ISSN 1811-1416

ФУНДАМЕНТАЛЬНЫЕ ПРОБЛЕМЫ СОВРЕМЕННОГО МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЯ

Научный журнал
Издается с января 2004 г.

Том 21 **Март 2024 г.** **№ 1**

Фундаментальные проблемы современного материаловедения
том 21 №1 2024 г.

Международный специализированный научный журнал
Выходит ежеквартально
Издается с января 2004 года

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

Соучредители:
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Алтайский государственный педагогический университет»
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Сибирский государственный индустриальный университет»
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Томский государственный архитектурно-строительный университет»

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

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

Главный редактор: д.ф.-м.н., профессор Старостенков М.Д.
Tel.: +7 (385) 229-08-52 Fax: +7 (385) 236-78-64
E-mail: genphys@mail.ru

Зам. главного редактора (ответственный за выпуск): д.т.н., профессор Гурьев А.М.
Тел.: +7 (385) 229-08-63 Fax: +7 (385) 236-78-64
E-mail: gurievam@mail.ru

Зам. главного редактора (ответственный за online выпуск): к.ф.-м.н., доцент Черных Е.В.
Тел.: +7 (385) 229-08-52 Fax: +7 (385) 236-78-64
E-mail: jane_5@mail.ru

Технический редактор: к.ф.-м.н., доцент Черных Е.В.
Тел.: +7 (385) 229-08-52 Fax: +7 (385) 236-78-64
E-mail: jane_5@mail.ru

Журнал включен в Перечень ВАК ведущих российских рецензируемых научных журналов и изданий, в которых должны быть опубликованы основные научные результаты диссертаций на соискание ученых степеней доктора и кандидата наук (редакция от 01.02.2022 г.).

Журнал включен в каталог периодических изданий Ульрих от 18.02.2015 г., в перечень журналов, вошедших в ядро РИНЦ и в список 650 российских журналов, вошедших в Russian Science Citation Index (RSCI), представленный на платформе Web of Science.

Журнал зарегистрирован в Федеральной службе по надзору в сфере связи, информационных технологий и массовых коммуникаций.

Регистрационный номер: ПИ № ФС77-75026 от 01.02.2019 г.

Информация о подписке:
«Фундаментальные проблемы современного материаловедения» выходит раз в квартал. Индекс в каталоге ООО «Урал-Пресс» – 31038.
Цена годовой подписки через редакцию: 1600 руб. (400 руб. за номер).

Адрес редакции: 656038, Алтайский край, г. Барнаул, пр-т Ленина, д. 46
Тел./факс (3852) 29-08-52
E-mail: genphys@mail.ru
Адрес в Internet: https://ojs.altstu.ru/index.php/fpsm

Редакционная коллегия:

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

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

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

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

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)

Коновалов С.В. (д.т.н., профессор, проректор по научной и инновационной деятельности СибГИУ, г. Новокузнецк, Россия)

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

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

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)

Лыгденов Б.Д. (д.т.н., профессор ВСГУТУ, г. Улан-Удэ, Россия)

Дмитриев С.В. (д.ф.-м.н., доцент, зав. лабораторией ИПСМ РАН, г. Уфа, Россия)

Атучин В.В. (к.ф.-м.н., доцент, руководитель лаборатории «Оптические материалы и структуры» ИФП СО РАН, г. Новосибирск, Россия)

Fundamental'nye problemy sovremennogo materialovedenia (Basic Problems of Material Science (BPMS) Vol. 21 No.1 (2024))

International specialized scientific journal
Issued quarterly
Published since January 2004

Founders:

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

Publisher:

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

Editor in chief

PhD, Hab., Professor Starostenkov M.D.
Tel.: +7 (385) 229-08-52 Fax: +7 (385) 236-78-64
E-mail: genphys@mail.ru

Sub-Editors

PhD, Hab., Professor Guriev A.M.
Тел.: +7 (385) 229-08-63 Fax: +7 (385) 236-78-64
E-mail: gurievam@mail.ru

PhD Chernykh E.V.
Тел.: +7 (385) 229-08-52 Fax: +7 (385) 236-78-64
E-mail: jane_5@mail.ru

Editorial board:

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

Editorial
Polzunov Altai State Technical University, Lenin Pr., 46, Barnaul, 656038, Russia
https://ojs.altstu.ru/index.php/fpsm, e-mail: genphys@mail.ru
PhD Chernykh E.V.
Tel.: +7 (385) 229-08-52 Fax: +7 (385) 236-78-64
E-mail: jane_5@mail.ru

СОДЕРЖАНИЕ

РАЗДЕЛ 1. ФИЗИКА КОНДЕНСИРОВАННОГО СОСТОЯНИЯ

Ю.Ф. Иванов, М.О. Ефимов, В.Е. Громов, Ю.А. Шлярова, С.В. Коновалов, И.А. Панченко
Электронно-микроскопическое исследование структуры зоны контакта подложка-покрытие, подвергнутой облучению импульсным электронным пучком.....9

И.М. Имшинецкий, В.В. Кашепа, К.В. Надараиа, Д.В. Машталяр, С.Л. Синебрюхов, С.В. Гнеденков
Влияние пентаоксида тантала в ПЭО-покрытиях на магниевом сплаве МА8 на их электрохимические свойства и способность к образованию апатитов в условиях *in vitro*.....17

М.А. Порфирьев, Ю.Ф. Иванов, В.Е. Громов, Ю.А. Шлярова, Р.Е. Крюков
Анализ структуры поверхностного слоя рельсов специального назначения, формирующейся в процессе эксплуатации.....28

Р.Т. Садыков, Д.Н. Лыткина, И.А. Курзина
Синтез композиционных материалов на основе гидроксиапатита и поливинилового спирта и установление влияния условий получения.....36

С.Г. Мамылов, И.О. Ломовский, О.И. Ломовский
Константы диссоциации кверцетина. Кривые титрования.....44

И.А. Шепелев, И.Д. Колесников, С.В. Дмитриев
Динамика волновых процессов в слое фосфорене при непрерывном сжатии.....50

Ю.В. Терентьева, С.А. Безносюк
Компьютерное моделирование наноэлектромеханических систем арсенида-антимонида галлия...59

М.Д. Старостенков, Ч. Ян, Г. Донг, Сухаиб Латиф Садаа, Н.М. Гурова
Кристаллогеометрия заполнения координационных сфер в наночастицах сплавов состава АВ формирующих сверхструктуру В32.....68

РАЗДЕЛ 2. МЕТАЛЛОВЕДЕНИЕ И ТЕРМИЧЕСКАЯ ОБРАБОТКА МЕТАЛЛОВ И СПЛАВОВ

Р.Я. Лутфуллин
Формирование структуры и свойств титанового сплава в изделиях, изготовленных с применением сверхпластической деформации.....75

С.А. Земляков, М.Н. Зенин, С.Г. Иванов, М.А. Гурьев, Е.В. Черных, А.М. Гурьев, Д.И. Зюзин, А.Е. Спицын
Оценка влияния режимов термической обработки с использованием отрицательных температур на механические свойства стали ШХ15.Часть I: влияние режимов термообработки на твердость, прочность и ударную вязкость.....82

М.И. Дворник, Е.А. Михайленко, А.А. Бурков, А.Ю. Быцура
Создание износостойких покрытий на стали 35 методом электроискрового легирования порошком, полученным электроэрозионным диспергированием твердого сплава Т5К10.....91

Е.В. Арышенский, М.А. Лапшов, С.В. Коновалов, Д.Ю. Распосиенко, К.А. Малкин, В.В. Макаров
Изучение влияния трёхступенчатой термической обработки на формирование упрочняющих частиц типа $(AlSi)_3(Sc,Zr)$ и (Mg_5Si_6) в сплавах серии Al–Mg–Si, экономно легированных Sc и Zr.....101

Н.В. Абабков, В.И. Данилов, А.Н. Смирнов, Н.А. Попова, М.В. Пимонов
Исследование дислокационной структуры, внутренних напряжений и перераспределения атомов углерода в зоне локализованной деформации в конструкционной стали 20.....112

М.А. Гурьев, С.Г. Иванов, В.В. Романенко, А.И. Аугсткалн, М.Н. Зенин, Е.В. Черных, А.М. Гурьев
Влияние термической обработки на физико-механические свойства высокопрочного чугуна ВЧ 50.....122

Персоналия.....131

CONTENTS

SECTION 1. CONDENSED MATTER PHYSICS

Yu.F. Ivanov, M.O. Efimov, V.E. Gromov, Yu.A. Shliarova, S.V. Konovalov, I.A. Panchenko
Electron-microscopic investigation of the structure of a substrate-coating contact zone exposed to irradiation with a pulse electron beam.....9

I.M. Imshinetskiy, V.V. Kashepa, K.V. Nadaraia, D.V. Mashtalyar, S.L. Sinebryukhov, S.V. Gnedenkov
The effect of tantalum pentoxide content of PEO-coatings on magnesium alloy on the electrochemical properties and *in vitro* apatite-forming ability.....17

M.A. Porfiriev, Yu.F. Ivanov, V.E. Gromov, Yu.A. Shliarova, R.E. Kryukov
Analysis of the structure of the surface layer of special purpose rails formed during operation.....28

R.T. Sadykov, D.N. Lytkina, I.A. Kurzina
Synthesis of composite materials based on hydroxyapatite and polyvinyl alcohol and establishing the influence of production conditions.....36

S.G. Mamylov, I.O. Lomovsky, O.I. Lomovsky
Dissociation constants of quercetin. Titration curves.....44

I.A. Shepelev, I.D. Kolesnikov, S.V. Dmitriev
Wave process dynamics in layer phosphorene under continuous compression.....50

Yu.V. Terentyeva, S.A. Beznosyuk
Computer simulation of nanoelectromechanical systems of gallium arsenide-antimonide.....59

M.D. Starostenkov, Z. Yang, G. Dond, Suhayb Lateef Sadaa, N.M. Gurova
Crystallogeometry of filling of coordination spheres in nanoparticles of AB alloys forming the B32 superstructure.....68

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

R.Ya. Lutfullin
Formation of the structure and properties of titanium alloy in parts manufactured using superplastic deformation.....75

S.A. Zemlyakov, M.N. Zenin, S.G. Ivanov, M.A. Guryev, E.V. Chernykh, A.M. Guryev, D.I. Ziuzin, A.E. Spitsyn
Estimation of the influence of heat treatment modes using negative temperatures on the mechanical properties of ShKh15 steel. Part I: the influence of heat treatment modes on hardness, strength and toughness.....82

M.I. Dvornik, E.A. Mikhailenko, A.A. Burkov, A.Yu. Bytsura
Creation of wear-resistant coatings on steel 35 by the method of electrospark alloying with powder obtained by electroerosive dispersion of T5K10 card alloy.....91

E.V. Aryshenskii, M.A. Lapshov, S.V. Konovalov, D.Yu. Rasposienko, K.A. Malkin, V.V. Makarov
Study of three-stage thermal treatment effect on $(AlSi)_3(Sc,Zr)$ and (Mg_5Si_6) type strengthening particles formation in Al–Mg–Si series alloys with lean Sc and Zr addition.....101

N.V. Ababkov, V.I. Danilov, A.N. Smirnov, N.A. Popova, M.V. Pimonov
Study of dislocation structure, internal stresses and redistribution of carbon atoms in the zone of localized deformation in structural steel 20.....112

M.A. Guryev, S.G. Ivanov, V.V. Romanenko, A.I. Augstkaln, M.N. Zenin, E.V. Chernykh, A.M. Guryev
Influence of heat treatment on physical-mechanical properties of high strength cast iron VCh 50.....122

Personalia.....131

Фундаментальные проблемы современного материаловедения. 2024. Т. 21. № 1. С. 9–16
Fundamental'nye problemy sovremennogo materialovedenia (Basic Problems of Material Science (BPMS)). 2024; 1(21): 9–16

РАЗДЕЛ 1. ФИЗИКА КОНДЕНСИРОВАННОГО СОСТОЯНИЯ

Научная статья
1.3.8. Физика конденсированного состояния (физико-математические науки)
УДК 536.625:539.25:539.651
doi: 10.25712/ASTU.1811-1416.2024.01.001

ЭЛЕКТРОННО-МИКРОСКОПИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ ЗОНЫ КОНТАКТА ПОДЛОЖКА-ПОКРЫТИЕ, ПОДВЕРГНУТОЙ ОБЛУЧЕНИЮ ИМПУЛЬСНЫМ ЭЛЕКТРОННЫМ ПУЧКОМ

Юрий Федорович Иванов[1], Михаил Олегович Ефимов[2], Виктор Евгеньевич Громов[3†], Юлия Андреевна Шлярова[4], Сергей Валерьевич Коновалов[5], Ирина Алексеевна Панченко[6]

[1] Институт сильноточной электроники СО РАН, пр. Академический, 2/3, 634055, Томск, Россия
[2, 3, 4, 5, 6] Сибирский государственный индустриальный университет, ул. Кирова, 42, 654006, Новокузнецк, Россия
[1] yufi55@mail.ru, https://orcid.org/0000-0001-8022-7958
[2] moefimov@mail.ru, https://orcid.org/0000-0002-4890-3730
[3] gromov@physics.sibsiu.ru†, https://orcid.org/0000-0002-5147-5343
[4] rubannikova96@mail.ru, https://orcid.org/0000-0001-5677-1427
[5] konovalov@sibsiu.ru, https://orcid.org/0000-0003-4809-8660
[6] i.r.i.ss@yandex.ru, https://orcid.org/0000-0002-1631-9644

Аннотация. Используя метод проволочно-дугового аддитивного производства (WAAM-wire arc additive manufacturing) на подложке из алюминиевого сплава 5083, было сформировано покрытие из высокоэнтропийного сплава (ВЭС) Mn–Cr–Fe–Co–Ni неэквиатомного состава. Методами сканирующей и просвечивающей электронной микроскопии выполнен анализ структуры, фазового и элементного состава зоны контакта после облучения низкоэнергетическими электронными пучками с параметрами: плотность энергии пучка электронов 30 Дж/см^2, длительность импульса 200 мкс, количество импульсов 3, частота следования импульсов 0,3 Гц. Выявлено образование многофазной многоэлементной субмикро- нанокристаллической структуры, сформированной преимущественно в подложке, которая имеет более низкую температуру плавления по сравнению с ВЭС. Установлено, что контактные слои, примыкающие к подложке и покрытию, имеют структуру высокоскоростной ячеистой кристаллизации. В слое, примыкающем к подложке, ячейки образованы твердым раствором магния в алюминии. По границам ячеек выявлены прослойки второй фазы, обогащенные атомами покрытия и подложки. В слое, примыкающем к покрытию, ячейки сформированы сплавом состава 0,17Mg–20,3Al–4,3Cr–16,7Fe–9,3Co–49,2Ni. По границам ячеек выявлены прослойки второй фазы, обогащенные преимущественно магнием и атомами покрытия. Центральная область зоны контакта толщиной ~ 1700 мкм сформирована кристаллитами пластинчатой формы, ее основным элементом является алюминий (≈ 77 ат. %).

Ключевые слова: зона контакта, структура, высокоэнтропийный сплав MnFeCoCrNi, метод WAAM (проволочно-дугового аддитивного производства), сплав алюминия 5083, импульсный электронный пучок, элементный и фазовый состав.

Благодарности: Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РНФ (проект № 20-19-00452) – формирование образцов системы «покрытие (ВЭС)/сплав 5083) подложка» с помощью технологии проволочно-дугового аддитивного производства, исследование структуры зоны контакта методами просвечивающей электронной микроскопии и за счет гранта Российского научного фонда № 19-19-00183, https://rscf.ru/project/19-19-00183/ – облучение системы «покрытие (ВЭС)/(сплав 5083) подложка» импульсным электронным пучком, исследование структуры облученного слоя методами сканирующей электронной микроскопии.

Для цитирования: Иванов Ю.Ф., Ефимов М.О., Громов В.Е., Шлярова Ю.А., Коновалов С.В., Панченко И.А. Электронно-микроскопическое исследование структуры зоны контакта подложка-покрытие, подвергнутой облучению импульсным электронным пучком // Фундаментальные проблемы современного материаловедения. 2024. Т. 21, № 1. С. 9–16. doi: 10.25712/ASTU.1811-1416.2024.01.001.

© Ю.Ф. Иванов, М.О. Ефимов, В.Е. Громов, Ю.А. Шлярова, С.В. Коновалов, И.А. Панченко, 2024

Original article

EELECTRON-MICROSCOPIC INVESTIGATION OF THE STRUCTURE OF A SUBSTRATE-COATING CONTACT ZONE EXPOSED TO IRRADIATION WITH A PULSE ELECTRON BEAM

Yurii F. Ivanov[1], Mikhail O. Efimov[2], Victor E. Gromov[3†], Yulia A. Shliarova[4], Sergey V. Konovalov[5], Irina A. Panchenko[6]

[1] Institute of High Current Electronics SB RAS, Academicheskiy Pr., 2/3, Tomsk, 634055, Russia
[2, 3, 4, 5, 6] Siberian State Industrial University, Kirov Str., 42, Novokuznetsk, 654007, Russia
[1] yufi55@mail.ru, https://orcid.org/0000-0001-8022-7958
[2] moefimov@mail.ru, https://orcid.org/0000-0002-4890-3730
[3] gromov@physics.sibsiu.ru†, https://orcid.org/0000-0002-5147-5343
[4] rubannikova96@mail.ru, https://orcid.org/0000-0001-5677-1427
[5] konovalov@sibsiu.ru, https://orcid.org/0000-0003-4809-8660
[6] i.r.i.ss@yandex.ru, https://orcid.org/0000-0002-1631-9644

Abstract. Using a WAAM-wire arc additive manufacturing method, a non-equiatomic Mn–Cr–Fe–Co–Ni high-entropy alloy (HEA) coating was formed on a 5083 aluminum alloy substrate. Using scanning and transmission electron microscopy, the analysis of the structure, phase and elemental composition of the contact zone after irradiation with low-energy electron beams with the following parameters: electron beam energy density 30 J/cm^2, pulse duration 200 μs, number of pulses 3, pulse repetition rate 0.3 Hz was performed. The formation of a multiphase multi-element submicron-nanocrystal structure, formed mainly in the substrate, which has a lower melting temperature compared to HEA, has been revealed. It has been established that the contact layers adjacent to the substrate and coating have the structure of high-speed cellular crystallization. In the layer adjacent to the substrate, the cells are formed by a solid solution of magnesium in aluminum. Interlayers of the second phase, enriched by atoms of the coating and substrate, were revealed along the cell boundaries. In the layer adjacent to the coating, the cells are formed by an alloy of composition 0.17Mg–20.3Al–4.3Cr–16.7Fe–9.3Co–49.2Ni. Interlayers of the second phase, enriched mainly in magnesium and coating atoms, were revealed along the cell boundaries. The central region of the contact zone ~ 1700 μm thick is formed by lamellar crystallites; its main element is aluminum (≈ 77 at. %).

Keywords: contact zone, structure, high-entropy MnFeCoCrNi alloy, WAAM method (wire-arc additive manufacturing), 5083 aluminum alloy, pulsed electron beam, elemental and phase composition.

Acknowledgements: The work was supported by the Russian Science Foundation (project No. 20-19-00452) – formation of samples of the «coating (HEA)/(5083) substrate» system using wire arc additive technology, study of the structure of the contact zone by transmission electron microscopy and at the expense of the grant of the Russian Science Foundation No. 19-19-00183, https://rscf.ru/project/19-19-00183/ – irradiation of the «coating (HEA)/(5083) substrate» system with a pulsed electron beam, studying the structure of the irradiated layer using scanning electron microscopy.

For citation: Ivanov, Yu. F., Efimov, M. O., Gromov, V. E., Shliarova, Yu. A., Konovalov, S. V. & Panchenko, I. A. (2024). Electron-microscopic investigation of the structure of a substrate-coating contact zone exposed to irradiation with a pulse electron beam. *Fundamental'nye problemy sovremennogo materialovedenia (Basic Problems of Material Science (BPMS))*, 21(1), 9–16. (In Russ.). doi: 10.25712/ASTU.1811-1416.2024.01.001.

Введение

Разработка и создание новых технологий и материалов на их основе, обладающих комплексом высоких функциональных свойств, является одной из важнейших задач современного физического материаловедения. Традиционный подход в создании таких материалов состоит в выборе одного основного элемента в качестве матрицы, легируемого для получения тех или иных свойств.

В последние два десятилетия разработан подход к созданию многокомпонентных сплавов, имеющих в качестве матрицы 5 и более элементов в концентрации 5-35 % [1-3]. Особенностью таких сплавов является то, что они имеют выигрыш в энтропии смешения, что способствует образованию простых твердых растворов. Первыми из таких материалов были исследованы системы MnCoCrFeNi, AlCoCrFeNi и другие [4]. Было предложено назвать сплавы, состоящие из 5 и более элементов примерно равных эквиатомных концентраций

высокоэнтропийными сплавами (ВЭС). ВЭС наряду с параметрами, типичными для металлических сплавов, обладают уникальными характеристиками и свойствами, такими как износостойкость, коррозионная стойкость, высокие пластические и прочностные характеристики в области высоких и криогенных температур и др. [5-8]. В монографиях и обзорах [3, 4, 8-12] выполнен анализ структурно-фазовых состояний, свойств, стабильности, моделей, методов получения и областей применения ВЭС. Очевидно, что появление ВЭС можно рассматривать как существенный прогресс в развитии металлических материалов.

Присутствие нескольких составляющих элементов в составе ВЭС позволяет получить разнообразные покрытия на их основе с требуемыми физико-химическими свойствами [12] и значительно расширить области их применения, в том числе и за счет удешевления изделий и конструкций.

В целях улучшения свойств поверхности ВЭС подвергают различным видам поверхностной обработки [13-15]. Одним из наиболее перспективных и продемонстрировавших высокую эффективность методов поверхностного упрочнения изделий является электронно-пучковая обработка. Электронно-пучковая обработка обеспечивает сверхвысокие скорости нагрева (до 10^6 К/с) до заданных температур и охлаждения поверхностного слоя за счет теплоотвода в основной объем материала со скоростями 10^4-10^9 К/с, в результате чего в поверхностном слое образуются неравновесные субмикро- и нанокристаллические структурно-фазовые состояния [16, 17].

В работах [18-22] выполнен анализ структурно-фазовых состояний и свойств ВЭС CrMnFeCoNi и CoCrFeNiAl неэквиатомных составов, полученных методом проволочно-дугового аддитивного производства (WAAM) и подвергнутых электронно-пучковой обработке (ЭПО) с параметрами: плотность энергии пучка электронов 10-30 Дж/см^2, длительность импульса 50-200 мкс, частота 0,3 с$^{-1}$, число импульсов – 3. Показано, что ЭПО, приводящая к высокоскоростной кристаллизации расплавленного поверхностного слоя, сопровождается формированием нанокристаллической столбчатой структуры, увеличивает прочностные и пластические свойства ВЭС, гомогенизирует материал.

Облучение сплава Кантора CrMnFeCoNi электронными пучками не приводит к изменению его элементного состава, однако существенным образом преобразует его дефектную субструктуру. Во-первых, приводит к существенному (в 6 раз, от 20 до 120 мкм) увеличению среднего размера зерна. Во-вторых, формированию в поверхностном слое толщиной ≈ 5 мкм структуры высокоскоростной ячеистой кристаллизации с размером ячеек (400-550) нм. В-третьих, формированию текстуры высокоскоростной кристаллизации расплавленного поверхностного слоя.

Целью настоящей работы является анализ структуры, элементного и фазового состава зоны контакта системы ВЭС (покрытие) – сплав 5083 (подложка), подвергнутой обработке импульсным электронным пучком.

Материал и методика исследования

В качестве материала исследования использована система «покрытие/подложка». Покрытием являлся высокоэнтропийный сплав неэквиатомного элементного состава Fe-Cr-Co-Ni-Mn (сплав Кантора), который был сформирован на подложке методом WAAM [4]. Подложкой являлся сплав на основе алюминия 5083. Облучение зоны контакта системы «покрытие/подложка» интенсивным импульсным электронным пучком осуществляли на установке «СОЛО» при следующих параметрах процесса: энергия ускоренных электронов U = 18 кэВ, плотность энергии пучка электронов E_S = 30 Дж/см^2, длительность импульса пучка электронов t = 200 мкс, количество импульсов N = 3, частота следования импульсов f = 0,3 с$^{-1}$. Облучение осуществляли в вакууме при давлении остаточного газа (аргон) в камере установки p = 0,02 Па. Исследование элементного и фазового состава, состояния дефектной субструктуры зоны контакта покрытия и подложки осуществляли методами сканирующей (прибор SEM 515 Philips с микрорентгеноспектральным анализатором EDAX ECON IV) и просвечивающей дифракционной (прибор JEM-2100) электронной микроскопии [23-25]. Фольги для просвечивающего электронного микроскопа изготавливали ионным утонением (установка Ion Slicer EM-091001S, утонение осуществляется ионами аргона) пластинок, вырезанных из массивных образцов на установке Isomet Low Speed Saw перпендикулярно поверхности наплавленного слоя ВЭС из области границы раздела подложки и наплавки, что по-

зволяло проследить изменение структуры и фазового состава материала по мере удаления от зоны контакта покрытия с подложкой.

Результаты исследования и их обсуждение

Из приведенного на рис.1а электронно-микроскопического изображения поперечного сечения зоны контакта «покрытие-подложка» отчетливо видно, что формируется протяженный слой толщиной до 700 мкм, характеризующийся наличием микротрещин, расположенных вдоль границы контакта со стороны подложки. Контактный слой не имеет ярко выраженной границы, что свидетельствует о высоком уровне сплавления подложки и наплавленного материала.

Методами микрорентгеноспектрального анализа выявлена взаимная диффузия атомов подложки и покрытия (табл.1). Отчетливо видно, что приконтактный слой покрытия легирован атомами алюминия (рис.1а, г, область анализа А), а приконтактный слой подложки – элементами ВЭС (рис.1а, в, область анализа Б). При этом алюминий в существенно большей степени легирует покрытие. Последнее связано, очевидно, с низкой температурой плавления алюминия по сравнению с ВЭС. Изменение элементного состава контактного слоя системы «пленка/подложка» при переходе от металла наплавки к металлу подложки приведено на рис.1б. Он демонстрирует плавное изменение элементного состава зоны контакта. Это может свидетельствовать об отсутствии вихревых потоков при использованном способе наплавления покрытия на подложку и последующем облучении импульсным электронным пучком.

Таблица 1. Результаты микрорентгеноспектрального анализа элементного состава покрытия в области «А» и подложки в области «Б»

Table 1. Results of X-ray microanalysis of the elemental composition of the coating in the area «A» and the substrate in the area «B»

Элемент, ат. %	Mg	Al	Cr	Mn	Fe	Co	Ni
Область А	5,7	92,4	0,3	0,5	0,5	0,3	0,3
Область Б	0,0	12,3	12,6	2,7	32,5	25,3	14,6

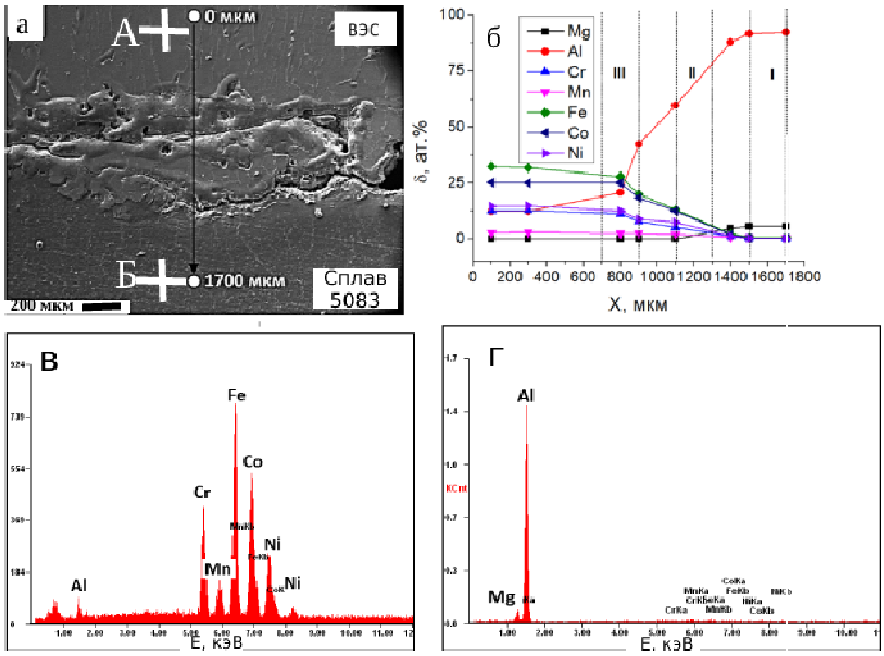


Рис.1. Структура области контакта системы «проволока-подложка» (а) и зависимости концентрации легирующих элементов зоны (б) вдоль линии 0-1700 мкм, приведенные на а); в, г – энергетические спектры, полученные в области Б и А

Fig.1. The structure of the contact area of the «wire-substrate» system (a) and the dependences of the concentration of alloying elements of the zone (b) along the line 0-1700 μm, shown on a); c, d – energy spectra obtained in region B and A

Можно предположить, что взаимное легирование покрытия и подложки в условиях облучения импульсным электронным пучком приведет к существенному изменению фазового состава зоны контакта. Исследования элементного и фазового состава, выполненные методами тонких фольг, осуществляли соответственно слоям, указанным на рис.1б.

