чистого биостекла возможно за счёт увеличения кислотности среды, т.к. глицин может частично растворяться с поверхности частиц.

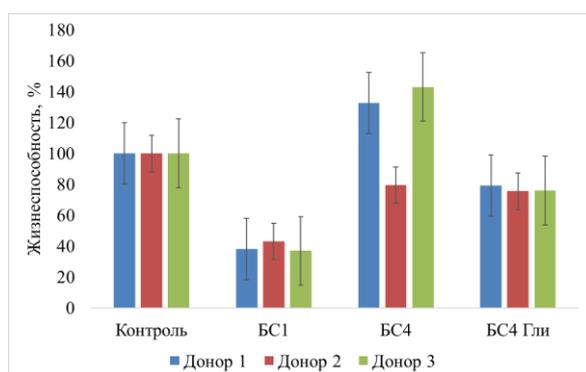


Рис.8. Жизнеспособность макрофагов в присутствии образцов биостекла

Fig. 8. Viability of macrophages in the presence of bioglass samples

Заключение

Золь-гель методом синтезированы частицы сферического мезопористого биоактивного стекла системы SiO_2 -CaO. Изменение времени синтеза позволило управлять морфологией и структурой частиц, с увеличением времени синтеза средний размер частиц возрастает от 194 до 301 нм. Сканирующая электронная микроскопия подтвердила формирование частиц преимущественно сферической формы. Рентгенофазовый анализ показал, что все полученные образцы находятся в аморфном состоянии силикатного стекла, что подтверждается широким пиком 2θ около 23° . Все образцы характеризуются изотермами типа IVa с выраженным гистерезисом по номенклатуре IUPAC, что указывает на мезопористую структуру. Наибольшая $S_{уд}$ (БЭТ) составила $659,45 \text{ м}^2/\text{г}$ для образца BS4; основной вклад в пористость вносят мезопоры диаметром 3,5 нм и объемом $0,3 \text{ см}^3/\text{г}$. Модифицирование биостекла глицином снижает жизнеспособность макрофагов в присутствии материалов, но при этом жизнеспособность остается на довольно высоком уровне 75-80 %. Такой уровень жизнеспособности клеток в присутствии материалов является достаточным для использования полученных материалов в качестве биосовместимых.

Список литературы

1. Глобальное бремя болезней (Global burden of disease): порождение доказательств, направление политики. Региональное издание для Европы и Центральной Азии. – США : Ин-

ститут по измерению здоровья и оценки состояния здоровья университета Вашингтон, Сеть человеческого развития Всемирного банка, 2013. – 70 с.

2. Современные методы диагностики, профилактики и лечения остеопороза: метод. пособие / сост.: Л. Б. Дрыгина, И.В. Трофимова, О.А. Саблин, И.Д. Никифорова – СПб: ВЦЭРМ им. А.М. Никифорова МЧС России, 2011. – 86 с.

3. Шумилова А. А. Материалы для восстановления костной ткани / А. А. Шумилова, Е. И. Шишацкая // Журнал Сибирского федерального университета. Биология. – 2014. – Т. 7, – № 2. – С. 209–221.

4. Баринов С.М. Биокерамика на основе фосфатов кальция / С. М. Баринов, В. С. Комлев - М.: Наука, 2005. – 189 с.

5. Севастьянов В. И. Биосовместимые материалы / Под ред. В.И. Севастьянова, М.П. Пичникова. – М.: МИА, 2011. – 544с.: ил.

6. Патент № 2617050 Российская Федерация, МПК А61L 27/02, А61L 27/12, А61L 27/24. Биоактивный композиционный материал для замещения костных дефектов и способ его получения : № 2016113715 : заявл. 11.04.2016 : опубл. 19.04.2017 / Гузеев В. В., Гузеева Т. И., Зеличенко Е. А., Гурова О. А., Нестеренко А. А. – 11 с.

7. Hench L. L., Jones J. R. Bioactive glasses: frontiers and challenges // *Frontiers in bioengineering and biotechnology*. – 2015. – Т. 3. – С. 194.

8. Голованова О. А. Адсорбция аминокислот на поверхности брусита и гидроксилатапата / Голованова О. А., Головченко К. К. // *Журнал физической химии*. – 2019. – Т. 93. – №. 11. – С. 1714–1723.

9. Tavafoghi M. The role of amino acids in hydroxyapatite mineralization / M. Tavafoghi, M. Cerruti // *Journal of The Royal Society Interface*. – 2016. – Vol. 13, №123. – P. 1–11.

10. Amino acid surface modified bioglass: A candidate biomaterial for bone tissue engineering / Y. Özkabadayı, M. Türk, A. Kumandaş, S. Karahan // *Microscopy Research and Technique*. – 2025. – Vol. 88, № 1. – P. 26–41.

11. Interaction of some essential amino acids with synthesized poorly crystalline hydroxyapatite

/ A. El Rhilassi, M. Mourabet, M. Bennani-Ziatni [et al.] // Journal of Saudi Chemical Society. – 2016. – Vol. 20, is. 1. – P. 632–640.

12. Al-Nasiry S. The use of Alamar Blue assay for quantitative analysis of viability, migration and invasion of choriocarcinoma cells. / S. Al-Nasiry, N. Geusens, M. Hanssens, C. Luyten, R. Pijnenborg // Human Reproduction. – 2007. – Vol. 22. – P. 1304–1309.

13. Rampersad S. N. Multiple Applications of Alamar Blue as an Indicator of Metabolic Function and Cellular Health in Cell Viability Bioassays / S. N. Rampersad // Sensors. – 2012. – Vol. 12, – № 9. – P. 12347–12360.

14. Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report) / M. Thommes, K. Kaneko, A. V. Neimark // Pure and applied chemistry. – 2015. – Vol. 87, № 9 – P. 1051–1069.

15. Z. Neščáková, K. Zheng, L. Liverani, Q. Nawaz, D. Galusková, H. Kaňková, M. Michálek, D. Galusek, A.R. Boccaccini, Multifunctional zinc ion doped sol-gel derived mesoporous bioactive glass nanoparticles for biomedical applications // Bioact. Mater. – 2019. – V.4. – p. 312–321

16. D. Arcos, N. Gómez-Cerezo, M. Saiz-Pardo, D. de Pablo, L. Ortega, S. Enciso, B. Fernández-Tomé, I. Díaz-Güemes, F.M. Sánchez-Margallo, L. Casarrubios, M.J. Feito, M.T. Portolés, M. Vallet-Regí, Injectable mesoporous bioactive nanoparticles regenerate bone tissue under osteoporosis conditions // Acta Biomater. – 2022. – V.151. – p. 501–511.

Информация об авторах

И. А. Курзина – доктор физико-математических наук, доцент, заведующий кафедрой природных соединений, фармацевтической и медицинской химии НИИ ТГУ.

Ш. Машайехан – Ph.D., доцент кафедры химического и нефтяного машиностроения Технологического университета имени Шарифа.

Д. Н. Лыткина – кандидат технических наук, доцент кафедры природных соединений, фармацевтической и медицинской химии НИИ ТГУ.

Р. Т. Садыков – аспирант кафедры высокомолекулярных соединений, младший научный сотрудник НИИ ТГУ.

А. Б. Зубовская – студент химического факультета НИИ ТГУ.

References

1. Global burden of disease: generating evidence, directing policy. Regional publication for Europe and Central Asia. – USA: Institute for Health Metrics and Evaluation, University of Washington, World Bank Human Development Network, 2013. – 70 p.

2. Modern methods of diagnostics, prevention and treatment of osteoporosis: method. manual / compiled by: L. B. Drygina, I. V. Trofimova, O. A. Sablin, I. D. Nikiforova – St. Petersburg: A. M. Nikiforov All-Russian Center for Epidemiological Research, Ministry of Emergency Situations of Russia, 2011. – 86 p.

3. Shumilova A. A. Materials for bone tissue restoration / A. A. Shumilova, E. I. Shishatskaya // Journal of the Siberian Federal University. Biology. – 2014. – T. 7, – No. 2. – P. 209–221.

4. Barinov S.M. Bioceramics based on calcium phosphates / S. M. Barinov, V. S. Komlev – M.: Nauka, 2005. – 189 p.

5. Sevastyanov V.I. Biocompatible materials / Ed. V.I. Sevastyanova, M.P. Pichnikova. – M.: MIA, 2011. – 544 p.: ill.

6. Patent No. 2617050 Russian Federation, IPC A61L 27/02, A61L 27/12, A61L 27/24. Bioactive composite material for replacing bone defects and the method for producing it: No. 2016113715: declared 11.04.2016: published 19.04.2017 / Guzeev V. V., Guzeeva T. I., Zelichenko E. A., Gurova O. A., Nesterenko A. A. – 11 p.

7. Hench L. L., Jones J. R. Bioactive glasses: frontiers and challenges // Frontiers in bioengineering and biotechnology. – 2015. – Vol. 3. – P. 194.

8. Golovanova O. A. Adsorption of amino acids on the surface of brushite and hydroxyapatite / Golovanova O. A., Golovchenko K. K. // Russian Journal of Physical Chemistry. – 2019. – Vol. 93. – No. 11. – pp. 1714–1723.

9. Tavafoghi M. The role of amino acids in hydroxyapatite mineralization / M. Tavafoghi, M.

Cerruti // Journal of The Royal Society Interface. – 2016. – Vol. 13, No. 123. – P. 1–11.

10. Amino acid surface modified bioglass: A candidate biomaterial for bone tissue engineering / Y. Özkabadayı, M. Türk, A. Kumandaş, S. Karahan // Microscopy Research and Technique. – 2025. – Vol. 88, No. 1. – P. 26–41.

11. Interaction of some essential amino acids with poorly synthesized crystalline hydroxyapatite / A. El Rhilassi, M. Mourabet, M. Bennani-Ziatni [et al.] // Journal of Saudi Chemical Society. – 2016. – Vol. 20, is. 1. – P. 632–640.

12. Al-Nasiry S. The use of Alamar Blue assay for quantitative analysis of viability, migration and invasion of choriocarcinoma cells. / S. Al-Nasiry, N. Geusens, M. Hanssens, C. Luyten, R. Pijnenborg // Human Reproduction. – 2007. – Vol. 22. – P. 1304–1309.

13. Rampersad S. N. Multiple Applications of Alamar Blue as an Indicator of Metabolic Function and Cellular Health in Cell Viability Bioassays / S. N. Rampersad // Sensors. – 2012. – Vol. 12, – No. 9. – P. 12347–12360.

14. Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report) / M. Thommes, K. Kaneko, A. V. Neimark // Pure and applied chemistry. – 2015. – Vol. 87, No. 9 – P. 1051–1069.

15. Z. Neščáková, K. Zheng, L. Liverani, Q. Nawaz, D. Galusková, H. Kaňková, M. Michálek, D. Galusek, A.R. Boccaccini, Multifunctional zinc ion doped sol–gel derived mesoporous bioactive glass nanoparticles for biomedical applications // Bioact. Mater. – 2019. – V.4. – p. 312–321

16. D. Arcos, N. Gómez-Cerezo, M. Saiz-Pardo, D. de Pablo, L. Ortega, S. Enciso, B. Fernández-Tomé, I. Díaz-Güemes, F.M. Sánchez-Margallo, L. Casarrubios, M.J. Feito, M.T. Portolés, M. Vallet-Regí, Injectable mesoporous bioactive nanoparticles regenerate bone tissue under osteoporosis conditions // Acta Biomater. – 2022. – V.151. – p. 501–511.

Information about the authors

I. A. Kurzina – Doctor of Physical and Mathematical Sciences, Associate Professor, Head of the Department of Natural Compounds, Pharmaceutical and Medical Chemistry at TSU.

Sh. Mashayekhan – Ph.D., Associate Professor of the Department of Chemical and Petroleum Engineering at Sharif Technological University.

D. N. Lytkina – Candidate of Technical Sciences, Associate Professor of the Department of Natural Compounds, Pharmaceutical and Medical Chemistry at TSU.

R. T. Sadykov – Postgraduate Student of the Department of Macromolecular Compounds, Junior Researcher at TSU.

A. B. Zubovskaya – Student of the Chemistry Faculty at TSU.

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

Статья поступила в редакцию 05.08.2025; одобрена после рецензирования 25.08.2025; принята к публикации 01.09.2025.

The article was received by the editorial board on 05 Aug. 2025; approved after reviewing 25 Aug. 2025; accepted for publication 01 Sep. 2025.

Научная статья

1.3.8. Физика конденсированного состояния (физико-математические науки)

УДК 539.22

doi: 10.25712/ASTU.1811-1416.2025.03.008

ОБРАБОТКА ИМПУЛЬСНЫМ ТОКОМ ПЛАСТИН ТИТАНОВОГО СПЛАВА ВТ6 ПОСЛЕ ГИБКИ ДЛЯ ОСЛАБЛЕНИЯ ПРУЖИНЕНИЯ

**Моркина Алина Юрьевна^{1†}, Таров Данила Владимирович², Лутфуллин Рамиль Яватович³,
Татарин Павел Семенович⁴, Бебихов Юрий Владимирович⁵,
Семенов Александр Сергеевич⁶, Корзникова Елена Александровна⁷,
Дмитриев Сергей Владимирович⁸**

^{1,2,7}Уфимский университет науки и технологий, ул. Заки Валиди 32, 450076, Уфа, Россия

^{1,3}Институт проблем сверхпластичности металлов, ул. Степана Халтурина 39, 450001, Уфа, Россия

^{4,5,6,7}Политехнический институт (филиал) Северо-Восточного федерального университета имени М.К. Аммосова в г. Мирном, ул. Тихонова 5, 678170, Мирный, Республика Саха (Якутия), Россия

^{7,8}Уфимский государственный нефтяной технический университет, ул. Космонавтов 1, 450062, Уфа, Россия

^{2,8}Институт физики молекул и кристаллов, Уфимский федеральный исследовательский центр РАН, пр. Октября, 71, 450054, Уфа, Россия

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

²tarovdv@gmail.com, <https://orcid.org/0009-0009-4539-1248>

³lutfullin.ramil@imsp.ru, <https://orcid.org/0000-0003-4638-3206>

⁴paveltatarinov@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0001-7430-8591>

⁵bebikhov.yura@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-8366-4819>

⁶sash-alex@yandex.ru, <https://orcid.org/0000-0001-9940-3915>

⁷elena.a.korznikova@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0002-5975-4849>

⁸dmitriev.sergey.v@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0002-6744-4445>

Аннотация. Пружинение титановых сплавов после операции гибки представляет собой серьезную технологическую проблему в авиационной, медицинской и других отраслях промышленности. В данной работе исследована возможность снижения эффекта пружинения пластин из сплава ВТ6 с помощью электроимпульсной обработки после деформации. В отличие от традиционных подходов, требующих энергоемкого нагрева заготовок, предложенная технология предполагает подачу импульсного тока через инструментальную оснастку (матрицу и пуансон), что значительно упрощает процесс. Эксперименты проводились на образцах толщиной 0,77 и 2,1 мм и шириной 4 мм. Импульсный ток подавался от конденсаторной батареи заряженной до 100-180 В, количество импульсов варьировалось от 1 до 10. Результаты показали, что для тонких пластин (0,77 мм) правильно подобранные параметры обработки позволяют полностью устранить пружинение, в то время как для более толстых образцов угол восстановления уменьшается с 107-109,5° до 100°. Микроструктурный анализ методом РЭМ выявил, что снижение пружинения связано с $\alpha \rightarrow \beta$ фазовым превращением в зоне пластической деформации, а также с обогащением поверхностного слоя железом (до 14-16 мас.%) вследствие эрозии стального пуансона. Полученные результаты демонстрируют перспективность электроимпульсной обработки как технологического метода контроля геометрической точности изделий из титановых сплавов, сочетающего в себе подавление пружинения и модификацию химического состава поверхностного слоя материала.

Ключевые слова: гибка, пружинение, титановый сплав ВТ6, обработка импульсным током.

Благодарности: Работа Корзниковой Е.А. выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках государственного задания Уфимского университета науки и технологий (№ 075-03-2024-123/1) Молодежной научно-исследовательской лаборатории «Металлы и сплавы при экстремальных воздействиях». Работа Моркиной А.Ю. и Дмитриева С.В. выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации по программе ПРИОРИТЕТ 2030 Уфимского государственного нефтяного технического университета. Работа Бебихова Ю.В. выполнена при поддержке гранта РНФ № 24-22-00092.

Для цитирования: Моркина А.Ю., Таров Д.В., Лутфуллин Р.Я., Татаринов П.С., Бебихов Ю.В., Семенов А.С., Корзникова Е.А., Дмитриев С.В. Обработка импульсным током пластин титанового сплава ВТ6 после гибки для ослабления пружинения // *Фундаментальные проблемы современного материаловедения*. 2025. Т. 22, № 3. С. 324-334. doi: 10.25712/ASTU.1811-1416.2025.03.008.

Original article

PULSE CURRENT TREATMENT OF GRADE 5 TITANIUM PLATES AFTER BENDING TO REDUCE SPRINGBACK EFFECT

Morkina Alina Y.^{1†}, Tarov Danila V.², Lutfullin Ramil Ya.³, Tatarinov Pavel S.⁴, Bebikhov Yuri V.⁵,
Semenov Alexander S.⁶, Korznikova Elena A.⁷, Dmitriev Sergey V.⁸

^{1,2,7}Ufa University of Science and Technology, Zaki Validi St. 32, 450076, Ufa, Russia

^{1,3}Institute for Metals Superplasticity Problems, Russian Academy of Sciences, Khalturin St. 39, 450001, Ufa, Russia

^{4,5,6,7}Polytechnic Institute (branch) of Federal State Autonomous Educational Institution of Higher Professional Education «North-Eastern Federal University named after M.K. Ammosov», Tikhonova St. 5, 678170, Mirny, Russia.

^{7,8}Ufa State Petroleum Technological University, Kosmonavtov St. 1, 450062, Ufa, Russia

^{2,8}Institute of Molecule and Crystal Physics, Ufa Federal Research Centre of RAS, Oktyabrya Pr., 71, Ufa, 450054, Russia

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

²tarovdv@gmail.com, <https://orcid.org/0009-0009-4539-1248>

³lutfullin.ramil@imsp.ru, <https://orcid.org/0000-0003-4638-3206>

⁴paveltatarinov@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0001-7430-8591>

⁵bebikhov.yura@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-8366-4819>

⁶sash-alex@yandex.ru, <https://orcid.org/0000-0001-9940-3915>

⁷elena.a.korznikova@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0002-5975-4849>

⁸dmitriev.sergey.v@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0002-6744-4445>

Abstract. Springback in titanium alloys after bending remains a significant technological challenge in aerospace, medical and other industries. This study investigates the possibility of reducing springback in grade 5 titanium alloy plates using post-deformation electropulsing treatment. Unlike conventional approaches requiring workpiece heating, the proposed technology involves applying pulsed current through tooling (die and punch), significantly simplifying the process. Experiments were conducted on samples with thicknesses of 0.77 and 2.1 mm and width of 4 mm at voltages on the capacitor battery of 100-180 V and pulse numbers ranging from 1 to 10. The results demonstrated that for thin plates (0.77 mm), properly selected treatment parameters can completely eliminate springback, while for thicker samples the recovery angle decreases from 107-109.5° to 100°. SEM microstructural analysis revealed that springback reduction is associated with the $\alpha \rightarrow \beta$ phase transformation in the plastic deformation zone, as well as surface layer enrichment with iron (up to 14-16 wt.%) due to steel punch erosion. The obtained results demonstrate the promise of electropulse treatment as a technological method for controlling geometric accuracy of titanium alloy products, combining springback suppression with surface layer chemical modification.

Keywords: springback, bending, grade 5 titanium alloy, current pulse treatment.

Acknowledgements: For Korznikova E.A. this research was supported by the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation in the framework of the state assignment of the Youth Research Laboratory “Metals and Alloys under Extreme Impacts” of Ufa University of Science and Technology (No. 075-03-2024-123/1). The work of Morkina A.Y. and Dmitriev S.V. was supported by the Ministry of Science and Higher Education of Russian Federation PRIORITY 2030, Ufa State Petroleum Technological University. The work of Bebikhov Yu.V. was supported by the Russian Science Foundation grant No. 24-22-00092.

For citation: Morkina A.Y., Tarov D.V., Lutfullin R.Ya., Tatarinov P.S., Bebikhov Yu.V., Semenov A.S., Korznikova E.A., Dmitriev S.V. (2025). Pulse current treatment of grade 5 titanium plates after bending to reduce springback effect. *Fundamental'nye problemy sovremennogo materialovedenia (Basic Problems of Material Science (BPMS))*, 22(3), 324-334. (In Russ.). doi: 10.25712/ASTU.1811-1416.2025.03.008.

Введение

Титановый сплав ВТ6 широко применяется в различных областях, таких как авиация, ме-

дицина, химическая промышленность и многих других, благодаря своим уникальным механическим и коррозионным свойствам. Однако у него есть и существенные недостатки, один из

которых заключается в том, что этот сплав трудно поддается формовке и пружинит при низкотемпературной формовке. Пружинение — это явление частичного упругого восстановления формы материалов, которое происходит после снятия приложенных нагрузок при формовке листового металла, что приводит к отклонениям от заданной геометрии заготовки [1]. На пружинение металла влияет множество факторов, среди которых, в частности, свойства самого материала [2], технологические параметры пресс-формы и заготовки [3], а также конструкция инструмента [4].

В титановых сплавах пружинение проявляется достаточно сильно даже при небольших деформациях из-за высокого модуля упругости и низкой пластичности при комнатной температуре. В настоящее время существуют различные способы предотвращения пружинения после формовки. Горячая формовка титанового сплава TC4 с повышением начальной температуры листа с 750°C до 900°C, как было показано, значительно уменьшает угол пружинения [5]. Ударная гидроформовка при высоких скоростях деформации значительно снижает упругость относительно обычного изгиба с растяжением. Взаимодействие между жидкостью и титановым листом изменяет траекторию деформации, перемещая предпочтительную область деформации из середины в концы листа [6].

Электростимулированная обработка металлов также является перспективным подходом в настоящее время. Существуют различные области применения импульсного тока, основными из которых являются: улучшение механических свойств материалов за счет усовершенствования структуры [7], повышение коррозионной стойкости [8], залечивание трещин [9], электропластическая деформация [10,11] и предотвращение пружинения [12].

В магниевых сплавах, в частности AZ31B, формообразование с применением электрического тока продемонстрировало очевидные преимущества. Импульсный ток во время постепенной формовки улучшил однородность толщины и уменьшил пружинение [12]. V-образная гибка под действием тока привела к снижению упругого восстановления и повышению пластичности за счет локализованного нагрева и движения дислокаций [13]. Ли и другие [14] сообщили о снижении пружинения до 40% с помощью импульсов, подаваемых на

вершину пуансона, а Кси и другие [14] связали эти эффекты с релаксацией напряжений и релаксацией микроструктуры. Формирование магнитных импульсов также показало свою эффективность в уменьшении пружинения [16].

В алюминиевых сплавах электрические импульсы уменьшают пружинение за счет изменения внутренних напряжений и улучшения микроструктуры. При V-образной гибке сплава AA2024 различные режимы импульсного тока значительно уменьшили пружинение и улучшили структуру зерен [17]. При инкрементной формовке сплава 2024-T3 локальное применение тока минимизировало эффект пружинения при получении сложных геометрических форм [18].

Титановые сплавы значительно выигрывают от формообразования с применением электрического тока за счет ярко выраженного эффекта пружинения. В сплаве Ti-6Al-4V пружинение уменьшилось более чем на 35% в зависимости от направления тока и зоны деформации [19]. Электростимулированная формовка крупнокристаллического Ti показала улучшение пластичности за счет теплового расширения и подавления динамического деформационного старения [20]. При U-образной гибке импульсные токи вызывали локальное размягчение и микроструктурное измельчение, снижая упругое восстановление [21].

Целью данной работы является исследование влияния импульсов тока на эффект пружинения титанового сплава VT6 после гибки. В отличие от существующих исследований, ток подается не непосредственно на образец, а на матрицу и пуансон, что является более технологичным методом.

Материал и методика эксперимента

В данном исследовании в качестве образцов использовались пластины из титанового сплава марки VT6, химический состав которого приведен в таблице 1. Для эксперимента были выбраны пластины следующих размеров: 50×4×0,77, 50×3×2,1 и 50×4×2,1 мм³. В дальнейшем эти пластины будут называться образцами А, Б и В соответственно. Таким образом, было исследовано влияние толщины и ширины пластины на эффект пружинения.

Таблица 1. Химический состав (масс. %) титанового сплава марки ВТ6.

Table 1. Chemical composition (wt. %) of grade 5 titanium alloy.

Элемент	Содержание	Элемент	Содержание
Fe	<0.6	Al	5.3-6.8
C	<0.1	Zr	<0.3
Si	<0.1	O	<0.2
V	3.5 -5.3	N	<0.015
N	<0.05	примеси	0.3
Ti	86.45-90.9		

Для изучения влияния электрического тока на пружинение титановых пластин после гибки используется установка, показанная на рис. 1. Образец 1 помещается на V-образную матрицу 4 с углом 90° и радиусом кривизны $R=5$ мм. Пуансон 3 вдавливает образец в матрицу под действием силы, показанной стрелкой. Для тонких образцов А усилие вдавливания составляет 130 Н, а для более толстых образцов Б и В - 460 Н. Приложенного усилия достаточно, чтобы образец под нагрузкой принял форму матрицы, то есть изогнулся под углом 90° с радиусом кривизны 5 мм.

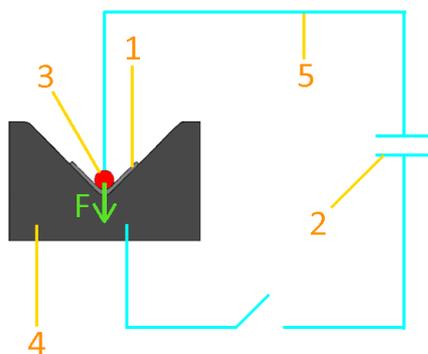


Рис. 1. Схематическое изображение оснастки для гибки пластин с использованием импульсного тока: 1 - образец, 2 - конденсаторная батарея, 3 - пуансон, 4 - матрица, 5 - электрическая цепь. Стрелка показывает приложенную силу.

Fig. 1. Schematic representation of the tooling for plate bending using pulsed current: 1 - specimen, 2 - capacitor bank, 3 - punch, 4 - die, 5 - electrical circuit. Arrow indicates the force applied.

После снятия нагрузки образец отпружинивает назад на угол, превышающий 90° , что является эффектом пружинения. Для уменьше-

ния этого эффекта в зону пластической деформации образца подается одиночный импульс тока в соответствии со схемой, показанной на рис. 1. На рис. 2 представлен пример профиля импульса тока, длительность которого составляет 1,5 мс. В нагруженном состоянии через образец разряжается конденсаторная батарея емкостью 25 мФ, заряженная до определенного напряжения V в диапазоне 130-300 В с плотностью тока 1,8-4,2 кА/мм². Количество разрядов конденсатора варьируются.

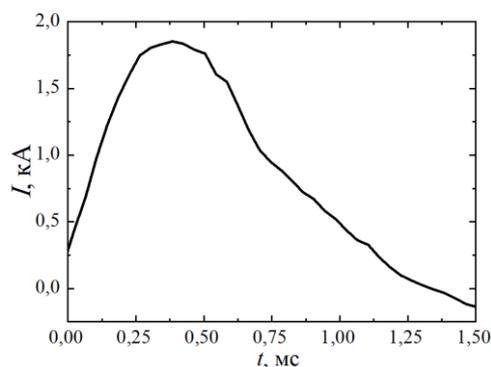


Рис. 2. Пример профиля импульса тока.

Fig. 2. Example of a pulse current profile.

После того как образец подвергнут воздействию импульсов тока он извлекается из матрицы, после чего угол изгиба измеряется с помощью транспортира, как показано на рис. 3.

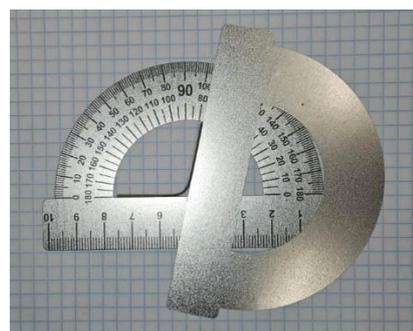


Рис. 3. Измерение угла изгиба образца.

Fig. 3. Measurement of the bending angle of the specimen.

Для исследования микроструктуры на растровом электронном микроскопе (РЭМ) образцы были разрезаны по длине на станке с ЧПУ ARTA-120. Затем на водостойкой абразивной бумаге были подготовлены поверхности с последовательным переходом к более мелко-

му абразиву. Полировка осуществлялась с помощью суспензии на полировальной салфетке. Оптический контраст на образцах получали травлением в растворе электролита (16% HNO_3 , 16% HF , 68% $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3$). Изображения микроstructures были получены на РЭМ JSM-6490LV (JEOL, Япония) с ускоряющим напряжением 20 кВ, оснащенный приставкой для энергодисперсионной спектроскопии Oxford INCAEnergy (Oxford Instrument, Англия).

Результаты

На рис. 4 показаны результаты изменения угла деформированных образцов А после снятия нагрузки (а) без тока и (б-д) с током. Количество импульсов тока, пропущенных через образцы, составляло (б) 1, (в) 3, (г) 5 и (д) 10, при напряжении на конденсаторной батарее 130 В. Видно, что с увеличением количества импульсов эффект пружинения уменьшается до почти полного исчезновения.

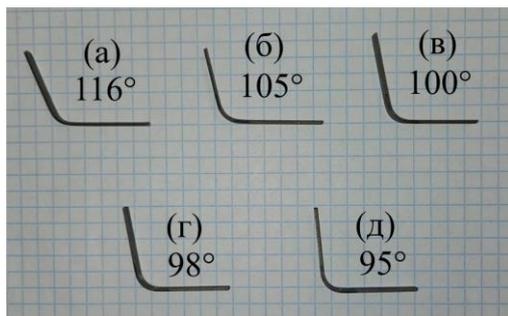


Рис. 4. Примеры образцов А после изгиба (а) без тока, (б-д) после прохождения импульсов тока в количестве (б) 1, (в) 3, (г) 5 и (д) 10 от конденсаторной батареи, заряженной до напряжения 130 В.

Fig. 4. Examples of specimens A after bending (a) without current, (b-e) after passing current pulses in numbers of (b) 1, (c) 3, (d) 5 and (e) 10 from a capacitor bank charged to a voltage of 130 V.

Эксперименты с другими напряжениями конденсаторной батареи были проведены аналогичным образом, и результаты для образцов А показаны на рис. 5. По оси абсцисс отложено количество пропущенных через образец импульсов тока, а по оси ординат - угол изгиба образца.

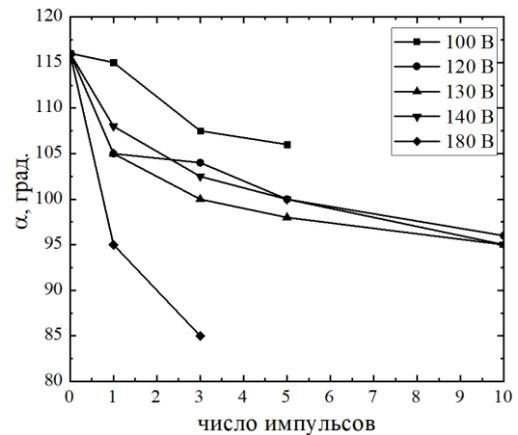


Рис. 5. Изменение угла изгиба α образцов А в зависимости от количества импульсов тока для различных значений напряжения на конденсаторной батарее.

Fig. 5. Variation of the bending angle α of specimens A as a function of the number of current pulses for different values of voltages on the capacitor bank.

Видно, что наблюдавшаяся ранее тенденция к уменьшению угла деформации образца при увеличении количества импульсов сохраняется и при других напряжениях конденсатора. Этот эффект наиболее выражен при максимальном напряжении 180 В, но при количестве импульсов, превышающем 3, образец пробивается искровым разрядом и в нем образуется отверстие. То же самое происходит при напряжении на конденсаторе 140 В, но после прохождения через образец 20 импульсов тока. Можно сделать вывод, что для уменьшения эффекта пружинения без повреждения заготовки важно правильно выбрать параметры тока и количество импульсов.

Тот же эксперимент был проведен для образцов Б и В, и результаты показаны на рис. 6(a) и (б), соответственно. Как видно из сравнения рис. 4 и рис. 6, для более толстых пластин импульсы тока уменьшают эффект пружинения в меньшей степени. В частности, для тонкого образца А эффект пружинения может быть полностью устранен при правильном выборе параметров тока и количества импульсов, а для более толстых образцов Б и В угол изгиба может быть уменьшен с 107° до 100° и с $109,5^\circ$ до 100° , соответственно.

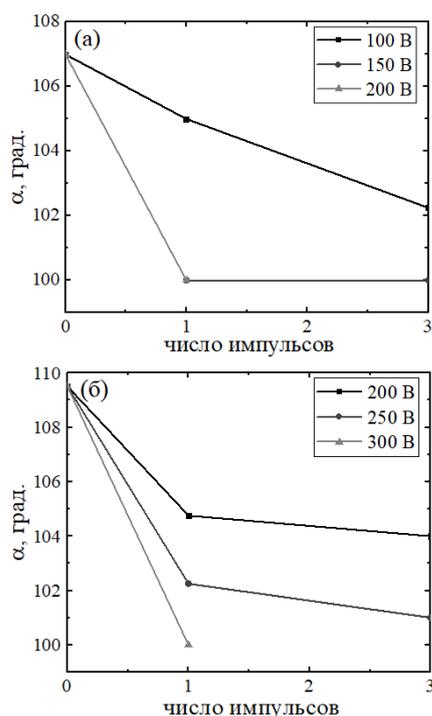


Рис. 6. Изменение угла изгиба α образцов (а) Б и (б) В в зависимости от количества импульсов тока для различных значений напряжения на конденсаторной батарее.

Fig. 6. Variation of the bending angle α of (a) specimens B and (b) specimens C as a function of the number of current pulses for different values of voltages on the capacitor bank.

Сравнение результатов на рис. 6(а) и рис. 6(б) показывает влияние ширины образца на уменьшение эффекта пружинения. Для более широких образцов В угол изгиба после снятия нагрузки без импульсов тока составил $109,5^\circ$, что несколько больше, чем для образца Б, для которого угол изгиба без тока составляет 107° . Однако для обоих образцов удалось уменьшить угол изгиба до 100° с помощью импульсов тока.

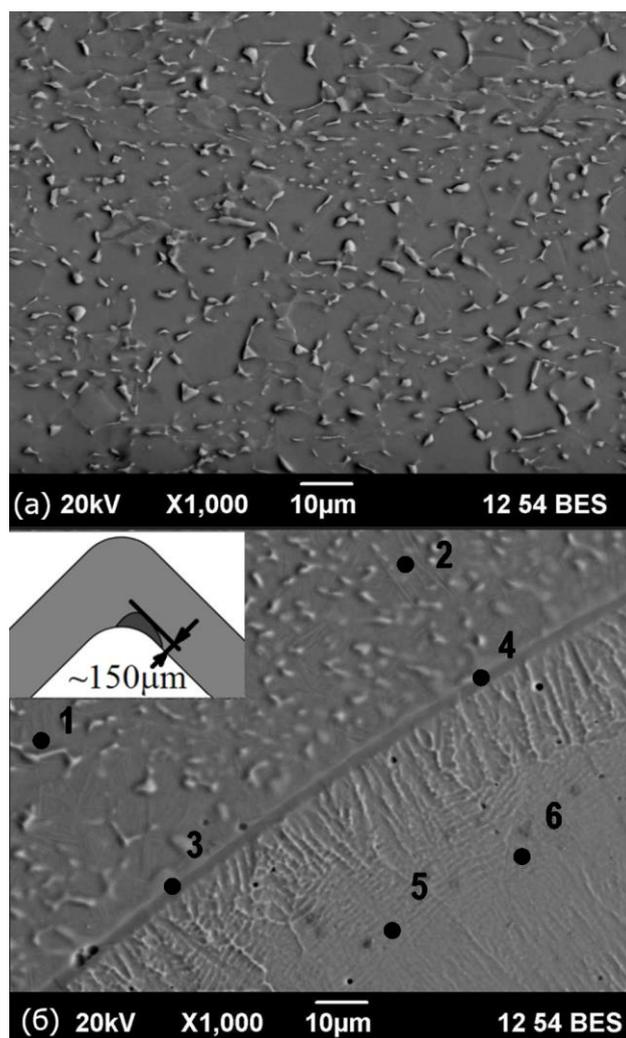


Рис. 7. РЭМ-изображение микроструктуры (а) исходного состояния и (б) границы между зонами, подвергшейся (нижняя) и не подвергшейся (верхняя) температурному воздействию для пластины, подвергнутой электроимпульсной обработке в изогнутом состоянии. На вставке (б) схематически показано расположение зоны температурного воздействия (затенено). Указаны шесть точек, в которых измерен химический состав сплава, см. табл. 2.

Fig. 7. SEM image of the microstructure of (a) the initial state and (b) the boundary between the temperature-affected (lower) and unaffected (upper) zones of the plate subjected to electrical pulse treatment in the bent state. The inset in (b) schematically shows the location of the temperature affected zone (shaded). Six points are indicated for which the chemical composition of the alloy is measured, see Table 2.

Химический состав сплава, измеренный в шести точках, показанных на рис. 7(б), представлен в табл. 2.

Таблица 2. Химический состав (мас. %) сплава в различных точках в области границы между зоной температурного воздействия и зоной, не подверженной воздействию, см. рис. 6.

Table 2. Chemical composition (wt. %) of the alloy at various points in the area of the boundary between the temperature-affected zone and the unaffected zone, see Fig. 6.

Точка	Al	Ti	V	Cr	Fe	Ga	Итого
1	5.5 1	91.6 0	2.8 9	0	0	0	100.0 0
2	5.1 2	87.8 4	6.2 4	0	0.29	0.5 1	100.0 0
3	5.2 8	87.5 1	3.4 9	0	3.73	0	100.0 0
4	5.0 5	83.7 3	3.3 4	0	7.88	0	100.0 0
5	4.7 0	78.7 0	3.8 1	0	12.7 9	0	100.0 0
6	4.2 8	76.3 6	2.9 6	0.3 6	16.0 4	0	100.0 0

Точки 1 и 2 находятся в зоне отсутствия воздействия температуры, точки 5 и 6 - в зоне воздействия температуры, а точки 3 и 4 - на границе между этими зонами. В зоне без воздействия химический состав типичен для исследуемого титанового сплава марки ВТ6, см. табл. 1. С другой стороны, на границе зон и особенно в зоне температурного воздействия наблюдается высокое содержание железа - до 16 %. Очевидно, что это железо поступает из стального пуансона. Эрозия пуансона в зоне контакта с образцами видна невооруженным глазом [22]. Также отметим, что атомы Fe быстро диффундируют в Ti [23] и что железо является бета-стабилизирующим элементом [24].

Обсуждение результатов и выводы

Представлены результаты экспериментальных исследований влияния импульсов электрического тока на эффект пружинения пластин из титанового сплава марки ВТ6 после гибки в V-образной матрице с углом 90° и радиусом кривизны 5 мм. В отличие от работы [12], где в аналогичном эксперименте ток подавался на торцы образца, в нашей работе ток подается на матрицу и пуансон. Такой подвод тока является технологически более совершенным, так как исключает необходимость прикрепления контактов к образцу перед гибкой и их удаления после электроимпульсной обработки.

Исследовалось влияние толщины и ширины пластины на уменьшение пружинения при импульсной обработке. Для более тонких образцов А эффект пружинения сильнее, чем для более толстых образцов Б и В. Без импульсной обработки угол изгиба после снятия нагрузки для образцов А составляет 116°, тогда как для образцов Б и В он ближе к желаемым 90° и равен 107° и 109,5°, соответственно. Это объясняется тем, что относительная толщина упругого слоя вблизи нейтральной поверхности изгибаемого листа больше для более тонкого листа. Действительно, если предположить, что лист находится в состоянии чистого изгиба без осевого растяжения/сжатия, то деформация в листе составляет

$$\varepsilon(z) = \frac{z}{R'} \quad (1)$$

где z - координата, нормальная к плоскости листа с началом координат на нейтральной поверхности, а R - радиус кривизны листа. Предполагая, что предел упругой деформации равен e_e , упругий слой находится между $\pm z_e = R e_e$, а толщина упругого слоя составляет

$$h_e = 2z_e = 2R e_e \quad (2)$$

В наших экспериментах радиус матрицы составляет 5 мм, а для предельной упругой деформации принимаем $\varepsilon_e = 0,002$. Тогда из уравнения (2) находим толщину упругого слоя $h_e = 0,02$ мм. Для образцов А упругий слой составляет 2,6% от его толщины, а для образцов Б и В - только 0,95%. Отметим, что наличие упругого слоя вблизи нейтральной плоскости изгибаемых пластин является лишь одним из источников эффекта пружинения [25].

Было установлено, что для более тонких образцов А эффект пружинения может быть практически полностью устранен путем правильного выбора параметров тока и количества импульсов, см. рис. 5. Для более толстых образцов Б и В эффект пружинения уменьшается в меньшей степени под действием импульсного тока, см. рис. 6.

Основной причиной снижения эффекта пружинения после обработки импульсным током является эволюция микроструктуры сплава, которая наблюдается в зоне воздействия джоулева тепла, см. рис. 7. В зоне без температурного воздействия домены β -фазы присутствуют в матрице α -фазы, т.е. исходная микроструктура сохраняется. В зоне температурного воздействия крупные домены β -фазы образуются в результате α - β фазового перехода, по-

этому можно предполагать, что температура нагрева зоны контакта должна составлять минимум 1010 °С. На рис. 6(б) в зоне температурного воздействия не видно признаков плавления.

Важно отметить, что химический состав сплава существенно изменяется под воздействием импульсной обработки в зоне температурного воздействия и не изменяется в зоне отсутствия воздействия, см. табл. 2. Зона температурного воздействия обогащена железом до 14-16% по массе. Железо вводится в сплав за счет эрозии стального пуансона, который играет роль электрода. Железо обладает очень высокой диффузионной способностью в титане [23] и является бета-стабилизирующим элементом [24], и эти факты подтверждают утверждение о том, что бета-фаза образуется в зоне температурного влияния.

В целом, эффект пружинения может быть значительно снижен за счет импульсного электрического тока, подаваемого на согнутый лист перед снятием нагрузки. Химическая модификация металла возможна из-за эрозии электродов, что может быть как отрицательным, так и положительным эффектом.

Список литературы

1. Li W., Attallah M. M., Essa K. Heat-assisted incremental sheet forming for high-strength materials — a review // *International Journal of Advanced Manufacturing Technology*. – 2023. – Т. 124. – С. 2011–2036.
2. Rizlan M., Abdullah A. B., Hussain Z. Springback study of aluminium and steel joint TWBs by FE analysis // *Proceedings of the International Conference on Advanced Materials Processing*. – 2022. – С. 89–96.
3. Tejyan S., Kumar N., Ravi R. K., Singh V., Gangil B. Analysis of spring back effect for AA6061 alloy sheet using finite element analysis // *Materials Today: Proceedings*. – 2024.
4. Le Thai H., Vu D. T., Doan P., Le P. K. T. Effect of springback in DP980 advanced high strength steel on product precision in bending process // *Acta Metallurgica Slovaca*. – 2019. – Т. 25, № 3. – С. 150–157.
5. Yang X.-M., Dang L.-M., Wang Y.-Q., Zuo D.-W., Zhou J. Springback prediction of TC4 titanium alloy V-bending under hot stamping condition // *Journal of Central South University*. – 2020. – Т. 27. – С. 2578–2591.
6. Li H., Xu Y., Chen S.-F., Song H.-W., Zhang S. H. Springback inhibition of Ti-6Al-4V sheet with impact hydroforming at room temperature // *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*. – 2022. – Т. 1238. – С. 012076.
7. Ying G., Yang W., Wang W., Zeng J. Effect of electropulsing treatment on the precipitation behavior of MnS in sulfur-containing microalloyed 49MnVS3 steel // *Metallurgical Research & Technology*. – 2023. – Т. 120. – С. 317.
8. Yan X., Xu X., Wu C., Zhao Y., Li D., Zhou Y., Wu Z., Wei L. A novel electropulsing treatment to improve the surface strength and repair the pore of additively manufactured Ti-6Al-4V alloy // *Surface and Coatings Technology*. – 2023. – Т. 458. – С. 129364.
9. Kukudzhanov K., Khalikova G., Korznikova E., Chentsov A., Dmitriev S. Healing of Long Fatigue Cracks in Steel Plates by High-Density Current Pulses // *Mechanics of Solids*. – 2024. – Т. 59. – С. 3223–3234.
10. Morkina A., Tarov D., Khalikova G., Semenov A., Tatarinov P., Yakushev I., Dmitriev S. Comparison of the effect of electroplasticity in copper and aluminum // *Facta Universitatis, Series: Mechanical Engineering*. – 2024. – Т. 22. – С. 615–632.
11. Dmitriev S. V., Morkina A. Y., Tarov D. V., Khalikova G. R., Abdullina D. U., Tatarinov P. S., Tatarinov V. P., Semenov A. S., Naimark O. B., Khokhlov A. V., Stolyarov V. V. Effect of Repetitive High-Density Current Pulses on Plastic Deformation of Copper Wires under Stepwise Loading // *Spectrum Mechanical Engineering and Operational Research*. – 2024. – Т. 1, № 1. – С. 27–43.
12. Lozares J., Otegi N., Trinidad J., Barrenetxea M., Aizpuru I., Jimbert P., Mendiguren J. AA5754 aluminium alloy springback reduction by post forming electro plastic effect (PFEPE) // *Mechanics of Materials*. – 2024. – Т. 198. – С. 105136.
13. Chu X.-R., Wang L., Lin S.-X., Yue Z.-M., Gao J. Experimental Investigation on Formability of AZ31B Magnesium Alloy V-Bending Under Pulse Current // *Acta Metallurgica Sinica*. – 2018. – Т. 31. – С. 123–134.
14. Lee J., Bong H. J., Lee Y.-S., Kim D., Lee M.-G. Pulsed Electric Current V-Bending Springback of AZ31B // *Metallurgical and Materials Transactions A*. – 2019. – Т. 50. – С. 1234–1245.
15. Xie H., Dong X., Peng F., Wang Q., Liu K., Wang X., Chen F. Investigation on the electrically-

- assisted stress relaxation of AZ31B magnesium alloy sheet // *Journal of Materials Processing Technology*. – 2016. – Т. 231. – С. 123–135.
16. Cui X., Zhang Z., Du Z., Yu H., Qiu D., Cheng Y., Xiao X. Inverse bending and springback-control using magnetic pulse forming // *Journal of Materials Processing Technology*. – 2020. – Т. 275. – С. 116374.
17. Mohammadtabar N., Bakhshi-Jooybari M., Gorji H., Jamaati R., Szpunar J. A. Effect of Electric Current Pulse Type on Springback, Microstructure, Texture, and Mechanical Properties During V-Bending of AA2024 Aluminum Alloy // *Journal of Manufacturing Science and Engineering*. – 2021. – Т. 143. – С. 021003.
18. Ruszkiewicz B. J., Roth J. T., Johnson D. H. Locally Applied Direct Electric Current's Effect on Springback of 2024-T3 Aluminum After Single Point Incremental Forming // *ASME MSEC*. – 2015. – Т. 2. – С. V002T04A001.
19. Shivaprasad C., Subrahmanyam A., Reddy N. V. Effect of electric path in electric pulse aided V-bending of Ti-6Al4V: An experimental and numerical study // *Journal of Manufacturing Processes*. – 2023. – Т. 100. – С. 75–84.
20. Lee T., Magargee J., Ng M. K., Cao J. Constitutive analysis of electrically-assisted tensile deformation of CP-Ti based on non-uniform thermal expansion, plastic softening and dynamic strain aging // *International Journal of Plasticity*. – 2017. – Т. 94. – С. 44–56.
21. Zhao Y., Peng L., Lai X. Influence of the electric pulse on springback during stretch U-bending of Ti6Al4V titanium alloy sheets // *Journal of Materials Processing Technology*. – 2018. – Т. 261. – С. 12–23.
22. Bonnen J. J. F., Golovashchenko S. F., Dawson S. A., Mamutov A. V. Electrode erosion observed in electrohydraulic discharges used in pulsed sheet metal forming // *Journal of Materials Engineering and Performance*. – 2013. – Т. 22, № 12. – С. 3946–3958.
23. Nakajima H., Koiwa M. Diffusion in titanium // *ISIJ International*. – 1991. – Т. 31, № 8. – С. 757–766.
23. Chaithanya Kumar K. N., Suresh K. S. Effect of alloying (V, Fe, Ge) additions on microstructural evolution in Ti-6Al-4V-based alloys after hot rolling and annealing // *Journal of Alloys and Metallurgical Systems*. – 2025. – Т. 9. – С. 100176.
24. Lal R. K., Choubey V. K., Dwivedi J. P., Kumar S. Study of factors affecting springback in sheet metal forming and deep drawing process // *Materials Today: Proceedings*. – 2018. – Т. 5, № 2. – С. 4353–4358.
25. Vrsalović L., Čatipović N., Gudić S., Kožuh S. Beneficial effect of Cu content and austempering parameters on the hardness and corrosion properties of austempered ductile iron (ADI) // *Facta Universitatis, Series: Mechanical Engineering*. – 2022. – Т. 23, № 1. – С. 33–47.

Информация об авторах

А.Ю. Моркина – младший научный сотрудник молодежной лаборатории «Металлы и сплавы при экстремальных воздействиях» Уфимского университета науки и технологий, аспирант Института проблем сверхпластичности металлов РАН

Д.В. Таров – инженер-исследователь молодежной лаборатории «Металлы и сплавы при экстремальных воздействиях» Уфимского университета науки и технологий

Р.Я. Лутфуллин – доктор технических наук, главный научный сотрудник Института проблем сверхпластичности металлов РАН.

П.С. Татаринов – старший преподаватель кафедры Электроэнергетика и автоматизация промышленного производства МПТИ (филиал) СВФУ

Ю.В. Бебихов – доктор физ.-мат. наук, доцент, зав. кафедрой Электроэнергетика и автоматизация промышленного производства МПТИ (филиал) СВФУ

А.С. Семенов – доктор физ.-мат. наук, доцент, профессор кафедры Электроэнергетика и автоматизация промышленного производства МПТИ (филиал) СВФУ

Е.А. Корзникова – доктор физ.-мат. наук, заведующая молодежной лаборатории «Металлы и сплавы при экстремальных воздействиях» Уфимского университета науки и технологий

С.В. Дмитриев – доктор физико-математических наук, профессор, зав. лабораторией «Физика конденсированного состояния» института Физики молекул и кристаллов УФИЦ РАН.

References

1. Li W., Attallah M. M., Essa K. Heat-assisted incremental sheet forming for high-strength materials — a review // *International Journal of Advanced Manufacturing Technology*. – 2023. – Т. 124. – С. 2011–2036.

2. Rizlan M., Abdullah A. B., Hussain Z. Springback study of aluminium and steel joint TWBs by FE analysis // Proceedings of the International Conference on Advanced Materials Processing. – 2022. – С. 89–96.
3. Tejyan S., Kumar N., Ravi R. K., Singh V., Gangil B. Analysis of spring back effect for AA6061 alloy sheet using finite element analysis // Materials Today: Proceedings. – 2024.
4. Le Thai H., Vu D. T., Doan P., Le P. K. T. Effect of springback in DP980 advanced high strength steel on product precision in bending process // Acta Metallurgica Slovaca. – 2019. – Т. 25, № 3. – С. 150–157.
5. Yang X.-M., Dang L.-M., Wang Y.-Q., Zuo D.-W., Zhou J. Springback prediction of TC4 titanium alloy V-bending under hot stamping condition // Journal of Central South University. – 2020. – Т. 27. – С. 2578–2591.
6. Li H., Xu Y., Chen S.-F., Song H.-W., Zhang S. H. Springback inhibition of Ti-6Al-4V sheet with impact hydroforming at room temperature // IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. – 2022. – Т. 1238. – С. 012076.
7. Ying G., Yang W., Wang W., Zeng J. Effect of electropulsing treatment on the precipitation behavior of MnS in sulfur-containing microalloyed 49MnVS3 steel // Metallurgical Research & Technology. – 2023. – Т. 120. – С. 317.
8. Yan X., Xu X., Wu C., Zhao Y., Li D., Zhou Y., Wu Z., Wei L. A novel electropulsing treatment to improve the surface strength and repair the pore of additively manufactured Ti-6Al-4V alloy // Surface and Coatings Technology. – 2023. – Т. 458. – С. 129364.
9. Kukudzhanov K., Khalikova G., Korznikova E., Chentsov A., Dmitriev S. Healing of Long Fatigue Cracks in Steel Plates by High-Density Current Pulses // Mechanics of Solids. – 2024. – Т. 59. – С. 3223–3234.
10. Morkina A., Tarov D., Khalikova G., Semenov A., Tatarinov P., Yakushev I., Dmitriev S. Comparison of the effect of electroplasticity in copper and aluminum // Facta Universitatis, Series: Mechanical Engineering. – 2024. – Т. 22. – С. 615–632.
11. Dmitriev S. V., Morkina A. Y., Tarov D. V., Khalikova G. R., Abdullina D. U., Tatarinov P. S., Tatarinov V. P., Semenov A. S., Naimark O. B., Khokhlov A. V., Stolyarov V. V. Effect of Repetitive High-Density Current Pulses on Plastic Deformation of Copper Wires under Stepwise Loading // Spectrum Mechanical Engineering and Operational Research. – 2024. – Т. 1, № 1. – С. 27–43.
12. Lozares J., Otegi N., Trinidad J., Barrenetxea M., Aizpuru I., Jimbert P., Mendiguren J. AA5754 aluminium alloy springback reduction by post forming electro plastic effect (PFEPE) // Mechanics of Materials. – 2024. – Т. 198. – С. 105136.
13. Chu X.-R., Wang L., Lin S.-X., Yue Z.-M., Gao J. Experimental Investigation on Formability of AZ31B Magnesium Alloy V-Bending Under Pulse Current // Acta Metallurgica Sinica. – 2018. – Т. 31. – С. 123–134.
14. Lee J., Bong H. J., Lee Y.-S., Kim D., Lee M.-G. Pulsed Electric Current V-Bending Springback of AZ31B // Metallurgical and Materials Transactions A. – 2019. – Т. 50. – С. 1234–1245.
15. Xie H., Dong X., Peng F., Wang Q., Liu K., Wang X., Chen F. Investigation on the electrically-assisted stress relaxation of AZ31B magnesium alloy sheet // Journal of Materials Processing Technology. – 2016. – Т. 231. – С. 123–135.
16. Cui X., Zhang Z., Du Z., Yu H., Qiu D., Cheng Y., Xiao X. Inverse bending and springback-control using magnetic pulse forming // Journal of Materials Processing Technology. – 2020. – Т. 275. – С. 116374.
17. Mohammadtabar N., Bakhshi-Jooybari M., Gorji H., Jamaati R., Szpunar J. A. Effect of Electric Current Pulse Type on Springback, Microstructure, Texture, and Mechanical Properties During V-Bending of AA2024 Aluminum Alloy // Journal of Manufacturing Science and Engineering. – 2021. – Т. 143. – С. 021003.
18. Ruszkiewicz B. J., Roth J. T., Johnson D. H. Locally Applied Direct Electric Current's Effect on Springback of 2024-T3 Aluminum After Single Point Incremental Forming // ASME MSEC. – 2015. – Т. 2. – С. V002T04A001.
19. Shivaprasad C., Subrahmanyam A., Reddy N. V. Effect of electric path in electric pulse aided V-bending of Ti-6Al4V: An experimental and numerical study // Journal of Manufacturing Processes. – 2023. – Т. 100. – С. 75–84.
20. Lee T., Magargee J., Ng M. K., Cao J. Constitutive analysis of electrically-assisted tensile deformation of CP-Ti based on non-uniform thermal expansion, plastic softening and dynamic strain aging // International Journal of Plasticity. – 2017. – Т. 94. – С. 44–56.
21. Zhao Y., Peng L., Lai X. Influence of the electric pulse on springback during stretch U-bending

of Ti6Al4V titanium alloy sheets // *Journal of Materials Processing Technology*. – 2018. – Т. 261. – С. 12–23.

22. Bonnen J. J. F., Golovashchenko S. F., Dawson S. A., Mamutov A. V. Electrode erosion observed in electrohydraulic discharges used in pulsed sheet metal forming // *Journal of Materials Engineering and Performance*. – 2013. – Т. 22, № 12. – С. 3946–3958.

33. Nakajima H., Koiwa M. Diffusion in titanium // *ISIJ International*. – 1991. – Т. 31, № 8. – С. 757–766.

23. Chaithanya Kumar K. N., Suresh K. S. Effect of alloying (V, Fe, Ge) additions on microstructural evolution in Ti-6Al-4V-based alloys after hot rolling and annealing // *Journal of Alloys and Metallurgical Systems*. – 2025. – Т. 9. – С. 100176.

24. Lal R. K., Choubey V. K., Dwivedi J. P., Kumar S. Study of factors affecting springback in sheet metal forming and deep drawing process // *Materials Today: Proceedings*. – 2018. – Т. 5, № 2. – С. 4353–4358.

25. Vrsalović L., Čatipović N., Gudić S., Kožuh S. Beneficial effect of Cu content and austempering parameters on the hardness and corrosion properties of austempered ductile iron (ADI) // *Facta Universitatis, Series: Mechanical Engineering*. – 2022. – Т. 23, № 1. – С. 33–47.

Information about the authors

A.Y. Morkina - Junior Research Associate of the Youth Laboratory “Metals and Alloys under

Extreme Impacts” of the Ufa University of Science and Technology, postgraduate student of Institute for Metals Superplasticity Problems RAS.

D.V. Tarov - Research Engineer of the Fashion Laboratory “Metals and Alloys under Extreme Impacts” of the Ufa University of Science and Technology.

R.Y. Lutfullin - Doctor of Technical Sciences, Principal Scientist of the Institute for Metals Superplasticity Problems of RAS.

P.S. Tatarinov - Senior Lecturer, Department of Electric Power Engineering and Industrial Automation, MPTI (branch) of NEFU.

Yu.V. Bebikhov – Doctor of Physical and Mathematical Sciences, Associate Professor, Head of the Department of Electric Power Engineering and Industrial Automation, MPTI (branch) of NEFU.

A.S. Semenov – Doctor of Physical and Mathematical Sciences, Associate Professor, Professor of the Department of Electric Power Engineering and Industrial Automation of MPTI (branch) of NEFU.

E.A. Korznikova - Doctor of Physical and Mathematical Sciences, Head of the Youth Laboratory “Metals and Alloys under Extreme Impacts”, Ufa University of Science and Technology.

S.V. Dmitriev - Doctor of Physical and Mathematical Sciences, Professor, Head of Laboratory “Solid State Physics” of the Institute of Molecule and Crystal Physics UFRS of RAS.

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

Статья поступила в редакцию 08.08.2025; одобрена после рецензирования 25.08.2025; принята к публикации 01.09.2025.

The article was received by the editorial board on 08 Aug. 2025; approved after reviewing 25 Aug. 2025; accepted for publication 01 Sep. 2025.

Фундаментальные проблемы современного материаловедения. 2025. Т. 22. № 3. С. 335-341
Fundamental'nye problemy sovremennogo materialovedeniya (Basic Problems of Material Science (BPMS)). 2025; 3(22): 335-341

РАЗДЕЛ 2. МЕТАЛЛОВЕДЕНИЕ И ТЕРМИЧЕСКАЯ ОБРАБОТКА МЕТАЛЛОВ И СПЛАВОВ

Научная статья

2.6.1. Металловедение и термическая обработка металлов и сплавов (технические науки)

УДК 621. 791.4:669.295

doi: 10.25712/ASTU.1811-1416.2025.03.009

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ СВЕРХПЛАСТИЧНЫХ ПРОКЛАДОК В ТЕХНОЛОГИИ ТВЕРДОФАЗНОЙ СВАРКИ

Рамиль Яватович Лутфуллин^{1,2}, Миннауль Хидиятович Мухаметрахимов¹

¹ Федеральное государственное бюджетное учреждение науки

Институт проблем сверхпластичности металлов РАН, 450001 Уфа, ул. Ст. Халтурина, 39

² Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования

Уфимский государственный нефтяной технический университет, 450064, г. Уфа, ул. Космонавтов, 1

¹ lutfullin.ramil@imsp.ru, <https://orcid.org/0000-0003-4638-3206>

Аннотация. Наивысшая эффективность применения сверхпластичности (СП) в технологии твердофазной сварки определяется возможностью ее реализации в сварной зоне. При этом наиболее рационально, чтобы сверхпластической деформации подвергались не сами свариваемые заготовки, а что более технологично, если ее ограничить в узкой соединяемой зоне. Такая возможность управления локальностью протекания сверхпластической деформации возможна в случае использования промежуточных сверхпластичных прокладок между соединяемыми заготовками. Рассмотрены результаты экспериментальных работ по твердофазной сварке заготовок из промышленного титанового сплава ВТ6 с использованием мелкозернистых и ультрамелкозернистых (УМЗ) прокладок из разноименных титановых сплавов. Применение мелкозернистой прокладки позволяет в режиме традиционной СП успешно сваривать крупнозернистые заготовки, неспособные к сверхпластической деформации. При использовании наноструктурированных или УМЗ прокладок становится возможным успешная сварка мелкозернистых и крупнозернистых заготовок в температурных режимах проявления как традиционной, так и низкотемпературной СП при пониженных температурах. Перспективным представляется твердофазная сварка жаропрочных никелевых сплавов через сверхпластичную прокладку. В этом случае наряду с достижением высокого качества сварного соединения, устраняется технологически сложная проблема подготовки мелкозернистой или УМЗ структуры в соединяемых крупногабаритных заготовках.