Установлено, что структура слоя I сформирована ячейками высокоскоростной кристаллизации. По мере удаления от зоны контакта с покрытием ячеистая структура вырождается в слоистую. Объём ячеек является твердым раствором магния в алюминии, что соответствует сплаву 5083. Прослойки второй фазы, расположенные по границам ячеек, обогащены атомами, формирующими наплавку и подложку.

Методами темнопольного анализа с последующим индицированием микроэлектронограмм установлено, что объем ячеек высокоскоростной кристаллизации сформирован твердым раствором на основе алюминия. Ячейки кристаллизации разделены прослойками фазы Mg_2Si.

Слой II имеет пластинчатую структуру и образован, очевидно, в результате эвтектического превращения, имеющего место при высокоскоростной термической обработке, инициированной импульсным электронным пучком. Методами микрорентгеноспектрального анализа фольги показано, что основным элементом данного слоя является алюминий (76,8 ат. %), в меньшем количестве присутствуют Mg (4,1 ат. %), Cr (2,2 ат.%), Mn (0,3 ат. %), Fe (4,9 ат. %), Co (1,6 ат. %), Ni (10,1 ат. %).

Методами темнопольного анализа с последующим индицированием микроэлектронограмм установлено, что данный слой сформирован пластинами следующих фаз: $Al_{13}Fe_4$, Cr–Ni–Fe и Al_6Fe.

Слой III, как и слой I, сформирован ячейками высокоскоростной кристаллизации (рис.2). Объем ячеек образован сплавом состава 0,17Mg–20,3Al–4,3Cr–16,7Fe–9,3Co–49,2Ni, что соответствует ВЭС, легированному элементами подложки (сплав 5083). Прослойки второй фазы, расположенные по границам ячеек, также сформированы элементами, формирующими наплавку и подложку (41,5Mg–10,9Al–9,0Cr–1,0Mn–15,2Fe–4,1Co–18,4Ni).

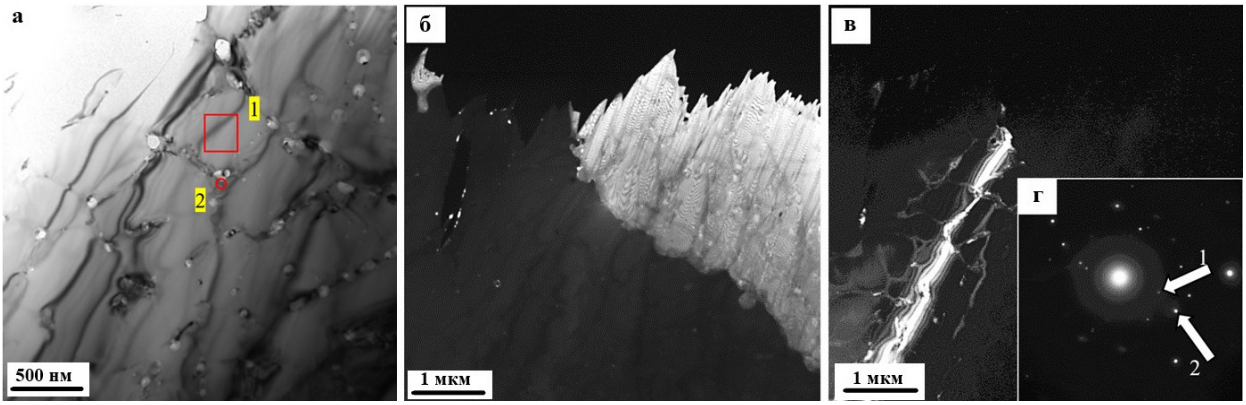


Рис.2. Структура слоя III системы «наплавка/подложка» после электронно-пучковой обработки. а) светлопольное изображение; б, в) темнопольные изображения и микроэлектронограмма (г), полученные с участка фольги (а). Изображение (б) получено в рефлексе [210]Cr–Ni–Fe

Fig.2. The structure of layer III of the «surfacing/substrate» system after electron-beam processing. a) bright field image; b, c) dark-field images and microelectron diffraction pattern (d) obtained from the foil section (a). Image (b) was obtained in the reflection [210]Cr–Ni–Fe

Заключение

Используя метод проволочно-дугового аддитивного производства на сплаве 5083, сформировано покрытие ВЭС элементного состава Fe–Cr–Co–Ni–Mn. Осуществлено облучение зоны контакта системы «покрытие/подложка» интенсивным импульсным электронным пучком и выполнены исследования элементного и фазового состава, состояния дефектной субструктуры сплава, формирующегося в зоне контакта. Выявлено взаимное легирование покрытия и подложки в слое толщиной ≈ 1700 мкм. Показано, что высокоскоростное охлаждение зоны контакта системы «покрытие/подложка» привело к формированию мно-

гоэлементной, многофазной субмикро- нанокристаллической структуры. Установлено, что контактный слой, примыкающий к подложке, имеет структуру высокоскоростной ячеистой кристаллизации. Объем ячеек сформирован твердым раствором магния в алюминии, что соответствует сплаву 5083; по границам ячеек располагаются прослойки второй фазы, обогащенные атомами, формирующими покрытие и подложку. Центральная область зоны контакта сформирована кристаллитами пластинчатой формы, что может указывать на их эвтектическую природу образования. Основным химическим элементом данной области является алюминий (≈ 77 ат. %). Контактный слой, примыкающий к покрытию, имеет структуру высокоскоростной ячеистой кристаллизации. Объем ячеек сформирован сплавом состава 0,17Mg–20,3Al–4,3Cr–16,7Fe–9,3Co–49,2Ni, что соответствует ВЭС, легированному элементами подложки; прослойки второй фазы, расположенные по границам ячеек, обогащены магнием и, в меньшей степени, атомами, формирующими покрытие.

Список литературы

1. George E.P., Curtin W.A., Tasan C.C. High entropy alloys: A focused review of mechanical properties and deformation mechanisms // Acta Materialia. 2020. V. 188. P. 435–474.

2. Осинцев К.А., Громов В.Е., Коновалов С.В., Иванов Ю.Ф., Панченко И.А. Высокоэнтропийные сплавы: структура, механические свойства, механизмы деформации и применение // Известия высших учебных заведений. Черная Металлургия. 2021. Т. 64, № 4. С. 249–258.

3. Рогачев А.С. Структура, стабильность и свойства высокоэнтропийных сплавов // Физика металлов и металловедение. 2020. Т. 121. С. 807–841.

4. Gromov V.E., Ivanov Yu.F., Osintsev K.A., Shlyarova Yu.A., Panchenko I.A. Structure and properties of high-entropy alloys. Ru. Science, 2022. 159 p.

5. Yeh J.W., Chen S.K., Lin S.J., Gan J.Y., Chin T.S., Shun T.T., Tsau C.H., Chang S.Y. Nanostructured high-entropy alloys with multiple principal elements: Novel alloy design concepts and out-comes // Advanced Engineering Materials. 2004. V. 6, N 5. P. 299–303.

6. Zhang Y., Yang X., Liaw P.K. Alloy design and properties optimization of high-entropy alloys // JOM. 2012. V. 64, N 7. P. 830–838.

7. Yeh J.W. Recentprogressin high-entropy alloys // Annalesde Chimie. Science des Materiaux. 2006. V. 31, N 6. P. 633–648.

8. Yeh J.W. Alloy design strategies and future trends in high-entropy alloys // JOM. 2013. V. 65, N 12. P. 1759–1771.

9. Zhang L.S., Ma G.-L., Fu L.-C., Tian J.-Y. Recentprogress inhigh-entropy alloys // Advanced Materials Research. 2013. V. 631–632. P. 227–232.

10. Zhang Y., Zuo T.T., Tang Z., Gao M.C., Dahmen K.A., Liaw P.K., Lu Z.P. Microstructures and properties of high-entropy alloys // Progress in Materials Science. 2014. V. 61. P. 1–93.

11. Gali A., George E.P. Tensile properties of high- and medium-entropy alloys // Intermetallics. 2013. V. 39. P. 74–78.

12. Погребняк А.Д., Багдасарян А.А., Якущенко И.В., Береснев В.М. Структура и свойства высокоэнтропийных сплавов и нитридных покрытий на их основе // Успехи химии. 2014. Т. 83, № 11. С. 1027–1061.

13. Xianghan G., Sheng Z. Laser-irradiation-induced dynamically recrystallized microstructure and properties of supersonic-particle-deposited Ni-Fe–Cr–Nb–Ti–Al high-entropy alloy coating ting // Mater. Characterization. 2022. V. 183. Art. 111600.

14. Guo J., Goh M., Zhu Z, Lee X., Nai M.L.S., Wei J. On the machining of selective laser melting CoCrFeMnNi high-entropy alloy // Materials and Design. 2018. V. 153. P. 211–220.

15. Lindner T., Lobel M., Sattler B., Lampke T. Surface hardening of FCC phase high-entropy alloy system by powder-pack boriding // Surface and Coatings Technology. 2019. V. 37. P. 389–394.

16. Ivanov Yu.F., Gromov V.E., Zagulyaev D.V., Konovalov S.V., Rubannikova Yu.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. 2020. V. 21, N 3. P. 345–362.

17. Громов В.Е., Коновалов С.В., Иванов Ю.Ф., Осинцев К.А., Шлярова Ю.А., Семин А.П. Структура и свойства высокоэнтропийных сплавов. Новокузнецк: Сибирский государственный индустриальный университет, 2022. 230 с.

18. Gromov V.E., Konovalov S.V., Ivanov Yu.F., Shliarova Yu.A., Vorobyov S.V., Semin A.P. Structure and properties of the CrMnFeCoNi high-entropy alloy irradiated with a pulsed electron

beam // Journal Mater. Res. and Techn. 2022. V. 19. P. 4258–4269.

19. Osintsev K.A., Gromov V.E., Ivanov Yu.F., Konovalov S.V., Panchenko I.A., Vorobyov S.V. Evolution of structure in AlCoCrFeNi HEA irradiated by pulsed electron beam // Metals. 2021. V. 11(8). 1228.

20. Громов В.Е., Иванов Ю.Ф., Осинцев К.А., Воробьев С.В., Панченко И.А. Фрактография поверхности разрушения высокоэнтропийного сплава CrMnFeCoNi после электронно-пучковой обработки // Известия вузов. Черная металлургия. 2022. Т. 65, № 6. С. 427–433.

21. Громов В.Е., Шлярова Ю.А., Иванов Ю.Ф., Коновалов С.В., Воробьев С.В. Влияние электронно-пучковой обработки на характер разрушение высокоэнтропийного Cr–Mn–Fe–Co–Ni сплава // Металловедение и термическая обработка металлов. 2022. № 5(803). С. 35–39.

22. Gromov V.E., Ivanov Yu.F., Konovalov S.V., Osintsev K.A. Effect of electron beam treatment on the structure and properties of AlCoCrFeNi high-entropy alloy // CIS Iron and Steel Review. 2021. V. 22. P. 72–76.

23. Egerton F.R. Physical Principles of Electron Microscopy. Basel, 2016. 196 p.

24. Kumar C.S.S.R. Transmission Electron Microscopy. Characterization of Nanomaterials. New York, 2014. 717 p.

25. Carter C.B., Williams D.B. Transmission Electron Microscopy. Berlin, 2016. 518 p.

Информация об авторах

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

М. О. Ефимов – инженер Управления научных исследований Сибирского государственного индустриального университета.

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

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

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

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

References

1. George, E. P., Curtin, W. A. & Tasan, C. C. (2020). High entropy alloys: A focused review of mechanical properties and deformation mechanisms. *Acta Materialia*, *188*, 435–474.

2. Osintsev, K. A., Gromov, V. E., Konovalov, S. V., Ivanov, Yu. F. & Panchenko, I. A. (2021). Vysokoentropiynyye splavy: struktura, mekhanicheskiye svoystva, mekhanizmy deformatsii i primeneniye. Izvestiya vysshikh uchebnykh zavedeniy. *Chernaya Metallurgiya*, *64*(4), 249–258. (In Russ.).

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

4. Gromov, V. E., Ivanov, Yu. F., Osintsev, K. A., Shlyarova, Yu. A. & Panchenko, I. A. (2022). Structure and properties of high-entropy alloys. Ru. Science. P. 159.

5. Yeh, J. W., Chen, S. K., Lin, S. J., Gan, J. Y., Chin, T. S., Shun, T. T., Tsau, C. H. & Chang, S. Y. (2004). Nanostructured high-entropy alloys with multiple principal elements: Novel alloy design concepts and out-comes. *Advanced Engineering Materials*, *6*(5), 299–303.

6. Zhang, Y., Yang, X. & Liaw, P. K. (2012). Alloy design and properties optimization of high-entropy alloys. *JOM*, *64*(7), 830–838.

7. Yeh, J. W. (2006). Recentprogressin high-entropy alloys. *Annalesde Chimie. Science des Materiaux*, *31*(6), 633–648.

8. Yeh, J. W. (2013). Alloy design strategies and future trends in high-entropy alloys. *JOM*, *65*(12), 1759–1771.

9. Zhang, L. S., Ma, G.-L., Fu, L.-C. & Tian, J.-Y. (2013). Recentprogress inhigh-entropy alloys. *Advanced Materials Research*, *631–632*, 227–232.

10. Zhang, Y., Zuo, T. T., Tang, Z., Gao, M. C., Dahmen, K. A., Liaw, P. K. & Lu, Z. P. (2014). Microstructures and properties of high-entropy alloys. *Progress in Materials Science*, *61*, 1–93.

11. Gali, A. & George, E. P. (2013). Tensile properties of high- and medium-entropy alloys. *Intermetallics*, *39*, 74–78.

12. Pogrebnyak, A. D., Bagdasaryan, A. A., Yakushchenko, I. V. & Beresnev, V. M. (2014). Struktura i svoystva vysokoentropiynykh splavov i nitridnykh pokrytiy na ikh osnove. *Uspekhi khimii*, *83*(11), 1027–1061. (In Russ.).

13. Xianghan, G. & Sheng, Z. (2022). Laser-irradiation-induced dynamically recrystallized microstructure and properties of supersonic-particle-deposited Ni-Fe–Cr–Nb–Ti–Al high-entropy alloy coating ting. *Mater. Characterization*, *183*, Art. 111600.

14. Guo, J., Goh, M., Zhu, Z, Lee, X., Nai, M. L. S. & Wei, J. (2018). On the machining of selective laser melting CoCrFeMnNi high-entropy alloy. *Materials and Design*, *153*, 211–220.

15. Lindner, T., Lobel, M., Sattler, B. & Lampke, T. (2019). Surface hardening of FCC phase high-entropy alloy system by powder-pack boriding. *Surface and Coatings Technology*, *37*, 389–394.

16. Ivanov, Yu. F., Gromov, V. E., Zagulyaev, D. V., Konovalov, S. V., Rubannikova, Yu. 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*, *21*(3), 345–362.

17. Gromov, V. E., Konovalov, S. V., Ivanov, Yu. F., Osintsev, K. A., Shlyarova, Yu. A. & Semin, A. P. (2022). Struktura i svoystva vysokoentropiynykh splavov. Novokuznetsk: Sibirskiy gosudarstvennyy industrial'nyy universitet. P. 230. (In Russ.).

18. Gromov, V. E., Konovalov, S. V., Ivanov, Yu. F., Shliarova, Yu. A., Vorobyov, S. V. & Semin, A. P. (2022). Structure and properties of the CrMnFeCoNi high-entropy alloy irradiated with a pulsed electron beam. *Journal Mater. Res. and Techn.*, *19*, 4258–4269.

19. Osintsev, K. A., Gromov, V. E., Ivanov, Yu. F., Konovalov, S. V., Panchenko, I. A. & Vorobyov, S. V. (2021). Evolution of structure in AlCoCrFeNi HEA irradiated by pulsed electron beam. *Metals*, *11*(8), 1228.

20. Gromov, V. E., Ivanov, Yu. F., Osintsev, K. A., Vorob'yev, S. V. & Panchenko, I. A. (2022). Fraktografiya poverkhnosti razrusheniya vysokoentropiynogo splava CrMnFeCoNi posle elektronno-puchkovoy obrabotki. Izvestiya vuzov. *Chernaya metallurgiya*, *65*(6), 427–433. (In Russ.).

21. Gromov, V. E., Shlyarova, Yu. A., Ivanov, Yu. F., Konovalov, S. V. & Vorob'yev, S. V. (2022). Vliyaniye elektronno-puchkovoy obrabotki na kharakter razrusheniye vysokoentropiynogo Cr–Mn–Fe–Co–Ni splava. *Metallovedeniye i termicheskaya obrabotka metallov*, *5*(803), 35–39. (In Russ.).

22. Gromov, V. E., Ivanov, Yu. F., Konovalov, S. V. & Osintsev, K. A. (2021). Effect of electron beam treatment on the structure and properties of AlCoCrFeNi high-entropy alloy. *CIS Iron and Steel Review*, *22*, 72–76.

23. Egerton, F. R. (2016). Physical Principles of Electron Microscopy. Basel. P. 196.

24. Kumar, C. S. S. R. (2014). Transmission Electron Microscopy. Characterization of Nanomaterials. New York. P. 717.

25. Carter, C. B. & Williams, D. B. (2016). Transmission Electron Microscopy. Berlin. P. 518.

Information about the authors

Yu. F. Ivanov – Doctor of Physical and Mathematical Sciences, Professor, Chief Researcher of the Institute of High-Current Electronics of the Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences.

M. O. Efimov – Engineer, Department of Scientific Research, Siberian State Industrial University.

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

Yu. A. Shlyarova – PhD student, Department of Natural Sciences prof. V.M. Finkel, Siberian State Industrial University.

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

I. A. Panchenko – Candidate of Technical Sciences, Head of the 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 14.11.2023; одобрена после рецензирования 17.01.2024; принята к публикации 01.02.2024.

The article was received by the editorial board on 14 Nov. 23; approved after reviewing 17 Jan. 24; accepted for publication 01 Feb. 24.

Фундаментальные проблемы современного материаловедения. 2024. Т. 21. № 1. С. 17–27
Fundamental'nye problemy sovremennogo materialovedenia (Basic Problems of Material Science (BPMS)). 2024; 1(21): 17–27

Научная статья
1.3.8. Физика конденсированного состояния (физико-математические науки)
УДК 669.056.91+621.45.038.72
doi: 10.25712/ASTU.1811-1416.2024.01.002

ВЛИЯНИЕ ПЕНТАОКСИДА ТАНТАЛА В ПЭО-ПОКРЫТИЯХ НА МАГНИЕВОМ СПЛАВЕ МА8 НА ИХ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И СПОСОБНОСТЬ К ОБРАЗОВАНИЮ АПАТИТОВ В УСЛОВИЯХ *IN VITRO*

Игорь Михайлович Имшинецкий[1†], Виктория Викторовна Кашепа[2], Константинэ Вахтангович Надараиа[3], Дмитрий Валерьевич Машталяр[4], Сергей Леонидович Синебрюхов[5], Сергей Васильевич Гнеденков[6]

[1, 2, 3, 4, 5, 6] Институт химии ДВО РАН, просп. 100-летия Владивостока, 159, 690022, Владивосток, Россия
[1] igorimshin@gmail.com[†], https://orcid.org/0000-0002-5055-1834
[2] kashepavv@gmail.com, https://orcid.org/0000-0002-1610-095X
[3] nadaraiakv@mail.ru, https://orcid.org/0000-0001-7835-2231
[4] madiva@inbox.ru, https://orcid.org/0000-0001-9645-4936
[5] sls@ich.dvo.ru, https://orcid.org/0000-0002-0963-0557
[6] svg21@hotmail.com, https://orcid.org/0000-0003-1576-8680

Аннотация. В работе представлены результаты исследования влияния концентрации пентаоксида тантала в покрытиях, полученных методом плазменного электролитического оксидирования (ПЭО), на их электрохимические свойства и изучена способность данных покрытий к образованию апатитов в условиях *in vitro*. Согласно результатам анализа электрохимического поведения покрытий в растворе, имитирующем плазму крови человека по минеральному составу (SBF-растворе), модуль импеданса Ta_2O_5-содержащих ПЭО-покрытий, в среднем более чем на 2 порядка выше по сравнению с модулем импеданса сплава МА8 без покрытия. Введение в состав электролита наночастиц Ta_2O_5 и увеличение содержания пентаоксида тантала в составе ПЭО-покрытий приводит к снижению их защитных свойств, по сравнению с базовым ПЭО-слоем. Установлено, что первые кластеры апатитов появляются на поверхности ПЭО-покрытия уже после 1 дня выдержки в SBF-растворе. Через 28 дней ПЭО-покрытие полностью покрывается слоем апатитов с пластинчатой морфологией. На 21 сутки выдержки Ta_2O_5-содержащего ПЭО-покрытия в SBF-растворе концентрация ионов Ca^{2+} в растворе стабилизируется, что обусловлено достижением равновесия окружающего раствора с образовавшимся слоем апатитов.

Ключевые слова: плазменное электролитическое оксидирование, пентаоксид тантала, магний, антикоррозионная защита, защитные покрытия, биоактивные покрытия.

Благодарности: Работа выполнена в рамках гранта Российского научного фонда № 22-23-00937.

Для цитирования: Имшинецкий И.М., Кашепа В.В., Надараиа К.В., Машталяр Д.В., Синебрюхов С.Л., Гнеденков С.В. Влияние пентаоксида тантала в ПЭО-покрытиях на магниевом сплаве МА8 на их электрохимические свойства и способность к образованию апатитов в условиях *in vitro* // Фундаментальные проблемы современного материаловедения. 2024. Т. 21, № 1. С. 17–27. doi: 10.25712/ASTU.1811-1416.2024.01.002.

© И.М. Имшинецкий, В.В. Кашепа, К.В. Надараиа, Д.В. Машталяр, С.Л. Синебрюхов, С.В. Гнеденков, 2024

Original article

THE EFFECT OF TANTALUM PENTOXIDE CONTENT IN PEO-COATINGS FOREMED ON MA8 MAGNESIUM ALLOY ON ELECTROCHEMICAL PROPERTIES AND *IN VITRO* APATITE-FORMING ABILITY

Igor M. Imshinetskiy[1†], Victoria V. Kashepa[2], Konstantine V. Nadaraia[3], Dmitry V. Mashtalyar[4], Sergey L. Sinebryukhov[5], Sergey V. Gnedenkov[6]

[1, 2, 3, 4, 5, 6] Institute of Chemistry, FEB RAS, 100th anniversary of Vladivostok Ave., 159, Vladivostok, 690022, Russia
[1] igorimshin@gmail.com†, https://orcid.org/0000-0002-5055-1834
[2] kashepavv@gmail.com, https://orcid.org/0000-0002-1610-095X
[3] nadaraiakv@mail.ru, https://orcid.org/0000-0001-7835-2231
[4] madiva@inbox.ru, https://orcid.org/0000-0001-9645-4936
[5] sls@ich.dvo.ru, https://orcid.org/0000-0002-0963-0557
[6] svg21@hotmail.com, https://orcid.org/0000-0003-1576-8680

Abstract. The paper presents the results of a study of the effect of the concentration of tantalum pentoxide in coatings obtained by plasma electrolytic oxidation (PEO) on their electrochemical properties and on the *in vitro* apatite-forming ability. According to the results of the analysis of the electrochemical behavior of the coatings in SBF, the impedance modulus of Ta_2O_5-containing PEO-coatings is, on average, more than 2 orders of magnitude higher than the impedance modulus of the uncoated MA8 alloy. An increase in the content of tantalum pentoxide in the composition of the PEO-coatings leads to a decrease in their protective properties. It was found that the first clusters of apatite appear on the surface of the PEO-coating after 1 day of soaking in SBF. After 28 days the PEO-coating is completely covered with a layer of apatite with plate-like morphology. During 21 days of exposure of the Ta_2O_5-containing PEO-coating in SBF, the concentration of Ca^{2+} ions in the solution stabilizes, which is due to the reaching of equilibrium between the medium and formed layer of apatite.

Keywords: plasma electrolytic oxidation, tantalum pentoxide, magnesium, corrosion protection, protective coatings, bioactive coatings.

Acknowledgements: The work is carried out within the framework of the project of the Russian Science Foundation No. 22-23-00937.

For citation: Imshinetskiy, I. M., Kashepa, V. V., Nadaraia, K. V., Mashtalyar, D. V., Sinebryukhov, S. L. & Gnedenkov, S. V. (2024). The effect of tantalum pentoxide content of PEO-coatings on magnesium alloy on the electrochemical properties and *in vitro* apatite-forming ability. *Fundamental'nye problemy sovremennogo materialovedenia (Basic Problems of Material Science (BPMS))*, 21(1), 17–27. (In Russ.). doi: 10.25712/ASTU.1811-1416.2024.01.002.

Введение

Металлы и сплавы широко используются в качестве биосовместимых материалов в клинической практике. В частности, в силу своих физико-механических свойств и биоинертности, они получили распространённость в качестве материалов для изготовления систем остеосинтеза, незаменимых при лечении костных переломов. Новым этапом в развитии методов репаративной регенерации костной ткани стали биодеградируемые системы фиксации, которые лишены такого недостатка традиционного металлоостеосинтеза, как необходимость вторичной операции по извлечению импланта [1]. Одним из металлов, который потенциально может быть использован в качестве материала для изготовления данных систем, является магний. Благодаря высокой динамической прочности, импланты на основе сплавов магния способны обеспечивать более качественную иммобилизацию кости по сравнению с их полимерными аналогами. К тому же магний является естественным для организма элементом и продукты его коррозии нетоксичны [2]. Вышеперечисленные достоинства делают магниевые сплавы перспективными для удовлетворения потребностей современной медицины в биоразлагаемых металлических материалах, снижающих количество необходимых операций и сроки реабилитации пациентов.

Основным препятствием для использования магниевых имплантов являются высокая электрохимическая активность магния и сложность контроля процесса его биорезорбции. Интенсивные коррозионные процессы, проте-

кающие на поверхности магниевых сплавах в живом организме, приводят к образованию эмфизем вследствие избыточного выделения водорода [3], а также к повреждению окружающих имплант тканей ввиду местного подщелачивания [4]. Данные негативные последствия могут быть исключены путем снижения скорости биорезорбции магния до уровня, при котором продукты его окисления не оказывают негативного влияния на организм и легко интегрируются в естественный метаболический процесс [5].

Для предотвращения быстрой деградации изделий на основе магния, в том числе и внутри живого организма, могут быть применены различные методы модификации поверхности [6]. Перспективными для практического применения являются способы формирования гетерооксидных покрытий с использованием плазменного электролитического оксидирования (ПЭО). ПЭО-покрытия сами по себе обладают хорошими защитными свойствами и развитой структурой, обеспечивающей большую площадь поверхности для адгезии и пролиферации остеогенных клеток, улучшающей остеоинтеграцию импланта. Кроме того, такие покрытия могут быть модифицированы различными биоактивными компонентами, например, препаратами, ингибирующими опухолевую инвазию [7], антибиотиками [8], наночастицами обеспечивающими антибактериальные [9] и остеокондуктивные свойства [10], что в совокупности с развитой морфологией ПЭО-покрытий делает их перспективными в качестве защитных слоев для металлических имплантов.

Существует ряд неорганических соединений, которые обладают биологической активностью и могут быть использованы для модификации ПЭО-покрытий. Одним из таких соединений является пентаоксид тантала (Ta_2O_5), который обладает антибактериальными свойствами и активирует образование кальций-фосфатного слоя [11]. Данный оксид, имеет отрицательный дзета-потенциал в нейтральных водных средах [12], что не только инициирует формирование гидроксиапатита, но и улучшает адгезию белков на поверхности биоматериала [12].

Принимая во внимание вышеизложенное, ПЭО-покрытия, формируемые на поверхности магниевых сплавов, и содержащие в своем составе Ta_2O_5, представляют интерес в качестве многофункциональных слоев, ускоряющих процесс остеосинтеза. Повышение биоактивности материала путем формирования антикоррозионных Ta_2O_5-содержащих ПЭО-слоев может способствовать улучшению адгезии клеток и белков к поверхности импланта, повышению способности к интеграции с костной тканью.