Ключевые слова: титановые сплавы, сверхпластичная прокладка, структура, твердофазная сварка.

Благодарности: Работа выполнена в рамках госзадания № НИОКТР 124022900007-9.

Для цитирования: Лутфуллин Р.Я., Мухаметрахимов М.Х. Использование сверхпластичных прокладок в технологии твердофазной сварки // Фундаментальные проблемы современного материаловедения. 2025. Т. 22, № 3. С. 335-341. doi: 10.25712/ASTU.1811-1416.2025.03.009.

Original article

THE USE OF SUPERPLASTIC FILLINGS IN SOLID-PHASE WELDING TECHNOLOGY

Ramil Ya. Lutfullin^{1,2}, Minnaul Kh. Mukhametrakhimov¹¹ Institute for Metals Superplasticity Problems, Russian Academy of Sciences, 39 Khalturin St., Ufa 450001, Russia² Ufa State Oil Technical University, 1 Kosmonavtov St., Ufa 450064, Russia¹ lutfullin.ramil@imsp.ru, <https://orcid.org/0000-0003-4638-3206>

Abstract. The highest efficiency of using superplasticity in solid-phase welding technology is determined by the possibility of its implementation in the welded zone. It is most rational that the superplastic deformation should not be subjected to the welded workpieces themselves, but what is more technologically advanced if it is limited in a narrow-connected zone. This possibility of controlling the locality of the superplastic deformation is possible if intermediate superplastic interlayers are used between the workpieces to be connected. The results of experimental work on solid-phase welding of blanks made of industrial titanium alloy VT6 using fine-grained and ultrafine-grained interlayers made of titanium alloys of different names are considered. The use of fine-grained interlayers makes it possible to successfully weld coarse-grained blanks that are incapable of superplastic deformation in the traditional joint venture mode. When using nanostructured or ultrafine-grained interlayers, it becomes possible to successfully weld fine-grained and coarse-grained workpieces in temperature conditions of both traditional and low-temperature superplasticity. Solid-phase welding of heat-resistant nickel alloys through a superplastic interlayer seems promising. In this case, along with achieving high quality of the welded joint, the technologically complex problem of preparing an ultrafine-grained structure in large-sized workpieces is avoided.

Keywords: titanium alloys, superplastic interlayer, structure, solid phase welding

Acknowledgments: The work was carried out within the framework of the state task No. R&D 124022900007-9.

For citation: Lutfullin, R.Ya., Mukhametrakhimov, M.Kh. (2025). The use of superplastic interlayers in solid-phase welding technology. *Fundamental'nye problemy sovremennogo materialovedeniya (Basic Problems of Material Science (BPMS))*, 22(3), 335-341. (In Russ.). doi: 10.25712/ASTU.1811-1416.2025.03.009.

Введение

Одним из наиболее эффективных методических приемов использования сверхпластичности (СП) при проведении твердофазной сварки является применение сверхпластичных прокладок между соединяемыми заготовками [1,2]. Ранее было известно о применении обычных пластичных промежуточных прокладок при сварке давлением, например, об этом упоминается в монографии Э.С. Каракозова [3], изданной в 1986 году. Развитие методического приема сварки давлением с использованием промежуточных прокладок связано с применением в технологии явления структурной СП. Изучение деформационного эффекта СП, позволило экспериментально выявить его влияние на механизм и ускоренную кинетику формирования твердофазного соединения при сварке мелкозернистых материалов [4,5]. Этот фундаментальный результат лег в основу для разработок технологий твердофазной сварки сверхпластичных материалов и, как показали дальнейшие исследования, носит универсальный ха-

актер [6]. Расширение технологических возможностей деформационной обработки стало возможным с выявлением при пониженных температурах так называемой «низкотемпературной» СП [7,8] в нано- и ультрамелкозернистых (УМЗ) сплавах.

Успешная твердофазная сварка в режиме СП возможна в случае реализации сверхпластической деформации прежде всего в сварной зоне [6]. При этом наиболее рационально, чтобы сверхпластической деформации подвергались не сами свариваемые заготовки, а что более технологичнее, если она была бы ограничена узкой соединяемой зоной. Такая идея твердофазной сварки через промежуточную сверхпластичную прокладку была изложена в патентах РФ №2291019 [1] и №2415738 [2].

Целью данной статьи является краткий обзор экспериментальных результатов, связанных с твердофазной сваркой, основанной на использовании промежуточных сверхпластичных прокладок между соединяемыми материалами.

Материал и методики эксперимента

Объектом исследования были широко используемые в авиакосмической промышленности отечественные двухфазные титановые сплавы типа ВТ6, ВТ8 и ВТ14 в различных структурных состояниях – ультрамелкозернистом (УМЗ), мелко- и крупнозернистом. Рассмотренные мелкозернистые титановые сплавы проявляют традиционную СП [9], а УМЗ титановые сплавы кроме традиционной, также способны также к «низкотемпературной СП» при пониженных температурах [10,11].

Сварку давлением с использованием сверхпластичных листовых прокладок между соединяемыми заготовками осуществляли согласно методикам, представленным в работах [12,13].

Изучение микроструктуры сварных образцов проводили на растровых и просвечивающих электронных микроскопах [12-14].

Механические испытания при комнатной температуре сварных образцов осуществляли по известным и стандартным методикам [12-14].

Результаты и обсуждение

Эксперименты, проведенные по твердофазной сварке двух крупнозернистых заготовок, показали возможность достижения качественного соединения (рис.1). При этом основная деформация была сосредоточена в узкой мелкозернистой прокладке, что обеспечивает в целом незначительные изменения геометрических размеров свариваемых заготовок. Это обстоятельство представляется весьма привлекательным для технологии, так как значительные деформации при твердофазной сварке со значительным изменением габаритных размеров сварного полуфабриката в ряде случаев являются технически неприемлемыми [15].

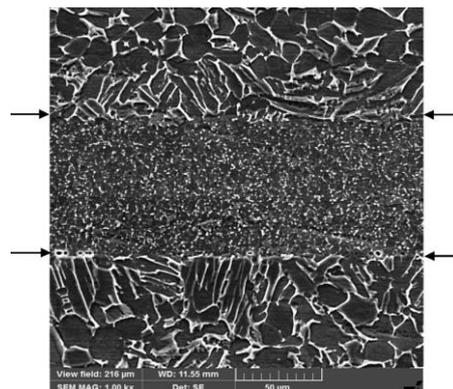


Рис.1. Микроструктура зоны твердофазного соединения крупнозернистого сплава ВТ6 после сварки (осадки) при температуре 750 °С через УМЗ прокладку из того же сплава

Fig.1. Microstructure of the zone of solid-phase joint of coarse-grained VT6 alloy after welding (upsetting) at a temperature of 750 °C through an UFG interlayer made of the same alloy

Использование промежуточных УМЗ прокладок позволяет успешно сваривать при пониженных температурах, в частности, при температуре 700 °С заготовки из промышленного проката титанового сплава ВТ6 (рис. 2), что делает процесс твердофазной сварки экономически более предпочтительным для применения в промышленных технологиях по сравнению с традиционной диффузионной сваркой при температурах 900 – 950 °С.

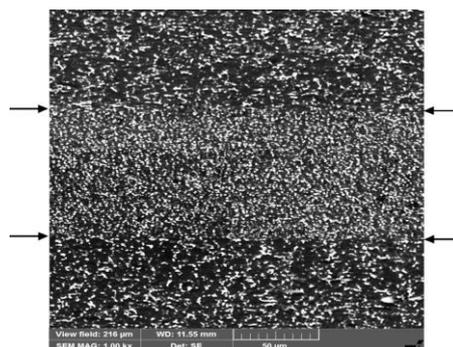


Рис.2. Микроструктура зоны твердофазного соединения микрокристаллического сплава ВТ6 после сварки осадкой при температуре 700 °С через промежуточную УМЗ прокладку из того же сплава

Fig.2. The microstructure of the zone of solid-phase joint of the microcrystalline alloy VT6 after welding by upsetting at a temperature of 700 °C through an UFG interlayer made of the same alloy

За счет использования УМЗ прокладок из высокопрочных сплавов возможно, в частности, успешное решение нетривиальной задачи достижения повышенных механических свойств сварных образцов по сравнению с базовым материалом. Такие эксперименты по сварке давлением проводили следующим образом. Соединяли листовые заготовки из титанового сплава ВТ6 через промежуточный сверхпластичный лист из более высокопрочного титанового ВТ14. В результате соединения получается, по сути, слоистый композит, в котором содержатся две зоны раздела металлов – между титановыми сплавами ВТ6 и ВТ14 (зона соединения ВТ6 + ВТ14 и зона соединения ВТ14 + ВТ6).

Во втором случае соединяли листовые заготовки из титанового сплава ВТ6 между собой без промежуточного листа. На рис. 3 представлена микроструктура сварного соединения промышленного титанового сплава ВТ6 с применением промежуточной сверхпластичной (при 700 °С) прокладки из УМЗ сплава ВТ14.

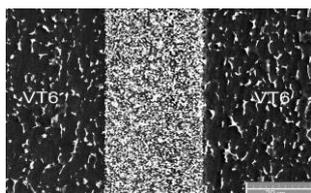


Рис.3. Микроструктура зоны ТФС с промежуточной УМЗ прокладкой из сплава ВТ14 после сварки давлением сплава ВТ6 при температуре $T=700\text{ }^{\circ}\text{C}$

Fig.3. Microstructure of the SPJ zone with an intermediate UMZ interlayer out of VT14 alloy after welding pressure of VT6 alloy at a temperature of $T = 700\text{ }^{\circ}\text{C}$

Согласно исследованиям фазового состава титановых сплавов типа ВТ6 известно [9], что после нагрева и выдержки при температуре СП происходит заметное повышение количества объемно-центрированной кубической (ОЦК) β -фазы, которая обладает более высокой диффузионной проницаемостью, чем гексагональная плотноупакованная (ГПУ) α -фаза [16], приводящее к росту эффективного коэффициента диффузии сплава. Кроме того, в двухфазном титановом сплаве ВТ6 пластичная β -фаза, имеющая объемно-центрированную кубическую (ОЦК) решетку, может играть заметную роль в деформационном «залечивание» пор [17]. В процессе СП деформации β -фаза, являясь более пластичной, чем гексагональная плотноупакованная (ГПУ) α -фаза, проникая в полость пор, разделяет их на более мелкие и/или полностью заполняет их с повышением степени деформации [17].

С уменьшением размера зерен увеличивается суммарная протяженность их границ, повышается значимость механизма зернограничного проскальзывания (ЗГП) [9-11] и создаются условия для проявления низкотемпературной СП сплавов [7,10,11].

Анализ результатов механических испытаний на растяжения показал, что сварка давлением при $T = 700\text{ }^{\circ}\text{C}$ листовых заготовок мелкозернистого сплава ВТ6 через сверхпластичную УМЗ прокладку из сплава ВТ14 приводит к повышению механических свойств и качества соединения (рис. 3) [18].

Результаты механических испытаний при комнатной температуре на растяжение и на сдвиг образцов, приведены в таблице 1 [18].

Таблица 1. Результаты механических испытаний сварных образцов

Table 1. Results of mechanical tests of welded samples

№	$\sigma_{0,2}$, МПа	σ_b , МПа	δ , %	T_{cp} , МПа	Вариант соединения
1	989	1007	17,2	528	Сварка при $T=700\text{ }^{\circ}\text{C}$ сплава ВТ6 без промежуточного листа
2	1008	1025	19,4	649	Сварка при $T=700\text{ }^{\circ}\text{C}$ через СП лист из УМЗ сплава ВТ14

Из таблицы 1 видно, что использование промежуточного, сверхпластичного при $T=700\text{ }^{\circ}\text{C}$ листа из ВТ14 приводит к увеличению прочности сварных образцов при фиксируемой тенденции к повышению пластичности.

Как показывают результаты экспериментов, использование УМЗ сплава ВТ14 приводит к твердофазному соединению с мелкозерни-

стым сплавом ВТ6 при более низкой температуре, соответствующей низкотемпературной СП сплава ВТ14.

Сварка разноструктурных титановых сплавов может быть востребованной в промышленности при создании металлических слоистых композитов с уникальными свойствами [19,20].

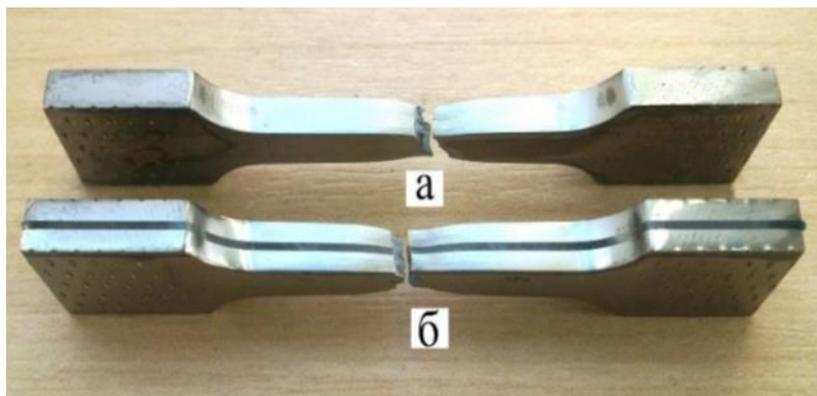


Рис.4. Внешний вид разрушенных сварных образцов, после испытания на растяжение: а) сварка без промежуточного листа и б) сварка через промежуточный сверхпластичный лист [17].

Fig.4. Appearance of destroyed welded samples, after tensile testing: a) welding without an intermediate sheet and b) welding through an intermediate superplastic sheet [17].

Метод твердофазной сварки через сверхпластичную прокладку является универсальным, позволяющим успешно соединять, в частности, крупнозернистые заготовки из жаропрочных никелевых сплавов, которые невозможно сварить традиционной диффузионной сваркой [21]. В работе [21], например, представлены результаты экспериментов по успешной твердофазной сварке при 800 °С крупнозернистых заготовок из жаропрочного никелевого сплава 58Ni-Cr-Mo-V-Al-Cu с использованием УМЗ сверхпластичной прокладки из того же сплава.

Заключение

1. Деформация в режиме сверхпластичности позволяет успешно применять промежуточные сверхпластичные прокладки для твердофазной сварки без специальной подготовки регламентированной структуры в свариваемых заготовках.
2. Использование в процессе сварки давлением промежуточных прокладок с УМЗ структурой открывает перспективу снижения температуры твердофазного соединения за счет реализации при деформации эффекта низкотемпературной сверхпластичности.
3. Метод сварки давлением через сверхпластичную прокладку универсален для титановых и жаропрочных никелевых сплавов и может использоваться при соединении разноименных сплавов, а также при создании слоистых металлических композитов.

Список литературы

1. Кайбышев О.А., Круглов А.А., Лутфуллин Р.Я. Способ изготовления изделия путем сверхпластической формовки и диффузионной сварки // Патент РФ № 2291019 от 10.01.2007.
2. Мулюков Р.Р., Рыбин В.В., Валиахметов О.Р. и др. Сварка давлением заготовок из титанового сплава // Патент РФ № 2415738 от 10.04.2011.
3. Каракозов Э.С. Сварка давлением. М.: Машиностроение, 1986. 280 с.
4. Шоршоров М.Х., Дзnelадзе Э.М., Тихонов А.С. и др. Сварка титановых сплавов OT4, BT6 и BT15 в твердом состоянии в режиме сверхпластичности // Сварочное производство. 1975. №11. С. 20–21.
5. Кайбышев О.А., Лутфуллин Р.Я., Бердин В.К. Механизм формирования твердофазного соединения в состоянии сверхпластичности // Доклады Академии наук. 1991. Т. 319. № 3. С. 615-618.
6. Лутфуллин Р.Я. Влияние сверхпластичности на твердофазную свариваемость кристаллических материалов // Фундаментальные проблемы современного материаловедения. 2023. Т. 20. № 1. С. 132–13.
7. Валиев Р.З., Кайбышев О.А., Кузнецов Р.И. и др. Низкотемпературная сверхпластичность металлических материалов // Доклады академии наук. 1988. Т. 301. № 4. С. 864–866.
8. Лутфуллин Р.Я. Сверхпластичность и твердофазное соединение наноструктурированных материалов. Часть II. Физическая модель формирования твердофазного соединения в титановом сплаве в условиях низкотемператур-

ной сверхпластичности // Письма о материалах. 2011. Т. 1. № 2. С. 88–91.

9. Кайбышев О.А. Сверхпластичность промышленных сплавов. М.: Металлургия, 1984. 264 с.

10. Мулюков Р.Р., Имаев Р.М., Назаров А.А. и др. Сверхпластичность ультрамелкозернистых сплавов: Эксперимент, теория, технологии. М.: Наука, 2014. 284 с.

11. Salishchev G.A., Galeev R.M., Valiakhmetov O.R., Safiullin R.V., Lutfullin R.Ya., Senkov O.N., Froes F. H., Kaibyshev O.A. Development of Ti-6Al-4V sheet with low temperature superplastic properties // Journal of Materials Processing Technology. 2001. V. 116(2-3). P. 265–268.

12. Мухаметрахимов М.Х. Получение высокопрочных слоистых композитных материалов из титанового сплава ВТ6 в условиях низкотемпературной сверхпластичности // Булатовские чтения. 2018. Т. 6. С. 65–69.

13. Mukhametrakhimov M. Mechanical properties and structure of welded joints of VT6 alloy through nanocrystalline interlayer of VT22 // IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering 1008 (2020) 012039.

14. Мухаметрахимов М.Х. Получение сварных соединений из разнородных титановых сплавов в условиях низкотемпературной сверхпластичности // Информационные технологии. Проблемы и решения. 2022. Т. 1. № 18. С. 48–54.

15. Булков А.Б., Пешков В.В., Петренко В.Р., Балбеков Д.Н. Анализ деформации металла в зоне соединений при диффузионной сварке титановых оболочковых конструкций // Сварочное производство. 2011. № 11. С. 18–24.

16. Бокштейн С.З., Зюлина Н.П., Маркович О.В. Диффузионные особенности внутренних поверхностей раздела в титановых сплавах // Физика металлов и металловедение. 1989. Т. 68. Вып. 1. С. 104–109.

17. Kaibyshev O.A., Safiullin R.V., Lutfullin R.Y. and Astanin V.V. On the model of solid-state joint formation under superplastic forming conditions // J. Mater. Eng. Performance. 1999. V. 8. No. 2. P. 205–210.

18. Мухаметрахимов М.Х. Получение сварных соединений из разнородных титановых сплавов в условиях низкотемпературной сверхпластичности // Письма о материалах. 1917. Т. 7. № 2. С. 193–197.

19. Ганеева А.А., Круглов А.А., Лутфуллин Р.Я. Свойства слоистого композиционного материала и перспективы его использования // Деформация и разрушение материалов. 2011. №7. С. 38–40.

20. Sarkeeva A.A., Kruglov A.A. Characteristics of the mechanical behavior of a near-alpha multilayer laminate under impact loading // Letters on Materials. 2023. T. 13. № 4s. C. 488–492.

21. Valitova E.V., Lutfullin R.Ya., Mukhametrakhimov M.Kh. et al. Pressure welding of nickel-based 58Ni-Cr-Mo-B-Al-Cu alloy under low-temperature superplasticity conditions // Letters on materials. 2014. V. 4. No. 4. P. 291–294.

Информация об авторах

Р. Я. Лутфуллин – доктор технических наук, главный научный сотрудник Института проблем сверхпластичности металлов РАН. Телефон: +7 (347) 282-38-54

М. Х. Мухаметрахимов – кандидат технических наук, научный сотрудник Института проблем сверхпластичности металлов РАН. Телефон: +7 (347) 282-38-54

References

1. Kaibyshev, O. A., Kruglov, A. A. & Lutfullin, R. Ya. A method of manufacturing an article by superplastic forming and diffusion welding. *Patent of the Russian Federation No. 2291019 dated 10.01.2007.*

2. Mulyukov, R. R., Rybin V. V., Valiakhmetov, O. R. et al. Pressure welding of titanium alloy workpieces. *Patent of the Russian Federation No. 2415738 dated 10.04.2011.*

3. Karakozov, E. S. (1986). Pressure welding. M: Mashinostroyeniye. P. 280. (In Russ.).

4. Shorshorov, M. Kh., Dzeladze, E. M. & Tkhonov, A. S. et al. (1975). Welding of titanium alloys OT4, VT6 and VT15 in the solid state in the superplasticity mode. *Svarochnoye proizvodstvo*, (11). 20–21. (In Russ.).

5. Kaibyshev, O. A., Lutfullin, R. Ya. & Berdin, V. K. (1991). The mechanism of formation of a solid-phase joint in a state of superplasticity. *Doklady Akademii nauk*, 319 (3). 615–618. (In Russ.).

6. Lutfullin, R. Ya. (2023). The effect of superplasticity on the solid-phase weldability of crystalline materials. *Fundamental'nye problemy sovremennogo materialovedeniya (Basic Problems of*

- Material Science (BPMS)*, 20(1), 132–138. (In Russ.).
7. Valiev, R. Z., Kaibyshev, O. A. & Kuznesov, R. I. et al. (1988). Low-temperature superplasticity of metal materials. *Doklady Akademii nauk*, 301 (4). 864–866. (In Russ.).
8. Lutfullin, R. Ya. (2011). Superplasticity and solid-phase bonding of nanostructured materials. Part II. A physical model of the formation of a solid-phase compound in a titanium alloy under conditions of low-temperature superplasticity. *Letters on Materials*, 1 (2). 88–91. (In Russ.).
9. Kaibyshev, O. A. (1984). Сверхпластичность промышленных сплавов. М: Metallurgiya. P. 264. (In Russ.).
10. Mulyukov, R. R., Imayev, R. M. Nazarov, A. A., Imayev, M. F. & Imayev, V. A. et al. (2014). Superplasticity of ultrafine-grained alloys: Experiment, theory, technology. М: Nauka. P. 284. (In Russ.).
11. Salishchev, G. A., Galeev, R. M., Valiakhmetov, O. R., Safiullin, R. V., Lutfullin, R. Ya., Senkov, O. N., Froes, F. H. & Kaibyshev, O. A. (2001). Development of Ti-6Al-4V sheet with low temperature superplastic properties. *Journal of Materials Processing Technology*, 116 (2-3). P. 265–268.
12. Mukhametrakhimov, M. Kh. (2018). Production of high-strength layered composite materials from titanium alloy VT6 under conditions of low-temperature superplasticity. *Bulatov's readings*, 6. P. 65–69. (In Russ.).
13. Mukhametrakhimov, M. (2020). Mechanical properties and structure of welded joints of VT6 alloy through nanocrystalline interlayer of VT22. *IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering* 1008 (2020) 012039.
14. Mukhametrakhimov, M. Kh. (2022). Production of welded joints from dissimilar titanium alloys under conditions of low-temperature superplasticity. *Information technology. Problems and solutions*, 1 (18). P. 48–54. (In Russ.).
15. Bulkov, A. B., Peshkov, V. V., Petrenko, V. R. & Balbekov, L. N. (2011). Analysis of metal deformation in the joint area during diffusion welding of titanium shell structures. *Welding production*, 11. P. 18–24. (In Russ.).
16. Bokshstein, S. Z., Zyulina, N. P. & Markovich, O. V. (1989). Diffusion features of internal interfaces in titanium alloys. *The Physics of Metals and Metallography*, 68 (1). P. 104–109. (In Russ.).
17. Kaibyshev, O. A., Safiullin, R. V., Lutfullin, R. Y. and Astanin, V. V. (1999). On the model of solid-state joint formation under superplastic forming conditions. *J. Mater. Eng. Performance*. 8 (2). P. 205–210.
18. Mukhametrakhimov, M. Kh. (2017). Making weld joints of dissimilar titanium alloys under low-temperature superplasticity conditions. *Letters on Materials*, 7 (2). P. 193–197. (In Russ.).
19. Ganeeva, A. A., Kruglov, A. A. & Lutfullin, R. Ya. (2011). Properties of a layered composite material and prospects for its use. *Deformation and destruction of materials*. 7. P. 38–40. (In Russ.).
20. Sarkeeva, A. A., Kruglov, A. A. (2023). Characteristics of the mechanical behavior of a near-alpha multilayer laminate under impact loading. *Letters on Materials*. 13 (4s). P. 488–492.
21. Valitova, E. V., Lutfullin, R. Ya. & Mukhametrakhimov, M. Kh. et al. (2014). Pressure welding of nickel-based 58Ni-Cr-Mo-B-Al-Cu alloy under low-temperature superplasticity conditions. *Letters on materials*. 4 (4). P. 291–294.

Information about the authors

R. Ya. Lutfullin – Doctor of Technical Sciences, Chief Researcher at the Institute for Metals Superplasticity Problems of the Russian Academy of Sciences. Telephone: +7 (347) 282-38-54

M. Kh. Mukhametrakhimov – Ph. D., Research Scientist at the Institute for Metals Superplasticity Problems of the Russian Academy of Sciences. Telephone: +7 (347) 282-38-54

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

Статья поступила в редакцию 08.08.2025; одобрена после рецензирования 25.08.2025; принята к публикации 01.09.2025.

The article was received by the editorial board on 08 Aug. 2025; approved after reviewing 25 Aug. 2025; accepted for publication 01 Sep. 2025.

Научная статья

2.6.1. Металловедение и термическая обработка металлов и сплавов (технические науки)

УДК 620.22

doi: 10.25712/ASTU.1811-1416.2025.03.010

**ОБЗОР ПОСЛЕДНИХ РАБОТ ПО ЭЛЕКТРОИМПУЛЬСНОЙ ОБРАБОТКЕ
СТАЛЕЙ С ЦЕЛЬЮ УЛУЧШЕНИЯ ИХ СВОЙСТВ****Сугоняко Илья Сергеевич^{1†}, Моркина Алина Юрьевна²,
Таров Данила Владимирович³, Татаринов Павел Семенович⁴,
Бебихов Юрий Владимирович⁵, Семенов Александр Сергеевич⁶,
Корзникова Елена Александровна⁷, Дмитриев Сергей Владимирович⁸**^{1,2,8}Уфимский государственный нефтяной технический университет, ул. Космонавтов 1, 450062, Уфа, Россия^{2,3,7}Уфимский университет науки и технологий, ул. Заки Валиди 32, 450076, Уфа, Россия^{2,8}Институт проблем сверхпластичности металлов, ул. Степана Халтурина 39, 450001, Уфа, Россия^{4,5,6}Политехнический институт (филиал) федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Северо-Восточный федеральный университет имени М.К. Аммосова» в г. Мирном, ул. Тихонова 5, 678170, Мирный, Россия⁸Институт физики молекул и кристаллов, Уфимский федеральный исследовательский центр РАН, пр. Октября, 71, 450054, Уфа, Россия¹sgnilya@mail.ru, <https://orcid.org/0009-0008-0129-7770>²alinamorkina@yandex.ru, <https://orcid.org/0000-0002-3989-0376>³tarovdv@gmail.com, <https://orcid.org/0009-0009-4539-1248>⁴paveltatarinov@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0001-7430-8591>⁵bebikhov.yura@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-8366-4819>⁶sash-alex@yandex.ru, <https://orcid.org/0000-0001-9940-3915>⁷elena.a.korznikova@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0002-5975-4849>⁸dmitriev.sergey.v@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0002-6744-4445>

Аннотация. Электроимпульсная обработка (ЭИО) сталей, основанная на электропластическом эффекте (ЭПЭ), нашла широкое применение в разных отраслях промышленности. ЭПЭ чаще всего объясняется совместным воздействием тепловых эффектов (неоднородное выделение джоулева тепла на дефектах структуры), атермических эффектов (действие электронного ветра, скин-эффект, взаимодействие дислокаций с локальными стопорами) и воздействием магнитного поля (пинч-эффект, спиновое разупрочнение металла). ЭИО обычно применяют с целью залечивания дефектов (усталостных трещин или пор), улучшения микроструктуры (измельчения зерен, изменения фазового состава, осуществления фазовых превращений, растворения нежелательных частиц), повышения механических свойств (пластичности), повышения коррозионной стойкости и износостойкости, снижения остаточных напряжений и повышения эффективности методов обработки металлов давлением (вытяжки, прокатки, и т.д.). Целью данного обзора был анализ работ и обобщение достижений по ЭИО сталей за последние несколько лет. Были рассмотрены работы по ЭИО различных сталей для каждой из выше перечисленных целей. Кроме того, среди новых достижений в области ЭИО можно выделить применение этого метода для улучшения микроструктуры сталей, полученных технологиями аддитивного производства. Также в настоящее время при изучении ЭИО начинают применяться компьютерное моделирование (например, метод конечных элементов) и методы машинного обучения.

Ключевые слова: электроимпульсная обработка, электропластический эффект, микроструктура, дефекты, трещины, механические свойства, коррозионная стойкость.

Благодарности: Эксперименты проведены сотрудниками кафедры «Оборудование и технологии сварки и контроля» Уфимского государственного нефтяного технического университета, Центра реверсивного инжиниринга Межвузовского студенческого кампуса Евразийского научно-образовательного центра Республики Башкортостан. Исследование выполнено в рамках программы Министерства науки и высшего образования Российской Федерации «ПРИОРИТЕТ 2030».

Для цитирования: Сугомяко И.С. Моркина А.Ю., Таров Д.В., Татаринов П.С., Бебихов Ю.В., Семенов А.С., Корзникова Е.А., Дмитриев С.В. Обзор последних работ по электроимпульсной обработке сталей с

Original article

REVIEW OF RECENT WORK ON ELECTRIC PULSE TREATMENT OF STEELS TO IMPROVE THEIR PROPERTIES

Илья С. Sugonyako^{1†}, Alina Y. Morkina^{2†}, Danila V. Tarov³, Pavel S. Tatarinov⁴, Yuri V. Bebikhov⁵, Alexander S. Semenov⁶, Elena A. Korznikova⁷, Sergey V. Dmitriev⁸

^{1,2,8}Ufa State Petroleum Technological University, Kosmonavtov St. 1, 450062, Ufa, Russia

^{2,3,7}Ufa University of Science and Technology, Zaki Validi St. 32, 450076, Ufa, Russia

^{2,8}Institute for Metals Superplasticity Problems, Russian Academy of Sciences, Khalturin St. 39, 450001, Ufa, Russia

^{4,5,6}Polytechnic Institute (branch) of Federal State Autonomous Educational Institution of Higher Professional Education «North-Eastern Federal University named after M.K. Ammosov», Tikhonova St. 5, 678170, Mirny, Russia.

⁸Institute of Molecule and Crystal Physics, Ufa Federal Research Centre of RAS, Oktyabrya Pr., 71, Ufa, 450054, Russia

¹sgnilya@mail.ru, <https://orcid.org/0009-0008-0129-7770>

²alinamorkina@yandex.ru, <https://orcid.org/0000-0002-3989-0376>

³tarovdv@gmail.com, <https://orcid.org/0009-0009-4539-1248>

⁴paveltatarinov@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0001-7430-8591>

⁵bebikhov.yura@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-8366-4819>

⁶sash-alex@yandex.ru, <https://orcid.org/0000-0001-9940-3915>

⁷elena.a.korzniikova@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0002-5975-4849>

⁸dmitriev.sergey.v@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0002-6744-4445>

Abstract. Electric pulse treatment (EPT) of steels based on the electroplastic effect (EPE) has found wide application in various branches of industry. The EPE is most often explained by the combined effect of thermal effects (non-uniform release of joule heat on structural defects), athermal effects (the effect of the electron wind, the skin effect, and the interaction of dislocations with local stoppers), and the effect of a magnetic field (the pinch effect and the spin softening of the metal). EPT is usually applied for the purpose of healing defects (fatigue cracks or pores), improving microstructure (grain refinement, changing phase composition, performing phase transformations, dissolving precipitates), increasing mechanical properties (plasticity), increasing corrosion resistance and wear resistance, reducing residual stresses and increasing the efficiency of metal processing methods (drawing, rolling, etc.). The purpose of this review was to analyze the work and summarize the achievements in the EPT of steels over the past few years. The works on EPT of various steels for each of the above-mentioned purposes were reviewed. In addition, new achievements in the field of EPT include the use of this method to improve the microstructure of steels produced using additive manufacturing technologies. Computer simulations (such as finite element methods) and machine learning techniques are also being used in the study of EPT.

Keywords: electric pulse treatment, electroplastic effect, microstructure, defects, cracks, mechanical properties, corrosion resistance.

Acknowledgements: The experiments were conducted by a team of the department of «Equipment and technologies of welding and control» of Ufa State Petroleum Technological University and the Reverse Engineering Center of the Interuniversity Student Campus of the Eurasian Scientific and Educational Center of the Republic of Bashkortostan. The research was carried out within the framework of the program of the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation «PRIORITY 2030».

For citation: Sugonyako I.S. Morkina A.Y., Tarov D.V., Tatarinov P/S., Bebikhov Yu.V., Semenov A.S., Korznikova E.A., Dmitriev S.V. (2025). Review of recent work on electric pulse treatment of steels to improve their properties. *Fundamental'nye problemy sovremennogo materialovedeniya (Basic Problems of Material Science (BPMS))*, 22(3), 342-358. (In Russ.). doi: 10.25712/ASTU.1811-1416.2025.03.010.

Введение

Благодаря своим механическим и физическим свойствам стали нашли широкое применение в различных отраслях промышленности:

машиностроении, нефтегазовой промышленности, судостроении, авиастроении и т.д. Эти свойства напрямую зависят от микроструктурных характеристик, таких как размер зерен, фазовый состав, текстура, дефекты и т.д. Для

управления микроструктурой металлов часто применяется термомеханическая обработка. Однако возникновение высоких термических и механических напряжений при такой обработке может привести к появлению дефектов в материале или вызвать нежелательные изменения структуры [1]. Устранение таких дефектов и гомогенизация микроструктуры – трудоемкие процессы [2], которых можно было бы избежать, если получить возможность воздействия на дефекты без излишнего нагрева в течении продолжительного времени.

Кроме того, на работоспособность изделия из металла также могут влиять микротрещины, образовавшиеся во время его эксплуатации. Микротрещины могут вырасти в размерах до макротрещин и привести к разрушению конструкции [3]. Для залечивания трещин также применяются методы термомеханической обработки [4]. Однако эти методы могут вызвать нежелательные структурные переходы и фазовые превращения, приводящие к ухудшению свойств материала. Вне зависимости от назначения термомеханическая обработка является трудоемким, энергозатратным и длительным процессом, поэтому перспективно найти альтернативный способ улучшения свойств металла и залечивания дефектов.

Одним из таких альтернативных способов является электроимпульсная обработка (ЭИО) металлов. Методы ЭИО стали активно разрабатываться после открытия Троицким электропластического эффекта (ЭПЭ) во время испытаний на растяжение монокристаллов цинка при воздействии одиночными импульсами тока [5]. Он обнаружил, что воздействие импульсного тока во время деформации металла способствует повышению его пластичности и снижению напряжений течения. В дальнейшем исследования ЭПЭ продолжались Троицким и другими советскими [6,7] и зарубежными исследователями [7,8]. Можно выделить несколько целей применения ЭИО для сталей: 1) повышение энергоэффективности процессов обработки давлением (волочения [10-12], прокатки [13-15] и т.д.) за счет повышения пластичности стали; 2) модификация микроструктуры [16,17]; 3) снижение остаточных напряжений, 4) повышение усталостной долговечности и залечивание усталостных трещин [18-21]; 5) повышение износостойкости [22,23], 6) повышение коррозионной стойкости [24].

Физическая природа ЭПЭ до сих пор не до конца изучена. Чаще всего ЭПЭ объясняют эффектами, которые можно разделить на тепловые и атермические [25]. Основным тепловым эффектом является выделение тепла в проводнике, по которому течет электрический ток, согласно закону Джоуля-Ленца. К тепловым эффектам также можно отнести неоднородное выделение джоулева тепла в результате взаимодействия электронов проводимости с ионами [26,27], которое протекает преимущественно на дефектах структуры в связи с их более высоким электросопротивлением. Далее тепло, выделившееся на дефектах, например, на дислокациях, рассеивается в бездефектную область кристаллической решетки, повышая их подвижность и, соответственно, пластичность материала [28-30]. Другой тепловой эффект проявляется при залечивании трещин и заключается в локальном нагреве области вблизи вершины трещины из-за того, что там концентрируется электрическое поле [31]. В этих условиях в материале вблизи вершины трещины выделяется больше тепла из-за более высокой плотности тока по сравнению с остальным образцом. Это приводит к тепловому расширению металла, его размягчению и локальному расплавлению. Далее, благодаря сжимающим механическим напряжениям, происходит сближение краев трещины и заваривание пространства между ее берегами [32]. К атермическим эффектам можно отнести действие электронного ветра, взаимодействие дислокаций с локальными стопами, скин-эффект, вибрацию [33]. К эффектам, возникающим в результате образования в подвергнутому воздействию импульсного электрического тока материале магнитного поля (так называемый эффект магнитопластичности), относятся пинч-эффект и спиновое разупрочнение металла [34].

Цель данной статьи - обобщение и анализ современных работ в области электроимпульсной обработки сталей.

1. Электростимулированная обработка давлением

В работе [35] провели глубокую вытяжку пластин из высокопрочной стали с помощью волоочильной матрицы с электроприводом. Джоулево тепло, выделявшееся в образце в результате воздействия электрического тока, симметрично распределялось по центру круг-

лого листа и практически не влияло на температуру образца и его микроструктуру. При этом воздействие электрического тока способствовало повышению микротвердости заготовки.

В работе [13] малоуглеродистая мартенситная сталь AISI1010 после закалки была подвергнута холодной прокатке и электростимулированной прокатке при разных режимах. Образцы после электростимулированной прокатки продемонстрировали меньшие микротвердость, предел текучести и предел прочности при растяжении, но значительно большее относительное удлинение по сравнению с образцами после холодной прокатки. При этом морфология структуры при холодной прокатке и электростимулированной прокатке была практически одинакова.

Почивалов в работе [14] исследовал микроструктуру и механические свойства низколегированной стали 10Г2ФБЮ после прокатки в плоских и рельефных валках в условиях обычной и электропластической деформации. При этом отмечалось возрастание предела прочности исследуемой стали при снижении пластичности прокатанного материала. Сталь после прокатки в рельефных валках в условиях электропластичности продемонстрировала максимальные предел текучести $\sigma_{0.2}$ (905 МПа), предел упругости σ_0 (511 МПа) и предел прочности σ_b (1024 МПа), но меньшее относительное удлинение (5 %). Образцы после прокатки в рельефных и плоских валках без электропластической деформации демонстрировали большее относительное удлинение (6.8 и 7.5 %), но меньшие прочностные свойства ($\sigma_{0.2} = 540$ и 502 МПа, $\sigma_0 = 321$ и 307 МПа, $\sigma_b = 938$ и 934 МПа, соответственно). При этом максимальное относительное удлинение (8.3 %) и минимальные предел текучести $\sigma_{0.2}$ (423 МПа) и предел упругости σ_0 (278 МПа) достигались при прокатке в плоских валках в условиях электропластической деформации. Однако предел прочности σ_b (958 МПа) в этом случае был выше, чем при прокатке в обычных условиях. Структурные металлографические и электронно-микроскопические исследования показали, что повышение прочности стали при прокатке в рельефных валках в условиях электропластического эффекта обусловлены измельчением зерен феррита до размеров менее 0,5 мкм. Для образцов, прокатанных в рельефных валках, было характерно хрупкое разрушение.

2. Изменение микроструктуры и механических свойств стали после электроимпульсной обработки

ЭИО может вызывать различные изменения микроструктуры сталей, включая изменение размера зерна, структуры границ зерен, фазовые превращения, размножение дефектов, рекристаллизацию, изменение текстуры, перераспределение внутренних напряжений и деформаций. Как следствие, ЭИО также оказывает влияние на механические свойства материала.

2.1 Размеры зерен, границы зерен и рекристаллизация

В работе Ли и соавторов [36] проводилась кратковременная ЭИО термообработанной на твердый раствор аустенитной нержавеющей стали, содержащей Cu, с целью достижения оптимальных прочности и пластичности материала. После ЭИО образцы подвергались термообработке в печи при температуре, равной максимальной температуре в центре образца при воздействии электрического тока. Микроструктура образцов после ЭИО была гетерогенной. Неравномерное выделение джоулева тепла во время ЭИО способствовало локальному росту размера зерна, в результате чего образовалась бимодальная зеренная структура, состоящая из мелких зерен, окружающих крупные зерна. Микрофотографии образцов после ЭИО, сделанные на сканирующем электронном микроскопе (СЭМ), показаны на рис. 1.

В областях с мелкими зернами наблюдались случайные текстуры, в то время как крупным зернам соответствовала более плотная текстура. Количество текстур типа S {123} <634>634> значительно увеличилось, и их доля достигла 30,1 %. Также присутствовало некоторое количество текстур типа латуни {110}<112> и меди {112}<111>. Что касается механических свойств, ЭИО способствовала повышению предела прочности на растяжение, предела текучести и относительного удлинения на 11.8, 35.9 и 10.2 %, соответственно, по сравнению с образцами после термообработки на твердый раствор при плотности тока 48 А/мм², в то время как образцы после обработки при плотности тока 97.3 А/мм² демонстрировали практически такие же предел прочности и предел текучести, но меньшее относительное удлинение. Авторы работы считают, что их ре-

зультаты могут быть использованы при деформации биомедицинских металлических материалов.

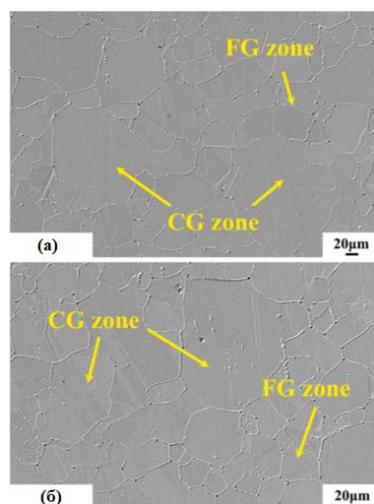


Рис. 1. СЭМ-изображения бимодальной микроструктуры нержавеющей аустенитной стали, содержащей Cu, после электроимпульсной обработки при плотности тока (а) 48 А/мм², (б) 97.3 А/мм². CG zone – область с крупными зёрнами, FG zone – область с мелкими зёрнами [36].

Fig. 1. SEM images of the bimodal microstructure of Cu-bearing austenitic stainless steel after electric pulse treatment at a current density of (a) 48 A/mm², (b) 97.3 A/mm². CG zone is the area with coarse grains, FG zone is the area with fine grains [36].

Авторами работы [37] было проведено улучшение свойств нержавеющей стали, полученной методом селективного лазерного плавления (SLM-316L), при помощи ЭИО. ЭИО с режимом 20 В/10 с способствовала измельчению зёрен за счет воздействия электронного ветра и неравномерного джоулева нагрева. При этом обработка при режиме 60 В/10 с, наоборот, способствовала росту зёрна. В начале ЭИО воздействие электрического тока приводило к растяжению и деформированию дислокационной сетки, в результате чего большеугловые границы зёрен преобразовывались в малоугловые. Главным механизмом ЭПЭ являлось действие электронного ветра. При увеличении напряжения главным механизмом ЭПЭ становился джоулев нагрев. Джоулево тепло накапливалось до определенной степени и вызывало рост зёрен. Наилучшие механические свойства продемонстрировал образец после ЭИО при режиме 20 В/10 сек, что видно из рис. 2.

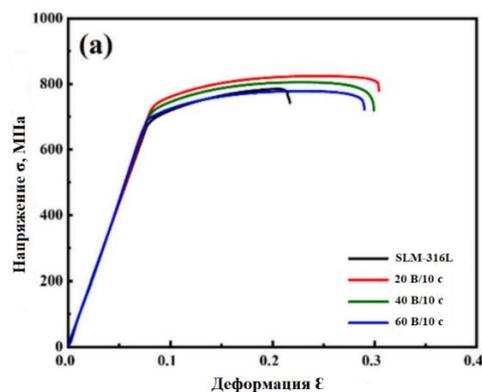


Рис. 2. Кривые растяжения стали SLM-316L после разных режимов электроимпульсной обработки [37].

Fig. 2. Tensile curve of SLM-316L steel after electric pulse treatment [37].

Юэ и соавторы [38] обнаружили, что под воздействием электрических импульсов неравновесные и высокоугловые границы зёрен в градиентной наноструктурной стали М50, действующие как активные центры, ускоряют процесс рекристаллизации в стали. Атермический эффект, вызванный воздействием электрического тока, способствует миграции субзёренных границ и поглощает окружающие дислокации, благодаря чему происходит статическая рекристаллизация.

2.2 Выделение/растворение частиц

В работе [39] проводили ЭИО градиентной наноструктурированной подшипниковой стали М50, ранее подвергнутой ультразвуковой дробеструйной обработке, с целью изучения ее влияния на процесс разложения карбидов. На рис. 3 представлены микроструктуры стали.

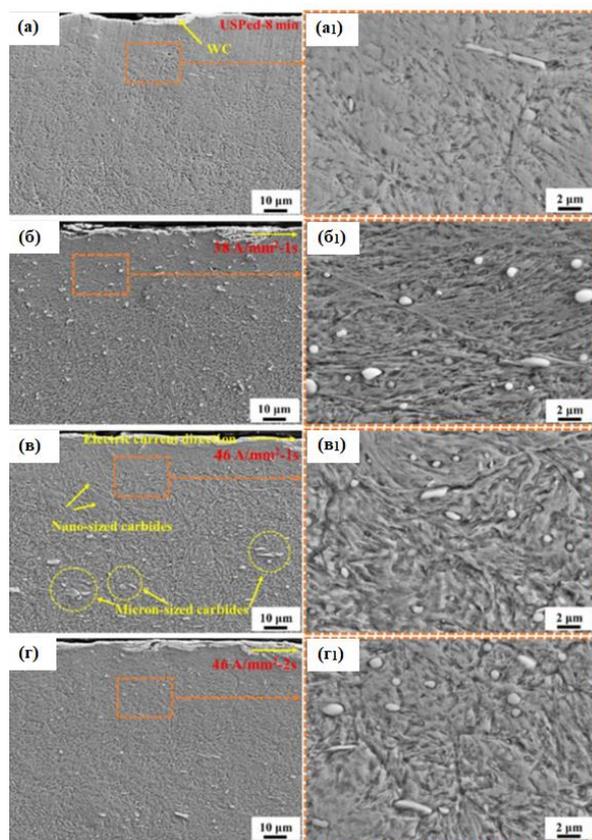


Рис. 3. Микроструктура стали M50 после (а, а1) ультразвуковой дробеструйной обработки и электроимпульсной обработки при режимах: (б, б1) 38 А/мм²-1 с, (в, в1) 46 А/мм²-1 с, (г, г1) 46 А/мм²-2 с [39].

Fig. 3. Microstructure of M50 steel after (a, a1) ultrasonic shot peening treatment and electric pulse treatment with parameters: (b, b1) 38 A/mm²-1 s, (c, c1) 46 A/mm²-1 s, and (d, d1) 46 A/mm²-2 s [39].

ЭИО привела к образованию дефектов упаковки, винтовых дислокаций и повёрнутых структур в карбидах. Плотность неравновесных границ зерен/дислокационные стенки увеличивались с увеличением интенсивности воздействия электрическими импульсами. Кроме того, атермическое воздействие электрических импульсов повысило эффективность диффузии легирующих элементов. В результате воздействия импульсного тока частицы карбидов неправильной формы были преобразованы в кар-

биды более округлой сферической формы, что, согласно предположениям авторов, оказывает положительное влияние на износостойкость и усталостную долговечность стали.

В работе [40] исследовали влияние импульсных токов на осаждение фосфидов при плавлении и кристаллизации нержавеющей стали 304. ЭИО подавляла рост фосфидов из-за разницы между электропроводностью расплавленной стали и фосфидов во время кристаллизации. С возрастанием плотности электрического тока размер фосфидов уменьшался.

В работе [41] исследовали влияние ЭИО на двумерную и трехмерную морфологию, распределение, количество и размер выделений MnS в высокосернистой микролегированной стали 49MnVS3. После применения импульса электрического тока с пиковым импульсным напряжением 30 В микроструктура была улучшена за счет увеличения скорости образования зародышей частиц в жидкой стали. Более того, по сравнению с необработанной сталью со сферическими частицами MnS, распределенными в матрице случайным образом, при ЭИО выделения MnS агрегировали преимущественно на нижней и верхней поверхностях слитка. В образце после ЭИО количество частиц MnS малого размера уменьшилось, а количество частиц большого размера увеличилось.

Чжан и соавторы в работе [42] применяли ЭИО с целью усиления упрочняющего эффекта легирующих элементов и достижения оптимального баланса прочности и пластичности высокопрочной низколегированной мартенситной стали. ЭИО при плотности тока 19.52 А/мм² в течение 10 с способствовала снижению остаточных напряжений в закаленной стали и повышению относительного удлинения с 4,5% до 12,4% без снижения прочности. Кроме того, воздействие электрического тока способствовало выделению мелких игольчатых ε-карбидов и мелких сферических карбидов M₆C. На рис. 4. показаны изображения структуры, полученные с помощью просвечивающего электронного микроскопа (ПЭМ). Авторы считают, что ЭИО стали можно использовать в качестве альтернативы традиционным способам термообработки.

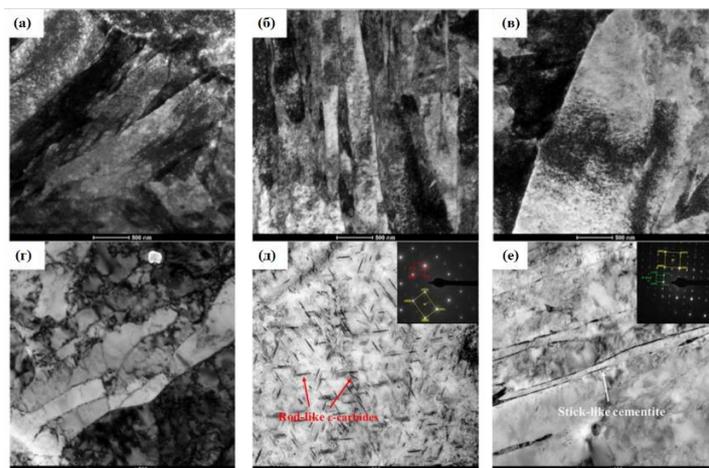


Рис. 4. ПЭМ-изображения низколегированной мартенситной стали (а) в закаленном состоянии без электроимпульсной обработки и после электроимпульсной обработки с плотностью тока (б) 12.3 А/мм², (в) 19.52 А/мм², (г) 27.76 А/мм²; выделения (карбиды) в образцах после электроимпульсной обработки с плотностью тока (д) 19.52 А/мм², (е) 27.76 А/мм² [42].

Fig. 4. TEM images of low-alloy martensitic steel (a) in the quenched state without electric pulse treatment and after electric pulse treatment with a current density of (b) 12.3 A/mm², (c) 19.52 A/mm², (d) 27.76 A/mm²; precipitates (carbides) in samples after electric pulse treatment with a current density of (d) 19.52 A/mm², (e) 27.76 A/mm² [42].

Ванг и соавторы [43] применяли ЭИО для растворения первичных карбидов в подшипниковой стали 8Cr4Mo4V. ЭИО снижала термодинамические барьеры для растворения первичных карбидов и улучшала кинетику диффузии элементов. Из-за несбалансированной диффузии Сг и Fe во время растворения карбидов в структуре образовывались поры Киркендалла. Из-за разницы в электропроводности между порами и матрицей в результате воздействия тока в порах образовывалось термическое сжимающее напряжение, способствующее быстрой миграции атомов в эти поры и их залечиванию. Таким образом, применяемая в данной работе технология может использоваться не только для растворения карбидов, но и для залечивания пор, образовавшихся в результате их растворения.

В работе [44] было исследовано влияние импульсного тока на количество, размер и распределение включений глинозема в стали SWRCН22А в расплавленном состоянии. В образце, подвергнутом воздействию тока, количество мелких включений глинозема возросло, однако их размер был значительно меньше, чем в образце, который не подвергался ЭИО.

Ванг и соавторы [45] исследовали влияние режима ЭИО на процесс растворения карбидов в подшипниковой стали GCr15 при помощи

машинного обучения. Было обнаружено, что наибольшее влияние на растворение карбидов оказывает плотность тока, а наименьшее – скважность.

2.3 Фазовый состав и фазовые превращения

Ли с соавторами [46] проводили кратковременную ЭИО аустенитно-ферритной нержавеющей стали 2205 после прокатки. Обработка током плотностью 19,5 А/мм² способствовала повышению предела прочности на растяжение на 36 МПа и относительного удлинения на 5,7% по сравнению с исходным прокатанным образцом. Сравнительный анализ с изотермическим отжигом, проведенным при эквивалентной температуре и продолжительности, показал, что процесс модификации структуры при воздействии импульсных токов обусловлен не одним тепловым эффектом, а взаимодействием тепловых и атермических эффектов. ЭИО способствовала диссоциации дислокаций, зарождению рекристаллизации, что привело к образованию двойников и измельчению зерен. Кроме того, ЭИО привела к сегрегации легирующих элементов, стабилизирующих аустенит (Mn и Ni), что привело к изменению фазового состава стали. При плотности тока 19,5 А/мм² содержание аустенитной фазы в стали увеличи-

валось, а ферритной – уменьшалось. Соотношение аустенитной и ферритной фаз при этом режиме составило 1:1.05.

В работе [47] исследовали влияние ЭИО на диффузию легирующих элементов и микроструктуру двухфазной нержавеющей стали NSSC2120. После 20 импульсов тока с плотностью тока 700 А/мм^2 в течение 8 мс материал продемонстрировал увеличение пластичности на 27% и прочности на 8%. ЭИО способствовала диффузии легирующих элементов, в частности, стабилизирующих аустенит элементов, таких как Mn и Ni, которые сыграли решающую роль в запуске фазового превращения между ферритом и аустенитом в материале. Воздействие импульсного тока при пластической деформации усиливало трип-эффект благодаря пониженной стабильности аустенита и более низкому содержанию стабилизирующих аустенит элементов, что и привело к одновременному улучшению как прочности, так и пластичности. На рис. 5 представлена рентгеновская дифрактограмма образца в исходном состоянии и после ЭИО и зависимость фазовой доли феррита и аустенита от числа импульсов тока.

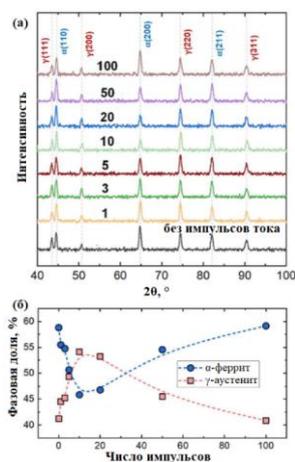


Рис. 5. Кристаллографический анализ стали NSSC2120 с помощью рентгеновской дифракции. (а) Рентгеновская дифрактограмма образца в исходном состоянии и после электроимпульсной обработки, (б) зависимость фазовой доли α -феррита и γ -аустенита от числа импульсов тока [47].

Fig. 5. Crystallographic analysis of NSSC2120 steel using X-ray diffraction. (a) X-ray diffraction pattern of the sample in the initial state and after electric pulse treatment, (b) dependence of the phase fraction of α -ferrite and γ -austenite on the number of current pulses [47].

Ху и соавторы [48] провели ЭИО отожженной среднелегированной стали. Авторы обнаружили, что обработка при плотности тока 15 А/мм^2 способствовала значительному превращению некоторых крупных зерен аустенита в мартенсит (α') вместе с разделением углерода в оставшийся аустенит, что напоминает закалку и разделение. Такое превращение мартенсита объясняется атермическим эффектом импульсного тока, который может повысить точку M_s аустенита до температуры выше, чем повышение температуры, вызванное джоулевым теплом. Данный эффект способствовал измельчению зерен аустенита и повышению их механической стабильности. Более того, воздействие тока также привело как к уменьшению количества границ раздела феррит(α)/аустенит(γ), так и к образованию геометрически необходимых дислокаций вблизи границ раздела α/α' и γ/α' . Следовательно, образцы, подвергнутые ЭИО, продемонстрировали более выраженное деформационное упрочнение с подавленной локализацией деформации, чем образцы, не обработанные импульсным током.

3. Снижение остаточных напряжений

В работе [49] проводили обработку током низкой плотности высокоуглеродистой стали с целью снижения остаточных напряжений за счет выделения карбидов. ЭИО показала большую эффективность при снижении остаточных напряжений в стали по сравнению с термообработкой, так как она способствовала диффузии атомов углерода и ускорению движения дислокаций. Выделение карбидов приводило к уменьшению содержания углерода в матрице и усадке кристаллической решетки, что снижало остаточные растягивающие напряжения.

4. Залечивание дефектов и повышение усталостной долговечности

В работе [50] проводили залечивание усталостных трещин в образцах из нержавеющей аустенитной стали типа 316 с помощью ЭИО. Был предложен метод улучшения эффективности залечивания трещин за счет контроля повышения температуры в вершине трещины в результате джоулева нагрева при многократном воздействии импульсных токов высокой плотности. В результате ЭИО произошло залечивание трещины с ее перекрытием, аннигиляция полос скольжения и заполнение расплавленным

материалом вершины трещины. Эти особенности вблизи вершины трещины можно рассматривать как совместное воздействие сжимающего напряжения вследствие джоулева нагрева и движения дислокаций, вызванного действием электронного ветра. Тепловое сжимающее напряжение вызывает закрытие трещины с образованием перемычек, в то время как действие электронного ветра играет значительную роль в гомогенизации полос скольжения и заполнении материала. Было обнаружено, что ЭИО, с использованными в данной работе режимами, более эффективна для заживления коротких трещин, чем длинных и что для замедления роста усталостной трещины необходимо проводить ЭИО на ранней стадии распространения трещины. Микрофотографии трещины, сделанные на полевом эмиссионном сканирующем микроскопе, представлены на рис. 6.

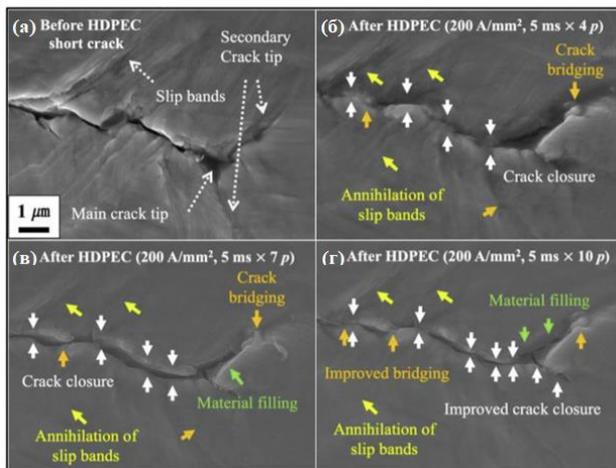


Рис. 6. Залечивание усталостной трещины в стали 316. До электроимпульсной обработки (а) и после электроимпульсной обработки при режимах 200 А/мм² и 5 мс при (б) 4 импульсах тока (в) 7 импульсах тока (г) 10 импульсов тока [50].

Fig. 6. Fatigue crack healing in 316 steel. Before (a) and after electric pulse treatment at 200 A/mm² and 5 ms with (b) 4 current pulses (c) 7 current pulses (d) 10 current pulses [50].