Материалы и методика исследования

В качестве подложки для ПЭО-покрытий использовались пластины из магниевого сплава МА8 (в масс. %: 1,30 Mn; 0,15 Ce; остальное – Mg) размером 20 мм × 15 мм × 2 мм. Перед формированием покрытий образцы шлифовались и обезжиривались. Процесс формирования проводился в биполярном режиме оксидирования, подробно описанном в предыдущей работе. В качестве базового электролита был выбран водный раствор NaF (5 г/л) и Na_2SiO_3 (20 г/л), содержащий наночастицы β-Ta_2O_5 размером до 200 нм (Редкийметалл.рф) в концентрации: 0, 2, 4, 6, и 8 г/л (образцы далее по тексту обозначены как Т0, Т2, Т4, Т6 и Т8, соответственно).

Оценка способности покрытий к формированию апатитов в условиях *in vitro* производилась в SBF-растворе (SBF – Simulated Body Fluid) [13], близком по ионному составу плазме крови человека. Процесс образования апатитов был изучен на образцах с покрытием, сформированным в электролите, содержащем 6 г/л Ta_2O_5. Такое покрытие, согласно результатам предшествующей работы, продемонстрировало наилучшие механические характеристики при оптимальном сочетании содержания пентаоксида тантала и морфологических характеристиках. Приготовление SBF-раствора и оценка способности покрытий к образованию апатитов проводились в соответствии с методикой, представленной в ISO 23317 [13]. Образцы выдерживали в SBF-растворе в течение 28 дней при температуре (36,5 ± 0,5) °C с извлечением контрольных образцов после 1, 7, 14 и 21 суток экспозиции. После эксперимента образцы промывались деионизированной водой и сушились в эксикаторе.

Анализ морфологии покрытий до и после выдержки в SBF-растворе проводился с помощью микрофотографий, полученных на сканирующем электронном микроскопе (СЭМ) Sigma 300 (Carl Zeiss, Германия) в режимах регистрации обратно-рассеянных электронов (ОРЭ) и вторичных электронов (ВЭ).

Картирование элементного состава покрытий осуществлялось с помощью энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (ЭДС) на аналитической приставке INCA X-act (Oxford Instruments, США).

Элементный состав покрытий исследовали методом энергодисперсионного рентгенофлуоресцентного анализа (ЭДРФА) на спектрометре EDX-800HS (Shimadzu, Япония).

Контроль состава SBF-раствора в процессе выдержки образцов проводился методом атомно-адсорбционной спектроскопии (ААС) с помощью атомно-абсорбционного спектрометра AA-6200 (Shimadzu, Япония).

Электрохимические свойства сформированных покрытий были исследованы методом электрохимической импедансной спектроскопии. Измерения проводились в трехэлектродной ячейке, подключенной к установке VersaSTAT MC (Princeton Applied Research, США). В качестве электролита применялся SBF-раствор. Измерения проводились при температуре (36,5 ± 0,5) °C. Электродом сравнения служил насыщенный каломельный электрод. Рабочая площадь образца составляла 1 см^2. Для достижения электрохимического равновесия перед началом измерений образцы выдерживались в электролите в течение 30 мин. В качестве возмущающего импульса использовался синусоидальный сигнал амплитудой 10 мВ. Спектр записывался при значении потенциала свободной коррозии в диапазоне частот от 0,01 Гц до 1 МГц, с логарифмической разверткой 7 точек на декаду. Обработку данных и моделирование импедансных спектров производилось с помощью программного обеспечения ZView 4.

Результаты и их обсуждение

Результаты исследования электрохимических свойств покрытий в SBF-растворе методом ЭИС представлены в виде диаграмм Боде (рис.1, таблица 1) как зависимости модуля импеданса $|Z|$ (Ом·см^2) и фазового угла θ (°) от частоты f (Гц). Результаты моделирования полученных спектров с помощью эквивалентной электрической схемы (ЭЭС) представлены в таблице 1 в виде оптимальных значений параметров элементов используемой ЭЭС. При моделировании вместо идеальной емкости был использован элемент постоянного сдвига фазы (CPE) вследствие гетерогенности исследуемых покрытий. Импеданс элемента CPE рассчитывается в соответствии с уравнением:

$$Z_{CPE}(\omega) = \frac{1}{Q(i\omega)^n},$$

где ω – круговая частота; Q – предэкспоненциальный множитель, являющийся частотно независимым; i – мнимая единица; n – показатель степени, определяющий характер частотной зависимости ($-1 \le n \le 1$).

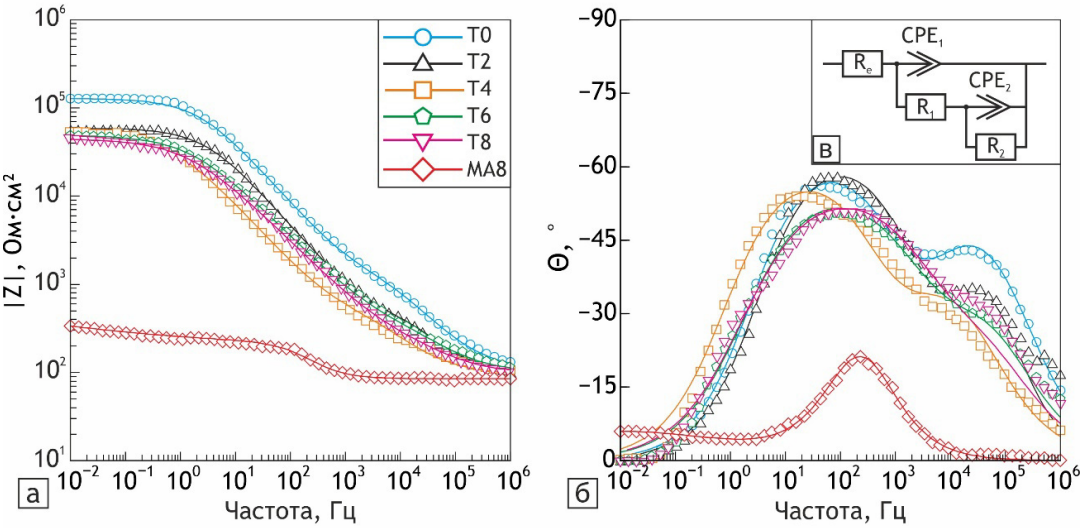


Рис.1. Боде диаграммы для полученных ПЭО-покрытий в SBF-растворе (а, б) и ЭЭС, использованная для их моделирования (в). Экспериментальные данные отображены символами; результаты моделирования представлены сплошной линией

Fig.1. Bode plots for the obtained PEO-coatings in SBF (a, b) and equivalent electrical circuit used for fitting (c). Experimental data are represented by symbols; fitted curve is represented by solid line

Таблица 1. Расчетные параметры элементов ЭЭС для исследуемых образцов. $|Z|_{f = 0,01\ Hz}$ – модуль импеданса, измеренный на частоте $f = 0,01$ Гц

Table 1. Calculated parameters of equivalent electrical circuit for the studied coatings. $|Z|_{f = 0,01\ Hz}$ was measured at the frequency $f = 0.01$ Hz

Образец	$\lvert Z\rvert_{f = 0,01\ Гц}$, Ом·см^2	R_1, Ом·см^2	CPE_1		R_2, Ом·см^2	CPE_2	
			Q_1, $\frac{c^n}{\text{Ом}\cdot\text{см}^2}$	n		Q_2, $\frac{c^n}{\text{Ом}\cdot\text{см}^2}$	n
МА8	$3,7\cdot10^2$	$1,3\cdot10^2$	$2,4\cdot10^{-5}$	0,84	$2,8\cdot10^2$	$1,2\cdot10^{-2}$	0,32
Т0	$1,3\cdot10^5$	$2,0\cdot10^3$	$4,1\cdot10^{-7}$	0,71	$1,3\cdot10^5$	$7,0\cdot10^{-7}$	0,77
Т2	$5,9\cdot10^4$	$9,5\cdot10^2$	$9,2\cdot10^{-7}$	0,71	$5,9\cdot10^4$	$9,3\cdot10^{-7}$	0,73
Т4	$5,6\cdot10^4$	$8,0\cdot10^2$	$2,4\cdot10^{-6}$	0,68	$5,6\cdot10^4$	$3,1\cdot10^{-6}$	0,72
Т6	$4,8\cdot10^4$	$4,6\cdot10^2$	$1,1\cdot10^{-6}$	0,67	$5,3\cdot10^4$	$2,8\cdot10^{-6}$	0,63
Т8	$4,7\cdot10^4$	$3,8\cdot10^2$	$1,9\cdot10^{-6}$	0,65	$5,0\cdot10^4$	$3,0\cdot10^{-6}$	0,63

Анализ представленных спектров показывает, что зависимость фазового угла θ от частоты f для полученных покрытий представлена двумя временными константами и может быть описана с помощью ЭЭС, содержащей две соединенные последовательно-параллельно *R-CPE*-цепочки (рис.1в). R_e отвечает за сопротивление электролита, CPE_1 описывает геометрическую емкость покрытия, R_1 отвечает за сопротивление внешнего пористого слоя, а CPE_2-R_2-цепочка отвечает за беспористый подслой, прилегающий к металлу.

Спектр для сплава МА8 без ПЭО-покрытия может быть описан с использованием идентичной ЭЭС (рис.1в) с двумя временными константами. Элементы CPE_1 и R_1 для магниевого сплава без покрытия ответственны за емкость и сопротивление двойного электрического слоя, CPE_2 и R_2 представляют емкость слоя продуктов коррозии сплава, включающих MgO, $Mg(OH)_2$, и сопротивление переносу заряда через этот слой [14].

Основываясь на представленных данных, можно сделать вывод, что модуль импеданса $|Z|_{f = 0,\ 01\ Гц}$ для образцов с ПЭО-покрытиями более чем на 2 порядка превышает $|Z|_{f = 0,01\ Гц}$ для МА8 без покрытия. Благодаря своей морфологической структуре базовое ПЭО-покрытие продемонстрировало наибольший модуль импеданса $|Z|_{f = 0,01\ Гц}$ ($1,3\cdot10^5$ Ом·см^2).

Добавление наночастиц пентаоксида тантала приводит к снижению защитных свойств покрытий по сравнению с базовым ПЭО-слоем вследствие увеличения гетерогенности и пористости формируемых ПЭО-покрытий. Об увеличении глубины пор и уменьшении толщины беспористой части ПЭО-слоя свидетельствуют уменьшение величин R_2 и увеличение значений CPE_2 (являющимся в первом приближении аналогом электрической емкости) при возрастании концентрации наночастиц Ta_2O_5 в электролите. При этом уровень защитных свойств ПЭО-слоев, содержащих Ta_2O_5, близок: значения модуля импеданса для Т2-Т8 варьируются в довольно узком диапазоне от $5,9\cdot10^4$ до $4,7\cdot10^4$·Ом·см^2. Таким образом, ПЭО-покрытия, содержащие Ta_2O_5, обеспечивают достаточно высокую противокоррозионную защиту, несмотря на некоторое ухудшение характеристик по сравнению с базовым ПЭО-слоем.

Принимая во внимание развитую морфологию ПЭО-покрытий, которая была подробно изучена в предыдущей работе, удельное сопротивление внешнего пористого слоя R_1 для всех образцов значительно ниже, по сравнению с

сопротивлением барьерного беспористого подслоя (R_2).

В ряду образцов Т2-Т8 наблюдается снижение величин R_1 и R_2, что свидетельствует об уменьшении сопротивления покрытия в целом.

Показатель степени n в CPE_2 для покрытий Т2, Т4, Т6 и Т8 также снижается с увеличением концентрации наноматериала в электролите, что обусловлено увеличением шероховатости и гетерогенности ПЭО-слоев при внедрении наночастиц Ta_2O_5.

Согласно результатам предшествующей работы, оптимальное сочетание состава и морфологических особенностей наблюдается для ПЭО-покрытий, полученных в электролите, содержащем 6 г/л Ta_2O_5 (Т6). В соответствии с этим, был проведен анализ способности ПЭО-покрытий Т6 к образованию апатитов в условиях *in vitro*.

На рис.2 представлена сводная гистограмма, обобщающая результаты ЭДРФА-анализа образца Т6 после выдержки в SBF-растворе в течение 1, 7, 14, 21 и 28 дней. Необходимо отметить, что исходный образец Т6 до выдержки в SBF-растворе не содержит кальция и фосфора в составе поверхностных слоев. Как следует из анализа представленных данных, содержание кальция и фосфора на поверхности покрытия Т6 увеличивается со временем выдержки образца в SBF-растворе вследствие взаимодействия компонентов SBF-раствора с ПЭО-покрытием. Под действием таких факторов, как развитая поверхность, состав ПЭО-покрытия, его коррозионная устойчивость, из SBF-раствора [15] на поверхность покрытий осаждаются кальций-фосфатные соединения.

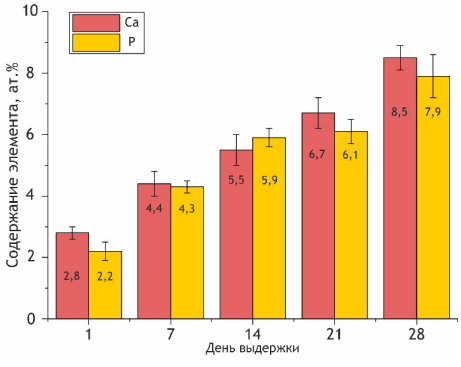


Рис.2. Изменение содержания кальция и фосфора на поверхности образца Т6 в течение выдержки в SBF-растворе

Fig.2. Evolution of the calcium and phosphorus content on the surface of the T6 sample during soaking in SBF-solution

Основными причинами образования апатитов являются насыщенность SBF-раствора ионами кальция и фосфат-ионами, а также наличие большого количества потенциальных центров нуклеации апатитов на развитой поверхности ПЭО-слоя.

Кроме того, коррозионные процессы магниевого сплава в SBF-растворе сопровождаются локальным повышением pH и образованием $Mg(OH)_2$ [4]. Локальное подщелачивание интенсифицирует процесс гомогенного зародышеобразования апатитов [16].

Следует отметить, что взаимодействие ПЭО-покрытия с компонентами SBF-раствора в большей степени обусловлены химическим составом ПЭО-покрытия, а именно содержанием таких соединений как $MgSiO_3$, Mg_2SiO_4 [17] и внедренного Ta_2O_5 [18]. В водной среде гидратированные частицы силикатов магния [19] и пентаоксида тантала [20] имеют отрицательный дзета-потенциал, что способствует сорбции катионов кальция и существенно ускоряет процесс формирования гидроксиапатита [21].

В таблице 2 приведено изменение концентрации ионов Ca^{2+} и Mg^{2+} в SBF-растворе в течение выдержки образца Т6, определенное методом ААС. Как следует из представленных данных, концентрация ионов Mg^{2+} постепенно увеличивается со временем выдержки, что связано с протекающими коррозионными процессами.

Таблица 2. Концентрация ионов в SBF-растворе в течение выдержки в нем образца Т6

Table 2. Concentration of ions in the SBF solution after soaking of the T6 sample

День выдержки	Концентрация иона, мг/л	
	Mg^{2+}	Ca^{2+}
1	112	76
7	157	65
14	188	55
21	211	48
28	256	48

Концентрация Ca^{2+} значительно снижается, что может быть объяснено переходом кальция из его растворенного состояния в твердую фазу апатитов. Длительная выдержка приводит к стабилизации содержания ионов кальция, что, вероятно, связано с формированием равномерного по площади образца кальций-фосфатного слоя [22]. На данном этапе образовавшийся

слой апатитов достигает равновесия с SBF-раствором.

Влияние выдержки в SBF-растворе в течение 1 и 28 дней на морфологию ПЭО-слоя и распределение Ca и P на поверхности покрытия Т6 отображено на СЭМ-изображениях и картах распределения элементов на рис.3. Представленные изображения свидетельствуют о том, что уже после первого дня выдержки на поверхности покрытия наблюдается образование кластеров, которые, вероятно, отвечают агломератам апатитов. После 28 дней выдержки на поверхности ПЭО-слоя четко различимы крупные кластеры кальций-фосфатов, достигающие размера 10-15 мкм. В обоих случаях наблюдаемые образования соответствуют областям с наибольшей концентрацией кальция и фосфора (рис.3в-е), что согласуется с предположением об образовании апатитов.

Стоит заметить, что наблюдаемые в нашем случае кальций-фосфатные соединения были рентгеноаморфны, что может быть обусловлено низкой кристалличностью сформированного слоя вследствие присутствия ионов магния, замедляющих сорбцию ионов кальция и увеличивающих время образования гидроксиапатита [23]. Возможно также, что концентрация апатитов на поверхности покрытия находится ниже предела обнаружения методом рентгенофазового анализа.

На рис.4 показаны морфологические особенности покрытия Т6 после 28 дней выдержки в SBF-растворе по сравнению с исходной поверхностью образца. Структура образовавшегося слоя апатитов имеет характерное пластинчатое строение, которое хорошо различимо при более высокой кратности увеличения (рис.5) и согласуется с литературными данными [24]. На изображениях, полученных в режиме съемки ОРЭ (рис.4в,г) на поверхности покрытия наблюдаются агломераты, предположительно, наночастиц Ta_2O_5 в виде светлых областей. По истечении 28 дней выдержки в SBF-растворе, кальций-фосфатным слоем покрыта вся поверхность образца Т6, включая агломераты внедренных наночастиц.

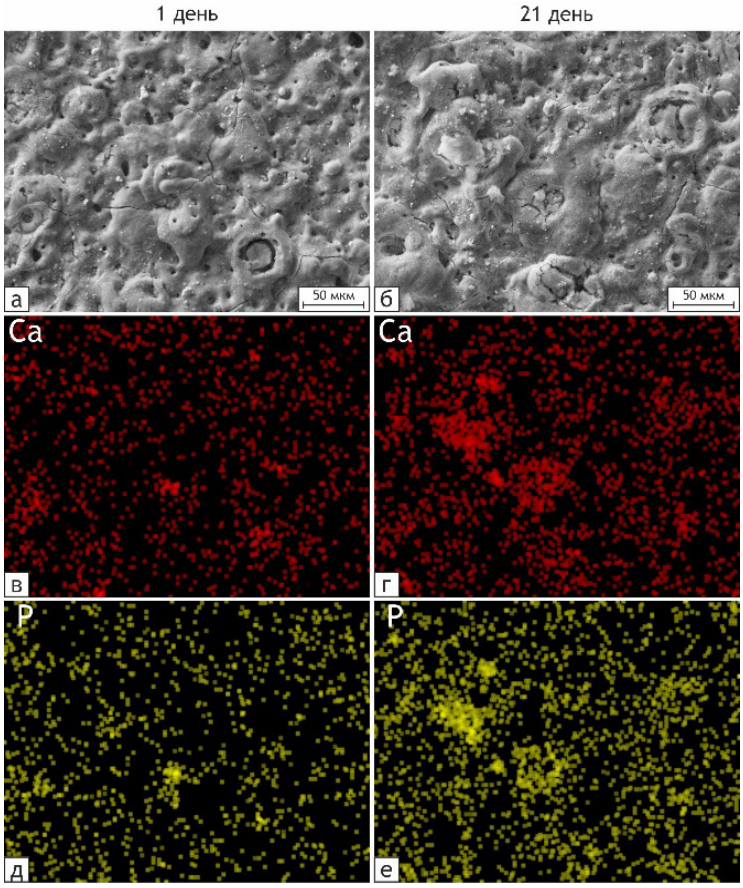


Рис.3. СЭМ-изображения поверхности образца Т6 после 1 (а, в, д) и 28 (б, г, е) дня выдержки в SBF-растворе

Fig.3. SEM images of the surfaces of the T6 sample after 1 (a, c, e) and 28 (b, d, e) days of soaking in SBF

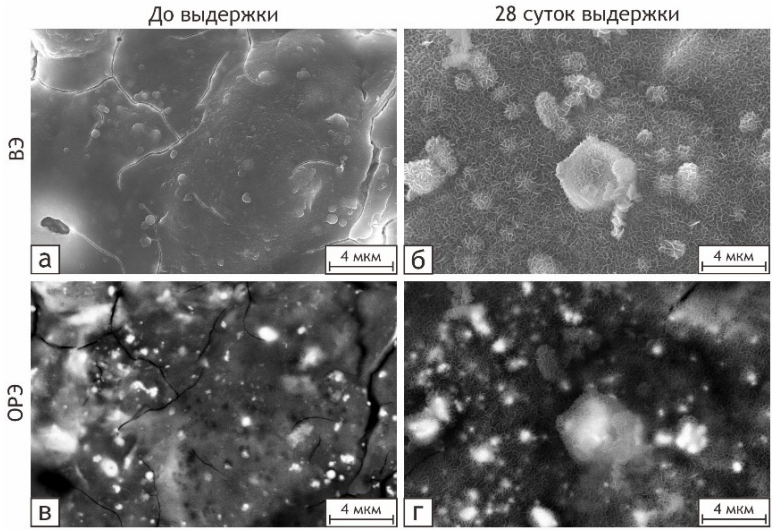


Рис.4. СЭМ-изображения поверхности образца Т6 до (а, в) и после (б, г) 28-суточной выдержки в SBF-растворе, полученные в режиме регистрации вторичных электронов (ВЭ) и обратнорассеянных электронов (ОРЭ)

Fig.4. SEM images of the T6 sample surface before (a, c) and after (b, d) 28-days soaking in SBF obtained in secondary electron (SE) and back-scattering electron (BSE) imaging modes

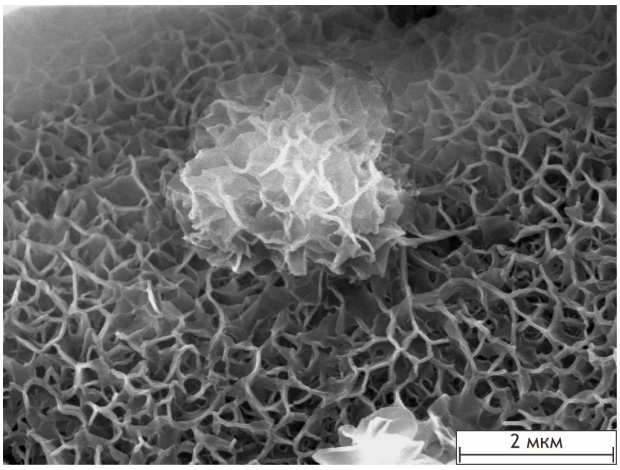


Рис.5. СЭМ-изображение, отражающее морфологию поверхности образца Т6 после 28 суток выдержки в SBF-растворе

Fig.5. SEM image demonstrating T6 sample surface morphology after 28-days soaking in SBF

Заключение

В настоящей работе были изучены электрохимические характеристики ПЭО-покрытий, содержащих Ta_2O_5, и образование кальций-фосфатного слоя на поверхности образца в условиях *in vitro.* Методом электрохимической импедансной спектроскопии было установлено, что образцы с ПЭО-покрытием характеризуются модулем импеданса, более чем на два порядка превышающим $|Z|_{f=0,01\ Hz}$ для сплава МА8 без покрытия. Внедрение наночастиц Ta_2O_5 приводит к небольшому снижению защитных свойств ПЭО-покрытия (в сравнении с ПЭО-слоем, не содержащем в своем составе частиц пентаоксида тантала) в результате формирования гетерооксидных слоев с более высокой пористостью.

Первые кластеры кальций-фосфатного слоя появляются на поверхности ПЭО-покрытия уже после 1 дня выдержки в SBF-растворе. Через 28 дней ПЭО-слой полностью покрывается слоем апатитов с пластинчатой морфологией.

При выдержке ПЭО-покрытий в SBF-растворе концентрация ионов Ca^{2+} в нем снижается в течение 21 дня из-за перехода ионов кальция из жидкой в твердую фазу в виде кальций-фосфатов. Данного времени достаточно

для минерализации апатитов на поверхности ПЭО-покрытия, после чего концентрация ионов Ca^{2+} в SBF-растворе стабилизируется.

ПЭО-покрытия, содержащие Ta_2O_5, проявляют способность к формированию биомиметического апатита *in vitro* и демонстрируют высокую электрохимическую стойкость в среде, имитирующей плазму крови человека по ионному составу, по сравнению с магниевым сплавом без покрытия. Данные слои способны существенно улучшить остеоинтеграцию имплантов из сплавов магния, перспективных для создания биодеградируемых систем накостного остеосинтеза.

Список литературы

1. Krishnan R., Pandiaraj S., Muthusamy S., Panchal H., Alsoufi M.S. et al. Biodegradable magnesium metal matrix composites for biomedical implants: synthesis, mechanical performance, and corrosion behavior – a review // Journal of Materials Research and Technology. 2022. V. 20. P. 650–670.

2. Marukawa E., Tamai M., Takahashi Y., Hatakeyama I., Sato M. et al. Comparison of magnesium alloys and poly-l-lactide screws as degradable implants in a canine fracture model // Journal of Biomedical Materials Research Part B: Applied Biomaterials. 2016. V. 104, N 7. P. 1282–1289.

3. Zhao D., Wang T., Nahan K., Guo X., Zhang Z. et al. In vivo characterization of magnesium alloy biodegradation using electrochemical H2 monitoring, ICP-MS, and XPS // Acta Biomaterialia. 2017. V. 50. P. 556–565.

4. Lamaka S.V., Gonzalez J., Mei D., Feyerabend F., Willumeit-Römer R. et al. Local pH and Its Evolution Near Mg Alloy Surfaces Exposed to Simulated Body Fluids // Advanced Materials Interfaces. 2018. V. 5, N 18. P. 1800169.

5. Seitz J.-M., Eifler R., Bach F.-W., Maier H. J. Magnesium degradation products: Effects on tissue and human metabolism // Journal of Biomedical Materials Research Part A. 2014. V. 102, N 10. P. 3744–3753.

6. Tong P., Sheng Y., Hou R., Iqbal M., Chen L. et al. Recent progress on coatings of biomedical magnesium alloy // Smart Materials in Medicine. 2022. V. 3. P. 104–116.

7. Li M., Yao M., Wang W., Wan P., Chu X. et al. Nitrogen-containing bisphosphonate-loaded micro-arc oxidation coating for biodegradable magnesium alloy pellets inhibits osteosarcoma through targeting of the mevalonate pathway // Acta Biomaterialia. 2021. V. 121. P. 682–694.

8. Mashtalyar D.V., Nadaraia K.V., Plekhova N.G., Imshinetskiy I.M., Piatkova M.A. et al. Antibacterial Ca/P-coatings formed on Mg alloy using plasma electrolytic oxidation and antibiotic impregnation // Materials Letters. 2022. V. 317. P. 132099.

9. Liu D., Deng J., Liu Z., Jin J., Bi Y. et al. Effects of ZnO nanoparticles addition to plasma electrolytic oxidation coatings on magnesium alloy: Microstructure, in vitro corrosion and antibacterial properties // Journal of Materials Research. 2022. V. 37, N 18. P. 2897–2909.

10. Arun S., Lim B.-S., Ahn S.-G., Choe H.-C. Osteoconductive element-doped, porous, and low-elastic-modulus duplex coatings on a Ti-6Al-4 V alloy: a hybrid coating system for accelerating cell growth // Journal of Alloys and Compounds. 2023. V. 943. P. 169131.

11. Dai X.-J., Li X.-C., Wang C., Yu S., Yu Z.-T. et al. Effect of MAO/Ta_2O_5 composite coating on the corrosion behavior of Mg–Sr alloy and its in vitro biocompatibility // Journal of Materials Research and Technology. 2022. V. 20. P. 4566–4575.

12. Bousse L., Mostarshed S., Van Der Shoot B., de Rooij N., Gimmel P. et al. Zeta potential measurements of Ta_2O_5 and SiO_2 thin films // Journal of Colloid and Interface Science. 1991. V. 147, N 1. P. 22–32.

13. ISO 23317:2014 Implants for surgery – In vitro evaluation for apatite-forming ability of implant materials. BSI Standards Limited, 2014.

14. Wang L., Snihirova D., Deng M., Wang C., Vaghefinazari B. et al. Insight into physical interpretation of high frequency time constant in electrochemical impedance spectra of Mg // Corrosion Science. 2021. V. 187. P. 109501.

15. Zhu P., Masuda Y., Koumoto K. The effect of surface charge on hydroxyapatite nucleation // Biomaterials. 2004. V. 25, N 17. P. 3915–3921.

16. Miyazaki T., Ohtsuki C. Design of bioactive bone cement based on organic-inorganic hybrids // Orthopaedic Bone Cements. 2008. P. 358–376.

17. Mashtalyar D.V., Nadaraia K.V., Belov E.A., Imshinetskiy I.M., Kiryukhin D.P. et al. Synthesis of polymeric system based on polyethylene oxide and tetrafluoroethylene telomers to obtain films with switchable wettability // Journal of Molecular Liquids. 2022. V. 350. P. 118225.

18. Horandghadim N., Khalil-Allafi J., Urgen M. Effect of Ta_2O_5 content on the osseointegration and cytotoxicity behaviors in hydroxyapatite-Ta_2O_5 coatings applied by EPD on superelastic

NiTi alloys // Materials Science and Engineering: C. 2019. V. 102. P. 683–695.