Кукуджанов и др. в работе [51] проводили залечивание импульсными токами высокой плотности выращенных в лабораторных условиях усталостных макротрещин в нержавеющей стали 12Х15Г9НД. ЭИО позволила залечить часть трещины длиной 520 мкм, что составляло около 9 % от длины первоначальной трещины (5750 мкм). На последнем этапе воздействия импульсным током произошло обра-

зование кратера. Анализ микроструктуры показал, что залечивание макротрещин происходило по механизму заварки краев трещин расплавленным металлом, подвергшимся воздействию высоких температур и сжимающих механических напряжений.

В работе [52] проводили залечивание усталостных трещин в нержавеющей стали 316 с помощью импульсов тока и моделирование процесса закрытия трещин при ЭИО с помощью метода конечных элементов. По результатам моделирования и эксперимента было установлено, что усталостные трещины могут быть полностью залечены при ЭИО с увеличенной длительностью (например, 200 мс) и высокой плотностью тока (например, 10⁶-10⁸ А/м²). Подробный микроструктурный анализ залеченной области выявил полное сцепление между поверхностями трещин без микропустот, характеризующееся узкой полосой (шириной <100 мкм) с мелкими рекристаллизованными зернами. Наблюдаемая миграция границ, захват полостей внутри зерен и частичное выравнивание дислокационных субструктур по исходной трещине подтверждают твердофазную диффузионную связь, ответственную за залечивание материала. Предел текучести, пластичность и усталостная долговечность залеченного материала могут быть в дальнейшем значительно улучшены до уровня исходного материала с помощью одноэтапной термообработки.

Ванг и соавторы [53] применяли несколько циклов ЭИО для залечивания пор в мартенситной стали 18Ni300, изготовленной с помощью аддитивной технологии (лазерной плавки в порошковой среде). 10 циклов ЭИО током высокой плотности и короткой длительности способствовали повышению прочности на разрыв с 1200 до 1600 МПа и уменьшению пористости с 0.087 до 0.023%. Также было проведено мультифизическое моделирование процесса залечивания пор при ЭИО с помощью COMSOL. Контурные карты различных физических параметров вокруг поры при ЭИО представлены на рис. 7.

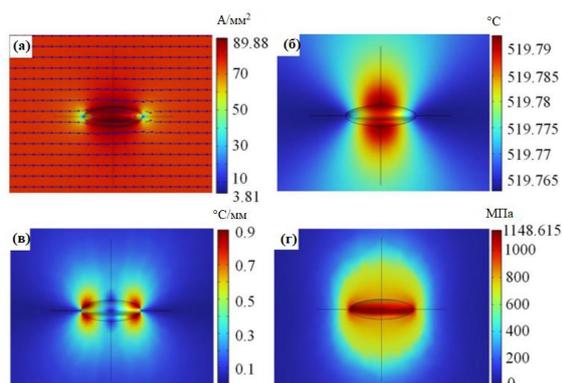


Рис. 7. Контурные карты мультифизического моделирования области вокруг поры при электроимпульсной обработке, распределение (а) плотности электрического тока, (б) температуры, (в) градиента температуры, (г) термических напряжений [53].

Fig. 7. Contour maps of multiphysical modeling of the area around a pore during electric pulse treatment, distribution of (a) electric current density, (b) temperature, (c) temperature gradient, (d) thermal stresses [53].

Согласно результатам моделирования поры, имеющие меньшее соотношение ширины и длины, демонстрировали более выраженную концентрацию электрического тока на краю поры, что приводило к неоднородному распределению плотности электрического тока. Эта неоднородность инициировала возникновение градиента температуры и вызывала образование значительных термических напряжений и пластической деформации, которые облегчали процесс закрытия пор.

Щипачев и др. [54] успешно провели заживление дефектов несплошности образцов из стали 17Г1С, вырезанных из магистральных трубопроводов, с помощью магнитно-импульсной обработкой токами Фуко.

5. Износостойкость

В работе [55] исследовали влияние электромагнитной обработки на износостойкость стали М50, обработанной ультразвуковым дробеструйным упрочнением. Износостойкость стали после электромагнитной обработки возросла на 15.7 %.

6. Коррозионная стойкость

В работе [24] исследовали коррозионную стойкость углеродистой стали 30MnSi после

ЭИО. Испытания на погружение (рис. 8) и электрохимический анализ показали, что коррозионная стойкость стали после воздействия импульсного тока возросла.

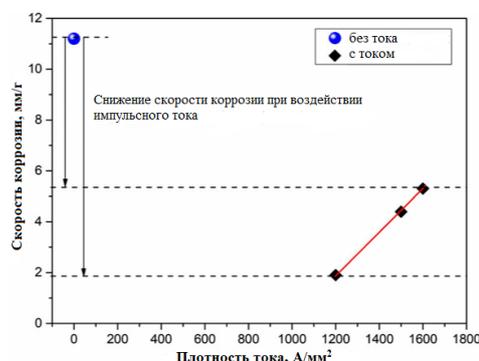


Рис. 8. Скорость коррозии стали 30MnSi при воздействии импульсного тока по результатам испытания на погружение в раствор, имитирующий морскую воду [24].

Fig. 8. Corrosion rate of 30MnSi steel under the influence of pulsed current according to the results of immersion test in the stimulated sea-water solution [24].

Снижение скорости коррозии в стали связано с уменьшением фазовой доли перлита при воздействии импульсного тока в связи с меньшей электропроводностью перлита. Отметим, что питтинговая коррозия часто инициируется гальванической коррозией между ферритом и цементитом, являющимися составными частями перлита. Соответственно, уменьшение доли перлита приводило к повышению коррозионной стойкости металла. При этом потенциал коррозии уменьшался при увеличении плотности импульсного тока, что свидетельствует о том, что при повышении импульса тока коррозионная стойкость стали снижалась. Авторы отмечают, что актуальным направлением применения ЭИО является повышение коррозионной стойкости труб для нефтяных трубопроводов.

Чэн и Чжан [56] исследовали влияние импульсных токов на коррозионную стойкость аустенитной нержавеющей стали 316LN, состаренной при 650 °С в течение 2000 ч. На рис. 9 представлены поляризационные кривые образцов после ЭИО.

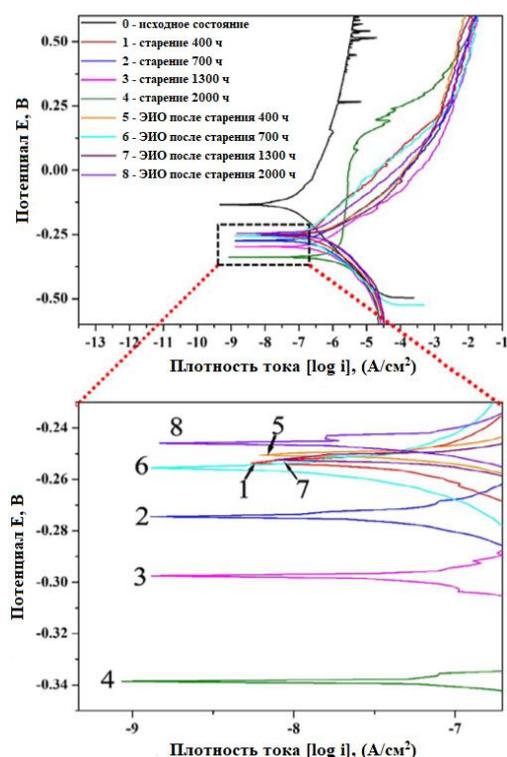


Рис. 9. Потенциодинамические поляризационные кривые образцов после старения и электроимпульсной обработки [56].

Fig. 9. Potentiodynamic polarization curves of samples after aging and electric pulse treatment [55].

В табл. 1 представлены потенциал коррозии и плотность тока коррозии образцов при различных условиях старения и ЭИО.

Таблица 1. Потенциал коррозии и плотность тока коррозии образцов при различных условиях обработки [55].

Table 1. Corrosion potential and corrosion current density of samples under different treatment conditions [55].

Образец	Потенциал коррозии, мВ	Плотность тока коррозии, мкА/см ²	Скорость коррозии, мкм/г
0	-134	0.12	1.3
1	-254	0.19	2.2
2	-278	0.29	3.3
3	-298	0.43	4.9
4	-339	1.10	12.3
5	-251	0.17	2.0
6	-255	0.23	2.6
7	-252	0.20	2.3
8	-246	0.16	1.9

ЭИО привела к растворению выделившихся при высокой температуре частиц, отрицательно влияющих на коррозионную стойкость стали, в связи с разницей между электропроводностью этих частиц и матрицы. Испытание на погружение и электрохимический анализ показали, что ЭИО способствовала повышению устойчивости стали к межкристаллитной коррозии и электрохимической коррозии, что подтверждает эффективность этой методики в качестве альтернативы термообработке (отжигу).

Заключение

Как видно из обзора, ЭИО сталей до сих пор вызывает интерес у ученых не только России, но и мира. В современных исследованиях ЭИО сталей используется для облегчения процессов обработки давлением, улучшения микроструктуры, снижения остаточных напряжений, залечивания усталостных трещин и других дефектов, повышения износостойкости и повышения коррозионной стойкости. В качестве областей применения ЭИО авторы выделяют биомедицину, нефтяную промышленность и многие другие. Среди новых достижений в изучении ЭИО можно выделить использование ЭИО для улучшения сталей, произведенных аддитивными методами, применение метода конечных элементов для изучения ЭПЭ и применение машинного обучения для прогнозирования воздействия импульсного тока на металл, а также открытие различных механизмов и закономерностей эволюции структуры стали при ЭИО.

Список литературы

1. Yu J., Sun X., Zhao N., Jin T., Guan H., Hu Z. Effect of heat treatment on microstructure and stress rupture life of DD32 single crystal Ni-base superalloy // Mater. Sci. Eng. A. 2007. V. 460-461. P. 420-427.
2. Liu J., Wei C., Yang G., Wang L., Wang L., Wu X., et al. A novel combined electromagnetic treatment on cemented carbides for improved milling and mechanical performances // Metall Mater. Trans. A. 2018. V. 49. P. 4798-4808.
3. Аксенов Д.А., Рааб Г.И., Асфандияров Р.Н., Пейкин Л., Сюэюань Ч. Структурные изменения в сплаве системы Cu-Ni-Si после РКУП при разной температуре // Materials. Technologies. Design. 2021. Т. 3, № 4(6). С. 5-10.

4. Wei D.B., Han J.T., Tieu A.K., Jiang Z.Y. An Analysis on the Inhomogeneous Microstructure in Crack Healing Area // КЕМ. 2004. V. 274–276. P. 1053–1058.
5. O. A. Troitskii. Electromechanical effect in metals // JETP Letters. 1969. V. 10. P. 18–22.
6. Зуев Л.Б., Громов В.Е., Курилов В.Ф., Гуревич Л.И. Подвижность дислокаций в монокристаллах цинка при действии импульсов тока // Д. АН СССР. 1978. Т. 239, № 1. С. 84–87.
7. Troitskii O.A., Spitsyn V.I., Sokolov N.V., Ryzhkov V.G. Electroplastic drawing of stainless steels // Dokl. Akad. Nauk. 1977. V. 237. P. 1082.
8. Conrad H., Sprecher A.F. Dislocations in Solids // Elsevir Sci. Publ. 1989. P. 499–539.
9. Okazaki K., Kagawa M., Conrad H. A study of the electroplastic effect in metals // Scripta Metallurgica. 1978. V. 12, № 11, P. 1063–1068.
10. Громов В.Е., Кузнецов В.А., Ерилова Т.В., Перетяшко В.Н. Электростимулированное волочение проволоки из сталей марок Ст2кп и 08Г2С // Известия высших учебных заведений. Черная металлургия. 1988. № 10. С. 63–67.
11. Tang G., Zhang J., Yan Y., Zhou H., Fang W. The engineering application of the electroplastic effect in the cold-drawing of stainless steel wire // Journal of Materials Processing Technology. 2003. V. 137, № 1–3 SPEC. P. 96–99.
12. Yao K.-F., Wang J., Zheng M., Yu P., Zhang H. A research on electroplastic effects in wiredrawing process of an austenitic stainless steel // Scripta Materialia. 2001. V. 45, № 5. P. 533–539.
13. Qian L., Zhan L., Zhou B., Zhang X., Liu S., Lv Z. Effects of electroplastic rolling on mechanical properties and microstructure of low-carbon martensitic steel // Materials Science and Engineering: A. 2021. V. 812. P. 141144.
14. Почивалов Ю.И. Структура и свойства малолегированной стали 10Г2ФБЮ после прокатки в рельефных валках в условиях электропластичности // Известия вузов. Черная металлургия. 2023. Т. 66, № 6. С. 659–665.
15. Троицкий О.А., Ким С. К., Стащенко В.И. Стан для прокатки нержавеющей стали без отжигов с применением импульсного тока // Станкоинструмент. 2019. № 2 (15). С. 46–53.
16. Qian D., Wang R., Dong Z., Wang F. Microstructure evolution and wear resistance improvement of ultrasonic peened M50 steel via electromagnetic shocking // Steel Res. Int. 2023. V. 94, № 10. P. 2300067.
17. Pan D., Zhao Y., Wang Y., Xu X., Yin P., Chong X. Formation of ultrafine pearlites in tempered 42CrMo steel induced by electro-pulsing // Mater Lett. 2019. V. 251. P. 73–77.
18. Иванов Ю.Ф., Лычагин Д.В., Громов В.Е., Целлермаер В.В., Соснин О.В., Коваленко В.В., Коновалов С.В. Мезоскопическая субструктура и электроимпульсное подавление усталостного разрушения // Физическая мезомеханика. 2000. Т. 3, № 1. С. 103–108.
19. Иванов Ю.Ф., Соснин О.В., Воробьев С.В., Малиновская В.А., Козлов Э.В. Особенности усталостного разрушения нержавеющей аустенитной стали при импульсном токовом воздействии // Вестник горно-металлургической секции Российской академии естественных наук. Отделение металлургии. 2007. № 20. С. 120–123.
20. Hosoi A., Nagahama T., Ju Y. Fatigue crack healing by a controlled high density electric current field // Mater. Sci. Eng. A. 2012. V. 533. P. 38–42.
21. Choi K.J., Yoo S.C., Ham J., Kim J.H., Jeong S.Y., Choi Y.S. Fatigue behavior of AISI 8620 steel exposed to magnetic field // J. Alloy Compd. 2018. V. 764. P. 73–79.
22. Баранов Ю.В. Особенности изменения физико-механических свойств и износостойкости быстрорежущих инструментальных сталей при обработке импульсным электрическим током // Машиностроение и инженерное образование. 2005. № 1 (2). С. 20–28.
23. Babutskyi A., Chrysanthou A., Zhao C. Effect of pulsed magnetic field pre-treatment of AISI 52100 steel on the coefficient of sliding friction and wear in pin-on-disk tests // Friction. 2014. V. 2, № 4. P. 310–316.
24. Gao J.-Y., Liu X.-B., Zhou H.-F., Zhang X.-F. Modification of Corrosion Resistance of the Plain Carbon Steels by Pulsed Electric Current // Acta Metall. Sin. (Engl. Lett.) 2018. V.31. P. 1233–1239.
25. Lahiri A., Shanthraj P., Roters F. Understanding the mechanisms of electroplasticity from a crystal plasticity perspective // Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering. 2019. V. 27. 085006.
26. Ragab T., Basaran C. Joule heating in single-walled carbon nanotubes // J. Appl. Phys. 2009. V. 106, № 6. 063705.
27. Zhao J., Wang G.-X., Dong Y., Ye C. Multiscale modeling of localized resistive heating in nanocrystalline metals subjected to electropulsing // J. Appl. Phys. 2017. V. 122, № 8. 085101.
28. Dmitriev S.V., Morkina A.Y., Tarov D.V., Khalikova G.R., Abdullina D.U., Tatarinov P.S., Tatarinov V.P., Semenov A.S., Naimark O.B., Khokhlov A.V., Stolyarov V.V. Effect of Repetitive High-Density Current Pulses on Plastic Deformation of Copper Wires under Stepwise Loading // Spectrum of Mechanical Engineering and Operational Research. 2024. V. 1. P. 27–43.
29. Stolyarov V.V. Role of the pulse current duty cycle during titanium tension // Journal of Machinery Manufacture and Reliability. 2023. V. 52, № 4. P. 313–319.

30. Morkina A.Y., Tarov D.V., Khalikova G.R., Semenov A.S., Tatarinov P.S., Yakushev I.A., Dmitriev S.V. Comparison of the effect of electroplasticity in copper and aluminum // *Facta Universitatis. Series: Mechanical Engineering*. 2024. V. 22, № 4. P. 615-632.
31. Финкель В.М., Головин Ю.И., Слетков А.А. О возможности торможения быстрых трещин импульсами тока // *Докл. АН СССР*. 1976. Т. 227, № 4. С. 848-851.
32. Брызгалов В.А., Моркина А.Ю., Абдуллина Д.У., Семенов А.С., Татаринов П.С., Якушев И.А., Бебихов Ю.В., Кукуджанов К.В., Корзникова Е.А., Дмитриев С.В. Обзор исследований по заживлению макротрещин в металлах под действием импульсного тока высокой плотности // *Materials. Technologies. Design*. 2024. Т. 6, № 2 (17). С. 38-58.
33. Xie L., Sun H., Wen Y., Hua L., Zhang L.-C. Electromagnetic treatment enhancing performance of metal materials: A review // *Progress in Materials Science*. 2025. V. 153. 101488.
34. Минько Д.В. Анализ перспектив применения электропластического эффекта в процессах обработки металлов давлением // *Литье и металлургия*. 2020. № 4. С. 125–130.
35. Lv Z., Zhou Y., Zhan L., Zang Z., Zhou B., Qin S. Electrically assisted deep drawing on highstrength steel sheet // *International Journal of Advanced Manufacturing Technology*. 2021. V. 112, № 3-4, P. 763-773.
36. Li J., Hou S., Zhao G., Li H., Ma L. Synchronous improvement in strength and ductility of Cu-bearing stainless steels through formation of bimodal grain structure induced by short-time electric pulses // *Journal of Materials Processing Technology*. 2024. V. 332. 118554.
37. Chun-huan G., Zhe-ming F., Shu-bang W., Qian-fei S., Tao D., Feng-chun J. Effect of electropulsing treatment on microstructure and mechanical properties of 316L stainless steel fabricated by selective laser melting // *Materials Letters*. 2025. V. 382. 137905.
38. Yue X., Sun Q., Hu S., Yin F., Hua L. Understanding the recrystallization and phase transformation of gradient nanostructured M50 steel under the athermal effect of electrical pulses // *Materials Characterization*. 2023. V. 203. 113072.
39. Yue X., Hu S., Yin F., Hua L. Athermally induced MC carbide decomposition in gradient M50 bearing steels during electric pulse treatments // *J. Mater. Sci*. 2023. V. 58, № 38. P. 15251–15263.
40. Jia D., Zhong L., Yu J., Liu Z., Yuan L., Tian C., Zhou Y., Wang X. Effects of Electric Current Pulse Treatment on Phosphide Precipitation Behavior in 304 Stainless Steel // *Steel Research International*. 2023. V. 94, № 6. 2200692.
41. Ying G., Yang W., Wang W., Zeng J. Effect of electropulsing treatment on the precipitation behavior of MnS in sulfur-containing microalloyed 49MnVS3 steel // *Metallurgical Research and Technology*. 2023. V. 120, № 3. 317.
42. Zhang C., Luo X., Liu J., Zhou X., Tu Y. Flash Tempering of High-Strength, Low-Alloy Martensitic Steel via Electrical Pulsing Treatment // *Materials*. 2025. V. 18, № 1. 182.
43. Wang Z., Zhang T., Zhou M., Zhang M., Ma J., Zhang X., Guo J., Liu J., Zhou Y. Dissolution of Primary Carbides and Formation and Healing of Kirkendall Voids in Bearing Steel under Pulsed Electric Current // *Steel Research International*. 2025. V. 96, № 2. 2400400.
44. Yang X., Zhang L., Cao D., Han X., Zhang Y., He Z. Influence of Pulse Current on Inclusion Properties of Alumina in Molten Steel // *Metals*. 2022. V. 12, № 10. 1742.
45. Wang Z., Ren L., Zhang Y., Zhou M., Zhang X. Realizing Ultra-fast Spheroidization of GCr15 Bearing Steel by Analyzing the Correlation of Carbide Dissolution Law and Pulsed Electric Current Parameters Through Machine Learning // *Acta Metallurgica Sinica (English Letters)*. 2025. V. 38. P. 1207-1218.
46. Hu B., Wen Q., Guo Q., Wang Y., Sui H., Luo H. A novel electric pulse pathway to suppress plastic localization and enhance strain hardening of medium Mn steel // *Scripta Materialia*. 2022, V. 221. 114991.
47. Gu S., Liu C., Kimura Y., Yoon S., Cui Y., Yan X., Ju Y., Toku Y. Realizing strength–ductility synergy in a lean duplex stainless steel through enhanced TRIP effect via pulsed electric current treatment // *Materials Science and Engineering: A*. 2023. V. 883. 145534.
48. Li, J., Han, C., Wang, R., Zhao, G., Li, H. Achieving Synergistic Enhancement of Strength Ductility in 2205 Duplex Steel via Short-Time Pulse Current // *Metals and Materials International*. 2025.
49. Yi K., Xiang S., Zhou M., Zhang X., Du F. Altering the Residual Stress in High-Carbon Steel through Promoted Dislocation Movement and Accelerated Carbon Diffusion by Pulsed Electric Current // *Acta Metallurgica Sinica (English Letters)*. 2023. V. 36, № 9. P. 1511 – 1522.
50. Yoon S., Gu S., Li S., Kimura Y., Toku Y., Ju Y. Efficiency improvement of fatigue crack healing by multiple high-density pulsed electric currents: Application to austenitic stainless steel // *Engineering Fracture Mechanics*. 2023. V. 284. 109235.

51. Kukudzhanov K.V., Khalikova G.R., Korznikova E.A., Chentsov A.V., Dmitriev S.V. Healing of long fatigue cracks in steel plates by high-density current pulses // *Mechanics of Solids*. 2024. V. 59, № 5. P. 3223 – 3234.

52. Telpande S., Kumar C., Sharma D., Kumar P. Electric current-induced solid-state crack healing and life extension // *Acta Materialia*. 2025. V. 283. 120573.

53. Wang J., Zhang S., Liu Z., Chen H., Liu D. Simultaneously Reducing Porosity and Strengthening the Additively Manufactured 18Ni300 Steel Through Cyclic Electropulsing Treatment // *Metals and Materials International*. 2025. 113064.

54. Schipachev A., Aljadly M., Ganzulenko O., Chernikov D., Razzhivin V., Yusupov R. Evaluating the Effectiveness of Magnetic-Pulse Treatment for Healing Continuity Defects in the Metal of Oil and Gas Pipelines // *Metals*. 2023. V. 13, № 11. P. 1875.

55. Qian D., Wang R., Dong Z., Wang F. Microstructure evolution and wear resistance improvement of ultrasonic peened M50 steel via electromagnetic shocking // *Steel Res. Int*. 2023. V. 94, № 10. 2300067.

56. Cheng X., Zhang X. Anti-corrosion performance regeneration in aged austenitic stainless steel by precipitate dissolution below critical temperature using electropulsing // *ISI International*. 2020. V. 60, № 55. P. 1022-1029.

Информация об авторах

И.С. Сугоняко – аспирант, инженер Центра реверсивного инжиниринга Уфимского государственного нефтяного технического университета.

А.Ю. Моркина – инженер Центра реверсивного инжиниринга Уфимского государственного нефтяного технического университета, младший научный сотрудник молодежной лаборатории «Металлы и сплавы при экстремальных воздействиях» Уфимского университета науки и технологий, аспирант Института проблем сверхпластичности металлов РАН.

Д.В. Таров – инженер-исследователь молодежной лаборатории «Металлы и сплавы при экстремальных воздействиях» Уфимского университета науки и технологий.

П.С. Татаринев - старший преподаватель кафедры «Электроэнергетика и автоматизация промышленного производства» Политехнического института (филиала) в г. Мирном, Северо-Восточный федеральный университет им. М.К. Аммосова.

Ю.В. Бебихов – доктор физ.-мат. наук, доцент, зав. кафедрой «Электроэнергетика и

автоматизация промышленного производства» Политехнического института (филиала) в г. Мирном, Северо-Восточный федеральный университет им. М.К. Аммосова.

А.С. Семенов – доктор физ.-мат. наук, доцент, директор Политехнического института (филиала) в г. Мирном, Северо-Восточный федеральный университет им. М.К. Аммосова.

Е.А. Корзникова – доктор физ.-мат. наук, заведующий молодежной лаборатории «Металлы и сплавы при экстремальных воздействиях» Уфимского университета науки и технологий.

С.В. Дмитриев - доктор физ.-мат. наук, профессор УГНТУ, зав. лаб. Института физики молекул и кристаллов УФИЦ РАН, г.н.с. ИПСМ РАН.

References

1. Yu J., Sun X., Zhao N., Jin T., Guan H., Hu Z. Effect of heat treatment on microstructure and stress rupture life of DD32 single crystal Ni-base superalloy // *Mater. Sci. Eng. A*. 2007. V. 460-461. P. 420–427.

2. Liu J., Wei C., Yang G., Wang L., Wang L., Wu X., et al. A novel combined electromagnetic treatment on cemented carbides for improved milling and mechanical performances // *Metall Mater. Trans. A*. 2018. V. 49. P. 4798–4808.

3. Aksenov D.A., Raab G.I., Asfandiyarov R.N., Peiqing La., Xuyuan Zh. Structural changes in the Cu-Ni-Si system alloy after ECAP at different temperatures // *Materials. Technologies. Design*. 2021. V. 3, № 4(6). P. 5–10 (in Russ.).

4. Wei D.B., Han J.T., Tieu A.K., Jiang Z.Y. An Analysis on the Inhomogeneous Microstructure in Crack Healing Area // *KEM*. 2004. V. 274–276. P. 1053– 1058.

5. O. A. Troitskii. Electromechanical effect in metals // *JETP Letters*. 1969. V. 10. P. 18–22.

6. Zuev L.B., Gromov V.E., Kurilov V.F., Gurevich L.I. Mobility of dislocations in zinc single crystals under the effect of current pulses // *D. AN SSSR*. 1978. V. 239, № 1. P. 84-87 (in Russ.).

7. Troitskii O.A., Spitsyn V.I., Sokolov N.V., Ryzhkov V.G. Electroplastic drawing of stainless steels // *Dokl. Akad. Nauk*. 1977. V. 237. P. 1082.

8. Conrad H., Sprecher A.F. Dislocations in Solids // *Elsevir Sci. Publ*. 1989. P. 499-539.

9. Okazaki K., Kagawa M., Conrad H. A study of the electroplastic effect in metals // *Scripta Metallurgica*. 1978. V. 12, № 11, P. 1063-1068.

10. Gromov V.E., Kuznetsov V.A., Erilova T.V., Peretyatko V.N. Elektrostimulirovannoye volocheniye provoloki iz staley marok St2kp i 08G2S // *Izvestiya vysshikh uchebnykh zavefeniy*.

- Chernaya metallurgiya. 1988. № 10. P. 63-67 (in Russ.).
11. Tang G., Zhang J., Yan Y., Zhou H., Fang W. The engineering application of the electroplastic effect in the cold-drawing of stainless steel wire // *Journal of Materials Processing Technology*. 2003. V. 137, № 1-3 SPEC. P. 96-99.
12. Yao K.-F., Wang J., Zheng M., Yu P., Zhang H. A research on electroplastic effects in wiredrawing process of an austenitic stainless steel // *Scripta Materialia*. 2001. V. 45, № 5. P. 533-539.
13. Qian L., Zhan L., Zhou B., Zhang X., Liu S., Lv Z. Effects of electroplastic rolling on mechanical properties and microstructure of low-carbon martensitic steel // *Materials Science and Engineering: A*. 2021. V. 812. P. 141144.
14. Pochivalov YU.I. Structure and properties of low-alloy steel 10G2FBYU after rolling in embossed rolls under conditions of electroplasticity // *Izvestiya. Ferrous Metallurgy*. 2023. V. 66, № 6. P. 659-665 (in Russ.).
15. Troitsky O., Kim S., Stashenko V. Stainless steel rolling mill without ancals with the use of pulse current // *Stankoinstrument*. 2019. № 2 (15). P. 46-53 (in Russ.).
16. Qian D., Wang R., Dong Z., Wang F. Microstructure evolution and wear resistance improvement of ultrasonic peened M50 steel via electromagnetic shocking // *Steel Res. Int*. 2023. V. 94, № 10. P. 2300067.
17. Pan D., Zhao Y., Wang Y., Xu X., Yin P., Chong X. Formation of ultrafine pearlites in tempered 42CrMo steel induced by electro-pulsing // *Mater Lett*. 2019. V. 251. P. 73-77.
18. Ivanov Yu.F., Lychagin D.V., Gromov V.E., Tsellermaer V.V., Sosnin O.V., Kovalenko V.V., Konovalov S.V. Mesoscopic substructure and electroimpulse suppression of fatigue failure // *Physical mezomechanics*. 2000. V. 3, № 1. P. 103-108 (in Russ.).
19. Ivanov Yu.F., Sosnin O.V., Vorobev S.V., Malinovskaya V.A., Kozlov E.V. Osobennosti ustalostnogo razrusheniya nerzhavayushchei austenitnoi stali pri impulsnom tokovom vozdeistvii // *Vestnik gorno-metallurgicheskoi sektsii Rossiiskoi akademii yestestvennikh nauk. Otdelenie metallurgii*. 2007. № 20. P. 120-123 (in Russ.).
20. Hosoi A., Nagahama T., Ju Y. Fatigue crack healing by a controlled high density electric current field // *Mater. Sci. Eng. A*. 2012. V. 533. P. 38-42.
21. Choi K.J., Yoo S.C., Ham J., Kim J.H., Jeong S.Y., Choi Y.S. Fatigue behavior of AISI 8620 steel exposed to magnetic field // *J. Alloy Compd*. 2018. V. 764. P. 73-79.
22. Baranov Yu.V. Osobennosti izmeneniya fiziko-mekhanicheskikh svoystv i iznosostoikosti bistrorezhushchikh instrumentalnykh staley pri obrabotke impulsnim elektricheskim tokom // *Mashinostroenie i inzhenernoe obrazovanie*. 2005. № 1 (2). P. 20-28 (in Russ.).
23. Babutskiy A., Chrysanthou A., Zhao C. Effect of pulsed magnetic field pre-treatment of AISI 52100 steel on the coefficient of sliding friction and wear in pin-on-disk tests // *Friction*. 2014. V. 2, № 4. P. 310-316.
24. Gao J.-Y., Liu X.-B., Zhou H.-F., Zhang X.-F. Modification of Corrosion Resistance of the Plain Carbon Steels by Pulsed Electric Current // *Acta Metall. Sin. (Engl. Lett.)* 2018. V.31. P. 1233-1239.
25. Lahiri A., Shanthraj P., Roters F. Understanding the mechanisms of electroplasticity from a crystal plasticity perspective // *Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering*. 2019. V. 27. 085006.
26. Ragab T., Basaran C. Joule heating in single-walled carbon nanotubes // *J. Appl. Phys*. 2009. V. 106, № 6. 063705.
27. Zhao J., Wang G.-X., Dong Y., Ye C. Multiscale modeling of localized resistive heating in nanocrystalline metals subjected to electropulsing // *J. Appl. Phys*. 2017. V. 122, № 8. 085101.
28. Dmitriev S.V., Morkina A.Y., Tarov D.V., Khalikova G.R., Abdullina D.U., Tatarinov P.S., Tatarinov V.P., Semenov A.S., Naimark O.B., Khokhlov A.V., Stolyarov V.V. Effect of Repetitive High-Density Current Pulses on Plastic Deformation of Copper Wires under Stepwise Loading // *Spectrum of Mechanical Engineering and Operational Research*. 2024. V. 1. P. 27-43.
29. Stolyarov V.V. Role of the pulse current duty cycle during titanium tension // *Journal of Machinery Manufacture and Reliability*. 2023. V. 52, № 4. P. 313-319.
30. Morkina A.Y., Tarov D.V., Khalikova G.R., Semenov A.S., Tatarinov P.S., Yakushev I.A., Dmitriev S.V. Comparison of the effect of electroplasticity in copper and aluminum // *Facta Universitatis. Series: Mechanical Engineering*. 2024. V. 22, № 4. P. 615-632.
31. Finkel V.M., Golovin Yu.I., Sletkov A.A. O vozmozhnosti tormozheniya bistrikh treshchin impulsami toka // *Dokl. AN SSSR*. 1976. V. 227, № 4. P. 848-851 (in Russ.).
32. Bryzgalov V.A., Morkina A.Yu., Abdullina D.U., Semenov A.S., Tatarinov P.S., Yakushev I.A., Bebikhov Yu.V., Kukudzhanov K.V., Korznikova E.A., Dmitriev S.V. High-density pulsed current: a review of its role in healing macrocracks in metals // *Materials. Technologies. Design*. 2024. V. 6, № 2 (17). P. 38-58 (in Russ.).
33. Xie L., Sun H., Wen Y., Hua L., Zhang L.-C. Electromagnetic treatment enhancing performance of metal materials: A review //

- Progress in Materials Science. 2025. V. 153. 101488.
34. Minko D.V. Analysis of the prospects of the application of the electroplastic effect in the processes of processing metals with pressure // *Lit'ye i metallurgiya*. 2020. № 4. P. 125–130 (in Russ.).
35. Lv Z., Zhou Y., Zhan L., Zang Z., Zhou B., Qin S. Electrically assisted deep drawing on highstrength steel sheet // *International Journal of Advanced Manufacturing Technology*. 2021. V. 112, № 3-4, P. 763-773.
36. Li J., Hou S., Zhao G., Li H., Ma L. Synchronous improvement in strength and ductility of Cu-bearing stainless steels through formation of bimodal grain structure induced by short-time electric pulses // *Journal of Materials Processing Technology*. 2024. V. 332. 118554.
37. Chun-huan G., Zhe-ming F., Shu-bang W., Qian-fei S., Tao D., Feng-chun J. Effect of electropulsing treatment on microstructure and mechanical properties of 316L stainless steel fabricated by selective laser melting // *Materials Letters*. 2025. V. 382. 137905.
38. Yue X., Sun Q., Hu S., Yin F., Hua L. Understanding the recrystallization and phase transformation of gradient nanostructured M50 steel under the athermal effect of electrical pulses // *Materials Characterization*. 2023. V. 203. 113072.
39. Yue X., Hu S., Yin F., Hua L. Athermally induced MC carbide decomposition in gradient M50 bearing steels during electric pulse treatments // *J. Mater. Sci*. 2023. V. 58, № 38. P. 15251–15263.
40. Jia D., Zhong L., Yu J., Liu Z., Yuan L., Tian C., Zhou Y., Wang X. Effects of Electric Current Pulse Treatment on Phosphide Precipitation Behavior in 304 Stainless Steel // *Steel Research International*. 2023. V. 94, № 6. 2200692.
41. Ying G., Yang W., Wang W., Zeng J. Effect of electropulsing treatment on the precipitation behavior of MnS in sulfur-containing microalloyed 49MnVS3 steel // *Metallurgical Research and Technology*. 2023. V. 120, № 3. 317.
42. Zhang C., Luo X., Liu J., Zhou X., Tu Y. Flash Tempering of High-Strength, Low-Alloy Martensitic Steel via Electrical Pulsing Treatment // *Materials*. 2025. V. 18, № 1. 182.
43. Wang Z., Zhang T., Zhou M., Zhang M., Ma J., Zhang X., Guo J., Liu J., Zhou Y. Dissolution of Primary Carbides and Formation and Healing of Kirkendall Voids in Bearing Steel under Pulsed Electric Current // *Steel Research International*. 2025. V. 96, № 2. 2400400.
44. Yang X., Zhang L., Cao D., Han X., Zhang Y., He Z. Influence of Pulse Current on Inclusion Properties of Alumina in Molten Steel // *Metals*. 2022. V. 12. № 10. 1742.
45. Wang Z., Ren L., Zhang Y., Zhou M., Zhang X. Realizing Ultra-fast Spheroidization of GCr15 Bearing Steel by Analyzing the Correlation of Carbide Dissolution Law and Pulsed Electric Current Parameters Through Machine Learning // *Acta Metallurgica Sinica (English Letters)*. 2025. V. 38. P. 1207-1218.
46. Hu B., Wen Q., Guo Q., Wang Y., Sui H., Luo H. A novel electric pulse pathway to suppress plastic localization and enhance strain hardening of medium Mn steel // *Scripta Materialia*. 2022, V. 221. 114991.
47. Gu S., Liu C., Kimura Y., Yoon S., Cui Y., Yan X., Ju Y., Toku Y. Realizing strength–ductility synergy in a lean duplex stainless steel through enhanced TRIP effect via pulsed electric current treatment // *Materials Science and Engineering: A*. 2023. V. 883. 145534.
48. Li, J., Han, C., Wang, R., Zhao, G., Li, H. Achieving Synergistic Enhancement of Strength Ductility in 2205 Duplex Steel via Short-Time Pulse Current // *Metals and Materials International*. 2025.
49. Yi K., Xiang S., Zhou M., Zhang X., Du F. Altering the Residual Stress in High-Carbon Steel through Promoted Dislocation Movement and Accelerated Carbon Diffusion by Pulsed Electric Current // *Acta Metallurgica Sinica (English Letters)*. 2023. V. 36, № 9. P. 1511 – 1522.
50. Yoon S., Gu S., Li S., Kimura Y., Toku Y., Ju Y. Efficiency improvement of fatigue crack healing by multiple high-density pulsed electric currents: Application to austenitic stainless steel // *Engineering Fracture Mechanics*. 2023. V. 284. 109235.
51. Kukudzhyanov K.V., Khalikova G.R., Korznikova E.A., Chentsov A.V., Dmitriev S.V. Healing of long fatigue cracks in steel plates by high-density current pulses // *Mechanics of Solids*. 2024. V. 59, № 5. P. 3223 – 3234.
52. Telpande S., Kumar C., Sharma D., Kumar P. Electric current-induced solid-state crack healing and life extension // *Acta Materialia*. 2025. V. 283. 120573.
53. Wang J., Zhang S., Liu Z., Chen H., Liu D. Simultaneously Reducing Porosity and Strengthening the Additively Manufactured 18Ni300 Steel Through Cyclic Electropulsing Treatment // *Metals and Materials International*. 2025. 113064.
54. Schipachev A., Aljadly M., Ganzulenko O., Chernikov D., Razzhivin V., Yusupov R. Evaluating the Effectiveness of Magnetic-Pulse Treatment for Healing Continuity Defects in the Metal of Oil and Gas Pipelines // *Metals*. 2023. V. 13, № 11. P. 1875.
55. Qian D., Wang R., Dong Z., Wang F. Microstructure evolution and wear resistance

improvement of ultrasonic peened M50 steel via electromagnetic shocking // *Steel Res. Int.* 2023. V. 94, № 10. 2300067.

56. Cheng X., Zhang X. Anti-corrosion performance regeneration in aged austenitic stainless steel by precipitate dissolution below critical temperature using electropulsing // *ISIJ International*. 2020. V. 60, № 55. P. 1022-1029.

Information about the authors

I.S. Sugonyako - Postgraduate student, Engineer of the Reverse engineering center, Ufa State Petroleum Technological University.

A.Y. Morkina - Engineer of the Reverse engineering center of Ufa State Petroleum Technological University, Junior Research Associate of the Youth Laboratory "Metals and Alloys under Extreme Impacts" of the Ufa University of Science and Technology, postgraduate student of Institute for Metals Superplasticity Problems RAS,

D.V. Tarov - Research Engineer of the Fashion Laboratory "Metals and Alloys under Extreme Impacts" of the Ufa University of Science and Technology.

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

Y.V. Bebikhov – Doctor 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 named after M. K. Ammosov.

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

E.A. Korznikova - Doctor of Physical and Mathematical Sciences, Head of the Youth Laboratory "Metals and Alloys under Extreme Impacts", Ufa University of Science and Technology.

S.V. Dmitriev - Doctor of Physical and Mathematical Sciences, Professor, Ufa State Petroleum Technological University, Head of Lab. Institute of Molecule and Crystal Physics UFRC RAS, Chief Researcher IMSP RAS..

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

The authors declare that there is no conflict of interest.

Статья поступила в редакцию 08.08.2025; одобрена после рецензирования 25.08.2025; принята к публикации 01.09.2025.

The article was received by the editorial board on 08 Aug. 2025; approved after reviewing 25 Aug. 2025; accepted for publication 01 Sep. 2025.

Фундаментальные проблемы современного материаловедения. 2025. Т. 22. № 3. С. 359-367
Fundamental'nye problemy sovremennogo materialovedenia (Basic Problems of Material Science (BPMS)). 2025; 3(22): 359-367

Научная статья
2.6.1. Металловедение и термическая обработка металлов и сплавов (технические науки)
УДК 621.791.92
doi: 10.25712/ASTU.1811-1416.2025.03.011

ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕРМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ СИСТЕМЫ ВЫСОКОЭНТРОПИЙНЫХ СПЛАВОВ НА ОСНОВЕ СОСРFEMNNI МЕТОДОМ ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНОГО ТЕРМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА

Анна Владиславовна Шуберт¹, Сергей Валерьевич Коновалов²,
Ирина Алексеевна Панченко³

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

¹ shubert-anna@mail.ru, <http://orcid.org/0000-0001-7355-2955>

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

³ i.r.i.ss@yandex.ru, <http://orcid.org/0000-0002-1631-9644>

Аннотация. В данной работе исследованы термические свойства высокоэнтропийного сплава системы CoCrFeMnNi методом дифференциального термического анализа (ДТА). Основной целью исследования является изучение фазовых переходов и поведения теплового потока в сплавах с различным содержанием железа (Fe) и марганца (Mn). Выбор сплава CoCrFeMnNi, известного как сплав Кантора, обусловлен его уникальной пластичностью при экстремальных температурах, что делает его перспективным для применения в тяжело нагруженных системах. Методология исследования заключалась в проведении ДТА на пяти образцах сплава с варьируемым содержанием Fe и Mn, нагретых в среде аргона до 1550 °С. В ходе эксперимента были зарегистрированы тепловые эффекты, свидетельствующие о плавлении, фазовых переходах и гомогенизации компонентов. Полученные результаты показывают, что изменение процентного содержания Fe и Mn оказывает значительное влияние на температурные характеристики и фазовые превращения сплавов. Эти данные могут быть полезны при разработке новых материалов для экстремальных условий эксплуатации, таких как аэрокосмическая и энергетическая отрасли. Выводы исследования подтверждают зависимость фазовых переходов от химического состава сплава.

Ключевые слова: Высокоэнтропийные сплавы, CoCrFeMnNi, дифференциальный термический анализ, фазовые переходы, термические характеристики, железо, марганец, кобальт, хром, никель.

Благодарности: Исследование выполнено за счет средств ФГБОУ ВО «СибГИУ», договор № 165/2024/НиИДот «29» мая 2024 г.

Для цитирования: Шуберт А.В., Коновалов С.В., Панченко И.С., Исследование термических свойств системы высокоэнтропийных сплавов на основе СОСРFEMNNI методом дифференциального термического анализа // Фундаментальные проблемы современного материаловедения. 2025. Т. 22, № 3. С. 359-367. doi: 10.25712/ASTU.1811-1416.2025.03.011.

Original article

INVESTIGATION OF THE THERMAL PROPERTIES OF A SYSTEM OF HIGH-ENTROPY ALLOYS BASED ON COCRFEMNNI BY DIFFERENTIAL THERMAL ANALYSIS

Anna V. Shubert ¹, Sergey V. Konovalov ² Irina S. Panchenko^{1,2} Siberian State Industrial University, st. Kirova, 42, 654006, Novokuznetsk, Russia¹ shubert-anna@mail.ru, <http://orcid.org/0000-0001-7355-2955>² konovalov@sibsiu.ru, <https://orcid.org/0000-0003-4809-8660>³ i.r.i.ss@yandex.ru, <http://orcid.org/0000-0002-1631-9644>

Abstract. The study focuses on the thermal properties of the high-entropy alloy CoCrFeMnNi, which is known for its exceptional plasticity at extreme temperatures and resistance to deformation and wear. The research justifies the choice of this alloy due to its long history of investigation, yet its thermal properties remain insufficiently explored. The subject of the study is the CoCrFeMnNi alloy system, where the composition of iron (Fe) and manganese (Mn) varies from 5% to 30%, while chromium (Cr), cobalt (Co), and nickel (Ni) remain constant at 20% each. The aim of the study is to analyze the thermal transitions and phase changes in the alloy using differential thermal analysis (DTA), a method that allows the detection of endothermic and exothermic reactions during heating and cooling. The methodology involves heating the samples at a controlled rate of 20°C per minute up to 1550°C in an argon atmosphere to prevent oxidation. The results highlight significant differences in thermal behavior depending on the Fe and Mn content, with variations in melting points, phase transitions, and energy distribution. The conclusions show that the chemical composition significantly impacts the alloy's thermal properties, making the findings relevant for further applications in industries requiring high thermal and structural stability.

Keywords: High-entropy alloys, CoCrFeMnNi, differential thermal analysis, phase transitions, thermal characteristics, iron, manganese, cobalt, chromium, nickel.

Acknowledgements: The study was carried out at the expense of the SibGIU Federal State Budgetary Educational Institution, contract No. 165/2024/NiIDot "29" May 2024.

For citation: Anna V. Shubert, Sergey V. Konovalov, Irina.S. Panchenko (2025). Investigation of the thermal properties of a system of high-entropy alloys based on CoCrFeMnNi by differential thermal analysis. *Fundamental'nye problemy sovremennogo materialovedeniya (Basic Problems of Material Science (BPMS))*, 22(3), 359-367. (In Russ.). doi: 10.25712/ASTU.1811-1416.2025.03.011.

Введение

Высокоэнтروпийные сплавы (ВЭС), обладающие необходимыми физико-механическими и эксплуатационными характеристиками, представляют собой материалы, состоящие из пяти и более элементов в равных или близких концентрациях [1-2]. Оценка потенциальных химических составов ВЭС является сложной задачей, так как каждая комбинация элементов формирует уникальные свойства и структуры, что приводит к огромному числу возможных составов. Увеличение числа элементов также повышает взаимную растворимость, облегчая образование однофазных твердых растворов [3].

Одним из наиболее изученных сплавов является CoCrFeNiMn, или сплав Кантора [4-5]. Он привлекает внимание благодаря выдающейся-

ся пластичности при высоких и криогенных температурах, что делает его перспективным для отраслей, требующих высокой стойкости к деформациям [6].

Исследование высокоэнтропийных сплавов требует применения различных аналитических методов для оценки их термических и структурных свойств. Одним из таких методов является дифференциальный термический анализ (ДТА), который позволяет изучить изменения теплового потока в материалах при нагреве или охлаждении [7]. ДТА — метод, изучающий физические и химические процессы, связанные с тепловыми эффектами. Суть метода заключается в измерении разности температур между исследуемым и эталонным образцами при их одновременном нагреве или охлаждении. Эталонном служит инертное вещество с похожими теплофизическими свойствами, которое не пре-

терпевает изменений в заданном диапазоне температур. Разница температур обусловлена эндо- или экзотермическими реакциями в исследуемом образце [8].

Метод дифференциального термического анализа обладает рядом достоинств, которые делают его незаменимым в изучении термических процессов и фазовых переходов в различных материалах. Он позволяет точно фиксировать тепловые эффекты, такие как эндо- и экзотермические реакции, что даёт возможность оценить теплостойкость сплавов, а также изучить их структурные изменения при нагреве. Например, ДТА успешно применён для анализа спечённых твёрдых сплавов, что позволило выявить высокую теплостойкость и прогнозировать хорошие эксплуатационные свойства этих материалов [9].

Кроме того, метод эффективен при исследовании органических соединений, где он помогает определить пределы термоустойчивости, фазовые переходы и деструктивные процессы. Это подтверждают результаты, полученные при анализе алкилстирилкетонатов и азометиновых соединений, где ДТА позволил выявить их плавление и окисление, а также рассчитать тепловые эффекты [10]. Технологические и научные применения метода включают не только металлы и органические соединения, но и процессы дегидратации в цементах, где он демонстрирует изменения в структурах при термической обработке [11].

Цель данного исследования — детальное изучение термических свойств сплава CoCrFeMnNi с помощью ДТА. Этот сплав, известный как сплав Кантора, был выбран из-за его высокой пластичности, устойчивости к деформациям и износу.

Данный сплав был выбран для исследования в силу его длительного изучения в научной базе Сибирского государственного промышленного университета, где активно исследуются его механические свойства, стабильность, микроструктура и фазовый состав [12-13]. Однако термические свойства сплава остаются недостаточно изученными, что и обосновывает наш выбор. В других научных учреждениях, таких как Институт структурной макрокинетики РАН, проводились исследования термической стабильности сплава Кантора (CoCrFeNiMn) при длительном отжиге, выявившие изменения фазового состава [14]. В Институте физики прочности и материаловедения СО РАН иссле-

довали структуру и механические свойства сплава FeCrMnNiCo_{0.85}Co_{0.15} после термомеханической обработки [15].

Тем не менее, метод дифференциального термического анализа для данного сплава ранее не применялся, что делает наше исследование актуальным и полезным для дальнейшего понимания его термодинамических характеристик. Исследование выполнено за счет средств ФГБОУ ВО «СибГИУ», договор № 165/2024/НИИД от «29» мая 2024 г.

Методика эксперимента

Для проведения ДТА высокоэнтропийных сплавов системы CoCrFeMnNi была использована следующая методика эксперимента:

Исследование проводилось на пяти ранее полученных образцах сплава, изготовленных методом литья. В этих образцах варьировалось процентное содержание железа (Fe) и марганца (Mn) в пределах от 5 до 30%, при этом хром (Cr), кобальт (Co) и никель (Ni) присутствовали в неизменных долях — по 20% каждого. Образцы, обрезанные до размеров приблизительно 5×2×2 мм, были подготовлены в Научно-производственном центре «Сварочные процессы и технологии» в СибГИУ и использовались для последующего анализа.

Эксперимент проводился в Центре коллективного пользования «Материаловедение» на базе СибГИУ. Для анализа использовался прибор Setaram LabSys, предназначенный для синхронного термического анализа, который позволяет одновременно измерять температуру и тепловой поток. Нагрев осуществлялся с контролируемой скоростью 20 °С в минуту, при этом максимальная температура достигала 1550 градусов Цельсия

Данный дифференциальный термический анализ сплава был проведен в среде аргона, поскольку данная инертная атмосфера обеспечивает защиту образца от окислительных процессов, которые могут существенно исказить результаты исследования. Аргон, как инертный газ, не вступает в химические реакции с компонентами сплава, что позволяет получить более точные данные

Полученные данные были проанализированы на предмет фазовых переходов, включая плавление и кристаллизацию. Несмотря на нечеткость некоторых результатов, все наблюде-

ния были документированы для дальнейшего обсуждения и анализа.

Экспериментальные результаты

Все записи и результаты эксперимента представлены на английском языке, так как прибор Setaram LabSys используется в международной практике, а интерфейс программного обеспечения и стандарты отчетности в научной сфере зачастую основаны на общепринятых международных обозначениях. Для удобства ниже приводится пояснение всех ключевых терминов и их перевод на русский язык. Ниже представлено объяснение терминов и их перевод:

– Sample Temperature (Температура образца) – ось, отображающая изменения температуры образца в ходе эксперимента.

– TG (Thermogravimetry – Термогравиметрия) – ось, показывающая изменения массы образца в зависимости от температуры.

– Heat Flow (Тепловой поток) – ось, отображающая количество тепла, поглощаемого или выделяемого образцом при разных температурах.

– Time (Время) – ось, отображающая продолжительность эксперимента и изменения тепловых характеристик во времени.

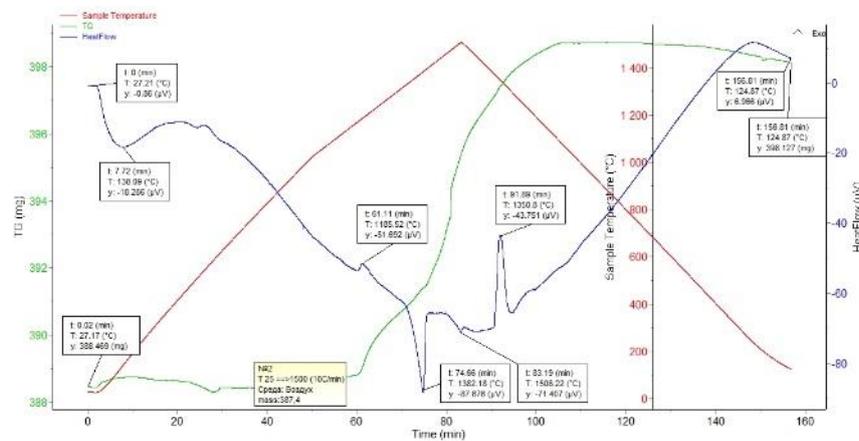


Рис. 1. – результаты дифференциального термического анализа сплава 20Co20Cr25Fe10Mn20Ni

Fig. 1. – results of differential thermal analysis of alloy 20Co20Cr25Fe10Mn20Ni

Дифференциальный анализ сплава 20Co20Cr25Fe10Mn20Ni показывает следующие этапы. При нагреве от 27,21°C до 139,09°C график теплового потока плавно снижается, указывая на поглощение тепла. На 7,72 минуте при 139,09°C наблюдается небольшое повышение теплового потока, что может свидетельствовать о начальных фазовых изменениях. На 75 минуте при 1382°C сплав достигает самой низкой точки на графике, завершая процесс

плавления. Резкий подъем до 1508°C на 83 минуте связан с дальнейшей гомогенизацией компонентов. На 91 минуте при 1350°C происходит резкий спад, вероятно вызванный структурными изменениями в расплаве. К 156 минуте при 124°C сплав начинает остывать, переходя в твердое состояние. Температурные скачки и плавные изменения связаны с фазовыми превращениями и рекристаллизацией внутри сплава.

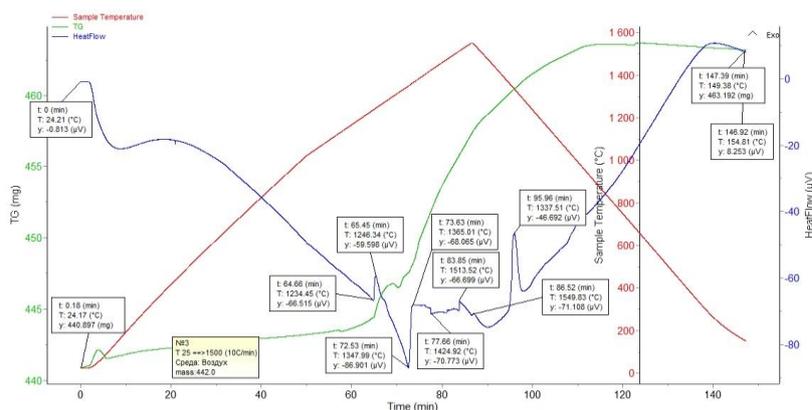


Рис. 2. – результаты дифференциального термического анализа сплава 20Co20Cr30Fe10Mn20Ni

Fig. 2. – results of differential thermal analysis of alloy 20Co20Cr30Fe10Mn20Ni

Дифференциальный анализ сплава 20Co20Cr25Fe15Mn20Ni показывает характерные тепловые процессы при нагреве. Начиная с комнатной температуры (24°C), график теплового потока показывает резкий подъем на 64 минуте при 1234°C, что указывает на начало частичного плавления. Сразу после этого происходит спад, указывающий на завершение этого фазового перехода. На 72 минуте при 1347°C график достигает самой низкой точки,

что свидетельствует о полном плавлении сплава. Затем на 73 минуте при 1365°C график вновь поднимается, вероятно, из-за гомогенизации расплава. Колебания теплового потока до 96 минут и резкий подъем могут быть связаны с микроизменениями структуры. Окончательное охлаждение и затвердевание происходит к 147 минуте при 150°C. Эти изменения отражают фазовые переходы и структурные перестройки в ходе нагрева и плавления сплава.

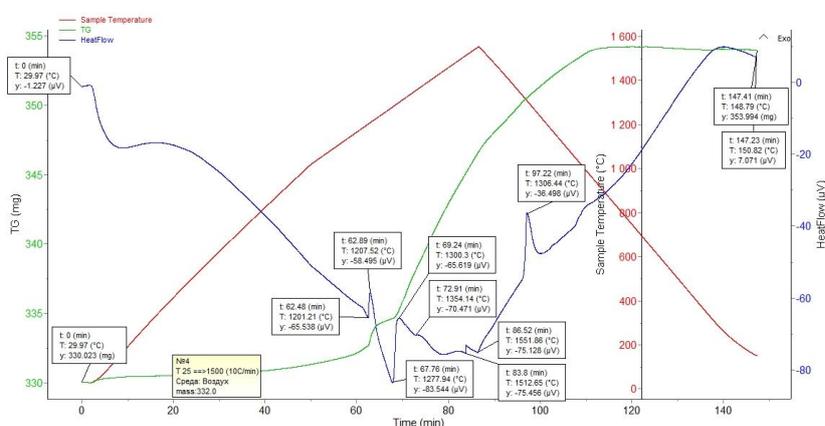


Рис. 3. – результаты дифференциального термического анализа сплава 20Co20Cr15Fe25Mn20Ni

Fig. 3. – results of differential thermal analysis of alloy 20Co20Cr15Fe25Mn20Ni

Дифференциальный анализ сплава 20Co20Cr15Fe25Mn20Ni показывает следующие этапы: с начальной температуры 30°C график плавно снижается, отражая обычное поглощение тепла. На 62 минуте при 1200–1207°C наблюдается резкий скачок, что может указывать на частичное плавление или перестройку структуры. Затем на 67 минуте при

1278°C сплав достигает минимальной точки, свидетельствуя о завершении плавления. Подъем на 69 минуте до 1300°C может быть связан с перераспределением элементов, а на 86 минуте график снова снижается до 1551°C, за чем следует подъем до 1306°C на 97 минуте, отражающий дальнейшие изменения в структуре. Окончание эксперимента фиксируется на 147

минуте при 148°C, указывая на охлаждение и затвердевание сплава.

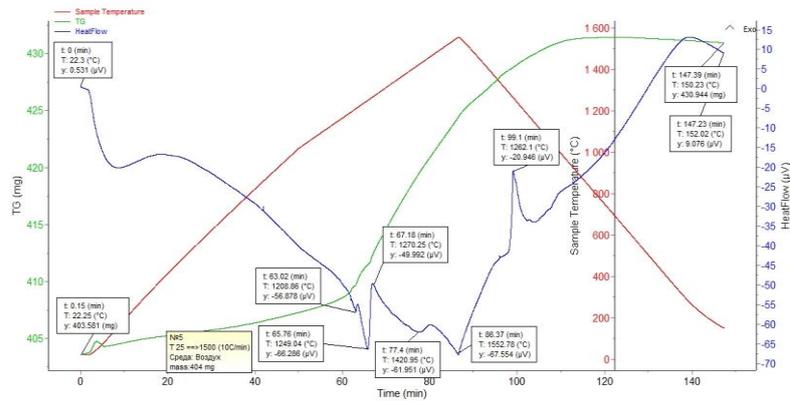


Рис. 4. – результаты дифференциального термического анализа сплава 20Co20Cr10Fe30Mn20Ni

Fig. 4. – results of differential thermal analysis of alloy 20Co20Cr10Fe30Mn20Ni

Дифференциальный анализ сплава 20Co20Cr10Fe30Mn20Ni показал, что с начальной температуры 22°C график плавно снижается, отражая поглощение тепла. На 63 минуте наблюдается скачок, связанный с перераспределением элементов, а на 65 минуте при 1249°C начинается процесс плавления. Резкий подъем

на 67 минуте при 1270°C указывает на активные фазовые превращения. На 86 минуте при 1553°C завершилось основное плавление сплава. Далее, на 99 минуте при 1262°C произошло резкое падение, возможно, из-за испарения компонентов, а к 147 минуте при 150°C началось охлаждение и затвердевание сплава.