19. Kusuma A.M., Liu Q., Zeng H. Understanding interaction mechanisms between pentlandite and gangue minerals by zeta potential and surface force measurements // Minerals Engineering. 2014. V. 69. P. 15–23.

20. Koshevaya E., Nazarovskaia D., Simakov M., Belousov A., Morozov V. et al. Surfactant-free tantalum oxide nanoparticles: synthesis, colloidal properties, and application as a contrast agent for computed tomography // Journal of Materials Chemistry B. 2020. V. 8, N 36. P. 8337–8345.

21. Miyazaki T., Kim H.-M., Kokubo T., Ohtsuki C., Kato H. et al. Mechanism of bonelike apatite formation on bioactive tantalum metal in a simulated body fluid // Biomaterials. 2002. V. 23, N 3. P. 827–832.

22 Yu Y., Bacsik Z., Edén M. Contrasting In Vitro Apatite Growth from Bioactive Glass Surfaces with that of Spontaneous Precipitation // Materials. 2018. V. 11, N 9. P. 1690.

23. Eanes E.D., Rattner S.L. The Effect of Magnesium on Apatite Formation in Seeded Supersaturated Solutions at pH 7.4 // Journal of Dental Research. 1981. V. 60, N 9. P. 1719–1723.

24. Chou Y.-F., Chiou W.-A., Xu Y., Dunn J.C., Wu B.M. The effect of pH on the structural evolution of accelerated biomimetic apatite // Biomaterials. 2004. V. 25, N 22. P. 5323–5331.

Информация об авторах

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

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

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

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

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

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

References

1. Krishnan, R., Pandiaraj, S., Muthusamy, S., Panchal, H., Alsoufi, M. S., Ibrahim, A. M. M., & Elsheikh, A. (2022). Biodegradable magnesium metal matrix composites for biomedical implants: synthesis, mechanical performance, and corrosion behavior – a review. *Journal of Materials Research and Technology*, *20*, 650–670.

2. Marukawa, E., Tamai, M., Takahashi, Y., Hatakeyama, I. & Sato, M. et al. (2016). Comparison of magnesium alloys and poly-l-lactide screws as degradable implants in a canine fracture model. *Journal of Biomedical Materials Research Part B: Applied Biomaterials*, *104*(7), 1282–1289.

3. Zhao, D., Wang, T., Nahan, K., Guo, X. & Zhang, Z. et al. (2017). In vivo characterization of magnesium alloy biodegradation using electrochemical H2 monitoring, ICP-MS, and XPS. *Acta Biomaterialia*, *50*, 556–565.

4. Lamaka, S. V., Gonzalez, J., Mei, D., Feyerabend, F. & Willumeit-Römer, R. et al. (2018). Local pH and Its Evolution Near Mg Alloy Surfaces Exposed to Simulated Body Fluids. *Advanced Materials Interfaces*, *5*(18), 1800169.

5. Seitz, J.-M., Eifler, R., Bach, F.-W., & Maier, H. J. (2014). Magnesium degradation products: Effects on tissue and human metabolism. *Journal of Biomedical Materials Research Part A*, *102*(10), 3744–3753.

6. Tong, P., Sheng, Y., Hou, R., Iqbal, M. & Chen, L. et al. (2022). Recent progress on coatings of biomedical magnesium alloy. *Smart Materials in Medicine*, *3*, 104–116.

7. Li, M., Yao, M., Wang, W., Wan, P. & Chu, X. et al. (2021). Nitrogen-containing bisphosphonate-loaded micro-arc oxidation coating for biodegradable magnesium alloy pellets inhibits osteosarcoma through targeting of the mevalonate pathway. *Acta Biomaterialia*, *121*, 682–694.

8. Mashtalyar, D. V., Nadaraia, K. V., Plekhova, N. G., Imshinetskiy, I. M. & Piatkova, M. A. et al. (2022). Antibacterial Ca/P-coatings formed on Mg alloy using plasma electrolytic oxidation and antibiotic impregnation. *Materials Letters*, *317*, 132099.

9. Liu, D., Deng, J., Liu, Z., Jin, J. & Bi, Y. (2022). Effects of ZnO nanoparticles addition to plasma electrolytic oxidation coatings on magnesium alloy: Microstructure, in vitro corrosion and antibacterial properties. *Journal of Materials Research*, *37*(18), 2897–2909.

10. Arun, S., Lim, B.-S., Ahn, S.-G. & Choe, H.-C. (2023). Osteoconductive element-doped, porous, and low-elastic-modulus duplex coatings on a Ti-6Al-4 V alloy: A hybrid coating system for accelerating cell growth. *Journal of Alloys and Compounds*, *943*, 169131.

11. Dai, X.-J., Li, X.-C., Wang, C., Yu, S. &

Yu, Z.-T. et al. (2022). Effect of MAO/Ta_2O_5 composite coating on the corrosion behavior of Mg–Sr alloy and its in vitro biocompatibility. *Journal of Materials Research and Technology*, *20*, 4566–4575.

12. Bousse, L., Mostarshed, S., Van Der Shoot, B., de Rooij, N. & Gimmel, P. et al. (1991). Zeta potential measurements of Ta_2O_5 and SiO_2 thin films. *Journal of Colloid and Interface Science*, *147*(1), 22–32.

13. (2014). ISO 23317:2014 Implants for surgery – In vitro evaluation for apatite-forming ability of implant materials. BSI Standards Limited.

14. Wang, L., Snihirova, D., Deng, M., Wang, C. & Vaghefinazari, B. et al. (2021). Insight into physical interpretation of high frequency time constant in electrochemical impedance spectra of Mg. *Corrosion Science*, *187*, 109501.

15. Zhu, P., Masuda, Y. & Koumoto, K. (2004). The effect of surface charge on hydroxyapatite nucleation. *Biomaterials*, *25*(17), 3915–3921.

16. Miyazaki, T. & Ohtsuki, C. (2008). Design of bioactive bone cement based on organic-inorganic hybrids. *Orthopaedic Bone Cements*, 358–376.

17. Mashtalyar, D. V., Nadaraia, K. V., Belov, E. A., Imshinetskiy, I. M. & Kiryukhin, D. P. et al. (2022). Synthesis of polymeric system based on polyethylene oxide and tetrafluoroethylene telomers to obtain films with switchable wettability. *Journal of Molecular Liquids*, *350*, 118225.

18. Horandghadim, N., Khalil-Allafi, J. & Urgen, M. (2019). Effect of Ta_2O_5 content on the osseointegration and cytotoxicity behaviors in hydroxyapatite-Ta_2O_5 coatings applied by EPD on superelastic NiTi alloys. *Materials Science and Engineering: C*, *102*, 683–695.

19. Kusuma, A. M., Liu, Q. & Zeng, H. (2014). Understanding interaction mechanisms between pentlandite and gangue minerals by zeta potential and surface force measurements. *Minerals Engineering*, *69*, 15–23.

20. Koshevaya, E., Nazarovskaia, D., Simakov, M., Belousov, A. & Morozov, V. et al. (2020). Surfactant-free tantalum oxide nanoparticles: synthesis, colloidal properties, and application as a contrast agent for computed tomography. *Journal of Materials Chemistry B*, *8*(36), 8337–8345.

21. Miyazaki, T., Kim, H.-M., Kokubo, T., Ohtsuki, C. & Kato, H. et al. (2002). Mechanism of bonelike apatite formation on bioactive tantalum metal in a simulated body fluid. *Biomaterials*, *23*(3), 827–832.

22. Yu, Y., Bacsik, Z. & Edén, M. (2018). Contrasting In Vitro Apatite Growth from Bioactive Glass Surfaces with that of Spontaneous Precipitation. *Materials*, *11*(9), 1690.

23. Eanes, E. D. & Rattner, S. L. (1981). The Effect of Magnesium on Apatite Formation in Seeded Supersaturated Solutions at pH 7.4. *Journal of Dental Research*, *60*(9), 1719–1723.

24. Chou, Y.-F., Chiou, W.-A., Xu, Y., Dunn, J. C. & Wu, B. M. (2004). The effect of pH on the structural evolution of accelerated biomimetic apatite. *Biomaterials*, *25*(22), 5323–5331.

Information about the authors

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

V. V. Kashepa – Engineer of the Ist category of the Institute of Chemistry, FEB RAS.

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

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

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

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

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

Статья поступила в редакцию 14.11.2023; одобрена после рецензирования 17.01.2024; принята к публикации 01.02.2024.

The article was received by the editorial board on 14 Nov. 23; approved after reviewing 17 Jan. 24; accepted for publication 01 Feb. 24.

Фундаментальные проблемы современного материаловедения. 2024. Т. 21. № 1. С. 28–35
Fundamental'nye problemy sovremennogo materialovedenia (Basic Problems of Material Science (BPMS)). 2024; 1(21): 28–35

Научная статья
1.3.8. Физика конденсированного состояния (физико-математические науки)
УДК 669.539.392:669.17:548.571:548.4
doi: 10.25712/ASTU.1811-1416.2024.01.003

АНАЛИЗ СТРУКТУРЫ ПОВЕРХНОСТНОГО СЛОЯ РЕЛЬСОВ СПЕЦИАЛЬНОГО НАЗНАЧЕНИЯ, ФОРМИРУЮЩЕЙСЯ В ПРОЦЕССЕ ЭКСПЛУАТАЦИИ

Михаил Анатольевич Порфирьев[1†], Юрий Федорович Иванов[2], Виктор Евгеньевич Громов[3], Юлия Андреевна Шлярова[4], Роман Евгеньевич Крюков[5]

[1, 3, 4, 5] Сибирский государственный индустриальный университет, ул. Кирова, 42, 654007, Новокузнецк, Россия
[2] Институт сильноточной электроники СО РАН, пр. Академический, 2/3, 634055, Томск, Россия
[1] mporf372@gmail.com†, https://orcid.org/0000-0003-3602-5739
[2] yufi55@mail.ru, https://orcid.org/0000-0001-8022-7958
[3] gromov@physics.sibsiu.ru, https://orcid.org/0000-0002-5147-5343
[4] rubannikova96@mail.ru, https://orcid.org/0000-0001-5677-1427
[5] rek_nzrmk@mail.ru, https://orcid.org/0000-0002-3394-7941

Аннотация. Методами просвечивающей электронной дифракционной микроскопии выполнен анализ структуры, фазового состава, дислокационной субструктуры в головке длинномерных дифференцированно закаленных рельсов специального назначения из стали Э90ХАФ после пропущенного тоннажа 187 млн. тонн брутто. Исследования проведены вдоль центральной оси и радиуса скругления выкружки на поверхности и на расстоянии 10 мм от нее. Установлено, что структура стали представлена зернами пластического перлита и феррито-карбидной смеси с частицами карбида пластической и глобулярной морфологии. Выявлена фрагментация пластин цементита (размеры фрагментов 10-12 нм) и феррита (размеры фрагментов 250-500 нм). Отмечено формирование изгибных контуров экстинкции, свидетельствующих об упруго-напряженном состоянии головки рельсов в результате длительной эксплуатации. Выявлены источники кривизны-кручения кристаллической решетки- внутрифазные (границы раздела зерен перлита) и межфазные (границы раздела пластин феррита и цементита перлитных колоний) границы. Формирующаяся структура на поверхности катания отличается от структуры поверхности выкружки. В последней не выявляется субзеренной структуры. Проведено сравнение деформационного преобразования поверхностных слоев с ранее опубликованными результатами для рельсов общего назначения из доэвтектоидной стали. Рассмотрены механизмы разрушения пластин цементита и повторного выделения частиц наноразмерной карбидной фазы округлой формы (третичный цементит). Проведено сравнение скалярной плотности дислокационной субструктуры поверхности катания по центральной оси и радиусу скругления выкружки.

Ключевые слова: рельсы, тонкая структура, скалярная плотность дислокаций, цементит, разрушение, эксплуатация.

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

Для цитирования: Порфирьев М.А., Иванов Ю.Ф., Громов В.Е., Шлярова Ю.А., Крюков Р.Е. Анализ структуры поверхностного слоя рельсов специального назначения, формирующейся в процессе эксплуатации // Фундаментальные проблемы современного материаловедения. 2024. Т. 21, № 1. С. 28–35. doi: 10.25712/ASTU.1811-1416.2024.01.003.

© М.А. Порфирьев, Ю.Ф. Иванов, В.Е. Громов, Ю.А. Шлярова, Р.Е. Крюков, 2024

Original article

ANALYSIS OF THE STRUCTURE OF THE SURFACE LAYER OF SPECIAL PURPOSE RAILS FORMED DURING OPERATION

Mikhail A. Porfiriev[1†], Yurii F. Ivanov[2], Victor E. Gromov[3], Yulia A. Shliarova[4], Roman E. Kryukov[5]

[1, 3, 4, 5] Siberian State Industrial University, Kirov Str., 42, Novokuznetsk, 654007, Russia
[2] Institute of High Current Electronics SB RAS, Academicheskiy Pr., 2/3, Tomsk, 634055, Russia
[1] mporf372@gmail.com†, https://orcid.org/0000-0003-3602-5739
[2] yufi55@mail.ru, https://orcid.org/0000-0001-8022-7958
[3] gromov@physics.sibsiu.ru, https://orcid.org/0000-0002-5147-5343
[4] rubannikova96@mail.ru, https://orcid.org/0000-0001-5677-1427
[5] rek_nzrmk@mail.ru, https://orcid.org/0000-0002-3394-7941

Abstract. Transmission electron diffraction microscopy was used to analyze the structure, phase composition, and dislocation substructure in the head of long-length differentially hardened special-purpose rails made of E90KhAF steel after a tonnage of 187 million gross tons was passed. The studies were carried out along the central axis and rounding radius of the fillet on the surface and at a distance of 10 mm from it. It has been established that the steel structure is represented by grains of plastic pearlite and a ferrite-carbide mixture with carbide particles of plastic and globular morphology. Fragmentation of cementite plates (fragment sizes 10-12 nm) and ferrite (fragment sizes 250-500 nm) was revealed. The formation of bending extinction contours is noted, indicating the elastically stressed state of the rail head as a result of long-term operation. The sources of curvature-torsion of the crystal lattice are revealed - intra-phase (interfaces of pearlite grains) and interfacial (interfaces of ferrite plates and cementites of pearlite colonies) boundaries. The emerging structure on the tread surface differs from the structure of the fillet surface. The latter does not reveal a subgrain structure. The deformation transformation of surface layers is compared with previously published results for general purpose rails made of hypoeutectoid steel. The mechanisms of destruction of cementite plates and the re-isolation of particles of a nanosized rounded carbide phase (tertiary cementite) are considered. A comparison is made of the scalar density of the dislocation substructure of the tread surface along the central axis and the rounding radius of the fillet.

Keywords: rails, fine structure, scalar dislocation density, cementite, destruction, exploitation.

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

For citation: Porfiriev, M. A., Ivanov, Yu. F., Gromov, V. E., Shliarova, Yu. A. & Kryukov, R. E. (2024). Analysis of the structure of the surface layer of special purpose rails formed during operation. *Fundamental'nye problemy sovremennogo materialovedenia (Basic Problems of Material Science (BPMS))*, 21(1), 28–35. (In Russ.). doi: 10.25712/ASTU.1811-1416.2024.01.003.

Введение

В связи с устоявшейся в последние годы тенденцией возрастания скоростей и интенсивности движения на железнодорожном транспорте в разряд актуальных научно и практически значимых задач выходит создание рельсов с высокими эксплуатационными характеристиками. Решение этой проблемы в России осуществляется с 2013 года путем производства длинномерных 100-метровых дифференцированно закаленных рельсов, а с 2018 года – путем производства рельсов специального назначения. Совершенствование технологии их производства возможно лишь при глубоком анализе механизмов формирования структуры, фазового состава и свойств и их эволюции при длительной эксплуатации [1, 2].

В последние годы на страницах зарубежных [3-9] и отечественных изданий [10-13] активно обсуждаются вопросы, связанные с анализом структурно-фазовых состояний при эксплуатации. Длительные деформационные воздействия инициируют сложные процессы, протекающие в рельсах и способствующие ухудшению механических свойств. Получение информации в этой области определяется как фундаментальностью проблем физического материаловедения, так и практической их значимостью. Установление закономерностей эволюции параметров структурно-фазового состояния и дислокационной субструктуры при длительной эксплуатации рельсов возможно лишь при применении высокоинформативных методов современного физического материаловедения, и в первую очередь, просвечивающей

электронной микроскопии (ПЭМ). Полученный с помощью методов ПЭМ банк данных позволяет количественно оценить вклады структурных составляющих и дефектной субструктуры в упрочнение рельсов при эксплуатации [14-18].

Ранее в наших исследованиях был проведен электронно-микроскопический анализ структурно-фазовых состояний и свойств объемно и дифференцированно закаленных рельсов по центральной оси и радиусу скругления выкружки на разном расстоянии 0, 2, 10 мм от поверхности после пропущенного тоннажа 500-1770 млн. тонн брутто [1, 10-13]. Четыре года назад в России начато производство рельсов категории ДТ400ИК повышенной износостойкости и контактной усталости для эксплуатации в прямых участках пути со скоростями до 200 км/час и кривых участках без ограничения по грузонапряженности. В этой связи анализ структурно-фазовых состояний, дислокационной субструктуры в сечении головки рельсов после длительной эксплуатации представляется актуальным.

Анализ причин износа и деградации свойств рельсов при эксплуатации является традиционным направлением в физике сталей. Анализ работ отечественных [1, 10-13] и зарубежных исследователей [14-18] последних двух десятилетий показывает, что как в объемнозакаленных (пропущенный тоннаж до 1000 млн. тонн) так и в дифференцированно закаленных (пропущенный тоннаж до 1770 млн. тонн) изменение в поверхностных слоях головки рельсов структуры, накопление плотности дислокаций, аномально высокая микротвердость, наличие белого слоя способны привести к выходу рельсов из строя. Выявлен многофакторный характер природы упрочнения поверхности катания рельсов и оценены основные механизмы.

Целью настоящей работы является анализ формирования структурно-фазовых состояний и дислокационной субструктуры в поверхностных слоях рельсов из заэвтектоидной стали после длительной эксплуатации.

Материал и методики исследования

Материалом исследования являются образцы дифференцированно закаленных рельсов категории ДТ400ИК из стали марки Э90ХАФ производства АО «Евраз-ЗСМК» после пропущенного тоннажа 187 млн. тонн брутто в процессе полигонных испытаний на экспериментальном кольце АО «ВНИИЖТ» (г. Щербинка). Элементный состав регламентирован ГОСТ 51685-2013 и ТУ 24.10.75111-298-057576.2017 РЖД. Морфологию структуры и фазового состава, дислокационную субструктуру определяли методами просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ, прибор JEOL JEM2100F) [19-21]. Были выполнены исследования в головке рельсов вдоль центральной оси и радиуса скругления выкружки на расстояниях 0 и 10 мм от поверхности.

Результаты исследования и их обсуждение

Ранее мы отмечали, что структура стали в состоянии после эксплуатации представлена зернами перлита пластинчатой морфологии с размерами, изменяющимися в пределах (1,5-25) мкм [13]. В отдельных случаях в структуре стали наблюдаются зерна глобулярного перлита, т.е. зерна, в которых частицы цементита округлой формы расположены хаотически, и зерна перлита нерегулярного, в котором присутствуют частицы пластинчатой и глобулярной форм.

Пластины цементита в большинстве случаев фрагментированы, т.е. разделены на отдельные области, размеры которых изменяются в пределах (10-12) нм. Подобная фрагментированная структура характерна и для пластин феррита. Продольные размеры фрагментов изменяются в пределах от 250 нм до 500 нм.

Ферритные пластины перлитных колоний содержит дислокационную субструктуру. Наблюдаются преимущественно зерна перлита с хаотически распределенными дислокациями (рис.1). Скалярная плотность дислокаций $\langle\rho\rangle = 3{,}3\cdot10^{10}$ см$^{-2}$.

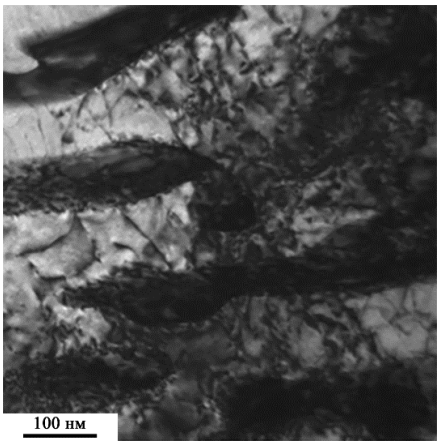


Рис.1. Дислокационная субструктура слоя стали, расположенного на расстоянии 10 мм от поверхности

Fig.1. Dislocation substructure of a steel layer located at a distance of 10 mm from the surface

После длительной эксплуатации исследуемая сталь находится в упруго-напряженном состоянии. Об этом свидетельствуют изгибные экстинкционные контуры, присутствующие на электронно-микроскопических изображениях структуры тонких фольг. Контуры экстинкции выявляются как в ферритной составляющей колоний перлита (рис.2а), так и в частицах цементита (рис.2б). Источниками кривизны-кручения кристаллической решетки являются внутрифазные (границы раздела зерен перлита) и межфазные (границы раздела пластин феррита и цементита перлитных колоний) границы.

Эксплуатация рельсов на экспериментальном кольце привела к преобразованиям структурно-фазовых состояний преимущественно поверхностного слоя, связанным с разрушением колоний перлита. При этом формирующаяся структура на поверхности катания отличается от структуры металла рельсов поверхности выкружки. Характерной особенностью структуры металла поверхности катания является разбиение пластин феррита перлитных колоний на субзерна, размеры которых изменяются в пределах (100-150) нм.

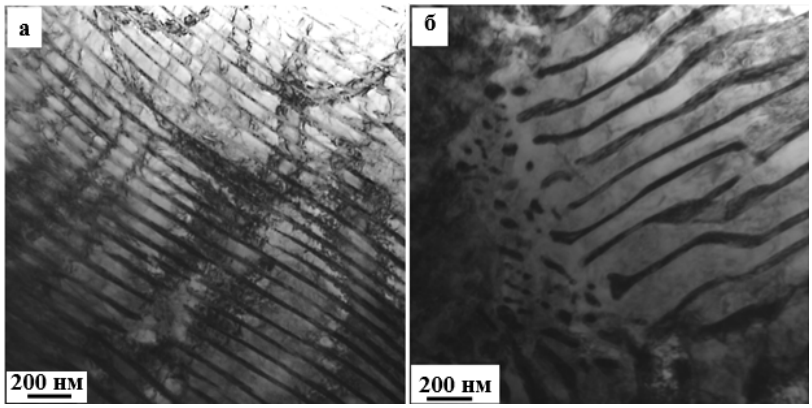


Рис.2. Изгибные экстинкционные контуры в феррите (а) и цементите (б); а, б – светлые поля

Fig.2. Bending extinction contours in ferrite (a) and cementite (b); a, b – light fields

Формирование фрагментированной субструктуры сопровождается множественным изгибом-кручением металла поверхности катания рельсов. Характерное электронно-микроскопическое изображение формирующейся структуры приведено на рис.3.

В отличии от поверхности катания на центральной оси в поверхностном слое выкружки субзеренная структура не выявляется. В результате деформационного воздействия в поверхностном слое формируются области, характеризующиеся наличием большого количества изгибных экстинкционных контуров разнообразной формы. Микроэлектронограмма, поученная с таких областей металла выкружки, характерна для крупнозернистого материала.

Как и для дифференцированно закаленных рельсов общего назначения категории ДТ350 [1, 10-12], деформационное преобразование структуры поверхностного слоя сопровождается разрушением пластин цементита и повторным выделением частиц карбидной фазы, независимо от места исследования рельсов (поверхность катания (рис.4а,б) или поверхность выкружки (рис.4в-д)), это так называемый третичный цементит. Частицы имеют округлую форму, расположены в объеме пластин феррита преимущественно вдоль межфазных границ раздела пластин феррита и цементита. Размеры вновь образовавшихся частиц изменяются в пределах (5-7) нм.

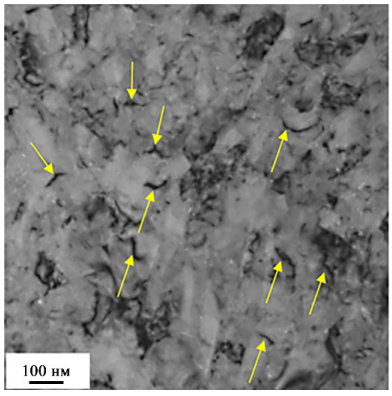


Рис.3. Электронно-микроскопические изображение структуры поверхностного слоя поверхности катания рельсов; стрелками указаны контуры экстинкции, формирующиеся от внутрифазных и межфазных границ раздела

Fig.3. Electron microscopic image of the structure of the surface layer of the rail tread surface; the arrows indicate the extinction contours formed from the intraphase and interphase interfaces

Эксплуатация рельсов приводит к изменению дислокационной субструктуры ферритной составляющей стали. Выполненные исследования показывают, что основным типом дислокационной субструктуры поверхностного слоя металла поверхности катания рельсов является сетчатая (рис.5). Скалярная плотность дислокаций формирующейся дислокационной субструктуры металла поверхности катания $\langle\rho\rangle = 7\cdot10^{10}$ см$^{-2}$; для поверхности выкружки $\langle\rho\rangle = 4{,}5\cdot10^{10}$ см$^{-2}$.

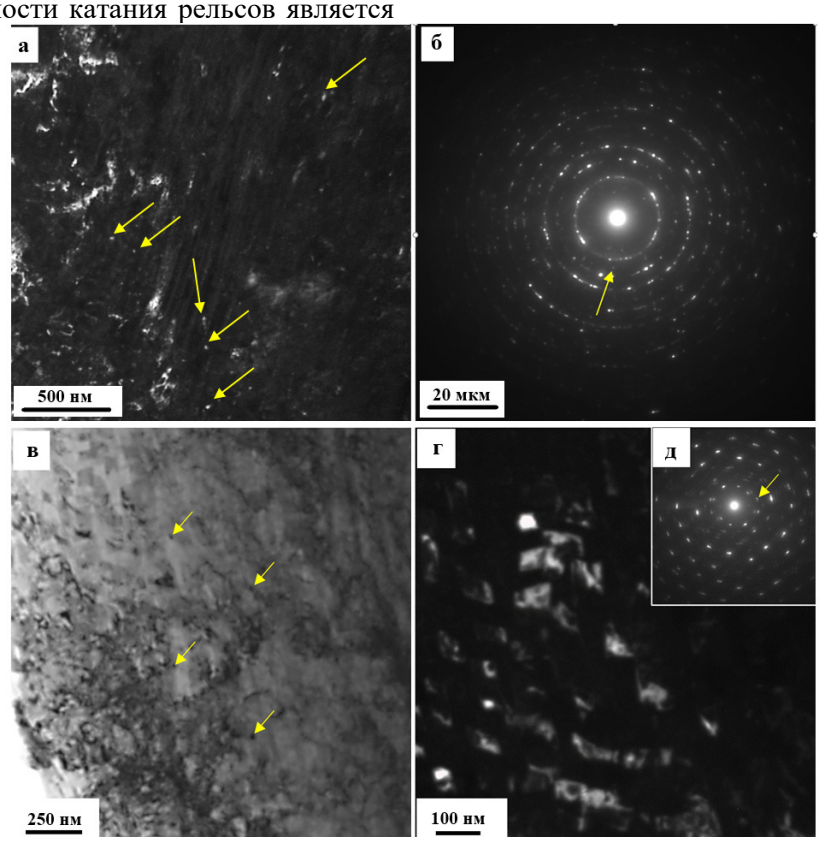


Рис.4. Электронно-микроскопические изображения структуры поверхности катания (а, б) и выкружки (в-д); а – темное поле, полученное в [122]Fe_3C, б – микроэлектронограмма, стрелкой указан рефлекс, в котором получено темное поле, в – светлое поле, г – темное поле, полученное в [131]Fe_3C, д – микроэлектронограмма, стрелкой указан рефлекс, в котором получено темное поле. На (а, в) стрелками указаны частицы карбидной фазы)

Fig.4. Electron microscopic images of the structure of the tread surface (a, b) and fillets (c-e); a – dark field obtained in [122]Fe_3C, b – microelectron diffraction pattern, the arrow indicates the reflex in which the dark field was obtained, c – bright field, d – dark field obtained in [131]Fe_3C, e – microelectron diffraction pattern, arrow the reflection in which the dark field was obtained is indicated. Arrows in (a, c) indicate particles of the carbide phase)

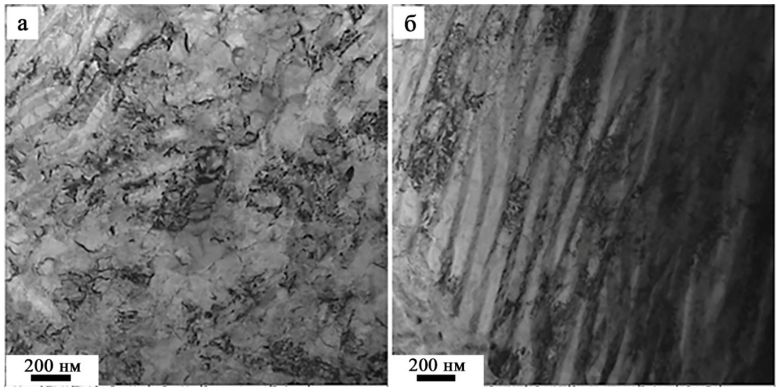


Рис.5. Дислокационная субструктура поверхностного слоя металла поверхности катания рельс (а) и поверхности выкружки (б)

Fig.5. Dislocation substructure of the surface metal layer of the rail tread surface (a) and fillet surface (b)

Заключение

Методами ПЭМ установлено, что структура металла рельсов категории 400ИК после пропущенного тоннажа 187 млн. тонн представлена зернами перлита пластинчатой морфологии с размерами, изменяющимися в пределах (1,5-25) мкм. Показано, что пластины цементита и феррита перлитных колоний фрагментированы, размеры фрагментов пластин цементита изменяются в пределах (10-12) нм, пластин феррита – в пределах (250-500) нм. Показано, что в пластинах феррита перлитных колоний присутствует хаотически распределенная дислокационная субструктура со скалярной плотностью дислокаций $\langle\rho\rangle = 3{,}3\cdot10^{10}$ см$^{-2}$. Установлено, что рельсы находятся в упругонапряженном состоянии, о чем свидетельствуют изгибные экстинкционные контуры, присутствующие на электронно-микроскопических изображениях структуры тонких фольг. Источниками кривизны-кручения кристаллической решетки являются внутрифазные (границы раздела зерен перлита) и межфазные (границы раздела пластин феррита и цементита перлитных колоний) границы. Показано, что длительная эксплуатация на железной дороге привела к множественным преобразованиям структуры поверхностного слоя стали, связанным с разрушением колоний перлита. Характерной особенностью структуры металла поверхности катания является разбиение пластин феррита перлитных колоний на субзерна с размерами субзерен (100-150) нм. В поверхностном слое выкружки субзеренная структура не формируется. Наблюдаются области, характеризующиеся наличием большого количества изгибных экстинкционных контуров разнообразной формы, указывающие на высокий уровень кривизны-кручения материала. Обнаружено, что разрушение пластин карбидной фазы сопровождается образованием наноразмерных (5-7 нм) частиц третичного цементита округлой формы, расположенных в объеме пластин феррита преимущественно вдоль межфазных границ раздела пластин феррита и цементита. Показано, что эксплуатация рельс приводит к повсеместному формированию в стали сетчатой дислокационной субструктуры. Скалярная плотность дислокаций формирующейся дислокационной субструктуры поверхности катания $\langle\rho\rangle = 7\cdot10^{10}$ см$^{-2}$; для поверхности выкружки $\langle\rho\rangle = 4{,}5\cdot10^{10}$ см$^{-2}$.

Список литературы

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

2. Gromov V.E., Ivanov Yu.F., Yuriev A.B., Morozov K.V. Microstructure of quenched rails. Cambridge. CISP Ltd, 2016. 153 p.

3. Ivanisenko Yu., MacLaren I., Sauvage X., Valiev R.Z., Fecht H.-J. Shear-induced α→γ transformation in nanoscale Fe-C composite // Acta Materialia. 2006. V. 54. P. 1659–1669.

4. Ning Jiang-li, Courtois-Manara E., Kurmanaeva L., Ganeev A.V., Valiev R.Z., Kübel C., Ivanisenko Yu. Tensile properties and work hardening behaviors of ultrafine grained carbon steel and pure iron processed by warm high pressure torsion // Materials Science and Engineering: A. 2013. V. 581. P. 8–15.

5. Ivanisenko Yu., Wunderlich R.K., Valiev R.Z., Fecht H.-J. Annealing behavior of nanostructured carbon steel produced by severe plastic deformation // Scripta Materialia. 2003. V. 49(10). P. 947–952.

6. MacLaren I., Ivanisenko Yu., Fecht H.-J., Sauvage X., Valiev R.Z. Early stages of nanostructuring of a pearlitic steel by high pressure torsion deformation. Ultrafine Grained Materials IV. Edited by Zhu E.T., et al. The Minerals, Metals & Materials Society, 2006. P. 1–6.

7. Lojkowski W., Millman Y., Chugunova S.I., Goncharova I.V., Djahanbakhsh M., Bürkle G., Fecht H.-J. The mechanical properties of the nanocrystalline layer on the surface of railway tracks // Materials Science and Engineering: A. 2003. V. 303(1-2). P. 209–215.

8. Lojkowski W., Djahanbakhsh M., Bürkle G., Gierlotka S., Zielinski W., Fecht H.-J. Nanostructure formation on the surface of railway tracks // Materials Science and Engineering: A. 2001. V. 303. P. 197–208.

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

10. Юрьев А.А., Иванов Ю.Ф., Громов В.Е., Панин С.В., Кормышев В.Е., Рубанникова Ю.А. Влияние длительной эксплуатации на перераспределение атомов углерода в рельсах // Фундаментальные проблемы современного материаловедения. 2020. Т. 17, № 4. С. 449–455.

11. Иванов Ю.Ф., Кормышев В.Е., Громов В.Е., Юрьев А.А., Рубанникова Ю.А. Эволюция структуры и механизмы упрочнения металла рельсов при длительной эксплуатации // Фундаментальные проблемы современного материаловедения. 2020. Т. 17, № 4. С. 478–482.

12. Попова Н.А., Громов В.Е., Иванов Ю.Ф., Юрьев А.А., Панченко И.А., Кормышев В.Е., Кузнецов Р.В., Шлярова Ю.А. Оценка механизмов упрочнения рельсовой стали при сжатии // Фундаментальные проблемы современного материаловедения. 2022. Т. 19, № 4. С. 470–480.

13. Иванов Ю.Ф., Громов В.Е., Порфирьев М.А., Крюков Р.Е., Шляров В.В., Полевой Е.В. Эволюция тонкой структуры рельсов из заэвтектоидной стали при эксплуатации // Проблемы черной металлургии и материаловедения. 2023. № 2. С. 63–68.

14. Takahashi J., Kawakami K., Ueda M. Atom probe tomography analysis of the white etching layer in a railtrack surface // Acta Materialia. 2010. V. 58. P. 3602–3612.

15. Newcomb S.B., Stobbs W.M. A transmission electron microscopy study of the white-etching layer on a railhead // Materials Science and Engineering. 1984. V. 66. P. 195–204.

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

17. Steenbergen M., Dollevoet R. On the mechanism of squat formation on train rails: Part I. Origination // International Journal of Fatigue. 2013. V. 47. P. 361–372.

18. Pal S., Valente C., Daniel W., Farjoo M. Metallurgical and physical understanding of rail squat initiation and propagation // Wear. 2012. V. 284. P. 30–42.

19. Egerton F.R. Physical Principles of Electron Microscopy. Basel: Springer International Publishing, 2016. 196 p.

20. Kumar C.S.S.R. Transmission Electron Microscopy. Characterization of Nanomaterials. New York: Springer, 2014. 717 p.

21. Carter C.B., Williams D.B. Transmission Electron Microscopy. Berlin: Springer International Publishing, 2016. 518 p.

Информация об авторах

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

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

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

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

Р. Е. Крюков – доктор технических наук, доцент кафедры металлургии черных металлов Сибирского государственного индустриального университета.

References

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

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

3. Ivanisenko, Yu., MacLaren, I., Sauvage, X., Valiev, R. Z. & Fecht, H.-J. (2006). Shear-induced α→γ transformation in nanoscale Fe-C composite. *Acta Materialia*, *54*, 1659–1669.

4. Ning, Jiang-li, Courtois-Manara, E., Kurmanaeva, L., Ganeev, A. V., Valiev, R. Z., Kübel, C. & Ivanisenko, Yu. (2013). Tensile properties and work hardening behaviors of ultrafine grained carbon steel and pure iron processed by warm high pressure torsion. *Materials Science and Engineering: A.*, *581*, 8–15.

5. Ivanisenko, Yu., Wunderlich, R. K., Valiev, R Z. & Fecht, H.-J. (2003). Annealing behavior of nanostructured carbon steel produced by severe plastic deformation. *Scripta Materialia*, *49*(10), 947–952.

6. MacLaren, I., Ivanisenko, Yu., Fecht, H.-J., Sauvage, X. & Valiev, R. Z. (2006). Early stages of nanostructuring of a pearlitic steel by high pressure torsion deformation. Ultrafine Grained Materials IV. Edited by Zhu E.T., et al. The Minerals, Metals & Materials Society. P. 1–6.

7. Lojkowski, W., Millman, Y., Chugunova, S. I., Goncharova, I. V., Djahanbakhsh, M., Bürkle, G. & Fecht, H.-J. (2003). The mechanical properties of the nanocrystalline layer on the surface of railway tracks. *Materials Science and Engineering: A*., *303*(1–2), 209–215.

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

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

10. Yuriev, A. A., Ivanov, Yu. F., Gromov, V. E., Panin, S. V., Kormyshev, V. E. & Rubannikova, Yu. A. (2020). Effect of long-term operation on redistribution of carbon atoms in rails. *Fundamental'nye problemy sovremennogo materialovedenia (Basic Problems of Material Science (BPMS))*, *17*(4), 449–455. (In Russ.).

11. Ivanov, Yu. F., Kormyshev, V. E., Gromov, V. E., Yuriev, A. A. & Rubannikova, Yu. A. (2020). Structure evolution and rail metal strengthening mechanisms at long-term operation. *Fundamental'nye problemy sovremennogo materialovedenia (Basic Problems of Material Science (BPMS))*, *17*(4), 478–482. (In Russ.).

12. Popova, N. A., Gromov, V. E., Ivanov, Yu. F., Yuriev, A. A., Panchenko, I.A., Kormyshev, V. E., Kuznetsov, R. V. & Shliarova, Yu. A. (2022). Evaluation of the mechanisms of compression hardening of rail steel. *Fundamental'nye problemy sovremennogo materialovedenia (Basic Problems of Material Science (BPMS))*, *4*(19), 470–480. (In Russ.).

13. Ivanov, Yu. F., Gromov, V. E., Porfiriev, M. A., Kryukov, R. E., Shlyarov, V. V. & Polevoy, E. V. (2023). Evolution of the fine structure of rails made of hypereutectoid steel during operation. *Problems of ferrous metallurgy and materials science*, *2*, 63–68. (In Russ.).

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

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

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

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

18. Pal, S., Valente, C., Daniel, W. & Farjoo, M. (2012). Metallurgical and physical understanding of rail squat initiation and propagation. *Wear*, *284*, 30–42.

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

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

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

Information about the authors

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

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

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

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

R. E. Kryukov – Doctor of Technical Sciences, associate Professor, Department of Ferrous Metallurgy, Siberian State Industrial University.

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

Статья поступила в редакцию 14.11.2023; одобрена после рецензирования 17.01.2024; принята к публикации 01.02.2024.

The article was received by the editorial board on 14 Nov. 23; approved after reviewing 17 Jan. 24; accepted for publication 01 Feb. 24.

Фундаментальные проблемы современного материаловедения. 2024. Т. 21. № 1. С. 36–43
Fundamental'nye problemy sovremennogo materialovedenia (Basic Problems of Material Science (BPMS)). 2024; 1(21): 36–43

Научная статья
1.3.8. Физика конденсированного состояния (физико-математические науки)
УДК 546.41 + 547 - 31/-39
doi: 10.25712/ASTU.1811-1416.2024.01.004

СИНТЕЗ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ГИДРОКСИАПАТИТА И ПОЛИВИНИЛОВОГО СПИРТА И УСТАНОВЛЕНИЕ ВЛИЯНИЯ УСЛОВИЙ ПОЛУЧЕНИЯ

Рустам Талгатович Садыков[1†], Дарья Николаевна Лыткина[2], Ирина Александровна Курзина[3]

[1, 2, 3] Национальный исследовательский Томский государственный университет, пр. Ленина, 36, 634050, Томск, Россия
[1] nate_river_2017@mail.ru[†], https://orcid.org/0000-0002-0821-3292
[2] darya-lytkina@yandex.ru, https://orcid.org/0000-0002-7458-6265
[3] kurzina99@mail.ru, https://orcid.org/0000-0003-4976-2295

Аннотация. Известно, что развитие биомедицинских технологий увеличивает спрос на создания биосовместимых материалов, которые обладали бы схожими свойствами с костной тканью и подходили для его имплантации. Многие композиционные материалы представляют собой мультифазные системы, состоящие из полимерной матрицы и неорганического компонента различных форм и размеров. Полимерная составляющая необходима для улучшения механических и биосовместимых свойств. Данный компонент может быть представлен биосовместимым, макропористым и нетоксичным полимером, продукты распада которого будут приниматься организмом за обычные метаболиты и будут выводиться из него. Неорганический компонент может быть представлен гидроксиапатитом, состав и структура которого аналогичны костному апатиту, что обеспечивает взаимную интеграцию и образование химических связей между фповреждённой костью и имплантатом. В физиологических условиях происходит образование кальций-фосатного слоя, что обеспечивает биологическую активность гидроксиапатита. Кальций-фосфатный слой может характеризоваться различной структурой и составов, так как происходит взаимодействие с ионами, находящимися в физиологических жидкостях организма.

Ключевые слова: поливиниловый спирт, гидроксиапатит, криогель, регенерация костной ткани, композиционный материал, биосовместимость, фазовый состав.

Благодарности: Работа выполнена при поддержке грантов президента российской федерации для государственной поддержки молодых российских ученых – кандидатов наук мк2182.2022.1.3.

Для цитирования: Садыков Р.Т., Лыткина Д.Н., Курзина И.А. Синтез композиционных материалов на основе гидроксиапатита и поливинилового спирта и установление влияния условий получения // Фундаментальные проблемы современного материаловедения. 2024. Т. 21, № 1. С. 36–43. doi: 10.25712/ASTU.1811-1416.2024.01.004.

Original article

SYNTHESIS OF COMPOSITE MATERIALS BASED ON HYDROXYAPATITE AND POLYVINYL ALCOHOL AND ESTABLISHING THE INFLUENCE OF PRODUCTION CONDITIONS

Rustam T. Sadykov[1†], Daria N. Lytkina[2], Irina A. Kurzina[3]

[1, 2, 3] National Research Tomsk State University, Lenin Pr., 36, Tomsk, 634050, Russia
[1] nate_river_2017@mail.ru[†], https://orcid.org/0000-0002-0821-3292
[2] darya-lytkina@yandex.ru, https://orcid.org/0000-0002-7458-6265
[3] kurzina99@mail.ru, https://orcid.org/0000-0003-4976-2295

© Р.Т. Садыков, Д.Н. Лыткина, И.А. Курзина, 2024

Abstract. It is known that the development of biomedical technologies increases the demand for the creation of biocompatible materials that would have similar properties to bone tissue and are suitable for its implantation. Many composite materials are multiphase systems consisting of a polymer matrix and an inorganic component of various shapes and sizes. The polymer component is necessary to improve the mechanical and biocompatible properties. This component can be represented by a biocompatible, macroporous and non-toxic polymer, the breakdown products of which will be accepted by the body as ordinary metabolites and will be excreted from it. The inorganic component can be represented by hydroxyapatite, the composition and structure of which is similar to bone apatite, which ensures mutual integration and the formation of chemical bonds between the damaged bone and the implant. Under physiological conditions, a calcium phosphate layer is formed, which ensures the biological activity of hydroxyapatite. The calcium phosphate layer can be characterized by different structures and compositions, as it interacts with ions found in the physiological fluids of the body.

Keywords: polyvinyl alcohol, hydroxyapatite, cryogel, bone tissue regeneration, composite material, biocompatibility, phase composition.

Acknowledgements: The work was supported by grants from the President of the Russian Federation for state support of young Russian scientists – candidates of sciences MK2182.2022.1.3.

For citation: Sadykov, R. T., Lytkina, D. N. & Kurzina, I. A. (2024). Synthesis of composite materials based on hydroxyapatite and polyvinyl alcohol and establishing the influence of production conditions. *Fundamental'nye problemy sovremennogo materialovedenia (Basic Problems of Material Science (BPMS))*, 21(1), 36–43. (In Russ.). doi: 10.25712/ASTU.1811-1416.2024.01.004.

Введение

В настоящее время не существует биоматериала синтетического или природного происхождения, который мог бы удовлетворить требования каркаса, подходящего для тканевой инженерии. Однако композитные материалы представляют собой многообещающий класс инженерных биоматериалов для регенерации тканей [1]. Составляющие композитного материала могут быть различными по химическому составу, но сохраняют свои исходные черты и оказывают положительное синергетическое влияние на его характеристики. Композиционные материалы обладают замечательными свойствами, превосходящими свойства исходных компонентов, и могут быть разделены на несколько групп в зависимости от способа синтеза, а также характеристик матрицы и способов минерализации [2].

Органические/неорганические композиты являются важными биоактивными каркасами для тканевой инженерии костей или хрящей, где полимер действует как матрица для однородно диспергированных неорганических включений [3]. Сплошная полимерная матрица окружает кость и обеспечивает ее постоянное расположение, а дисперсная фаза изменяет материал, придавая матрице новые свойства (например, электрические или магнитные) или улучшая уже имеющиеся свойства, такие как жесткость и термическая стабильность полученного материала. Повышение механической прочности часто не столь заметно и может даже снижаться из-за неравномерного расположения наполнителя и образования областей с низкой устойчивостью к нагрузкам, что ограничивает применение композиционных материалов с низким содержанием наполнителя. С другой стороны, высокое соотношение доли неорганического наполнителя к полимеру может приводить к получению прочного композитного материала [4]. Учитывая, что полимеры в основном являются гидрофобными материалами и не обладают способностью образовывать химические связи с живыми тканями, введение неорганического наполнителя – биоактивной биокерамики – придает им высокие смачиваемость и биоактивность, что приводит к лучшей адгезии клеток к каркасу и костеподобному образованию гидроксиапатита на границе «ткань/имплантат» [5].

Морфология наполнителя играет особую роль в требуемых свойствах биоматериала. Увеличение площади поверхности неорганического наполнителя значительно повышает механические характеристики материала, его биоактивность, а в случае биорезорбируемых наполнителей – более быструю деградацию по сравнению с более крупными включениями [6]. Наноразмерные неорганические включения считаются эффективными, поскольку они не только имитируют структуру костной ткани человека, но и обеспечивают превосходные механических свойств и биологических свойств композиционного материала по сравнению с той же объемной долей микроразмерных частиц. Это можно объяснить различиями во взаи-

модействии на границе раздела «матрица-наполнитель». Полимерная матрица имеет тенденцию образовывать межфазный слой, прилегающий к частице наполнителя с измененной структурой, отличающейся от структуры объемной матрицы, это определяет ключевые особенности композита [7].

В качестве минерализации полимерной матрицы в тканевой инженерии часто используют биокерамику, в частности, β-ТКФ и гидроксиапатит [8]. Композитные материалы состава Ca-P – полимер можно классифицировать по их полимерной матрице как материалы природного или синтетического происхождения.

Наиболее популярным методом включения равномерно распределенного наполнителя Ca-P в матрицу из поливинилового спирта (ПВС) является осаждение ГАП из пересыщенных растворов. Потенциальные альтернативы включают: гидротермальные методы; механохимический метод; твердофазную реакцию; химическое осаждение; золь-гель; гидролиз и микроволновый метод. Однако лишь немногие из них применимы для синтеза композитных материалов на основе гидроксиапатита/поливинилового спирта (ГА/ПВС) из-за невозможности адаптации маршрута синтеза ГА и условий окружающей среды для производства органических/неорганических композитных материалов [9].

Во влажном процессе реагируют источники кальция и фосфора с последующим быстрым осаждением ГА в присутствии ПВС. Обычными предшественниками являются нитрат кальция с гидрофосфатом диаммония в присутствии аммиака для контроля pH или реакция гидроксида кальция с ортофосфорной кислотой; в этом случае единственным побочным продуктом является вода, что исключает необходимость очистки [10].

Целью данного исследования является установление влияния различных этапов обработки композиционных и кальций-фосфатных материалов, на морфологию, фазовый и компонентный состав.

Методы и материалы

Для синтеза композитов ПВС-ГА использовались реагенты, концентрации которых был подобраны с учетом стехиометрического соотношения кальция и фосфора, равного 1,67 для ГА, согласно уравнению реакции:

$$10Ca(OH)_2+6(NH)_4HPO_4 \rightarrow Ca_{10}(PO_4)(OH)_2\downarrow+ + 6H_2O + 12NH_4OH.$$

Поливиниловый спирт растворяли в дистиллированной воде при температуре 90°Сдо его полного растворения. После полного растворения к раствору ПВС добавляли раствор гидроксида кальция, и перемешивали до получения однородной структуры. Затем с помощью капельной воронки, применяемой для равномерного распределения раствора, добавляют раствор фосфат аммония, продолжая перемешивать в течение двух часов. Вследствие чего гидроксиапатит образуется сразу в системе поливинилового спирта.

Полученная суспензия была разделена на три части и подвергнута разным воздействиям. Первый образец был сразу помещен в морозильную камеру при -20 °С. Второй образец подвергался выдерживанию двое суток, без перемешивания, при температуре 20 °С и атмосферном давлении, после чего образец подвергали заморозке. Третий образец подвергали СВЧ обработке, затем выдерживали двое суток, как и второй образец, и так же замораживали. В конечном продукте содержание компонентов составило 10 масс. % как для гидроксиапатита так и для поливинилового спирта. Так же для каждого образца для сравнения был получен образец кальций-фосфатного материала без поливинилового спирта и заморозки.

ИК-спектры композиционных материалов регистрировали на ИК-Фурье спектрометре Cary 630 FTIR (Agilent, США). Морфологию поверхности образцов исследовали на растровом электронном микроскопе TM-3000 (Hitachi, Япония).Элементный анализ образцов проводили на приставке для энергодисперсионного микроанализа Quantax-70 (Hitachi, Япония).

Фазовый состав исходных компонентов и полученных композиционных материалов на основе ГА и ПВС определяли на дифрактометре XRD-7000 (Shimadzu, Япония).

Расшифровка и идентификация фаз осуществлялась с использованием базы дифракционных данных ICDD (PDF-2/Release 2012 RDB).

Результаты эксперимента и обсуждение

Анализ материалов методом ИК спектроскопии показал наличие в спектрах полос характерных для ГА и ПВС. Для ПВС в области 3650-3100 $см^{-1}$ наблюдаются полосы характерные для валентных колебаний гидроксильных групп n (-OH), в области 3000-2800 $см^{-1}$ валентные колебания n ($-CH_2-$) и деформационные колебания δ (-OH), (C-H) (C-O) в области 1600-1100 $см^{-1}$.

Для ГА в области 1100-900 см$^{-1}$ наблюдаются полосы валентных колебаний фосфатных групп ν (P-O) и деформационных δ (P-O) в области 600-400 см$^{-1}$ (рис.1).

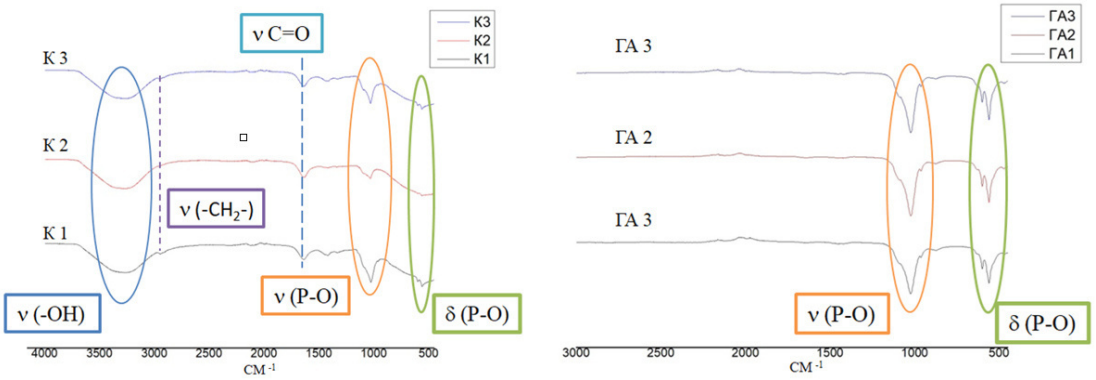


Рис.1. ИК спектры образцов композитов при криогенной обработке(К1), отстаиванию 2 суток/криогенной обработке(К2), обработка СВЧ-излучениме/отстаиванием 2 суток/криогенной обработке (К3), чистого гидроксиапатита без обработки (ГА1), отстаиванию 2 суток (ГА2), обработка СВЧ-излучениме/отстаиванием 2 суток (ГА3)

Fig.1. IR spectra of composite samples during cryogenic treatment (K1), settling for 2 days/cryogenic treatment (K2), treatment with microwave radiation/settling for 2 days/cryogenic treatment (K3), pure hydroxyapatite without treatment (HA1), settling for 2 days (HA2), treatment with microwave radiation/settling for 2 days (HA3)

Результаты рентгенофазового анализа показало присутствие фазы поливинилового спирта и гидроксиапатита. Однако мы можем наблюдать, что в композиционных и кальций-фосфатных материалах, присутствует так же фаза гидроксида кальция, что указывает на недостаточное время экспозиции реакционной массы. Так же по формуле Селякова-Шеррера было рассчитано ОКР, которое не меняется при криогенной обработке (К1), отстаиванию двое суток/криогенной обработке (К2), обработка СВЧ-излучением/отстаиванием 2 суток/криогенной обработке (К3), чистого ГА без обработки (ГА1), отстаиванию 2 суток (ГА2), обработка СВЧ-излучением/отстаиванием 2 суток (ГА3) (рис.2, табл. 1).

Таблица 1. Область когерентного рассеяния композиционных и кальций-фосфатных материалов

Table 1. Coherent scattering field of composite and calcium-phosphate materials

Образец	**К1**		**К2**		**К3**		**ГА1**	**ГА2**	**ГА3**
ОКР, нм	ПВС	ГА	ПВС	ГА	ПВС	ГА	15	13	10
	8	10	7	10	7	12			

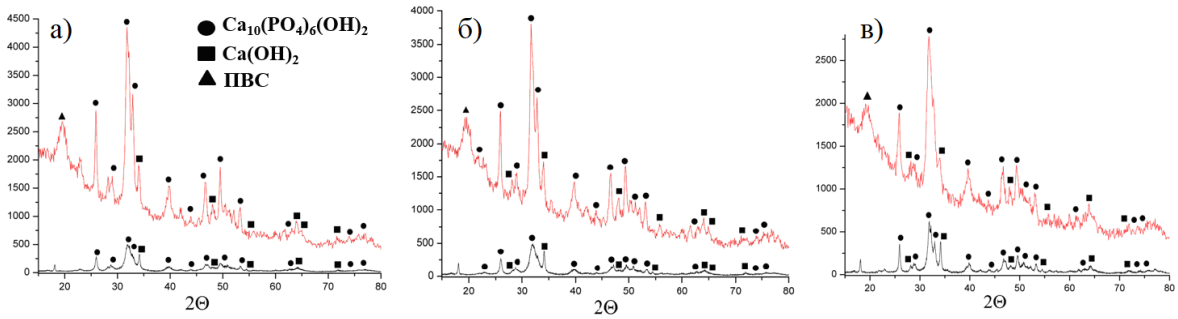


Рис.2. Дифрактограммы образцов композитов и чистого гидроксиапатита: а) К1/ГА1, б) К2/ГА2, в) К3/ГА3

Fig.2. X-ray diffraction patterns of samples of composites and pure hydroxyapatite:
a) K1/HA1, b) K2/HA2, c) K3/HA3

Исследование морфологии поверхности материалов методом сканирующей электронной микроскопии проводилось при увеличении в 1,0х и 3,0х крат.

При получении изображения поверхности образцов в увеличенном виде (рис.3), мы можем наблюдать, что ГА представлен в виде мелко дисперсных частиц, в которых присутствуют агломераты. Было установлено, что присутствие поливинилового спирта существенно уменьшает средний размер частиц, как показано на рис.4.