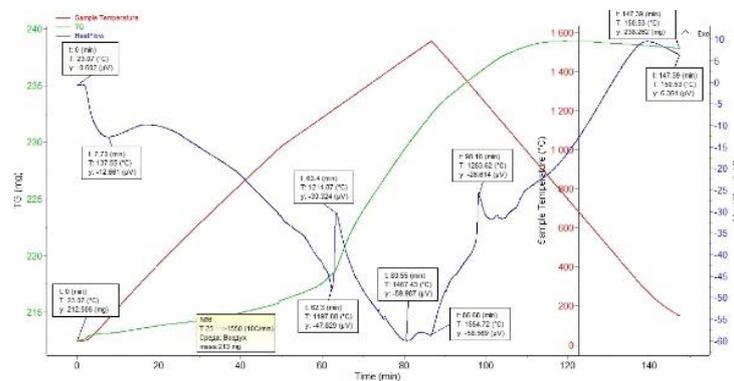


Рис. 5. – результаты дифференциального термического анализа сплава 20Co20Cr5Fe35Mn20Ni

Fig. 5. – results of differential thermal analysis of alloy 20Co20Cr5Fe35Mn20Ni

Дифференциальный анализ сплава 20Co20Cr5Fe35Mn20Ni показал, что с начальной температуры 23°C тепловой поток плавно снижался, отражая поглощение тепла. На 7 минуте наблюдался небольшой скачок, вероятно связанный с незначительными перестройками в сплаве. На 62 минуте, при 1197°C, начался резкий подъем теплового потока, достигший пика на 63 минуте при 1214°C, что свидетельствует о фазовом переходе и частичном плавлении. Плавное снижение до 1467°C на 80 минуте указывает на более равномерное плавление. Подъ-

ем на 98 минуте при 1283°C свидетельствует о дальнейшей гомогенизации расплава, после чего к 147 минуте (150°C) началось его охлаждение и затвердевание.

Обсуждение результатов

В ходе дифференциального анализа было установлено, что основные различия заключаются в поведении теплового потока для разных составов сплавов при изменении температуры и времени нагрева. Это указывает на вариатив-

ность процессов плавления, фазовых преобразований и перераспределения элементов в сплавах с различным содержанием Fe и Mn. Например, изменения в температуре начала плавления, скорость фазовых переходов, а также характер и продолжительность гомогенизации различались для каждого состава, что подтверждает влияние состава сплава на его термическое поведение и структуру.

Резкие скачки теплового потока могут указывать на изменения в микроструктуре или фазовом составе сплавов. Каждая система демонстрировала специфические температурные интервалы, при которых наблюдались фазовые превращения и изменение тепловых характеристик. Наглядное сравнение свойств исследуемых образцов с различным содержанием Fe и Mn представлены в таблице 1.

Таблица 1. - Сравнительный анализ термических характеристик образцов CoCrFeMnNi.

Table 1. - Comparative analysis of the mechanical characteristics of Fe Mn Ni compounds.

Образец	Начальная температура (°C)	Первая минимальная точка (°C)	Время (мин)	Первая максимальная точка (°C)	Время (мин)	Вторая минимальная точка (°C)	Время (мин)	Финальная точка (°C)	Время (мин)
20Co20Cr25Fe15Mn20Ni	30	1278	67	1300	69	1551	86	148	147
20Co20Cr30Fe10Mn20Ni	27.21	1382	75	1508	83	1350	91	124	156
20Co20Cr15Fe25Mn20Ni	30	1278	67	1300	69	1551	86	148	147
20Co20Cr10Fe30Mn20Ni	22	1249	65	1270	67	1467	80	150	147
20Co20Cr5Fe35Mn20Ni	23	1197	62	1214	63	1467	80	150	147

Выводы

Для всех исследованных сплавов наблюдаются резкие температурные скачки, свидетельствующие о сложных фазовых изменениях и перераспределении элементов. Сплавы с более высоким содержанием Fe демонстрируют более значительные температурные колебания. В образцах с высоким содержанием Fe минимальные температуры фиксируются на более ранних этапах (63–65 минуты), что может указывать на их плавление при более низких температурах. Это подтверждается данными дифференциального анализа, где температура плавления всех образцов оказалась ниже температур плавления чистого железа (1537°C) и марганца (1246°C). Например, в сплаве с 25% Fe и 10% Mn процесс плавления завершился при 1382°C, что ниже температуры плавления железа, а в сплавах с 15-35% Fe плавление начиналось при 1200-1249°C, что приближено к температуре плавления марганца.

Финальные точки для всех сплавов остаются относительно близкими, что свидетельствует о сходных процессах охлаждения после

завершения фазовых переходов. Зависимость температурного поведения сплавов от их химического состава показывает, что изменения в содержании элементов, таких как Fe, Mn, Cr, Co и Ni, значительно влияют на температурные характеристики сплавов, включая фазовые переходы, тепловой поток и распределение энергии при нагревании. Сплавы с высоким содержанием Fe демонстрируют более ранние минимальные температуры и стабильные фазовые изменения. Увеличение доли Mn приводит к большему числу фазовых переходов при высоких температурах и более сложному температурному поведению.

Таким образом, температурное поведение сплавов находится в прямой зависимости от процентного содержания каждого элемента. Сплавы с повышенным содержанием железа и марганца демонстрируют более сложные и ранние фазовые изменения, тогда как хром, кобальт и никель обеспечивают более стабильное поведение при высоких температурах.

Список литературы

1. Yeh J.-W. Alloy Design Strategies and Future Trends in High-Entropy Alloys // JOM. 65 545 (2013) 1759–1771. <https://doi.org/10.1007/s11837-013-0761-6>.
2. George E.P., Raabe D., Ritchie R.O. High-entropy alloys // Nat. Rev. Mater. 4 (2019) P. 515–534. <https://doi.org/10.1038/s41578-019-0121-4>.
3. Рогачев, А. С. Структура, стабильность и свойства высокоэнтропийных сплавов / А. С. Рогачев // Физика металлов и металловедение. – 2020. – Т. 121, № 8. – С. 807-841. – DOI 10.31857/S0015323020080094. – EDN REFBU.
4. Cantor B. Multicomponent high-entropy Cantor alloys // Progress in Materials Science. – 2021. – Vol. 120. – P. 1–36. – DOI: 10.1016/j.pmatsci.2020.100754.
5. Nanomechanical behavior of CoCrFeMnNi high-entropy alloy / S. Mridha, S. Das, S. Aouadi, S. Mukherjee, R.S. Mishra // JOM Journal of the Minerals Metals and Materials Society. – 2015. – Vol. 67, iss. 10. – P. 2296–2302. – DOI: 10.1007/s11837-015-1566-6.
6. Zaddach A.J., Scattergood R.O., Koch C.C. Tensile properties of low-stacking fault energy highentropy alloys // Materials Science and Engineering: A. – 2015. – Vol. 636. – P. 373–378. – DOI: 10.1016/j.msea.2015.03.109.
7. Мощенский Ю. В. Метод моделей в дифференциальном термическом анализе // Вестн. Сам. гос. техн. ун-та. Сер.: Физ.-мат. науки. 2001. №12. URL: <https://cyberleninka.ru/article/n/metod-modeley-v-differentsialnom-termicheskom-analize>
8. Егунов, В. П. Введение в термический анализ / В. П. Егунов. – Самара : ПО «Сам-Вен», 1996. – 270 с. – EDN TOPBCX.
9. Яняк, С. В. Исследование теплостойкости твердых сплавов методом дифференциального термического анализа / С. В. Яняк, И. И. Комиссарова // Вестник Вологодского государственного университета. Серия: Технические науки. – 2021. – № 1(11). – С. 27-31. – EDN KTAEDN.
10. Куликов, М. А. Исследование свойств замещенных алкилстирилкетонов и их азометиновых производных методом дифференциального термического анализа / М. А. Куликов // Вестник Технологического университета. – 2019. – Т. 22, № 12. – С. 12-14. – EDN QVPFLP.
11. Исследование гидросиликатов цемента модифицированных изомерными дисахаридами методом дифференциального термического анализа / Е. А. Шошин, Ю. Г. Иващенко, А. В. Поляков, В. М. Буланов // Известия Казанского государственного архитектурно-строительного университета. – 2017. – № 1(39). – С. 244-249. – EDN YIOAZX.
12. Дробышев, В. К. Механические свойства и микроструктура сплавов системы CoCrFeMnNi / В. К. Дробышев, И. А. Панченко, С. В. Коновалов // Ползуновский вестник. – 2024. – № 2. – С. 249-254. – DOI 10.25712/ASTU.2072-8921.2024.02.033. – EDN OLJRNK.
13. Первопринципное исследование стабильности высокоэнтропийных сплавов CoCrFe40-xMnxNi (x = 5, 10, 15, 20) / К. А. Осинцев, В. С. Панова, В. А. Кузнецова [и др.] // Фундаментальные проблемы современного материаловедения. – 2023. – Т. 20, № 4. – С. 508-514. – DOI 10.25712/ASTU.1811-1416.2023.04.010. – EDN JINQGC.
14. Эволюция фазового состава сплава кантора CoCrFeNiMn при длительном отжиге / Д. Ю. Ковалев, А. С. Рогачев, Н. А. Кочетов, С. Г. Вадченко // Физика металлов и металловедение. – 2022. – Т. 123, № 11. – С. 1232-1241. – DOI 10.31857/S0015323022600794. – EDN ZTWBJS.
15. Влияние термической и термомеханической обработки на микроструктуру и механические свойства многокомпонентного сплава FeCrMnNiCo0.85C0.15 / Е. В. Мельников, С. В. Астафуров, К. А. Реунова [и др.] // Письма о материалах. – 2021. – Т. 11, № 4(44). – С. 375-381. – DOI 10.22226/2410-3535-2021-4-375-381. – EDN CQVBDH.

Информация об авторах

А.В. Шуберт – аспирант кафедры обработки металлов давлением и материаловедения ЕВРАЗ ЗСМК, СибГИУ.

С.В. Коновалов – доктор технических наук, профессор, проректор по научной и инновационной деятельности СибГИУ.

И.А. Панченко – кандидат технических наук, заведующий научной лабораторией электронной микроскопии и обработки изображений, СибГИУ.

References

1. Yeh, J.-W. Alloy Design Strategies and Future Trends in High-Entropy Alloys // JOM. 65 545 (2013) 1759–1771. <https://doi.org/10.1007/s11837-013-0761-6>.
2. George, E.P., Raabe, D., Ritchie, R.O. High-entropy alloys // Nat. Rev. Mater. 4 (2019) P. 515–534. <https://doi.org/10.1038/s41578-019-0121-4>.
3. Rogachev, A.S. Structure, stability, and properties of high-entropy alloys // Physics of

- Metals and Metallography. – 2020. – Vol. 121, No. 8. – P. 807-841. – DOI: 10.31857/S0015323020080094. – EDN REFBUL.
4. Cantor, B. Multicomponent high-entropy Cantor alloys // Progress in Materials Science. – 2021. – Vol. 120. – P. 1–36. – DOI: 10.1016/j.pmatsci.2020.100754.
5. Mridha, S., Das, S., Aouadi, S., Mukherjee, S., Mishra, R.S. Nanomechanical behavior of CoCrFeMnNi high-entropy alloy // JOM Journal of the Minerals Metals and Materials Society. – 2015. – Vol. 67, Iss. 10. – P. 2296–2302. – DOI: 10.1007/s11837-015-1566-6.
6. Zaddach, A.J., Scattergood, R.O., Koch, C.C. Tensile properties of low-stacking fault energy high-entropy alloys // Materials Science and Engineering: A. – 2015. – Vol. 636. – P. 373–378. – DOI: 10.1016/j.msea.2015.03.109.
7. Moshchensky, Y.V. Method of models in differential thermal analysis // Bulletin of Samara State Technical University. Series: Physical and Mathematical Sciences. – 2001. – No. 12. URL: <https://cyberleninka.ru/article/n/metod-modeley-v-differentsialnom-termicheskom-analize>.
8. Egunov, V.P. Introduction to thermal analysis. – Samara: PO "SamVen", 1996. – 270 p. – EDN TOPBCX.
9. Yanyak, S.V., Komissarova, I.I. Investigation of heat resistance of solid alloys by the method of differential thermal analysis // Bulletin of Vologda State University. Series: Technical Sciences. – 2021. – No. 1(11). – P. 27-31. – EDN KTAEDN.
10. Kulikov, M.A. Study of properties of substituted alkylstyryl ketones and their azomethine derivatives by the method of differential thermal analysis // Bulletin of Technological University. – 2019. – Vol. 22, No. 12. – P. 12-14. – EDN QVPFLP.
11. Shoshin, E.A., Ivashchenko, Y.G., Polyakov, A.V., Bulanov, V.M. Study of cement hydro-silicates modified by isomeric disaccharides using the method of differential thermal analysis // Kazan State University of Architecture and Civil Engineering. – 2017. – No. 1(39). – P. 244-249. – EDN YIOAZX.
12. Drobyshev, V.K., Panchenko, I.A., Konovalov, S.V. Mechanical properties and microstructure of CoCrFeMnNi alloy system // Polzunov Bulletin. – 2024. – No. 2. – P. 249-254. – DOI: 10.25712/ASTU.2072-8921.2024.02.033. – EDN OLRJRHK.
13. Osintsev, K. A., Panova, V. S., Kuznetsova, V. A., Konovalov, S. V. & Panchenko, I. A. (2023). Firstprinciples study of the stability of CoCrFe40-xMnxNi (x = 5, 10, 15, 20) high-entropy alloys. *Fundamental'nye problemy sovremennogo materialovedeniya (Basic Problems of Material Science (BPMS))*, 20(4), 508–514. (In Russ.). doi: 10.25712/ASTU.1811-1416.2023.04.010.
14. Kovalev, D.Y., Rogachev, A.S., Kochetov, N.A., Vadchenko, S.G. Evolution of the phase composition of Cantor alloy CoCrFeNiMn during prolonged annealing // Physics of Metals and Metallography. – 2022. – Vol. 123, No. 11. – P. 1232-1241. – DOI: 10.31857/S0015323022600794. – EDN ZTWBJS.
15. Melnikov, E.V., Astafurov, S.V., Reunova, K.A., et al. Effect of thermal and thermomechanical treatment on the microstructure and mechanical properties of multicomponent FeCrMnNi-Co0.85C0.15 alloy // Letters on Materials. – 2021. – Vol. 11, No. 4(44). – P. 375-381. – DOI: 10.22226/2410-3535-2021-4-375-381. – EDN CQVBDH.

Information about the authors

A.V. Shubert - Postgraduate student at the Department of Metal Forming and Materials Science, EVRAZ ZSMK, Siberian State Industrial University.

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

I.A. Panchenko - Candidate of Technical Sciences, Head of the Scientific Laboratory of Electron Microscopy and Image Processing, Siberian State Industrial University.

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

Статья поступила в редакцию 07.10.2024; одобрена после рецензирования 25.08.2025; принята к публикации 01.09.2025.

The article was received by the editorial board on 07 Oct. 2024; approved after reviewing 25 Aug. 2025; accepted for publication 01 Sep. 2025.

Научная статья

2.6.1. Металловедение и термическая обработка металлов и сплавов (технические науки)

УДК 669-1

doi: 10.25712/ASTU.1811-1416.2025.03.012

СТРУКТУРА И ФАЗОВЫЙ СОСТАВ БИМЕТАЛЛИЧЕСКОГО СПЛАВА Ni-Ti, ПОЛУЧЕННОГО МЕТОДОМ ПРОВОЛОЧНОГО ЭЛЕКТРОННО-ЛУЧЕВОГО АДДИТИВНОГО ПРОИЗВОДСТВА

Андрей Владимирович Лучин^{1†}, Дарья Юрьевна Гуртова²,
Елена Геннадьевна Астафурова³, Евгений Александрович Колубаев⁴

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

¹luchin250398@yandex.ru[†], <https://orcid.org/0000-0003-4020-0755>

²dasha_gurtova@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-0048-6333>

³elena.g.astafurova@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0002-1995-4205>

⁴eaek@ispms.tsc.ru, <https://orcid.org/0000-0001-7288-3656>

Аннотация. Получение сплавов на основе Ni и Ti методами аддитивного производства (АП) – одна из актуальных технологических задач, решение которой способствовало бы удешевлению и упрощению производства крупногабаритных функциональных изделий сложной формы. В работе методом проволочного электронно-лучевого аддитивного производства (ЭЛАП) получен образец биметаллического сплава Ni-Ti послойным нанесением слоев Ni в нижней его части, а затем слоев Ti – в верхней. Согласно данным рентгеновского дифракционного анализа и энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии, полученный многослойный биметаллический образец содержит в себе множество фаз, присутствие и распределение которых зависит от соотношения Ni и Ti в каждом слое. Это область с чистым никелем в нижней части образца, α -Ti с разной концентрацией растворенного никеля – в верхней, и интерметаллиды Ni₃Ti, NiTi, NiTi₂ – в центральной «переходной» области между Ni и Ti. Микротвердость в «переходной» области изменяется в широком диапазоне значений 3,5 – 5,5 ГПа. Она определяется соотношением и распределением интерметаллидных фаз, формирующихся вследствие разного соотношения элементов и «термической истории» каждого последующего слоя. Анализ металлографических изображений и изображений, полученных методом сканирующей электронной микроскопии, показал, что в полученном материале отсутствуют макроскопические и микроскопические поры или трещины, и материал в пределах каждого слоя является сплошным. Полученные данные подтверждают перспективность использования метода ЭЛАП для производства функциональных интерметаллических сплавов на основе Ni-Ti и биметаллических материалов на их основе.

Ключевые слова: электронно-лучевое аддитивное производство, титан, никель, интерметаллиды, сканирующая микроскопия, микроструктура, микротвердость

Благодарности: Работа выполнена в рамках государственного задания СО РАН (тема №FWRW-2022-0005). Исследования выполнены с использованием оборудования Центра коллективного пользования «Нанотех» Института физики прочности и материаловедения СО РАН. Авторы благодарят к.ф.-м.н. Рубцова В.Е. и к.ф.-м.н. Никонова С.Ю. за помощь при аддитивном производстве материала, к.ф.-м.н. Данилову Л.В. за помощь с проведением рентгеноструктурного анализа.

Для цитирования: Лучин А.В., Гуртова Д.Ю., Астафурова Е.Г., Колубаев Е.А. Структура и фазовый состав биметаллического сплава Ni-Ti, полученного методом проволочного электронно-лучевого аддитивного производства // Фундаментальные проблемы современного материаловедения. 2025. Т. 22, № 3. С. 368-378. doi: 10.25712/ASTU.1811-1416.2025.03.012.

Original article

STRUCTURE AND PHASE COMPOSITION OF A BIMETALLIC NI-TI ALLOY PRODUCED BY A WIRE-FEED ELECTRON-BEAM ADDITIVE MANUFACTURING

Andrey V. Luchin^{1†}, Darya Yu. Gurtova², Elena G. Astafurova³, Evgeny A. Kolubaev⁴

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

¹luchin250398@yandex.ru[†], <https://orcid.org/0000-0003-4020-0755>

²dasha_gurtova@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-0048-6333>

³elena.g.astafurova@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0002-1995-4205>

⁴eak@ispms.tsc.ru, <https://orcid.org/0000-0001-7288-3656>

Abstract. The production of Ni-Ti-based alloys by additive manufacturing is one of the most topical technological tasks, the solution of which would help to reduce the cost and simplify the production of large-sized functional products of complex shape. In this work, a sample of a bimetallic Ni-Ti alloy was produced by the method of wire electron beam additive manufacturing (EBAM) by layered deposition of Ni layers in its lower part, and then Ti layers in the upper part. According to X-ray diffraction analysis and energy dispersive X-ray spectroscopy, the resulting multilayer bimetallic sample contains many phases, the presence and distribution of which depends on the ratio of Ni and Ti in each layer. These phases are pure Ni in the lower part of the sample, α -Ti with different concentrations of dissolved nickel in the upper part, and Ni₃Ti, NiTi, and NiTi₂ intermetallics in the central "transition" region between Ni and Ti. The microhardness in the "transition" region varies over a wide range of 3.5 – 5.5 GPa values. It is determined by the ratio and distribution of intermetallic phases formed due to different ratios of elements and the "thermal history" of each subsequent layer. The analysis of metallographic images and scanning electron microscopy images showed that there are no macroscopic or microscopic pores or cracks in the resulting material, and the material within each layer is continuous. These findings confirm the prospects of using the EBAM method for the production of functional intermetallic alloys based on Ni-Ti and bimetallic materials based on them.

Keywords: electron beam additive manufacturing, titanium, nickel, intermetallics, scanning microscopy, microstructure, microhardness

Acknowledgements: The work was supported by the Government research assignment for Institute of Strength Physics and Materials Science SB RAS, project FWRW-2022-0005. The equipment of the "Nanotech" center of the Institute of Strength Physics and Materials Science SB RAS was utilized. The authors thank Cand. Sci. (Phys.-Math.) V. Rubtsov and Cand. Sci. (Phys.-Math.) S. Nikonov for their assistance with the additive manufacturing of the material, and Cand. Sci. (Phys.-Math.) L. Danilova for help with X-ray diffraction analysis.

For citation: Luchin A.V., Gurtova D. Yu., Astafurova E.G., Kolubaev E.A. (2025). Structure and phase composition of a bimetallic Ni-Ti alloy produced by a wire-feed electron-beam additive manufacturing. *Fundamental'nye problemy sovremennogo materialovedenia (Basic Problems of Material Science (BPMS))*, 22(3), 368-378. (In Russ.). doi: 10.25712/ASTU.1811-1416.2025.03.012.

Введение

Уже несколько десятилетий ученые исследуют сплавы на основе Ni и Ti, которые стали основой для разработки большого класса функциональных материалов, проявляющих эффект памяти формы и сверхупругость. Наиболее исследованный и используемый на сегодняшний день представитель данного класса – эквиатомный сплав NiTi (нитинол) [1–4]. Благодаря своим уникальным функциональным свойствам он находит применение в качестве микроактуаторов и «умных» изоляционных систем в робототехнике и космической отрасли [1, 2], а также в

авиастроении [3]. За счет хорошей коррозионной стойкости и биосовместимости нитинол находит применение в биомедицине, например, в качестве сосудистых стентов, элементов зубных брекетов, костных имплантов [4].

Чаще всего детали из сплава Ni-Ti получают традиционными металлургическими способами: электродуговым или индукционным литьем, однако довольно часто такой материал загрязнен частицами TiC и Ti₄Ni₂O вследствие активного взаимодействия титана с углеродом и кислородом при плавлении [5]. Следует отметить, что в случае необходимости достижения высокой гомогенности сплава его многократно

переплавляют, но при этом вероятность захвата атомов кислорода только увеличивается [6].

Помимо традиционного литья, предпринимаются попытки получения изделий из сплава никеля с титаном методами порошковой металлургии, но главным недостатком этого метода также становится загрязнение материала примесями из-за большой площади поверхности порошков. В некоторых случаях к недостаткам можно также отнести пористость материала, она зачастую понижает прочностные свойства сплава и делает сложным контроль конечных размеров изделия вследствие его усадки при термообработках [7].

В последние годы появилось множество работ, посвященных производству деталей из Ni и Ti с помощью методов аддитивного производства. Эти методы можно разделить по типу материала, используемого в качестве исходного сырья, на порошковые и проволоочные. Порошковые методы АП имеют все недостатки, характерные для методов порошковой металлургии, а использование проволоки в качестве сырья выглядит более перспективным в силу характерной для этого метода сплошности (беспористости) получаемого материала, его меньшей стоимости, а также возможности получения крупногабаритных изделий [5, 8–10]. Помимо типа исходного материала, немаловажную роль будет играть вид используемого источника энергии. По этому признаку методы АП подразделяются на лазерные, электронно-лучевые и электродуговые [7, 11]. Так как использование электронного пучка обязательно подразумевает наличие высокого вакуума, его использование может быть наиболее оправданным при получении изделий из Ni-Ti сплава без примесей. Также стоит отметить, что электронно-лучевой метод имеет оптимальное соотношение энергоэффективности, скорости производства и точности размеров получаемых деталей [7, 11–14].

Ввиду разнообразия фаз, характерного для двойной системы Ni-Ti, аддитивно полученные сплавы могут иметь сложное гетерофазное состояние, включающее твердые растворы на основе Ni, α -Ti и β -Ti и/или интерметаллические соединения Ni₃Ti, NiTi, NiTi₂ [15]. Поэтому необходимо тщательно подходить к выбору соотношения основных компонентов – Ni и Ti – для получения требуемого фазового состава материала. В связи с вышеизложенным целью данной работы было установить связь микро-

структуры, фазового состава и микротвердости биметаллического материала на основе Ni и Ti, полученного методом проволоочного ЭЛАП, с акцентом на исследование области смешения между слоями никеля и титана.

Методика эксперимента

Методом проволоочного электронно-лучевого аддитивного производства получена биметаллическая заготовка (рис. 1а). Установка для ЭЛАП разработана в Институте физики прочности и материаловедения СО РАН. Она состоит из вакуумной камеры, системы подачи проволоки, источника электронного пучка и подвижного в трех измерениях столика, на котором размещается подложка. Исходное сырье подавалось в виде проволок из никеля (НП2) и титана (BT1-0) диаметром 1,3 мм. Формирование биметаллической заготовки (стенки) осуществляли на подложку из низкоуглеродистой стали (08Г2С). Первые 10 слоев заготовки были выполнены из никелевой проволоки, затем (без остановки процесса) наносилось 10 слоев из титановой проволоки. После каждого нового слоя изменялась координата Z и производился поворот столика на 180°. Во время процесса АП ток луча изменялся от 75 до 47 мА для никелевых слоев, а для титановых слоев он составлял 35 мА. Высота каждого слоя составила $\approx 0,75$ мм. Частота сканирования и скорость подачи проволоки – 100 Гц и 5,8 мм/с, соответственно. Процесс ЭЛАП проводился в вакуумной камере при давлении 10^{-3} Па. Образец для исследования микроструктуры, фазового состава и микротвердости, размером 15 мм x 6 мм x 1,5 мм, показанный на рис. 1б и отмеченный «М», вырезали из заготовки методом электроэрозионной резки.

Подготовка поверхности образцов биметаллической заготовки осуществлялась механической шлифовкой на наждачной бумаге, полировкой с помощью алмазной суспензии и травлением в растворе уксусной и хлорной кислот, смешанных в соотношении 3:1. Микроструктура и морфология поверхности образцов исследовались на металлографическом микроскопе Альтами MET 1С, сканирующем электронном микроскопе Argeo 2S (СЭМ, Thermo Fisher Scientific, Чехия) в режиме обратного рассеяния электронов (ОРЭ). Анализ элементного состава проводился с помощью детектора энергодисперсионного спектрального (ЭДС)

анализа Octane Elect. Фазовый состав образцов определяли методом рентгеновской дифракции на рентгеновском дифрактометре ДРОН-8Н ("Буревестник", Санкт-Петербург, Россия) с использованием Cu-K α излучения в диапазоне углов $2\theta = 30^\circ - 120^\circ$. Рентгеновский анализ

был проведен в центральной части сечения «М» (рис. 1б). Микротвердомер AFFRI DM8 (Affri, Италия) использовался для измерения микротвердости по Виккерсу. При измерении нагрузка на индентор составляла 100 г, а время нагружения – 10 с.

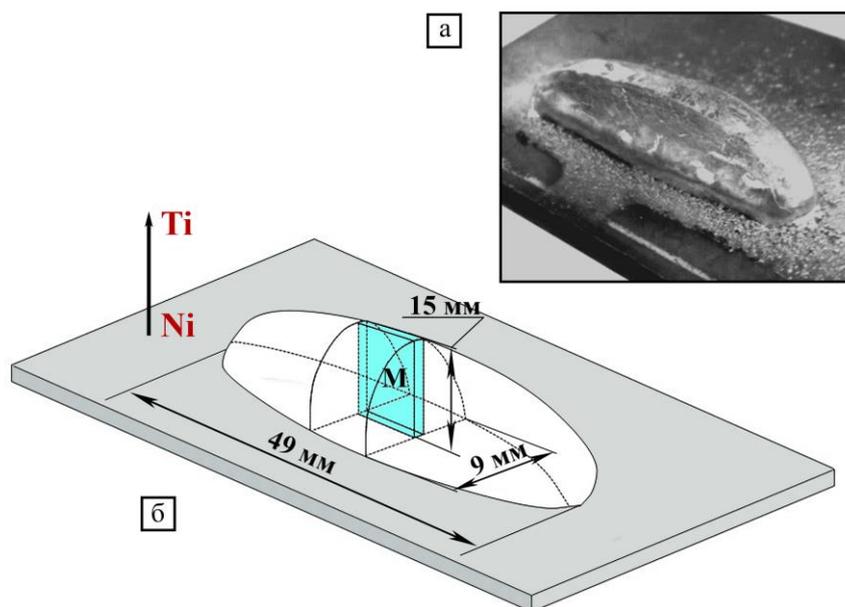


Рис. 1. Заготовка сплава Ni-Ti, полученная методом ЭЛАП (а), и выбранное сечение для исследования микроструктуры (М) (б)

Fig. 1. EBAM-fabricated Ni-Ti alloy billet (a) and extracted section for study of the microstructure (M) (b)

Результаты и их обсуждение

Металлографические изображения микроструктуры полученного биметаллического образца приведены на рисунке 2. До и после травления образцов на металлографических картинах выявляются четыре характерных области (Рис. 2). Области I и II, соответствующие слоям материала, где происходило осаждение чистого никеля, обладают меньшей травимостью, чем слои III и IV. Последние формировались в верхней части биметаллической заготовки, соответствующей осаждению титановой проволоки. На основе металлографического анализа можно сделать предположение о том, что в областях II и III происходило смешивание компонент никелевой и титановой проволок в ванне расплава, формируемой электронным пучком.

Для более подробного исследования микроструктуры и фазового состава слоев использовали СЭМ/ЭДС-анализ и СЭМ-анализ в ОРЭ-

режиме для получения композиционного контраста: более светлые участки изображений соответствуют фазам, обогащенным более тяжелым элементом – никелем, а темные области соответствуют фазам, обогащенным более легким элементом – титаном (рис. 3–5, табл. 1–3).

Слой I, располагающийся в нижней части заготовки, состоит из чистого никеля (рис. 3а, табл. 1). Слой II имеет двухфазную структуру (Рис. 3б, табл. 1). ЭДС-анализ отдельных фаз в слое II показал, что он представлен преимущественно фазой Ni₃Ti (крупные светлые блоки на рис. 3б) с тонкими вытянутыми областями эквиатомной фазы NiTi (темные области на рис. 3б). Наблюдаемое изменение контраста в областях, соответствующих фазе Ni₃Ti, связано с локальной неоднородностью элементного состава данных областей, а именно с незначительным обеднением никелем.

Согласно данным, представленным на рисунках 3б и 4 и в таблицах 1 и 2, области II и III

обладают одинаковым фазовым составом, но морфология и содержание основных фаз в них различаются. Объемное содержание фазы Ni_3Ti в области III меньше, чем в области II, а основ-

ной фазой является эквиатомный интерметаллид $NiTi$. В области III можно дополнительно выделить два подслоя III.1 и III.2, морфология фаз в которых различна (рис. 2б).