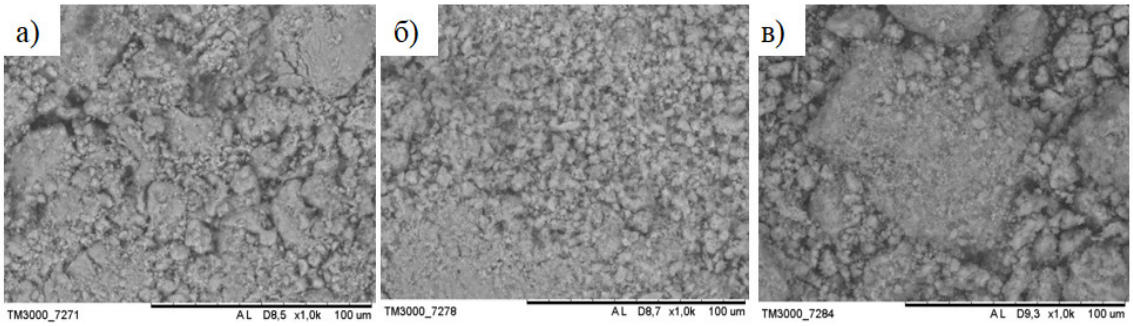


Рис.3. СЭМ изображения поверхности гидроксиапатита: а) ГА1, б) ГА2, в) ГА3

Fig.3. SEM images of the surface of hydroxyapatite: a) HA1, b) HA2, c) HA3

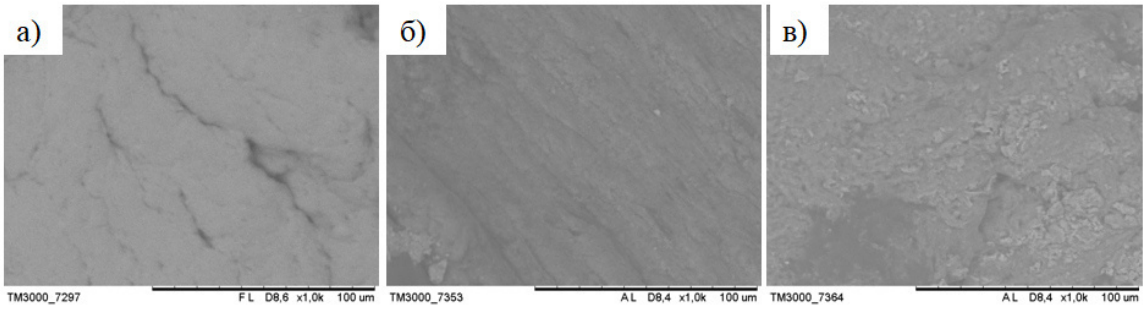


Рис.4. СЭМ изображения поверхности композитов ПВС-ГА: а) К1, б) К2, в) К3

Fig.4. SEM images of the surface of PVA-HA composites: a) K1, b) K2, c) K3

При подробном изучении ГА и увеличении в 3,0х, удалось установить, что выдерживание раствора и обработка СВЧ способствует значительному уменьшению размера частиц в кальций-фосфатных материалах, что мы можем наблюдать при определении размера частиц, с последующим построением гистограммы распределения частиц по размерам. Так, для образца без обработки и образца с отстаиванием двое суток, размер частиц не превышал 2,5 мкм, а для образца с отстаиванием двое суток и обработкой СВЧ-излучением, размер частиц не превышал 1,5 мкм (рис.5).

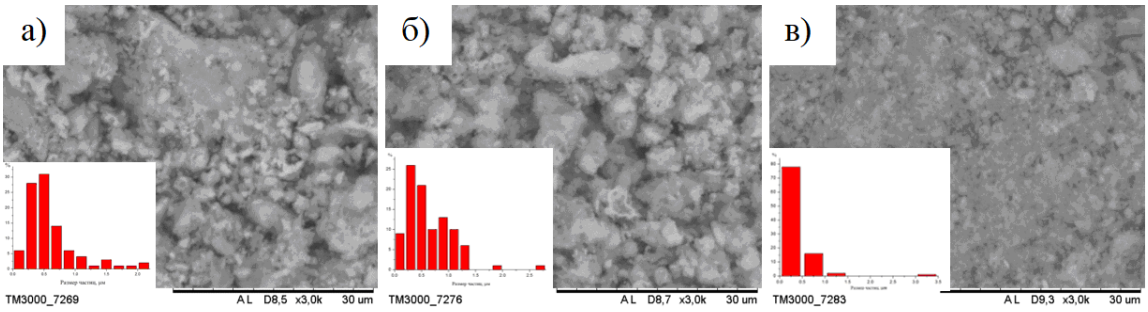


Рис.5. СЭМ изображения ГА: а) без обработки, б) отстаивание 2 суток, в) обработка СВЧ-излучением/отстаивание 2 суток

Fig.5. SEM image of HA: a) no treatment, b) sedimentation for 2 days, c) microwave treatment/sedimentation for 2 days

Исследование элементного состава поверхности материалов методом энергодисперсионного анализа показало, что в кальций фосфатных материалах элементы распределены по поверхности равномерно. В то время как для композитов мы можем наблюдать слоистые негомогенные структуры с кальций-фосфатными областями, а именно по распределению кальция и фосфора, а также полимерными областями представленные углеродом (рис.6).

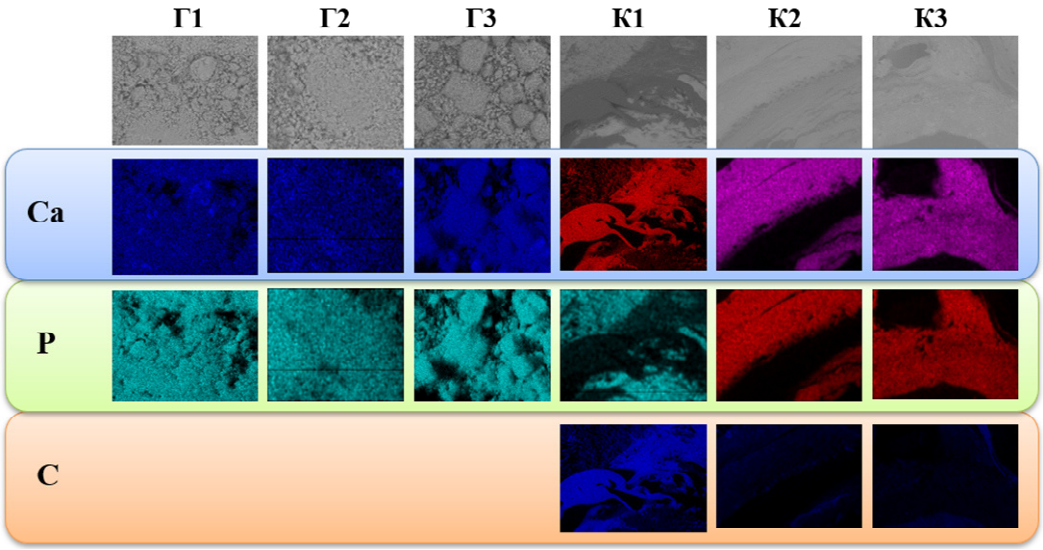


Рис.6. Карта распределения элементов по поверхности материалов

Fig.6. Map of the distribution of elements on the surface of materials

Также был рассчитан элементный состав в поверхностном слое образцов. Мы наблюдаем, что содержание кальция и фосфора во всех образцах примерно одинаково, однако соотношение кальция к фосфору не соответствует литературному соотношению, что может быть связано с непрореагировавшим остатком гидроксида кальция (табл. 2).

Таблица 2. Элементный состав поверхности материалов

Table 2. Elemental composition of the surface of materials obtained by the XMA method

Образец	**Элементы (масс. %)**		
	Ca	**P**	**Ca/P**
ГА1	22,59	9,37	2,41
ГА2	32,64	13,22	2,46
ГА3	26,28	10,71	2,45
К1	16,19	7,83	2,28
К2	17,06	7,86	2,17
К3	15,03	6,15	2,44

Заключение

В результате проделанной работы были получены новые композиционные материалы на основе гидроксиапатита и криогелей поливинилового спирта. Установлено, что основной фазой минерального наполнителя композита является гидроксиапатит $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$. Обработка СВЧ и выдерживание смеси в течение 2-х суток способствуют уменьшению среднего размера частиц кальций-фосфатных материалов. Введение поливинилового спирта способ-

ствует уменьшению среднего размера частиц. Композиционные материалы имеют неоднородную структуру, которая представлена послойным распределением кальция, фосфора и углерода на поверхности материала. Соотношение Ca/P на поверхности материалов выше стехиометрического соотношения для ГА, что связано с присутствием второй фазы, гидроксида кальция $Ca(OH)_2$.

Список литературы

1. Aleksendric D., Carlone P. Soft Computing in the Design and Manufacturing of Composite Materials: Applications to Brake Friction and Thermoset Matrix Composites. Woodhead Publishing, 2015. 320 p.

2. Miguez-Pacheco V., Misra S. K., Boccaccini A.R. Biodegradable and bioactive polymer/inorganic phase nanocomposites for bone tissue engineering (BTE) // Tissue Engineering Using Ceramics and Polymers. Woodhead Publishing, 2014. P. 115–150.

3. Boccaccini A.R., Chatzistavrou X., Blaker J.J., Nazhat S.N. Degradable and bioactive synthetic composite scaffolds for bone tissue engineering // Degradation of Implant Materials. 2012. P. 111–137.

4. Makarov C., Gotman I., Radin S., Ducheyne P., Gutmanas E.Y. Vancomycin release from bioresorbable calcium phosphate-polymer composites with high ceramic volume fractions // Journal of materials science. 2010. V. 45. P. 6320–6324.

5. Raucci M.G., Guarino V., Ambrosio L. Biomimetic strategies for bone repair and regeneration // Journal of functional biomaterials. 2012. V. 3, N 3. P. 688–705.

6. Loher S. Reboul V., Brunner T.J., Simonet M., Dora C., Neuenschwander P., Stark W.J. Improved degradation and bioactivity of amorphous aerosol derived tricalcium phosphate nanoparticles in poly (lactide-co-glycolide) // Nanotechnology. 2006. V. 17, N 8. P. 2054.

7. Hanemann T., Szabó D.V. Polymer-nanoparticle composites: from synthesis to modern applications // Materials. 2010. V. 3, N 6. P. 3468–3517.

8. Gonzalez J.S., Alvarez V.A. Mechanical properties of polyvinylalcohol/hydroxyapatite cryogel as potential artificial cartilage // Journal of the mechanical behavior of biomedical materials. 2014. V. 34. P. 47–56.

9. Okada M., Matsumoto T. Synthesis and modification of apatite nanoparticles for use in dental and medical applications // Japanese Dental Science Review. 2015. V. 51, N 4. P. 85–95

10. Branda F., Costantini A., Luciani G., Rosso F., Peluso G., Barbarisi A. Hydroxyapatite coating of polyelectrolite hydrogels by means of the biomimetic method // Materials Science and Engineering: C. 2003. V. 23, N 3. P. 367–370.

Информация об авторах

Р. Т. Садыков – аспирант кафедры высокомолекулярных соединений и нефтехимии, младший научный сотрудник Национального исследовательского Томского государственного университета.

Д. Н. Лыткина – кандидат технических наук, старший преподаватель кафедры природных соединений, фармацевтической и медицинской химии Национального исследовательского Томского государственного университета.

И. А. Курзина – доктор физико-математических наук, доцент, заведующий кафедрой природных соединений, фармацевтической и медицинской химии Национального исследовательского Томского государственного университета.

References

1. Aleksendric, D. & Carlone, P. (2015). Soft Computing in the Design and Manufacturing of Composite Materials: Applications to Brake Friction and Thermoset Matrix Composites. Woodhead Publishing. P. 320.

2. Miguez-Pacheco, V., Misra S. K. & Boccaccini, A. R. (2014). Biodegradable and bioactive polymer/inorganic phase nanocomposites for bone tissue engineering (BTE). *Tissue Engineering Using Ceramics and Polymers. Woodhead Publishing*, 115–150.

3. Boccaccini, A. R., Chatzistavrou, X., Blaker, J. J. & Nazhat, S. N. (2012). Degradable and bioactive synthetic composite scaffolds for bone tissue engineering. *Degradation of Implant Materials*, 111–137.

4. Makarov, C., Gotman, I., Radin, S., Ducheyne, P. & Gutmanas, E. Y. (2010). Vancomycin release from bioresorbable calcium phosphate-polymer composites with high ceramic volume fractions. *Journal of materials science*, *45*, 6320–6324.

5. Raucci, M. G., Guarino, V. & Ambrosio, L. (2012). Biomimetic strategies for bone repair and regeneration. *Journal of functional biomaterials*, *3*(3), 688–705.

6. Loher, S. Reboul, V., Brunner, T. J., Simonet, M., Dora, C., Neuenschwander, P. & Stark, W. J. (2006). Improved degradation and bioactivity of amorphous aerosol derived tricalcium phosphate nanoparticles in poly (lactide-co-glycolide). *Nanotechnology*, *17*(8), 2054.

7. Hanemann, T. & Szabó, D. V. (2010). Polymer-nanoparticle composites: from synthesis to modern applications. *Materials*, *3*(6), 3468–3517.

8. Gonzalez, J. S. & Alvarez, V. A. (2014). Mechanical properties of polyvinylalcohol/hydroxyapatite cryogel as potential artificial cartilage. *Journal of the mechanical behavior of biomedical materials*, *34*, 47–56.

9. Okada, M. & Matsumoto, T. (2015). Synthesis and modification of apatite nanoparticles for use in dental and medical applications. *Japanese Dental Science Review*, *51*(4), 85–95

10. Branda, F. Costantini, A., Luciani, G., Rosso, F., Peluso, G. & Barbarisi, A. (2003). Hydroxyapatite coating of polyelectrolite hydrogels by means of the biomimetic method. *Materials Science and Engineering: C*, *23*(3), 367–370.

Information about the authors

R. T. Sadykov – PhD Student of the Department of Macromolecular Compounds, Junior Researcher, National Research Tomsk State University.

D. N. Lytkina – Candidate of Technical Sciences, Senior Lecturer, Department of Natural Compounds, Pharmaceutical and Medical Chemistry, National Research Tomsk State University.

I. A. Kurzina – Doctor of Physical and Mathematical Sciences, Associate Professor, Head of the Department of Natural Compounds, Pharmaceutical and Medicinal Chemistry, 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 14.11.2023; одобрена после рецензирования 17.01.2024; принята к публикации 01.02.2024.
The article was received by the editorial board on 14 Nov. 23; approved after reviewing 17 Jan. 24; accepted for publication 01 Feb. 24.

Фундаментальные проблемы современного материаловедения. 2024. Т. 21. № 1. С. 44–49
Fundamental'nye problemy sovremennogo materialovedenia (Basic Problems of Material Science (BPMS)). 2024; 1(21): 44–49

Научная статья
1.3.8. Физика конденсированного состояния (физико-математические науки)
УДК 544.2
doi: 10.25712/ASTU.1811-1416.2024.01.005

КОНСТАНТЫ ДИССОЦИАЦИИ КВЕРЦЕТИНА. КРИВЫЕ ТИТРОВАНИЯ

Сергей Геннадьевич Мамылов[1†], Игорь Олегович Ломовский[2], Олег Иванович Ломовский[3]

[1, 2, 3] Институт химии твердого тела и механохимии Сибирского отделения Российской академии наук, ул. Кутателадзе, 18, 630090, Новосибирск, Россия
[1] mamylov@solid.nsc.ru†, https://orcid.org/0000-0003-2858-0441
[2] lomovsky@solid.nsc.ru, https://orcid.org/0000-0001-8269-033X
[3] lomov@solid.nsc.ru, https://orcid.org/0000-0001-7043-1357

Аннотация. Флавоноид кверцетин является природным полифенольным антиоксидантом. Перспективным способом увеличения растворимости и биологической активности кверцетина является проведение его твердофазной механохимической реакции с твердыми щелочами. Некоторые свойства кверцетина ярче проявляются в жидкой среде, в водных растворах. Структурная формула кверцетина показывает наличие пяти гидроксильных групп, способных диссоциировать с образованием аниона. Для кверцетина чаще рассматривается только одна ступень диссоциации. Величина приводимых значений константы диссоциации находится в диапазоне pK1=5-9. Исследование диссоциации кверцетина осложнено заметным окислением с ростом pH раствора. Предлагается проводить титрование в атмосфере инертного газа. В работе представлены результаты pH-метрического титрования кверцетина щелочью в водно-спиртовом растворе. На основании моделей диссоциации одно-, двух- и трехосновной слабых кислот проводился анализ кривых титрования кверцетина. Разработана компьютерная программа анализа кривых, отклонения экспериментальных результатов титрования от модельных расчетов обрабатывались по МНК. Лучшим образом кривая титрования описывается моделью двухосновной слабой кислоты. Определены константы диссоциации для этой модели: pK1=8,64, pK2=11,09 Значение pK1 удовлетворительно согласуется с литературными данными. При титровании в водной среде кислоты с pK>12 не определяются. Поэтому вопрос об остальных константах диссоциации остается открытым. Проведен анализ начального участка кривой титрования по ее второй производной. В зависимости от знака второй производной меняется форма кривой титрования на начальном участке, что позволяет грубо оценить первую константу диссоциации и сравнить с получаемыми результатами вычислений. Подход позволяет критически оценивать литературные данные.

Ключевые слова: кверцетин, pH-метрия, кривые титрования, модели диссоциации и константы диссоциации.

Благодарности: Экспериментальная часть работы выполнена в рамках ГосЗадания ИХТТМ СО РАН, проект 121032500067-9. Математическое моделирование и анализ кривых титрования проведен в рамках проекта РНФ № 21-13-00046.

Для цитирования: Мамылов С.Г., Ломовский И.О., Ломовский О.И. Константы диссоциации кверцетина. Кривые титрования // Фундаментальные проблемы современного материаловедения. 2024. Т. 21, № 1. С. 44–49. doi: 10.25712/ASTU.1811-1416.2024.01.005.

Original article

DISSOCIATION CONSTANTS OF QUERCETIN. TITRATION CURVES

Sergey G. Mamylov[1†], Igor O. Lomovsky[2], Oleg I. Lomovsky[3]

[1, 2, 3] Institute of Solid State Chemistry and Mechanochemistry SB RAS, Kutateladze Str., 18, Novosibirsk, 630128, Russia
[1] mamylov@solid.nsc.ru†, https://orcid.org/0000-0003-2858-0441
[2] lomovsky@solid.nsc.ru, https://orcid.org/0000-0001-8269-033X
[3] lomov@solid.nsc.ru, https://orcid.org/0000-0001-7043-1357

© С.Г. Мамылов, И.О. Ломовский, О.И. Ломовский, 2024

Abstract. The flavonoid quercetin is a natural polyphenolic antioxidant. A promising way to increase the solubility and biological activity of quercetin is to conduct its solid-phase mechanochemical reaction with solid alkalis. Some properties of quercetin are more pronounced in a liquid medium, in aqueous solutions. The structural formula of quercetin shows the presence of five hydroxyl groups capable of dissociating. But only one stage of dissociation is often considered. The magnitude of the given values of the dissociation constant is in the range pK1=5-9. An additional complication of the study of dissociation of quercetin is its noticeable oxidation with an increase in the pH of the solution. To prevent this phenomenon, it is proposed to conduct research in an inert gas. The paper presents the results of pH- titration of quercetin with alkali in a water-alcohol solution. Based on the dissociation models of one-, two- and three-base weak acids, the analysis of quercetin titration curves was carried out. A computer program for curve analysis was developed, deviations of experimental titration results from model calculations were processed by LSM. The titration curve is best described by the model of a weak dibasic acid. Dissociation constants for this model are determined: pK1=8.64, pK2=11.09 The value of pK1 is in satisfactory agreement with the literature data. When titrated in an aqueous medium, acids with pK > 12 are not determined. Therefore, the question of the other dissociation constants remains open. The analysis of the initial section of the titration curve by its second derivative was carried out. Depending on the sign of the second derivative, the shape of the titration curve changes at the beginning, this allows to critically evaluate the literature data.

Keywords: quercetin, pH testing, titration curves, dissociation models and dissociation constants.

Acknowledgements: The experimental part of the work was carried out within the framework of the State Assignment of the ISSCM, project 121032500067-9. Mathematical modeling and analysis of titration curves was carried out within the framework of the RSF project No. 21-13-00046.

For citation: Mamylov, S. G., Lomovsky, I. O. & Lomovsky, O. I. (2024). Dissociation constants of quercetin. Titration curves. *Fundamental'nye problemy sovremennogo materialovedenia (Basic Problems of Material Science (BPMS))*, 21(1), 44–49. (In Russ.). doi: 10.25712/ASTU.1811-1416.2024.01.005.

Введение

Природный флавоноид кверцетин обладает биологической активностью и находит широкое применение в медицине и функциональном питании [1]. Низкая растворимость в воде ограничивает применение кверцетина. Известны механохимические методы повышения растворимости природных флавоноидов взаимодействием со щелочами [2]. При этом либо реагентом, либо продуктом реакции выступает вода. Вопрос гидролитического поведения кверцетина как в твердой, так и в жидкой фазе является актуальным.

Несмотря на наличие пяти гидроксильных групп в составе молекулы кверцетина, в литературе обычно обсуждается диссоциация только по первой ступени. Приводимые значения величин pK (констант диссоциации) имеют достаточно широкий диапазон pK1=5-9 (например, [3]). Исследователи отмечают, что в растворе при росте pH среды становится заметным взаимодействие кверцетина с растворенным кислородом воздуха, поэтому устойчивое титрование затруднено. Возможно поэтому, диапазон определяемых значений констант диссоциации достаточно широк.

Закономерно встает вопрос о числе диссоциирующих гидроксильных групп кверцетина в водной среде.

Цель настоящей работы – определение констант диссоциации кверцетина потенциометрическим методом; выбор гидролитической модели, оптимально описывающей диссоциацию в водных растворах.

Методология

Кверцетин производства «Диа М», дигидрат, квалификации «чда». Для устранения причин невоспроизводимости в [3] предлагается проводить титрование кверцетина в отсутствие доступа кислорода воздуха. В приготовлении растворов осуществлялась продувка спирта и воды азотом. Навески кверцетина выбирались из расчета получения конечных концентраций $1{,}28\cdot10^{-3}$ – $3{,}53\cdot10^{-3}$ М. Концентрация титранта (гидроксид натрия) была в диапазоне 0,02 – 0,10 М, раствор титранта готовился на обезгаженной воде. Процедура приготовления водно-спиртового (1:2) раствора кверцетина заключалась в растворении навески вещества в спирте (13 мл) и добавлении воды при перемешивании с продувкой азотом. Общий объем составлял 40 мл. Титрование также проводилось с продувкой реактора азотом.

Потенциометрическое титрование кверцетина проводилось на автоматическом титраторе «Титрион Эксперт – 001» с комбинированным стеклянным электродом, калибровка осуществ-

лялась по стандарт-титрам. Погрешность измерения составляет ± 0,02 ед. pH.

Результаты и обсуждение

Объект исследования флавоноид кверцетин – 3,3',4',5,7-пентагидроксифлавон (рис.1), брутто-формула $C_{15}H_{10}O_7$. Молярная масса M = 302 г/моль. Кверцетин обычно доступен в форме дигидрата кверцетина – $C_{15}H_{10}O_7 \cdot 2H_2O$, M=338 г/моль. Все гидроксильные группы кверцетина, как флавоноида, являются реакционноспособными [4, 5].

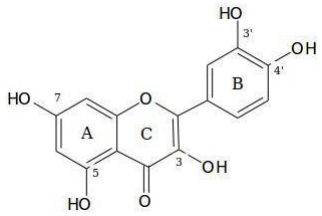


Рис.1. Структурная формула кверцетина

Fig.1. Structural formula of quercetin

Потенциометрическое титрование (в нашем случае – pH-метрия) кислоты щелочью позволяет находить как константу диссоциации кислоты (обычно оперируют величиной pK, логарифмическим аналогом константы диссоциации), так и ее концентрацию. Для одноосновных кислот (с одной гидроксильной группой, способной к диссоциации) эта задача является аналитически решаемой, но имеет ряд ограничений: pK>4, скачок (изменение) pH в точке эквивалентности должен быть не менее 3. При проведении определения в водном растворе дополнительно требуется, чтобы pK<12, иначе гидролитическая диссоциация кислоты маскируется диссоциацией растворителя – воды.

При переходе к титрованию многоосновных кислот появляются дополнительные требования: разница в значениях pK различных ступеней диссоциации кислоты должна быть не менее 4. При соблюдении названных условий определение констант диссоциации обычно проводится по методу полутитрования, когда в точке титрования, соответствующей половине объема щелочи, необходимого для достижения точки эквивалентности, считывается значение pH, численно равное значению pK исследуемой стадии диссоциации кислоты [5, 6]. Обе названные точки находятся графическим методом, что существенно ограничивает точность определения pK.

Приведенные ограничения связаны с нелинейностью уравнений гидролитического равновесия системы «кислота-анион-вода». Для низких значений концентраций (в области применимости теории электролитической диссоциации) возможен расчет значений pH в каждой точке титрования, т.е., можно построить кривую титрования. Так, система уравнений при титровании одноосновной кислоты HA щелочью NaOH представима в виде (1-5).

$$HA <-> H^+ + A^-, \quad (1)$$

$$Kd=[H^+]\cdot[A^-]/[HA], \quad (2)$$

$$[HA]+[A^-]=C_0, \quad (3)$$

$$[A^-]+[OH^-]=[H^+]+[Na^+], \quad (4)$$

$$Kw=[H^+]\cdot[OH^-]. \quad (5)$$

Здесь:

(1) – уравнение реакции диссоциации кислоты HA;

(2) – выражение для константы диссоциации;

(3) – уравнение материального баланса кислоты; концентрации C_0;

(4) – принцип электронейтральности;

(5) – ионное произведение воды, при 25 °C $Kw= 1{,}0\cdot10^{-14}$.

$$[H^+]^3+[H^+]^2\cdot\left(\frac{Cb\cdot Vb}{Va+Vb+Vw}+Kd\right)+[H^+]-\left(\frac{Cb\cdot Vb\cdot Kd}{Va+Vb+Vw}-Kw-Kd\cdot\frac{Ca\cdot Va}{Va+Vb+Vw}\right)-Kd\cdot Kw=0. \quad (6)$$

Система уравнений приводится к полиному третьей степени относительно неизвестного – концентрации $[H^+]$ (6). Уравнение учитывает изменение концентраций при добавлении титранта щелочи: Va, Vb, Vw – объемы кислоты (аликвота), щелочи (изменяемая) и воды (начальное разбавление); Ca, Cb – исходные концентрации кислоты и щелочи; Kd, Kw – константа диссоциации кислоты и ионное произведение воды.

Для решения системы гидролитического равновесия многоосновной кислоты в водном растворе была написана программа, в которой искомые концентрации $[H^+]$ находились численно. Обратная задача – нахождение констант равновесия из экспериментальных результатов – решалась по методу наименьших квадратов (МНК, LSM) следующим образом. Для варьируемых значений pK строилась серия точек кривой титрования, когда значения абсциссы (объем добавленной щелочи) выбирались из массива экспериментальных данных, значения ординаты (величина pH) рассчитывались из решения гидролитической системы равновесия

слабой кислоты (кверцетина) в водном растворе. Величины квадрата отклонения S для pH каждой точки суммировались (накапливались). Минимум накопленной суммы соответствует наиболее близким значениям задаваемых величин pK к экспериментальным результатам. Соответствующим образом процедура повторялась для моделей одно-, двух- и трехосновных кислот.

Предварительный анализ накопленной ошибки для моделей диссоциации кверцетина как одно- и двухосновной кислот приведен на рис.2. На рисунке приводится условное обозначение параметра: pK=5,50 соответствует K550, pK=11,50 соответствует K1150 и т.д. Отклик S приводится в безразмерных единицах.

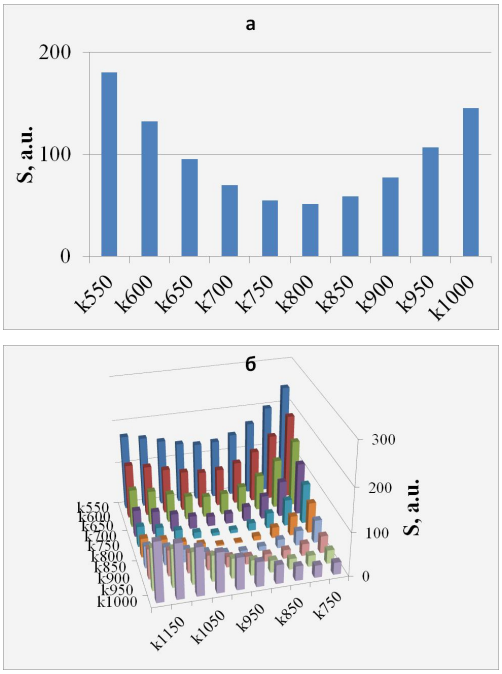


Рис.2. Минимизация ошибки S при определении константы диссоциации оптимизацией системы уравнений по параметру суммы квадратов отклонений S экспериментальных результатов pH от расчетных для разных значений pK: а – модель кверцетина как одноосновной слабой кислоты, минимум (min) S для pK1=8,00 (K800); б – модель двухосновной кислоты, min S для pK1=8,5 (K850), pK2=10,5 (K1050)

Fig.2. Minimization of the error S in the dissociation constant determining optimizing the system of equations by the parameter of the squared deviations sum S of experimental pH results from the calculated ones for different values of pK: a – model of quercetin as a monobasic weak acid, minimum (min) S for pK1=8.00 (K800); b – model of dibasic acid, min S for pK1=8.5 (K850), pK2 =10.5 (K1050)

Видно, что в обоих случаях кривые определения pK (шаг ΔpK=0,5) по минимуму ошибки – гладкие с одним минимумом. Поэтому далее проводилась минимизация ошибки (МНК) методом прямого поиска с шагом изменения ΔpK1,2=0,001 и ΔpK3=0,005.