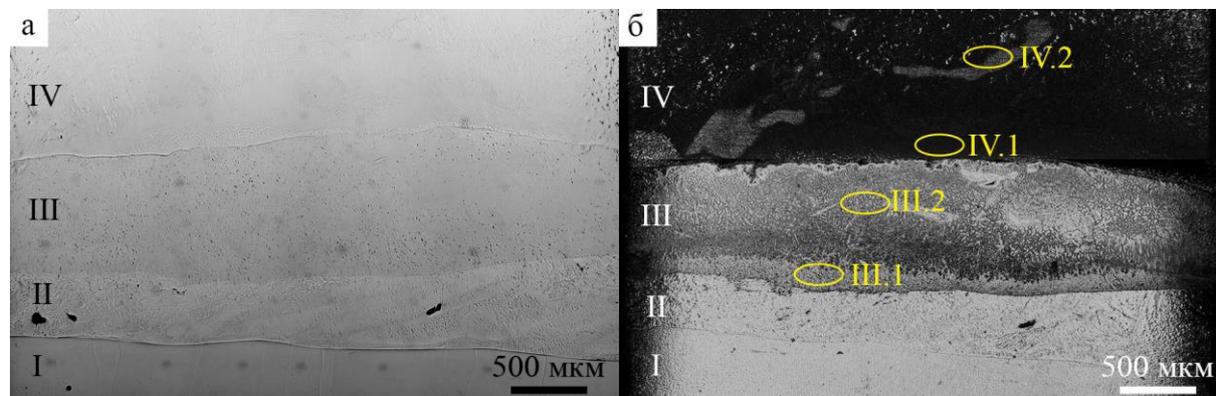


Рис. 2. Металлографические изображения исследуемого образца, извлеченного из биметаллической заготовки, полученной методом ЭЛАП и показанной на рис. 1 б: а – образец до травления, б – образец после травления. Цифры I, II, III, IV показывают слои, выявленные при травлении образца

Fig. 2. The metallographic images of the studied sample extracted from the EBAM-fabricated bimetallic billet as shown in Fig. 1 b: a – the sample before etching, b – the sample after etching. Numbers I, II, III, IV show the layers revealed by etching of the sample

Область III.1 располагается вблизи слоя II и ее отличает дендритный характер структуры ($NiTi$ – дендрит, Ni_3Ti – междендрит) с крупными включениями фазы Ni_3Ti в форме игл (рис. 4а). Другая область – III.2 – содержит зерна фазы $NiTi$ с зернограничными крупными и внутризерненными более дисперсными включениями фазы Ni_3Ti (рис. 4б). Такая разница в морфологии и распределении фаз может возникать из-за градиента температур, формируемого в процессе наплавления новых слоев и охлаждения старых при ЭЛАП-процессе [9, 10, 13].

Для СЭМ-изображений области IV характерен выраженный композиционный контраст, который свидетельствует о преобладании в данном слое фаз, обогащенных титаном (рис. 5). Согласно данным ЭДС-анализа, фазовый состав более светлых областей представлен механической смесью интерметаллида $NiTi_2$ и твердого раствора никеля в титане $Ti(Ni)$, с характерной для нее морфологией эвтектики (спектр 3 на рис. 5а и спектр 1 на рис. 5б). В то же время присутствуют обогащенные титаном участки с однородным контрастом, соответствующие твердому раствору Ni в Ti (спектр 1 на рис. 5а и спектр 3 на рис. 5б). Содержание Ni в таких участках составляет около 9%, что соответствует предельной растворимости никеля в титане [16]. Также формируются участки титано-

вого сплава, имеющие пластинчатую форму, где содержание никеля меньше $\approx 4\%$ (спектр 4 на рис. 5б). Следует отметить, что как на металлографических изображениях (рис. 2), так и на СЭМ-изображениях (рис. 3 – 5) не наблюдаются крупные поры или термические трещины, и материал в пределах каждого слоя является сплошным, что говорит о приемлемости как самого метода производства материала, так и выбранного режима осаждения проволок.

Рентгенодифракционный анализ показал, что центральная часть заготовки представлена следующим набором фаз: Ni_3Ti , $NiTi(B2)$, $NiTi(R)$, $NiTi_2$, $\alpha-Ti$ (рис. 6). В область анализа попадают сразу все анализируемые области (I, II, III, IV), поэтому рентгеновские данные характеризуют весь возможный набор фаз в центре исследуемого биметаллического образца. По интенсивности рентгеновских максимумов можно судить о том, что основными фазами в материале являются фазы Ni_3Ti , $NiTi(B2)$ и $NiTi(R)$. Для фаз $NiTi_2$ и $\alpha-Ti$ характерна меньшая интенсивность рентгеновских линий, но они идентифицируются с высокой степенью достоверности. Таким образом, данные рентгеноструктурного анализа полностью подтверждают приведенные выше результаты СЭМ-анализа о фазовом составе полученного материала. Необходимо отметить, что на основе

проведенного анализа невозможно установить в каком структурном состоянии находилась фаза NiTi (R или B2).

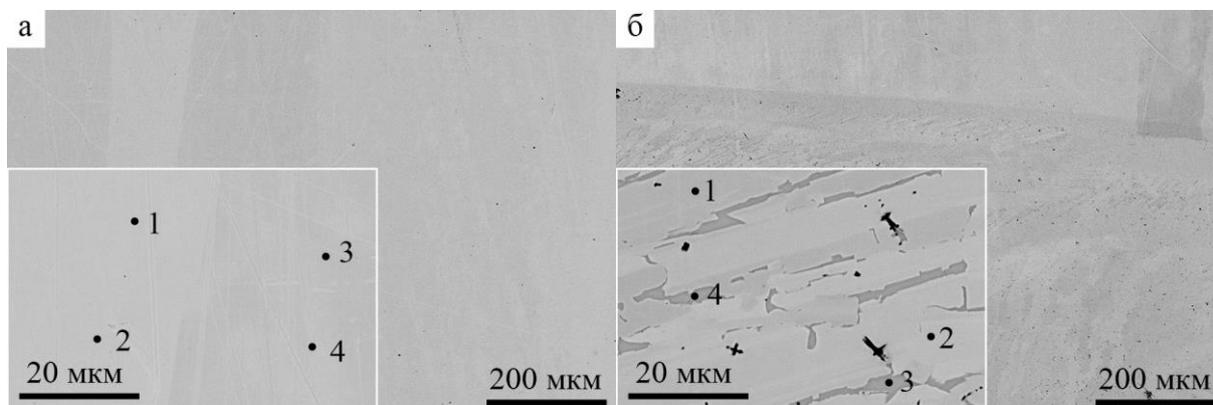


Рис. 3. СЭМ-изображения микроструктуры и отмеченные на них области ЭДС-анализа сплава Ni-Ti: а – слой I, б – слой II

Fig. 3. SEM-images of microstructure and EDS analysis of Ni-Ti alloy: a – layer I, b – layer II

Таблица 1. Результаты ЭДС анализа для слоев I и II сплава Ni-Ti

Table 1. EDS data for layers I and II of Ni-Ti alloy

Слой	Спектр	Ni	Ti	Предполагаемые фазы
I	1	100,0	0,0	Ni
	2	100,0	0,0	Ni
	3	100,0	0,0	Ni
	4	100,0	0,0	Ni
II	1	75,1	24,9	Ni ₃ Ti
	2	75,3	24,7	Ni ₃ Ti
	3	52,2	47,8	NiTi
	4	52,9	47,1	NiTi

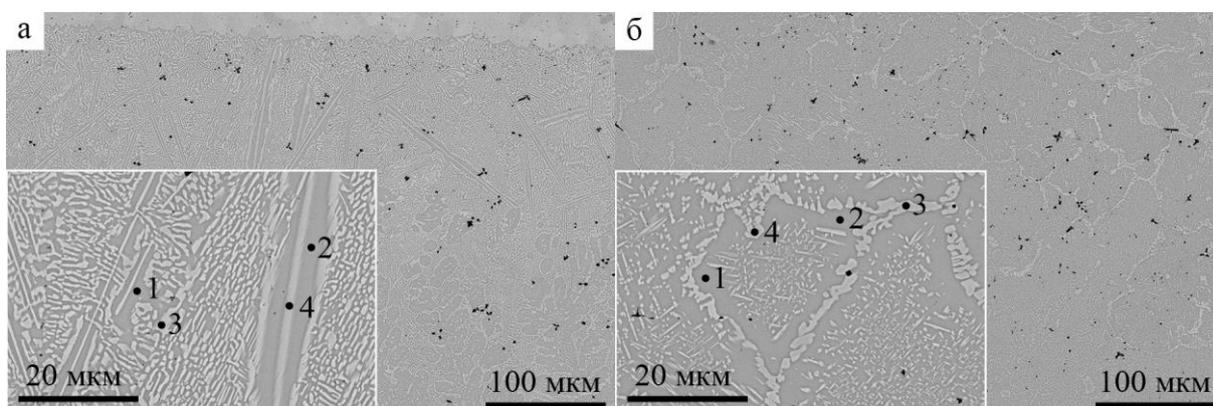


Рис. 4. СЭМ-изображения микроструктуры и отмеченные на них точки ЭДС для слоя III сплава Ni-Ti: а – область III.1, б – область III.2

Fig. 4. SEM-images of microstructure and EDS points for layer III of Ni-Ti alloy: a – area III.1, b – area III.2

Согласно данным, полученным из анализа элементного состава, можно предположить, что фаза α -Ti, наблюдаемая на рентгенограмме – это твердый раствор Ni в α -Ti. Несмотря на то, что Ni является стабилизатором β -Ti и его присутствие в твердых растворах слоя IV, согласно данным ЭДС (табл.3), достигает 9%, формирование фазы α -Ti можно объяснить медленным охлаждением заготовки и отсутствием необходимой для фиксации β -фазы закалки [16].

На рисунке 7 приведена зависимость микротвердости образца от расстояния до подложки, также на зависимости показаны границы характерных областей I-IV, выделяемых при проведении анализа микроструктуры биметаллической заготовки. Для области I (никель) характерны относительно низкие значения микротвердости (немногим более 1 ГПа), что соответствует значениям микротвердости для

отожженного чистого никеля ($\approx 1,2$ ГПа [17]). Небольшие отклонения значений микротвердости могут быть вызваны различиями в размере зерна никеля, полученного разными способами, и в степени легирования твердого раствора, которого трудно избежать в аддитивном производстве.

В слое II микротвердость увеличивается от 4 ГПа до 5,5 ГПа, что попадает в диапазон значений, характерных для фаз NiTi (4 ГПа) [18] и Ni₃Ti (6 ГПа) [19]. Увеличение микротвердости при приближении к слою III может быть связано с разным соотношением фаз NiTi и Ni₃Ti, попадающих в область индентирования. Несмотря на рост объемной доли менее твердой фазы NiTi, значения микротвердости слоя III составляют 5,5 ГПа, что может быть связано с дисперсностью структуры в этой области.

Таблица 2. Результаты ЭДС анализа для слоя III сплава Ni-Ti

Table 2. EDS data for layer III of Ni-Ti alloy

Область	Спектр	Ni	Ti	Предполагаемые фазы
III.1	1	52,7	47,3	NiTi
	2	53,5	46,5	NiTi
	3	71,8	28,2	Ni ₃ Ti
	4	67,2	32,8	Ni ₃ Ti
III.2	1	53,6	46,4	NiTi
	2	53,2	46,8	NiTi
	3	72,6	27,4	Ni ₃ Ti
	4	70,2	29,8	Ni ₃ Ti

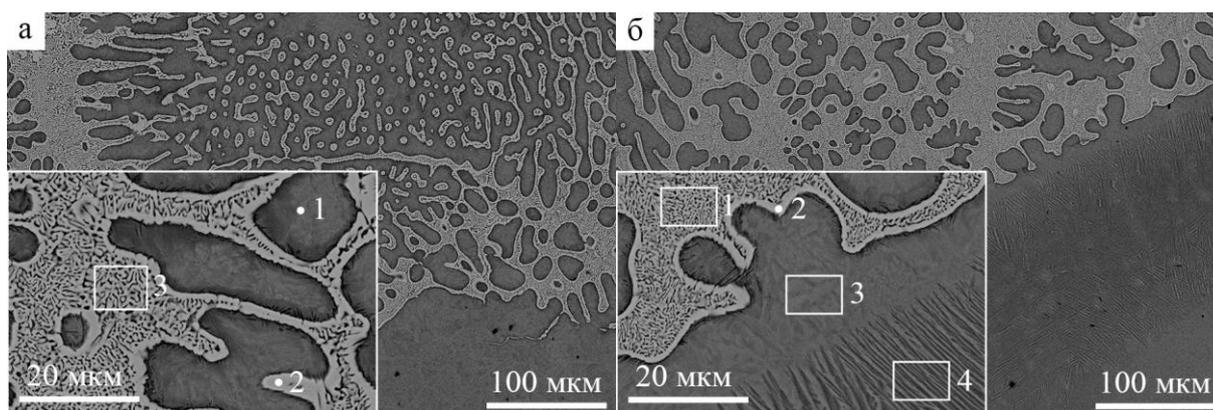


Рис. 5. СЭМ-изображения микроструктуры слоя IV и отмеченные на них участки ЭДС-анализа: а – область IV.1, б – область IV.2

Fig. 5. SEM-images of microstructure for layer IV and spots of EDS-analysis marked on them: a – area IV.1, b – area IV.2

Таблица 3. Результаты ЭДС анализа для слоя IV сплава Ni-Ti

Table 3. EDS data for layer IV of Ni-Ti alloy

Область	Спектр	Ni	Ti	Предполагаемые фазы
IV.1	1	8,9	91,1	Ti(Ni)
	2	29,6	70,4	NiTi ₂
	3	24,1	75,9	Ti(Ni) + NiTi ₂
IV.2	1	25,5	74,5	Ti(Ni) + NiTi ₂
	2	29,0	71,0	NiTi ₂
	3	8,6	91,4	Ti(Ni)
	4	4,2	95,8	Ti(Ni)

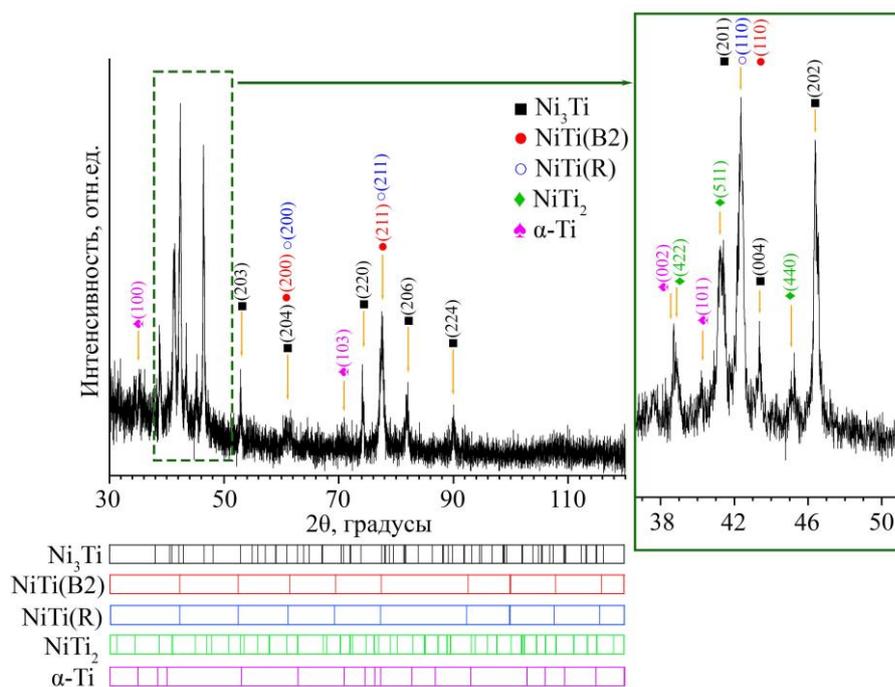


Рис. 6. Рентгенограмма, полученная для центральной части биметаллической заготовки Ni-Ti

Fig. 6. XRD pattern of the central part of Ni-Ti bimetallic billet

Для слоя IV наблюдается довольно сильный разброс значений микротвердости от 3 до 5 ГПа. Микроструктурный анализ показал, что для этой области характерно формирование неоднородной структуры с образованием твердых растворов никеля в титане, отличающихся содержанием никеля, твердой интерметаллической фазы NiTi₂ и механической смеси из твердого раствора Ti(Ni) и NiTi₂. Поэтому значение микротвердости существенно зависит от того, в

какую из фаз (или их смесь) попадает индентор при измерении.

Наблюдаемое при расстоянии от подложки более 10 мм уменьшение микротвердости до 2 ГПа позволяет выделить еще одну характерную для аддитивно-полученного материала область V, соответствующую только твердому раствору Ti(Ni).

Таким образом, на основе микроструктурного анализа удалось установить связь фазово-

го состава, структуры и микротвердости аддитивно-изготовленного биметаллического сплава. Приведенный выше анализ данных, полученных для центральной области образца, где происходило смешение компонент титановой и никелевой проволоки, продемонстрировал возможность формирования интерметаллидных соединений системы Ni-Ti разного состава и с разным соотношением интерметаллидных фаз. Это открывает перспективу использования метода проволоочной ЭЛАП для формирования объемных заготовок из сплавов никелида титана нужного фазового состава, заданной геометрии и с необходимыми прочностными свойствами.

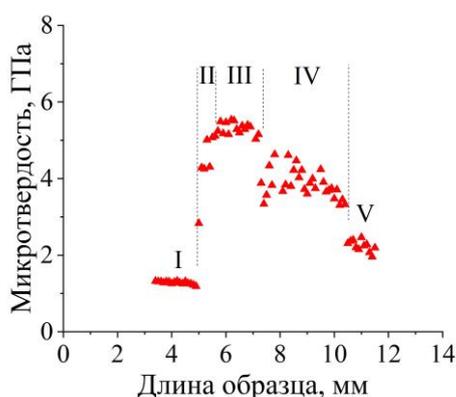


Рис. 7. Зависимость микротвердости от расстояния от подложки образца сплава Ni-Ti

Fig. 7. Microhardness vs distance from the substrate of Ni-Ti alloy sample

Заключение

В данной работе представлены результаты исследования микроструктуры, элементного и фазового состава, а также микротвердость биметаллического материала на основе Ni и Ti, полученного методом проволоочного электронно-лучевого аддитивного производства.

Показано, что вблизи переходной зоны, для которой характерно смешение компонент титановой и никелевой проволоки, формируется несколько характерных областей с разным набором и морфологией фаз на основе Ni-Ti: в нижней части образца формируется область с чистым никелем, интерметаллиды Ni_3Ti , NiTi, NiTi₂ – в центральной «переходной» области между Ni и Ti, и α -Ti с разной концентрацией растворенного никеля – в верхней части. Для центральной (интерметаллидной) части заго-

товки установлена корреляция между изменением фазового состава и морфологией гетерофазной структуры на основе интерметаллидных фаз и значениями микротвердости.

Представленные данные позволяют рекомендовать метод проволоочного электронно-лучевого аддитивного производства для формирования беспористых интерметаллидных материалов системы Ni-Ti, в том числе функциональных материалов с памятью формы.

Список литературы

1. Nematollahi, M., Baghbaderani, K. S., Amerinatanzi, A., Zamanian, H., Elahinia, M. Application of NiTi in assistive and rehabilitation devices: a review // *Bioengineering*. 2019. V. 6, N 2. 37 p.
2. Sharma, N., Raj, T., & Jangra, K. Applications of nickel-titanium alloy // *Journal of Engineering and Technology*. 2015. V. 5, N 1. P.1.
3. Costanza, G., Tata, M. E. Shape memory alloys for aerospace, recent developments, and new applications: A short review // *Materials*. 2020. V. 13, N 8. P. 1856.
4. Patel, S. K., Behera, B., Swain, B., Roshan, R., Sahoo, D., Behera, A. A review on NiTi alloys for biomedical applications and their biocompatibility // *Materials today: proceedings*. 2020. V. 33. P. 5548–5551.
5. Elahinia, M., Moghaddam, N. S., Andani, M. T., Amerinatanzi, A., Bimber, B. A., Hamilton, R. F. Fabrication of NiTi through additive manufacturing: A review. // *Progress in Materials Science*. 2016. V. 83. P. 630–663.
6. Frenzel, J., Zhang, Z., Neuking, K., Eggeler, G. High quality vacuum induction melting of small quantities of NiTi shape memory alloys in graphite crucibles // *Journal of Alloys and Compounds*. 2004. V. 385, N 1-2. P. 214–223.
7. Elahinia, M. H., Hashemi, M., Tabesh, M., Bhaduri, S. B. Manufacturing and processing of NiTi implants: A review. // *Progress in materials science*. 2012. V.57, N 5. P. 911–946.
8. Dutkiewicz, J., Rogal, Ł., Kalita, D., Kawałko, J., Węglowski, M. S., Kwieciński, K., Cesari, E. Microstructure, mechanical properties, and martensitic transformation in NiTi shape memory alloy fabricated using electron beam additive manufacturing technique // *Journal of Materials Engineering and Performance*. 2022. P. 1–13.
9. Özel, T., Shokri, H., Loizeau, R. A review on wire-fed directed energy deposition based metal additive manufacturing // *Journal of Manufacturing and Materials Processing*. 2023. V.7, N 1. P. 45.
10. Kolubaev, E. A., Rubtsov, V. E., Chumaevsky, A. V., Astafurova, E. G. Micro-, meso- and macrostructural design of bulk metallic and

polymetallic materials by wire-feed electron-beam additive manufacturing // *Physical Mesomechanics*. 2022. V. 25, 6. P. 479–491.

11. Ding, D., Pan, Z., Cuiuri, D., Li, H. Wire-feed additive manufacturing of metal components: technologies, developments and future interests // *The International Journal of Advanced Manufacturing Technology*. 2015. V. 81. P. 465–481.

12. Löber, L., Biamino, S., Ackelid, U., Sabbadini, S., Epicoco, P., Fino, P., Eckert, J. Comparison of selective laser and electron beam melted titanium aluminides. 2011.

13. Negi, S., Nambolan, A. A., Kapil, S., Joshi, P. S., Karunakaran, K. P., Bhargava, P. Review on electron beam based additive manufacturing // *Rapid Prototyping Journal*. 2020. V. 26, N 3. P. 485–498.

14. Астафурова, Е. Г., Астапов, Д. О., Загибалова, Е. А., Колубаев, Е. А. Анизотропия механических свойств интерметаллида системы Ni–Cr–Al, полученного методом двухпроволочного аддитивного производства. Фундаментальные проблемы современного материаловедения. 2024. Т. 21, № 4. С. 428–439.

15. Лякишев, Н. П. Диаграммы состояния двойных металлических систем: Справочник. М.: Машиностроение. 1996. 992 с.

16. Kolli, R. P., Devaraj, A. A review of metastable beta titanium alloys // *Metals*. 2018. V. 8, N 7. P. 506.

17. Камышанченко Н.В., Гальцев А.В., Печерина О.А. Изменение макроструктуры и физико-механических свойств технически чистого никеля в процессе отжига в диапазоне 20°C – 600°C. // *Научные ведомости БелГУ*. 2012. Т. 27, № 11. С. 145–148.

18. Zhang, D., Li, Y., Wang, H., Cong, W. Ultrasonic vibration-assisted laser directed energy deposition in-situ synthesis of NiTi alloys: Effects on microstructure and mechanical properties // *Journal of Manufacturing Processes*. 2020. V. 60. P. 328–339.

19. Вольпе, Б. М., Евстигнеев, В. В., Милкокова, И. В., Сайгутин, Г. В. Исследование механизма структурообразования продуктов в СВС-системах никель-алюминий-легирующий элемент // *Физика горения и взрыва*. 1996. Т. 32, № 2. 9 с.

Информация об авторах

А. В. Лучин – аспирант, младший научный сотрудник лаборатории физики иерархических структур в металлах и сплавах Института физики прочности и материаловедения Сибирского отделения Российской академии наук.

Д. Ю. Гуртова – младший научный сотрудник лаборатории физики иерархических

структур в металлах и сплавах Института физики прочности и материаловедения Сибирского отделения Российской академии наук.

Е. Г. Астафурова – доктор физико-математических наук, доцент, главный научный сотрудник лаборатории физики иерархических структур в металлах и сплавах Института физики прочности и материаловедения Сибирского отделения Российской академии наук.

Е. А. Колубаев – доктор технических наук, профессор РАН, директор Института физики прочности и материаловедения Сибирского отделения Российской академии наук.

References

1. Nematollahi, M., Baghbaderani, K. S., Amerinatanzi, A., Zamanian, H., & Elahinia, M. (2019). Application of NiTi in assistive and rehabilitation devices: a review. *Bioengineering*, 6(2), 37.

2. Sharma, N., Raj, T., & Jangra, K. (2015). Applications of nickel-titanium alloy. *Journal of Engineering and Technology*, 5(1), 1.

3. Costanza, G., & Tata, M. E. (2020). Shape memory alloys for aerospace, recent developments, and new applications: A short review. *Materials*, 13(8), 1856.

4. Patel, S. K., Behera, B., Swain, B., Roshan, R., Sahoo, D., & Behera, A. (2020). A review on NiTi alloys for biomedical applications and their biocompatibility. *Materials today: proceedings*, 33, 5548–5551.

5. Elahinia, M., Moghaddam, N. S., Andani, M. T., Amerinatanzi, A., Bimber, B. A., & Hamilton, R. F. (2016). Fabrication of NiTi through additive manufacturing: A review. *Progress in Materials Science*, 83, 630–663.

6. Frenzel, J., Zhang, Z., Neuking, K., & Eggeler, G. (2004). High quality vacuum induction melting of small quantities of NiTi shape memory alloys in graphite crucibles. *Journal of Alloys and Compounds*, 385(1-2), 214–223.

7. Elahinia, M. H., Hashemi, M., Tabesh, M., & Bhaduri, S. B. (2012). Manufacturing and processing of NiTi implants: A review. *Progress in materials science*, 57(5), 911–946.

8. Dutkiewicz, J., Rogal, Ł., Kalita, D., Kawałko, J., Węglowski, M. S., Kwieciński, K., ... & Cesari, E. (2022). Microstructure, mechanical properties, and martensitic transformation in NiTi shape memory alloy fabricated using electron beam additive manufacturing technique. *Journal of Materials Engineering and Performance*, 1–13.

9. Özel, T., Shokri, H., & Loizeau, R. (2023). A review on wire-fed directed energy deposition

based metal additive manufacturing. *Journal of Manufacturing and Materials Processing*, 7(1), 45.

10. Kolubaev, E. A., Rubtsov, V. E., Chumaevsky, A. V., & Astafurova, E. G. (2022). Micro-, meso- and macrostructural design of bulk metallic and polycrystalline materials by wire-feed electron-beam additive manufacturing. *Physical Metallurgy*, 25(6), 479–491.

11. Ding, D., Pan, Z., Cuiuri, D., & Li, H. (2015). Wire-feed additive manufacturing of metal components: technologies, developments and future interests. *The International Journal of Advanced Manufacturing Technology*, 81, 465–481.

12. Löber, L., Biamino, S., Ackelid, U., Sabbadini, S., Epicoco, P., Fino, P., & Eckert, J. (2011). Comparison of selective laser and electron beam melted titanium aluminides.

13. Negi, S., Nambolan, A. A., Kapil, S., Joshi, P. S., Karunakaran, K. P., & Bhargava, P. (2020). Review on electron beam based additive manufacturing. *Rapid Prototyping Journal*, 26(3), 485–498.

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

15. Lyakishev, N. P. (1996). Diagrammy' sostoyaniya dvoyn'x metallicheskih sistem: Spravochnik. M.: Mashinostroyeniye, 1, 992. (In Russ.).

16. Kolli, R. P., & Devaraj, A. (2018). A review of metastable beta titanium alloys. *Metals*, 8(7), 506.

17. Kamy'shanchenko N.V., Gal'czev A. V., Pecherina O.A. (2012). Izmeneniye makrostruktury i fiziko-mekhanicheskikh svoystv tekhnicheskikh chisto-

go nikelya v processe otzhiga v diapazone 20°C – 600°C. *Nauchny'e vedomosti BelGU*, 27(11), 145–148. (In Russ.).

18. Zhang, D., Li, Y., Wang, H., & Cong, W. (2020). Ultrasonic vibration-assisted laser directed energy deposition in-situ synthesis of NiTi alloys: Effects on microstructure and mechanical properties. *Journal of Manufacturing Processes*, 60, 328–339.

19. Vol'pe, B.M., Evstigneev, V.V., Milyukova, I.V., & Sajgutina, G. V. (1996). Issledovaniye mexanizma strukturoobrazovaniya produktov v SVS-sistemax nikel'-al'yuminij-legiruyushchih elementov. *Fizika goreniya i vzry'va*, 32(2), 9. (In Russ.).

Information about the authors

A. V. Luchin – Postgraduate Student, Junior Researcher of “Physics of Hierarchical Structures of Metals and Alloys” Laboratory of Institute of Strength Physics and Materials Science of Siberian Branch of Russian Academy of Sciences

D. Yu. Gurtova – Junior Researcher of “Physics of Hierarchical Structures of Metals and Alloys” Laboratory of Institute of Strength Physics and Materials Science of Siberian Branch of Russian Academy of Sciences

E. G. Astafurova – Doctor of Sciences (Physics and Mathematics), Docent, Chief Researcher of “Physics of Hierarchical Structures of Metals and Alloys” Laboratory of Institute of Strength Physics and Materials Science of Siberian Branch of Russian Academy of Sciences

E. A. Kolubaev – Doctor of Sciences (Engineering), Professor, Director of Institute of Strength Physics and Materials Science of Siberian Branch of Russian Academy of Sciences.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

The authors declare that there is no conflict of interest.

Статья поступила в редакцию 24.06.2025; одобрена после рецензирования 25.08.2025; принята к публикации 01.09.2025.

The article was received by the editorial board on 24 Jun. 2025; approved after reviewing 25 Aug. 2025; accepted for publication 01 Sep. 2025.

Отпечатано в типографии АлтГТУ. Адрес: 656038, Алтайский край, г. Барнаул, пр. Ленина, д. 46

Сдано в набор 23.03.2025 г. Подписано в печать 25.09.2025 г. Дата выхода в свет 30.09.2025 г.
Формат 60x84 1/8 Бумага офсет Гарнитура Таймс Печать цифровая
Усл. печ. л. 14,88 / Тираж 250 экз. Заказ № 1