Были получены кривые титрования водно-спиртового раствора кверцетина водным раствором щелочи (рис.3). Анализируя полученную кривую можно отметить следующее: на кривой присутствуют точки перегиба, что свидетельствует о наличии нескольких ступеней диссоциации; кривая выпуклая на начальном участке. Переход от модели кверцетина как одноосновной кислоты к модели двухосновной кислоты значительно (с 51 до 3) улучшает сумму квадратов отклонений от расчетных значений pH. При этом pK1 примерно сохраняет свое значение.

Усредненные значения pK1=8,64±0,09, pK2=11,09±0,09, P=0,95.

Совпадающие кривые 3, 4 и полученное значение pK3=18,00 (граничная величина моделирования) на рис.3 свидетельствуют о том, что в модели трехосновной кислоты значение pK3 не найдено. Результат согласуется с положением о невозможности обнаружения диссоциации кислот с pK>12 в водном растворе, где ионное произведение воды есть константа pKw=14,00.

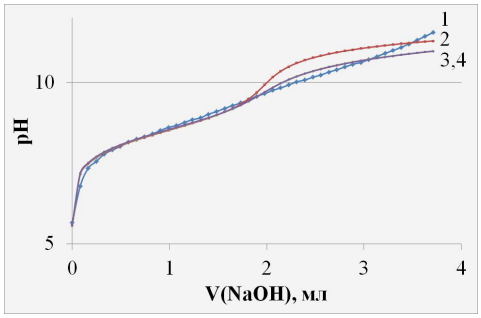


Рис.3. Пример кривых титрования кверцетина 0,05H раствором NaOH. 1 – экспериментальные данные; 2 – моделирование диссоциации кверцетина как одноосновной слабой кислоты с pK=8,51; 3 – двухосновная кислота с pK1=8,53 и pK2=11,06; 4 – модель трехосновной кислоты с pK1=8,54, pK2=11,05, pK3=18,00; кривая совпадает с кривой 3

Fig.3. Quercetin titration curves 0.05N NaOH solution: 1 – experimental data; 2 – modeling of quercetin dissociation as monobasic weak acid with pK = 8.51; 3 – dibasic acid with pK1 = 8.53 and pK2 = 11.06; 4 – a model of a tribasic acid with pK1=8.54, pK2=11.05, pK3=18.00; the curve coincides with curve 3

Следует отметить, что полученное значение для pK1 удовлетворительно согласуется с литературными данными, когда достаточно на-

дежными принимаются значения рК=8,21 [5] и рК=8,30 [7], при этом считается, что приведенные значения представляют единственную ступень диссоциации.

В упоминаемом источнике [3], найденная константа диссоциации кверцетина описывается значением рК1=6,62±0,04. Там же авторы объясняют сложную форму кривой титрования возможностью существования рК2=9,7. Полученные нами кривые титрования отличаются на начальном участке от [3]: у авторов он вогнутый, у нас – выпуклый. Для решения вопроса формы кривой титрования была написана программа дополнительного моделирования. В моделировании рассматривалось уравнение (6) на начальном участке кривой титрования, в области малых добавленных объемов титранта.

Для каждой кривой варьировалось значение параметра Ca и рассчитывалась вторая производная d^2pH/dV^2 в зависимости от pK1. Вогнутая форма кривой титрования обеспечивается положительным значением второй производной, выпуклая – отрицательным значением. Результаты дополнительного моделирования представлены на рис.4.

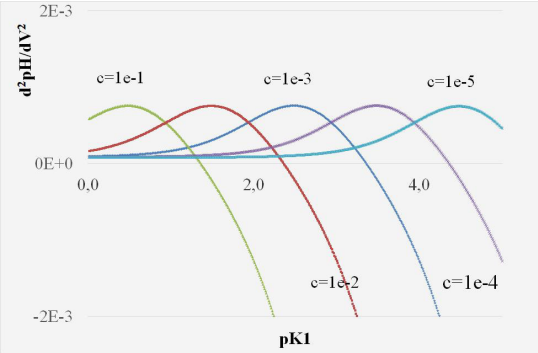


Рис.4. Зависимость знака второй производной кривой титрования от величины рК при различных значениях концентрации кислоты

Fig.4. Dependence of sign of the second derivative titration curve on pK value at different values of acid concentration

Анализируя рисунок второй производной, отметим, что в области концентрации кверцетина С=0,001М значение второй производной кривой титрования становятся отрицательными при превышении значения рК>3,4; тогда как у авторов [3] при этой концентрации кривая титрования имеет положительное значение второй производной для определенной авторами величины рК=6,62±0,04.

Полученное с представленными экспериментальными данными противоречие, на наш взгляд, объясняется наличием в обсуждаемом эксперименте постороннего агента – ПАВ. Как было показано в [8], введение в раствор неионогенного ПАВ для изоляции системы от кислорода воздуха, приводит к значительному снижению наблюдаемой величины рК.

Тестирование программы на обработке кривой титрования [3] приводит к следующим результатам:

– рК1=6,48±0,23 для модели одноступенчатой диссоциации;

– при описании кривой моделью двухступенчатой диссоциации с рК1=6,50±0,11, рК2=8,96±0,11 отмечается уменьшение интервала ошибки;

– возможность описания кривой титрования моделью трехступенчатой диссоциации с рК1=6,50, рК2=9,15 и рК3=10,10±0,09 представляется спорной ввиду неадекватности формы кривой на начальном участке титрования.

В рамках модели кислотно-основного равновесия кверцетина, проанализирована форма кривой титрования. Полученный анализ уверенно подтверждает возможность диссоциации кверцетина как слабой многоосновной кислоты.

Выводы

1. Проведено потенциометрическое (pH-метрическое) титрование кверцетина щелочью в условиях, исключающих окисление кверцетина кислородом воздуха.

2. Для анализа кривых титрования написан комплект компьютерных программ.

3. Определенные значения рК диссоциации кверцетина уверенно демонстрируют наличие фенольных центров с различной кислотностью, обнаруживаются две ступени диссоциации со значениями рК1=8,64±0,09 и рК2=11,09±0,09.

4. Возможные ступени диссоциации более высокого порядка (третья и выше) могут иметь значения рК>12, что не позволяет регистрировать их титрованием в водном растворе

5. Предложен анализ кривой титрования на начальном участке, как инструмент дополнительного контроля гидролитического равновесия системы.

Список литературы

1. David A.V.A., Arulmol R.I., Parasuraman S. Overviews of Biological Importance of Quercetin: A Bioactive Flavonoid // Pharmacogn Rev. 2016. V. 10. N 20. P. 84–89.

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

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

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

4. Корулькин Д.Ю., Абилов Ж.А., Музычкина Р.А., Толстиков Г.А. Природные флавоноиды. Новосибирск: Академическое изд-во ГЕО, 2007. 232 с.

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

6. Герасимов Я.И. Курс физической химии, М.: Химия, 1973. Т. 2. 624 с.

7. Tungjai M., Poompimon W., Loefchutinat C., Kothan S., Dechsupa N., Mankhetkorn S. Spectrophotometric Characterization of Behavior and the Predominant Species of Flavonoids in Physiological Buffer: Determination of Solubility, Lipophilicity and Anticancer Efficacy // The Open Drug Delivery J. 2008. V. 2. P. 10–19.

8. Белая Н.И., Белый А.В., Пронько Л.М., Попов А.А. Методика определения констант диссоциации флавоноидов // Вестник Донецкого Национального Университета. Сер. А: Естественные науки. 2012. № 2. С. 110–114.

Информация об авторах

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

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

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

References

1. David, A. V. A., Arulmol R. I. & Parasuraman, S. (2016). Overviews of Biological Importance of Quercetin: A Bioactive Flavonoid. *Pharmacogn Rev.*, *10*(20), 84–89.

2. Lomovsky, O. I., Lomovskiy, I. O. & Orlov, D. V. (2017). Mechanochemical solid acid/base reactions for obtaining biologically active preparations and extracting plant materials. *Green Chem. Lett. Rev.*, *10*, 171–185.

3. Zenkevich, I. G. & Gushchina, S. V. (2009). On the reasons and removal of irreproducibility of dissociation constants of quercetin. *Uspehi sovremennogo estestvoznania*, (9), 10–14. (In Russ.).

4. Korulkin, D. Yu., Abilov, Zh. A., Muzychkina, R. A. & Tolstikov, G. A. (2007). Natural flavonoids. Novosibirsk: Akademicheskoye izd-vo GEO. P. 232. (In Russ.).

5. Georgievsky, V. P., Rybachenko, A. I. & Kazakov, A. L. (1988). Fiziko-khimicheskie I analiticheskie kharakteristiki flavonoidnykh soedineniy. Izd. RGU. P. 144. (In Russ.).

6. Gerasimov, Ya. I. (1973). Kurs fizicheskoy khimii, M: Khimiya. V. 2. P. 624. (In Russ.).

7. Tungjai, M., Poompimon, W., Loefchutinat, C., Kothan, S., Dechsupa, N. & Mankhetkorn, S. (2008). Spectrophotometric Characterization of Behavior and the Predominant Species of Flavonoids in Physiological Buffer: Determination of Solubility, Lipophilicity and Anticancer Efficacy. *The Open Drug Delivery J.*, *2*, 10–19.

8. Belaya, N. I., Belyy, A. V., Pron'ko, L. M. & Popov, A. A. (2012). Metodika opredeleniya konstant dissotsiatsii flavonoidov. *Vestnik Donetskogo Natsional'nogo Universiteta. Ser. A: Yestestvennyye nauki*, (2), 110–114. (In Russ.).

Information about the authors

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

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

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

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

Статья поступила в редакцию 15.11.2023; одобрена после рецензирования 18.01.2024; принята к публикации 05.02.2024.

The article was received by the editorial board on 15 Nov. 23; approved after reviewing 18 Jan. 24; accepted for publication 05 Feb. 24.

Фундаментальные проблемы современного материаловедения. 2024. Т. 21. № 1. С. 50–58
Fundamental'nye problemy sovremennogo materialovedenia (Basic Problems of Material Science (BPMS)). 2024; 1(21): 50–58

Научная статья
1.3.8. Физика конденсированного состояния (физико-математические науки)
УДК 539.3 537.86
doi: 10.25712/ASTU.1811-1416.2024.01.006

ДИНАМИКА ВОЛНОВЫХ ПРОЦЕССОВ В СЛОЕ ФОСФОРЕНЕ ПРИ НЕПРЕРЫВНОМ СЖАТИИ

Игорь Александрович Шепелев[1†], Иван Дмитриевич Колесников[2], Сергей Владимирович Дмитриев[3]

[1] Альметьевский государственный нефтяной институт, ул. Ленина, 2, Альметьевск, 423462, Россия
[1, 2] Саратовский национальный исследовательский государственный университет им. Н.Г. Чернышевского, ул. Астраханская, 83, Саратов, 410012, Россия
[3] Институт физики молекул и кристаллов УФИЦ РАН, пр. Октября, 71, Уфа, 450054, Россия
[1] igor_sar@li.ru[†], https://orcid.org/0000-0002-7240-9150
[2] kole200@yandex.ru
[3] dmitriev.sergey.v@gmail.com, https://orcid.org/0000-0002-6744-4445

Аннотация. В рамках данного исследования проведен детальный анализ волновых процессов в двумерной структуре черного фосфорена под воздействием непрерывного продольного сжатия. Это сжатие осуществлялось строго в двух кристаллографических ориентациях фосфорена – либо в направлении "зигзаг", либо в направлении "кресла". Сложная атомная геометрия фосфорена, значительно отличающаяся от структуры графена, вносит дополнительные особенности в динамику распространения волн, возникающих в материале в результате сжатия. Для моделирования динамических явлений были применены методы молекулярной динамики. Процесс возбуждения акустических и ударных волн был инициирован с помощью сжимающего поршня, движущегося с постоянной заданной скоростью. В ходе исследования был проведен детальный анализ распространения волнового фронта на атомном уровне. В рамках этого анализа были изучены колебания атомов, проходящих через волны, и изменения энергетических параметров атомов и волны в зависимости от скорости движения поршня. Полученные результаты вносят вклад в понимание нелинейных волновых процессов в двумерных материалах и расширяют представления о поведении волн в сложных геометрических кристаллических структурах. Это исследование помогает получить более глубокое понимание механизмов распространения и эволюции ударных и акустических волн в таких материалах, как фосфорен, и имеет важное значение для разработки новых наноматериалов и технологий. Полученные результаты расширяют наше понимание динамики материалов на атомном уровне и могут найти практическое применение в области нанотехнологий и разработке новых материалов с улучшенными свойствами.

Ключевые слова: акустические волны, двумерные материалы, фосфорен, непрерывное сжатие, молекулярная динамика.

Благодарности: Работа выполнена при финансовой поддержке Совета по грантам Президента РФ для государственной поддержки молодых ученых – кандидатов наук, грант № МК-891.2022.1.2.

Для цитирования: Шепелев И.А., Колесников И.Д., Дмитриев С.В. Динамика волновых процессов в слое фосфорене при непрерывном сжатии // Фундаментальные проблемы современного материаловедения. 2024. Т. 21, № 1. С. 50–58. doi: 10.25712/ASTU.1811-1416.2024.01.006.

© И.А. Шепелев, И.Д. Колесников, С.В. Дмитриев, 2024

Original article

WAVE PROCESS DYNAMICS IN LAYER PHOSPHORENE UNDER CONTINUOUS COMPRESSION

Igor A. Shepelev[1†], Ivan D. Kolesnikov[2], Sergey V. Dmitriev[3]

[1] Almetyevsk State Oil Institute, Lenin St., 2, Almetyevsk, 423462, Russia
[1, 2] N.G. Chernyshevsky Saratov National Research State University, Astrakhanskaya St., 83, Saratov, 410012, Russia
[3] Institute of Physics of Molecules and Crystals UFRC RAS, Oktyabr'sky Pr., 71, Ufa, 450054, Russia
[1] igor_sar@li.ru[†], https://orcid.org/0000-0002-7240-9150
[2] kole200@yandex.ru
[3] dmitriev.sergey.v@gmail.com, https://orcid.org/0000-0002-6744-4445

Abstract. This study presents a detailed analysis of wave processes in the two-dimensional structure of black phosphorene subjected to continuous longitudinal compression. The compression is strictly performed in two crystallographic orientations of phosphorene: either in the "zigzag" direction or in the "armchair" direction. The complex atomic geometry of phosphorene, which differs from the structure of graphene, gives additional complexity to the dynamics of wave propagation occurring due to compression. We employ molecular dynamics methods to simulate the dynamic phenomena. We excite process of acoustic and shock waves using a compressing piston moving at a constant predetermined speed. The study involves a comprehensive analysis of the propagation of the wavefront at the atomic level, which includes the vibrations of atoms passing through the waves and the changes in energy parameters of atoms and waves depending on the piston movement speed. The obtained results contribute to the understanding of nonlinear wave processes in two-dimensional materials, expanding our understanding of wave behavior in complex geometric crystalline structures. This research helps to gain a deeper understanding of the mechanisms of propagation and evolution of shock and acoustic waves in materials such as phosphorene and is of significant importance for the development of novel nanomaterials and technologies. The results obtained extend our understanding of the dynamics of materials at the atomic level and may find practical applications in nanotechnology and the development of new materials with improved properties.

Keywords: acoustic waves, two-dimensional materials, phosphorene, continuous compression, molecular dynamics.

Acknowledgements: The work was carried out with the financial support of the Grant Council of the President of the Russian Federation for state support of young scientists – candidates of science, grant No. MK-891.2022.1.2.

For citation: Shepelev, I. A., Kolesnikov, I. D. & Dmitriev, S. V. (2024). Wave process dynamics in layer phosphorene under continuous compression. *Fundamental'nye problemy sovremennogo materialovedenia (Basic Problems of Material Science (BPMS))*, 21(1), 50–58. (In Russ.). doi: 10.25712/ASTU.1811-1416.2024.01.006.

Введение

Отслоение графена [1] стало вехой в науке, которая открыла новое направление по исследованию различных двумерных (2D) материалов. Прогресс в технологиях отслоения и обработки слоистых веществ привел к созданию новых однослойных материалов, и одним из них является фосфорен – двумерный слой черного фосфора [2]. Несмотря на то, что черный фосфорен является наиболее стабильным аллотропом фосфора, его синтез произошел лишь спустя многие десятилетия после открытия самого химического элемента фосфора. Оба эти материала, графен и фосфорен, представляют собой монослойные кристаллы, состоящие из одних и тех же атомов. Возможность создания фосфорена открыла новые перспективы для исследований этого материала и его возможных применений в различных областях.

В 2014 году были проведены исследования, которые сосредоточились на изучении электронных свойств монослоя или нескольких слоев черного фосфора [3]. Эти результаты показал, что фосфорен обладает полупроводниковой проводимостью и характеризуется высокой подвижностью носителей заряда. Это означает, что фосфорен имеет значительный потенциал для применения в разработке электронных высокоэффективных устройств с большой производительностью. Также эти исследования подтверждают перспективы использования фосфорена в различных технологических приложениях. Это делает его потенциально полезным для различных электронных приложений, таких как фотодетекторы и светодиоды, благодаря его

способности лучше абсорбировать свет в сравнении с другими двумерными материалами, такими как графен.

Хотя фосфорен, как двумерный материал, относительно недавно стал объектом исследования, уже существует значительное количество обзорных статей, которые описывают его свойства, методы производства и устройства, созданные на его основе [4]. Кроме того, были обнаружены уникальные тепловые характеристики фосфорена, которые заметно отличаются от макромасштабного черного фосфора [5]. Особенно стоит отметить, что фосфорен обладает высокой термостабильностью и способен сохранять свои свойства даже при очень высоких температурах без деградации. Эти результаты показывают, что фосфорена имеет потенциал применениич в качестве перспективного материала для различных тепловых приложений.

Исследования [6] также предсказали, что фосфорен может стать эффективным термоэлектрическим материалом с высокой электропроводностью и низкой теплопроводностью. Эти свойства делают его особенно привлекательным для создания устройств, которые могут преобразовывать тепловую энергию в электрическую энергию, таких как термогенераторы. Кроме того, фосфорен может быть использован в качестве катализатора благодаря высокой поверхностной активности и возможности изменять свою структуру в процессе реакции. Это расширяет горизонты производства различных химических соединений и промышленных процессов, открывая новые возможности и перспективы.

Метод молекулярной динамики является высокоэффективным инструментом для изучения трансформации структуры двумерных материалов. Он может использоваться для моделирования различных процессов, таких как отслаивание и скольжение графеновых нанолент [7], термически и механически индуцированную пульсацию [8], динамику поверхностных пульсаций и твистонов [9], создание и аннигиляцию солитонов, распространение ударных волн, моделирование второго звука в графене и мультистабильности углеродных нанотрубок.

Метод молекулярной динамики также может быть использован для исследования передачи тепла, энергии и массы в двумерных материалах, включая баллистическую передачу тепла и выравнивание энергии в двумерной гармонической решетке графена. Кроме того, этот метод позволяет изучать амортизацию ударов и колебаний в других двумерных материалах, в частности пространственно-локализованные колебательные моды большой амплитуды, известные как дискретные бризеры. Метод молекулярной динамики также может использоваться для моделирования поведения двумерных материалов при экстремальных воздействиях, таких как высокие температуры и высокие давления.

Двумерные материалы, использованные в устройствах, часто подвергаются экстремальным динамическим нагрузкам. Изучение механизмов передачи энергии в двумерных материалах, включая нелинейные эффекты, является необходимым для понимания их свойств в таких условиях [10]. Научные исследования подтверждают, что поведение двумерных материалов при высокоскоростной деформации существенно отличается от их поведения при низких скоростях деформации [11]. Например, углеродные нанотрубки, подвергнутые ударной волне, повреждаются в значительно большей степени, чем при статическом сжатии при соответствующем давлении [12]. В тоже время, графен может быть потенциально использован в качестве материала, способного поглощать ударные волны без разрушения, а также в качестве слоя для отражения и ослабления ударных волн [13]. Эти исследования указывают на перспективы использования двумерных материалов в области защиты от ударных волн и других высокоэнергетических динамических нагрузок.

В отличие от графена и нитрида бора, фосфорен обладает более сложной пространственной структурой и состоит из двух субатомных слоев. Кроме того, фосфорен является высокоанизотропным материалом, с различными значениями модуля Юнга в зависимости от направления: от 90 до 166 ГПа в направлении "зигзаг" и от 40 до 44 ГПа в направлении "кресло" [14]. Эти характеристики указывают на уникальные свойства фосфорена и его потенциал для различных приложений в науке и технологиях. С другой стороны, графен имеет гораздо более высокий (1 ТПа) и изотропный модуль Юнга. В работе [15] было показано, что кратковременное высокоинтенсивнове воздействие на фосфорен приводит к появлению в нем солитонной волны сжатия, схожим по свойствам с теми, что возбуждаются в графене или

нитриде бора при подобной нагрузке [16, 17] В связи с этим возникает вопрос о различии в динамике акустических волн в этих материалах.

Таким образом, целью данной работы является анализ динамики акустических волн, возникающих в материале при медленном продольном сжатии, а также выявление каналов диссипации энергии в сильно анизотропной решетке фосфорена с помощью молекулярно-динамического моделирования.

Методология

Фосфорен как монослойная структура представляет собой 2D-материал, состоящий из атомов фосфора с пространственной топологией, показанной на рис.1. Отличительной чертой этого материала является его слоистая структура вдоль направления "кресло". Каждая трансляционная ячейка фосфорена состоит из четырех атомов фосфора, распределенных по двум параллельным подслоям в плоскости *XY*.

В верхнем подслое атомы фосфора обозначены как P_1, тогда как в нижнем слое они идентифицированы как P_2. В фосфорене выделяются два различных вида валентных связей. Одна из них, l_{in}, лежит в плоскости *XY* и называется внутренней связью. Другая, l_{out}, соединяет атомы P_1 и P_2 между слоями и называется внешней связью, что продемонстрировано на рис.1б. Это приводит к формированию двух разных типов углов связей, обозначаемых как θ_{in} (внутренний угол) и θ_{out} (внешний угол).

Согласно недавним исследованиям, взаимодействие между атомами фосфорена можно с достаточно высокой точностью описать с использованием потенциала Стиллинджера-Вебера (SW) [18]. Этот подход был ранее эффективно применен для моделирования атомных взаимодействий в кремнии, как описано в [19]. Этот потенциал позволяет воспроизвести кристаллическую структуру, скорость звука и дисперсию фононов, полученных в результате расчетов. Используемый потенциал SW содержит двухчастичный член, описывающий длину связи, и трехчастичный член, описывающий углы связей. Он может быть записан следующим образом:

$$E_{total} = \sum_i \sum_{i<j} V_{ij}(r_{ij}) + \sum_{i\neq j} \sum_{i<k} V_3(r_{ij}, r_{ik}, \theta_{ijk}), \quad (1)$$

где r_{ij} – длина связи, соединяющей атомы i и j, θ_{ijk} – угол, образованный векторами r_{ij} и r_{jk} с вершиной в атоме i, а функции V_1 и V_3 имеют следующий вид:

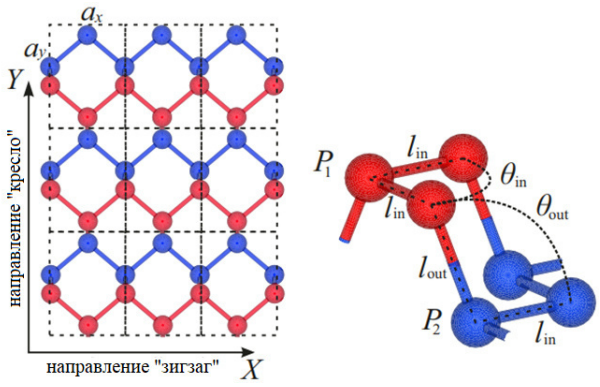
$$V_2(r_{ij}) = A_{ij}\left(B_{ij} r_{ij}^{-4} - 1\right)\exp\left[\frac{1}{\rho_{2ij}(r_{ij} - r_{mij})}\right],$$
$$V_3(r_{ij}, r_{ik}, \theta_{ijk}) = K_{ijk}\left(\cos\theta_{ijk} - \cos\theta_{0ijk}\right)^2 \cdot \exp\left[\frac{1}{\rho_{3ij}(r_{ij} - r_{mij})} + \frac{1}{\rho_{3ik}(r_{ik} - r_{mik})}\right], \quad (2)$$

где r_{mij} – радиус отсечки для взаимодействия между атомами i и j, а θ_{0ijk} – равновесное значение для угла θ_{ijk}. Значения параметров потенциала выбираются в соответствии с работой [18]. Параметры листа фосфорена получаются следующим образом: длина связи в слое, параллельном плоскости *XY*, l_{in}=2,21 Å, длина связи между атомами из верхнего и нижнего слоев l_{out}=2,258 Å, параметры решетки равны a_x=3,284 Å и a_y=4,59 Å, углы связей θ_{in}=95,999° и θ_{out}=104,0° энергия равновесия на атом ΔE=3,48 эВ. Все эти значения очень близки к значениям, полученным при расчетах первыми принципами в работе [20].

В качестве инструмента для молекулярно-динамического моделирования был использован хорошо зарекомендовавший программный пакет LAMMPS. Мы использовали Верле-интегрирование с шагом времени 0,2 фс. Граничные условия являются периодическими во всех трех направлениях. В направлении *Z* введен вакуумный слой толщиной 20 Å для устранения взаимодействия рассматриваемого листа с его периодическими образами. Решетка фосфорена состоит из 192000 атомов с размерами 367,18×19,7×2,0 нм для случая распространения волн вдоль направления "зигзаг" и 27,54×266,7×2,0 нм для распространения вдоль направления "кресло".

В ходе моделирования кристаллическая решетка фосфорена непрерывно сжимается с помощью поршня, который движется с постоянной скоростью вдоль одного из кристаллографических направлений. В результате этого сжатия происходит интенсивное нагревание решетки и возбуждение акустических или ударных волн, в зависимости от скорости поршня. В данной работе не учитываются сто-

хастические эффекты температуры кристалла, и предполагается, что начальная температура равна 0 К. Следовательно, все атомы остаются в своих равновесных положениях до тех пор, пока они не подвергнутся воздействию акустических либо ударных волн, возбужденных в кристалле вследствие сжатия решетки.



а) б)

Рис.1. Схема расположения атомов фосфора в монослое фосфорена. (а) вид сверху решетки, состоящей из 3×3 трансляционных ячеек с четырьмя атомами фосфора в каждой ячейке. Пунктирные линии разделяют трансляционные ячейки. Оси *X* и *Y* направлены вдоль направлений "зигзаг" и "кресло", соответственно. (b) Перспективное изображение одной трансляционной ячейки. Верхние (красного цвета) и нижние (синего цвета) атомы фосфора обозначаются как P_1 и P_2. Внутренние связи и углы связей обозначаются как l_{in} и θ_{in}. Внешние связи и углы связей обозначаются как l_{out} и θ_{out}

Fig.1. Diagram of the arrangement of phosphorus atoms in a phosphorene monolayer. (a) Top view of a lattice consisting of 3×3 translation cells with four phosphorus atoms in each cell. Dashed lines separate translation cells. The *X* and *Y* axes are directed along the "zigzag" and "armchair" directions, respectively. (b) Perspective image of a single translation cell. The top (red) and bottom (blue) phosphorus atoms are designated as P_1 and P_2. Internal connections and connection angles are designated as l_{in} and θ_{in}. External connections and connection angles are designated as l_{out} and θ_{out}

Результаты

При движении поршня, сжимающего кристаллическую решетку фосфорена со скоростью меньше скорости звука в фосфорене, в решетке возникает акустическая волна. Эта волна распространяется вдоль одного из кристаллографических направлений – "кресло" или "зигзаг", вдоль которых и происходит сжатие материала. В результате такого воздействия происходит сильное нагревание решетки.

На первом этапе исследования рассматривается сжатие кристаллической решетки вдоль направления "кресло" со скоростью поршня от u = 0,1 до 0,5 км/с. Чтобы сравнить динамику акустической волны, мы изменяем скорость поршня от u = 0,1 до u = 0,5 км/с. Если рассмотреть эволюцию энергии атомов для ряда атомов (рис.2), расположенных вдоль направления "кресло" при прохождении через них акустической волны при u = 0,2 км/с (рис.2а, в) и u = 0,5 км/с (рис.2б, г), то можно увидеть, что атомы получают сильно отличающуюся энергию. Для оценки уровня энергии масштаб по энергиям сделан одинаковым. Так, когда акустическая волна проходит через атом кристаллической решетки, энергия атома скачкообразно возрастает в течение короткого времени, и стремительно спадает до определенного ненулевого уровня, который не изменяется со временем после прохождения через атом волны. Значение этой остаточной энергии прямо пропорционально скорости поршня: чем она больше, тем значительнее остаточная энергия атомов. Также отметим, что при одной и той же скорости поршня, энергия, которую получает атом при прохождении через него акустической волны, зависит от направления распространения. При движении вдоль направления "кресло" энергия, получаемая атомом заметно ниже, чем в случае распространения вдоль направления "зигзаг". Это происходит в связи с тем, что в кристаллической решетке фосфорена в направлении "зигзаг" существует большее количество связей между атомами, чем в направлении "кресло". Это приводит к более сильному сжатию и растяжению решетки при распространении акустической волны в направлении "зигзаг", что в свою очередь приводит к более высокой передаче энергии от волны к атомам.

Кроме того, в направлении "зигзаг" атомы решетки расположены ближе друг к другу, чем в направлении "кресло", что также способствует более высокой передаче энергии от волны к атомам.

Если рассмотреть случаи u = 0,2 км/с (верхний ряд на рис.2) и u = 0,5 км/с (нижний ряд рис.2), то хорошо видно, что энергия атомов во втором случае многократно больше чем в случае более медленного движения поршня. Из этого следует, что остаточная энергия атомов при распространении акустической волны во многом определяется скоростью сжатия поршнем.

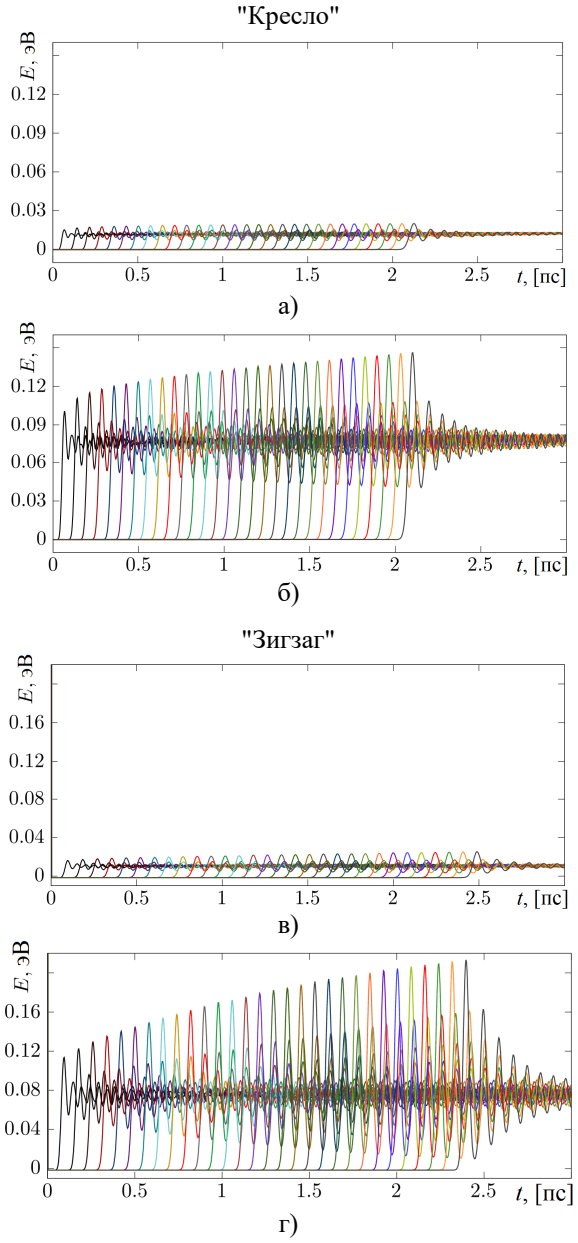


Рис.2. Динамика полной энергии атомов $E(t)$ в атомном ряду в направлении "кресло" при прохождении через них акустической волны. Графики (а) и (в) соответствуют случаю, когда скорость поршня u = 0,2 км/с, а (б) и (г) – случаю, когда скорость поршня составляет u = 0,5 км/с

Fig.2. Dynamics of the total energy of atoms $E(t)$ in an atomic row in the "armchair" direction when an acoustic wave passes through them. Graphs (a) and (c) correspond to the case when the piston speed is u = 0.2 km/s, and (b) and (d) – to the case when the piston speed is u = 0.5 km/s

Кроме того, атомы, через который происходит распространение волны, получают все большую энергию с течением времени. Это можно объяснить следующим образом. При непрерывном сжатии решетки происходит накопление энергии в пружинистых свойствах решетки, что приводит к увеличению энергии каждого последующего атома в ряду. Это происходит потому, что при сжатии решетки увеличивается ее пружинная жесткость, что приводит к увеличению энергии, необходимой для деформации каждого последующего атома. Это приводит к увеличению энергии акустической волны. При прохождении акустической волны через первый атом, он начинает колебаться с определенной амплитудой и частотой. При прохождении через следующий атом волна деформации передается и ему, а он начинает колебаться в том же ритме и, но с уже большей амплитудой, что и предыдущий атом. Таким образом, энергия акустической волны передается от одного атома к другому, и каждый последующий атом получает все большую энергию. Максимальная энергия, которую получает атом, можно рассматривать как энергию акустической волны. Чтобы оценить ее динамику во времени и ее зависимость от скорости, были построены графики максимальной энергии атомов $E_m(t)$ для разных скоростей поршня в направлении "кресло" и "зигзаг", представленные на рис.3а и рис.3б, соответственно.

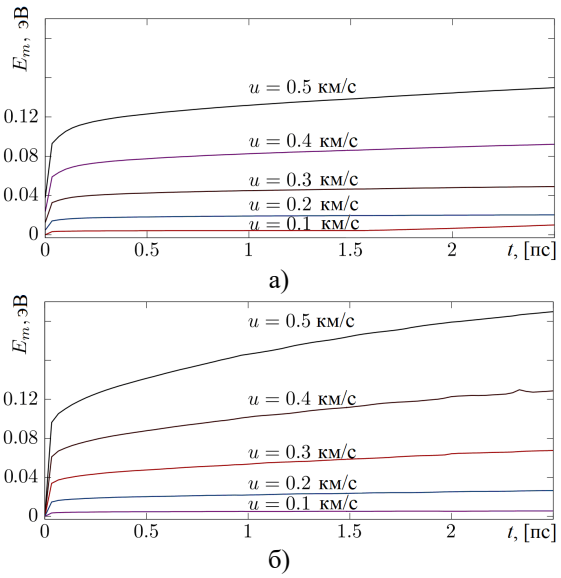


Рис.3. Эволюция энергии атомов $E_i(t)$ (максимального значения) вдоль атомного ряда, вдоль которого движется акустическая волна: "кресло" (а) и "зигзаг" (б)

Fig.3. Evolution of atomic energy $E_i(t)$ (maximum value) along the atomic row along which the acoustic wave moves: "armchai"r (a) and "zigzag" (b)

Графики показывают монотонный рост энергии атомов, через которые проходит акустическая волна во времени, а также значительный скачок энергии при увеличении значе-

ния скорости поршня. Растет не только эта энергия, а еще и ее инкремент во времени. Также можно заметить, при распространении в направлении "зигзаг" рост максимальной энергии атомов заметно интенсивнее, чем при движении в направлении "кресло". Причины этих эффектов были описаны выше.

При распространении акустической волны через кристаллическую решетку происходят колебания атомов, которые вызывают изменения внутренней энергии решетки. В результате этого на фронте распространения волны происходят колебания термодинамических параметров решетки, включая ее температуру. В зависимости от интенсивности колебаний атомов на фронте распространения волны происходит сильный нагрев решетки, так как атомы сжимаются и приобретают дополнительную кинетическую энергию, что приводит к нагреву решетки. Температура решетки на фронте распространения волны зависит от интенсивности колебаний атомов и скорости распространения волны. При больших амплитудах колебаний и высоких скоростях распространения волны изменения температуры решетки могут быть значительными. Это хорошо видно из графиков динамики температуры атомов решетки на границе распространения фронта акустической волны для двух кристаллографических направлений на рис.4.

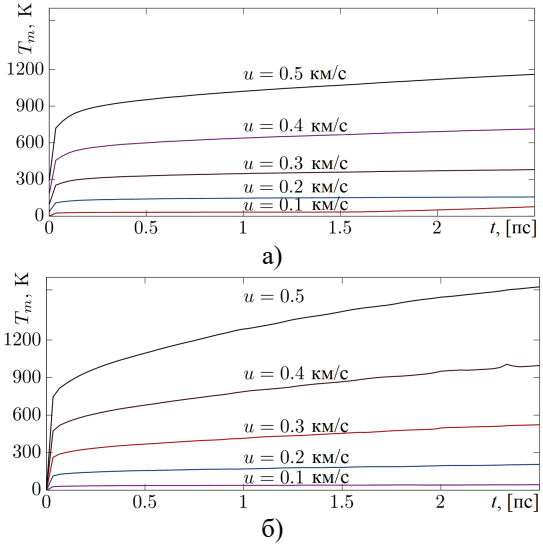


Рис.4. Эволюция температуры атомов $E_i(t)$ на границе фронта распространения акустической волны, инициированной сжатием поршнем с различными скоростями u, в направлении "кресло" (а) и "зигзаг" (б)

Fig.4. Evolution of the temperature of atoms $E_i(t)$ at the boundary of the propagation front of an acoustic wave initiated by compression by a piston at different speeds u, in the "armchair" (a) and "zigzag" (b) directions

При больших сжатиях происходит очень сильный разогрев кристаллической решетки. Так при сильных скоростях сжатия поршня температура становится настолько высокой, что она превышает температуру плавления черного фосфорена, которая лежит в пределах 850-1300 К (на данный момент точно не определена). В связи с этим, при больших скоростях движения поршня начинает наблюдаться разрушение кристаллической решетки фосфорена.

Заключение

Одним из ключевых факторов, определяющих передачу энергии от волны к атомам в двумерных кристаллических материалах, является возбуждение акустической волны. В случае черного фосфорена, акустическая волна может возбуждаться из-за непрерывного сжатия кристаллической решетки поршнем с определенной скоростью. Исследование распространения акустической волны через двумерную кристаллическую решётку черного фосфорена показало, что скорость движения поршня является ключевым фактором, определяющим передаваемую энергию от волны к атомам. Чем выше скорость поршня, тем больше передаваемая энергия и тем больше остаточная энергия атомов. Однако, при сильных скоростях сжатия поршня, температура решетки может возрасти настолько, что решетка может начать разрушаться.

Также было обнаружено, что направление сжатия и последующее распространение волны играет очень важную роль в передаче энергии. При распространении вдоль направления "зигзаг" передаваемая энергия заметно выше, чем в направлении "кресло". Это связано с особенностями кристаллической структуры черного фосфорена, где в направлении "зигзаг" существует большее количество связей между атомами, а расстояние между атомами наоборот ниже.

Полученные результаты могут быть потенциально полезными для различных областей науки, в которых использование двумерных материалов открывает широкие перспективы развития, включая электронику, оптику. Вопрос, что будет происходить с материалом при экстремальных механических нагрузках и как они повлияют на его свойства остается открытым и актуальным.

Изучение распространения акустической волны через двумерную решетку черного фосфорена позволяет более глубоко понимать процессы, происходящие в двумерных кристаллических материалах при передаче энергии от волн к атомам при длительном сильном сжатии.

Список литературы

1. Geim A.K., Novoselov K.S. The rise of graphene // Nature materials. 2007. V. 6, N 3. P. 183–191.

2. Kang J. et al. Graphene and beyond-graphene 2D crystals for next-generation green electronics // Micro- and Nanotechnology Sensors, Systems, and Applications VI. SPIE, 2014. V. 9083. P. 20–26.

3. Li L. et al. Black phosphorus field-effect transistors // Nature nanotechnology. 2014. V. 9, N 5. P. 372–377.

4. Ling X. et al. The renaissance of black phosphorus // Proceedings of the National Academy of Sciences. 2015. V. 112, N 15. P. 4523–4530.

5. Yang N. et al. Thermal transport in nanostructures // AIP Advances. 2012. V. 2, N 4. 041410.

6. Zhang J. et al. Sulfur nanocrystals anchored graphene composite with highly improved electrochemical performance for lithium-sulfur batteries // Journal of Power Sources. 2014. V. 270. P. 1–8.

7. Xue Z. et al. Peeling and sliding of graphene nanoribbons with periodic van der Waals interactions // Journal of the Mechanics and Physics of Solids. 2022. V. 158. P. 104698.

8. Thiemann F.L. et al. Machine learning potential for hexagonal boron nitride applied to thermally and mechanically induced rippling // The Journal of Physical Chemistry C. 2020. V. 124, N 40. P. 22278–22290.

9. Savin A.V., Korznikova E.A., Dmitriev S.V. Twistons in graphene nanoribbons on a substrate // Physical Review B. 2020. V. 102, N 24. P. 245432.

10. Botella P. et al. Single-Walled Carbon Nanotubes Shock-Compressed to 0.5 Mbar // Physica status solidi (b). 2017. V. 254, N 11. P. 1700315.

11. Li Z. et al. Efficient strain modulation of 2D materials via polymer encapsulation // Nature communications. 2020. V. 11, N 1. P. 1151.

12. Galiakhmetova L.K. et al. Shock loading of carbon nanotube bundle // Mechanics of Materials. 2022. V. 174. P. 104460.

13. Zhang C. et al. High shock resistance and self-healing ability of graphene/nanotwinned Cu nanolayered composites // Journal of Alloys and Compounds. 2021. V. 860. P. 158435.

14. Wei Q., Peng X. Superior mechanical flexibility of phosphorene and few-layer black phosphorus // Applied Physics Letters. 2014. V. 104, N 25. 251915.

15. Shepelev I.A. et al. Compressive solitary waves in black phosphorene // Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures. 2023. V. 146. P. 115519.

16. Shepelev I.A. et al. Shock waves in graphene and boron nitride // Computational Materials Science. 2020. V. 177. P. 109549.

17. Shepelev I.A., Dmitriev S.V., Korznikova E.A. Molecular dynamics simulation of high-speed loading of 2D boron nitride // Letters on Materials. 2021. V. 11, N 1. P. 79–83.

18. Xu W. et al. Direction dependent thermal conductivity of monolayer phosphorene: parameterization of stillinger-weber potential and molecular dynamics study // Journal of Applied Physics. 2015. V. 117, N 21. 214308.

19. Stillinger F.H., Weber T.A. Computer simulation of local order in condensed phases of silicon // Physical review B. 1985. V. 31, N 8. P. 5262.

20. Zhu L., Zhang G., Li B. Coexistence of size-dependent and size-independent thermal conductivities in phosphorene // Physical Review B. 2014. V. 90, N 21. P. 214302.

Информация об авторах

И. А. Шепелев – кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник, Альметьевский государственный нефтяной институт; Саратовский национальный исследовательский государственный университет им. Н.Г. Чернышевского.

И. Д. Колесников – аспирант Саратовского национального исследовательского государственного университета им. Н.Г. Чернышевского.

С. В. Дмитриев – доктор физико-математических наук, профессор, заведующий лабораторией Института физики молекул и кристаллов УФИЦ РАН.

References

1. Geim, A. K. & Novoselov, K. S. (2007). The rise of graphene. *Nature materials*, *6*(3), 183–

191.

2. Kang, J. et al. (2014). Graphene and beyond-graphene 2D crystals for next-generation green electronics. *Micro- and Nanotechnology Sensors, Systems, and Applications VI. SPIE*, *9083*, 20–26.

3. Li, L. et al. (2014). Black phosphorus field-effect transistors. *Nature nanotechnology*, *9*(5), 372–377.

4. Ling, X. et al. (2015). The renaissance of black phosphorus. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, *112*(15), 4523–4530.

5. Yang, N. et al. (2012). Thermal transport in nanostructures. *AIP Advances*, *2*(4), 041410.

6. Zhang, J. et al. (2014). Sulfur nanocrystals anchored graphene composite with highly improved electrochemical performance for lithium-sulfur batteries. *Journal of Power Sources*, *270*, 1–8.

7. Xue, Z. et al. (2022). Peeling and sliding of graphene nanoribbons with periodic van der Waals interactions. *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, *158*, 104698.

8. Thiemann, F. L. et al. (2020). Machine learning potential for hexagonal boron nitride applied to thermally and mechanically induced rippling. *The Journal of Physical Chemistry C*, *124*(40), 22278–22290.

9. Savin, A. V., Korznikova, E. A. & Dmitriev, S. V. (2020). Twistons in graphene nanoribbons on a substrate. *Physical Review B*, *102*(24), 245432.

10. Botella, P. et al. (2017). Single-Walled Carbon Nanotubes Shock-Compressed to 0.5 Mbar. *Physica status solidi (b)*, *254*(11), 1700315.

11. Li, Z. et al. (2020). Efficient strain modulation of 2D materials via polymer encapsulation. *Nature communications*, *11*(1), 1151.

12. Galiakhmetova, L. K. et al. (2022). Shock loading of carbon nanotube bundle. *Mechanics of Materials*, *174*, 104460.

13. Zhang, C. et al. (2021). High shock resistance and self-healing ability of graphene/nanotwinned Cu nanolayered composites. *Journal of Alloys and Compounds*, *860*, 158435.

14. Wei, Q. & Peng, X. (2014). Superior mechanical flexibility of phosphorene and few-layer black phosphorus. *Applied Physics Letters*, *104*(25), 251915.

15. Shepelev, I. A. et al. (2023). Compressive solitary waves in black phosphorene. *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*, *146*, 115519.

16. Shepelev, I. A. et al. (2020). Shock waves in graphene and boron nitride. *Computational Materials Science*, *177*, 109549.

17. Shepelev, I. A., Dmitriev, S. V. & Korznikova, E. A. (2021). Molecular dynamics simulation of high-speed loading of 2D boron nitride. *Letters on Materials*, *11*(1), 79–83.

18. Xu, W. et al. (2015). Direction dependent thermal conductivity of monolayer phosphorene: parameterization of stillinger-weber potential and molecular dynamics study. *Journal of Applied Physics*, *117*(21), 214308.

19. Stillinger, F. H. & Weber, T. A. (1985). Computer simulation of local order in condensed phases of silicon. *Physical review B*, *31*(8), 5262.

20. Zhu, L., Zhang, G. & Li, B. (2014). Coexistence of size-dependent and size-independent thermal conductivities in phosphorene. *Physical Review B*, *90*(21), 214302.

Information about the authors

I. A. Shepelev – Candidate of Physical and Mathematical Sciences, Senior Researcher, Almetyevsk State Oil Institute; N.G. Chernyshevsky Saratov National Research State University.

I. D. Kolesnikov – PhD Student, N.G. Chernyshevsky Saratov National Research State University.

S. V. Dmitriev – Doctor of Physical and Mathematical Sciences, Professor, Head of Laboratory, Institute of Physics of Molecules and Crystals UFRC RAS.

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

Статья поступила в редакцию 09.11.2023; одобрена после рецензирования 05.12.2023; принята к публикации 09.01.2024.
The article was received by the editorial board on 09 Nov. 23; approved after reviewing 05 Dec. 23; accepted for publication 09 Jan. 24.

Фундаментальные проблемы современного материаловедения. 2024. Т. 21. № 1. С. 59–67
Fundamental'nye problemy sovremennogo materialovedenia (Basic Problems of Material Science (BPMS)). 2024; 1(21): 59–67

Научная статья
1.3.8. Физика конденсированного состояния (физико-математические науки)
УДК 539.2; 536.77; 544.27
doi: 10.25712/ASTU.1811-1416.2024.01.007

КОМПЬЮТЕРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ НАНОЭЛЕКТРОМЕХАНИЧЕСКИХ СИСТЕМ АРСЕНИДА-АНТИМОНИДА ГАЛЛИЯ

Юлия Владимировна Терентьева[1], Сергей Александрович Безносюк[2†]

[1, 2] Алтайский государственный университет, пр. Ленина, 61, 656049, Барнаул, Россия
[1] zyv1985@mail.ru, https://orcid.org/0000-0002-5328-1841
[2] bsa1953@mail.ru†, https://orcid.org/0000-0002-4945-7197

Аннотация. В работе представлены результаты компьютерного моделирования алмазоподобных полупроводниковых наночастиц, построенных на базе арсенида галлия и на базе антимонида галлия. В работе были исследованы модели наночастиц размером 3×3×3 элементарные ячейки и размером 5×5×5 элементарных ячеек с различным содержанием атомов сурьмы в подрешетке B^V. Методом нелокального орбитально-оболочечного функционала плотности были получены равновесные параметры связей пар атомов, входящих в состав кристаллической структуры исследуемых наноэлектромеханических систем (НЭМС). Методами молекулярной механики была изучена зависимость энергии наночастиц антимонида – арсенида галлия от размера наночастицы и содержания сурьмы в ее составе. Было показано незначительное изменение межатомного расстояния в полупроводниковых системах с алмазоподобной структурой и в НЭМС состоянии. Показано, что при введении атомов сурьмы в систему арсенида галлия система стабилизируется, а при введении атомов мышьяка в систему антимонида галлия система дестабилизируется.

Ключевые слова: компьютерное моделирование, НЭМС, арсенид галлия, антимонид галлия, алмазоподобные полупроводники, метод молекулярной механики.

Для цитирования: Терентьева Ю.В., Безносюк С.А. Компьютерное моделирование наноэлектромеханических систем арсенида-антимонида галлия // Фундаментальные проблемы современного материаловедения. 2024. Т. 21, № 1. С. 59–67. doi: 10.25712/ASTU.1811-1416.2024.01.007.

Original article

COMPUTER SIMULATION OF NANOELECTROMECHANICAL SYSTEMS OF GALLIUM ARSENIDE-ANTIMONIDE

Yulia V. Terentyeva[1], Sergey A. Beznosyuk[2†]

[1, 2] Altai State University, Lenin Pr., 61, Barnaul, 656049, Russia
[1] zyv1985@mail.ru, https://orcid.org/0000-0002-5328-1841
[2] bsa1953@mail.ru†, https://orcid.org/0000-0002-4945-7197

Abstract. The paper presents the results of computer modeling of diamond-like semiconductor nanoparticles based on gallium arsenide and on the basis of gallium antimonide. In this work, models of nanoparticles with dimensions of 3×3×3 unit cells and sizes of 5×5×5 unit cells with different contents of antimony atoms in the B^V sublattice were studied. Using the nonlocal orbital-shell density functional method, the equilibrium parameters of the bonds of pairs of atoms included in the crystal structure of the studied nanoelectromechanical systems (NEMS) were obtained. The dependence of the energy of gallium arsenide-antimonide nanoparticles on the size of the nanoparticle and the antimony content in its composition was studied using molecular mechanics methods. A slight change in the interatomic distance was shown in semiconductor systems with a diamond-like structure and in the NEMS state. It has been shown that when antimony atoms are introduced into the gallium arsenide system, the system is stabilized, and when arsenic atoms are introduced into the gallium antimonide system, the system is destabilized.

© Ю.В. Терентьева, С.А. Безносюк, 2024

Keywords: computer simulation, NEMS, gallium arsenide, gallium antimonide, diamond-like semiconductors, molecular mechanics method.

For citation: Terentyeva, Yu.V. & Beznosyuk, S. A. (2024). Computer simulation of nanoelectromechanical systems of gallium arsenide-antimonide. *Fundamental'nye problemy sovremennogo materialovedenia (Basic Problems of Material Science (BPMS))*, 21(1), 59–67. (In Russ.). doi: 10.25712/ASTU.1811-1416.2024.01.007.

Введение

Кристаллическое строение наночастиц арсенидов и антимонидов галлия является важной темой для современной науки и технологии. В настоящее время полупроводники $A^{III}B^{V}$ широко используются в электронике, оптоэлектронике и фотонике благодаря их уникальным оптическим и электрическим свойствам [1-3]. Кристаллическая структура этих материалов играет важную роль в определении их свойств и, таким образом, определения способов улучшения этих свойств для практического использования [4-5]. Результаты исследований имеют важное значение для понимания и оптимизации свойств наночастиц $A^{III}B^{V}$. Они могут помочь в разработке более эффективных полупроводниковых устройств и оптоэлектронных приборов, таких как фотодетекторы, светодиоды и лазеры. Кроме того, знание кристаллической структуры наночастиц полупроводников может быть применено в области наноэлектроники и наномеханики для создания новых устройств и материалов с высокой производительностью и функциональностью [6-7].

Таким образом, исследование кристаллической структуры наночастиц арсенидов и антимонидов галлия является важной темой для современной науки и технологии, которая может существенно повлиять на развитие новых материалов и устройств [8]. Новые результаты и открытия в этой области могут иметь огромный потенциал для применения в широком спектре областей, от электроники и оптоэлектроники до наномеханики и биотехнологии [9, 10].

Актуальность работы связана с их применением в электронике и наноэлектронике. Эти материалы обладают высокой электропроводностью, светочувствительностью и фоторезистивными свойствами, что делает их привлекательными для создания электронных компонентов, таких как приборы для оптической связи, светодиоды высокой яркости, инфракрасные диоды и многие другие.

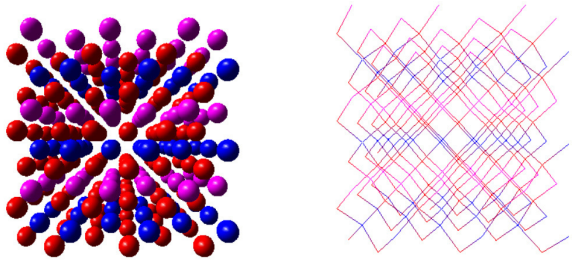
В настоящее время особое внимание привлекают к себе физикохимические эффекты воздействия аттосекундных импульсов фотонов синхротронных и лазерных электромагнитных излучений на материалы. При попадании в материал сверхкороткого импульса в исходном материале возникают топологические дефекты – наноэлектромеханические системы (НЭМС) [10]. При формировании НЭМС из-за квантовых эффектов конфайнмента электронов внутри дефекта наночастицы межатомные потенциалы изменяются по сравнению с аналогичными потенциалами связей как в молекулах, так и в кристаллах. Устойчивость НЭМС представляет собой важную задачу для изучения. В работе рассматривается компьютерное моделирование НЭМС в кристаллах сфелеритной структуры на основе арсенида и антимонида галлия.

Методика компьютерного моделирования

1. Компьютерное моделирование наноэлектромеханических систем полупроводниковых частиц арсенида-антимонида галлия.

Для исследования устойчивости НЭМС арсенида-антимонида галлия необходимо построить компьютерные модели наночастиц. Методика построения моделей с алмазоподобной кристаллической решеткой была описана в работе [11, 12]. Для построения точной геометрической модели необходимы данные по параметрам кристаллических решеток арсенида и антимонида галлия (a_{GaAs} = 0,565 нм [13-17], a_{GaSb} = 0,609 нм [18]). В качестве исходной структуры была выбрана наночастица, состоящая из 1000 атомов размером 5×5×5 элементарных ячеек и наночастица состоящая их 216 атомов размером 3×3×3 элементарных ячеек. Таким образом, были посторены структуры на основе мышьяка ($GaAs_{(1-x)}Sb_x$): GaAs, $GaAs_{0,75}Sb_{0,25}$, $GaAs_{0,5}Sb_{0,5}$, $GaAs_{0,25}Sb_{0,75}$, GaSb, а также на основе сурьмы ($GaSb_{(1-x)}As_x$): GaSb, $GaSb_{0,75}As_{0,25}$, $GaSb_{0,5}As_{0,5}$, $GaSb_{0,25}As_{0,75}$, GaAs.

На рис.1 представлена структура 3×3×3 элементарной ячейки $GaAs_{0,5}Sb_{0,5}$. Наглядно была изображена структура в шаровом представлении, а также в виде связевого графа.



а) б)

Рис.1. Компьютерная модель исследуемой структуры (а) в шаровом представлении и (б) со связевым графом

Fig.1. Computer model of the structure under study (a) in a spherical representation and (b) with a connection graph

Методом нелокального функционала плотности [19, 20] были получены параметры связи для пар разных атомов, входящих в состав исследуемых наноэлектромеханических систем. Параметры связей представлены в таблице 1.

Таблица 1. Параметры связей пар атомов входящих в состав полупроводниковых структур

Table 1. Bond parameters of pairs of atoms included in semiconductor structures

Димер	Равновесная энергия связи U_o, кДж/моль	Равновесная длина связи R_o, нм	Частота нулевых колебаний ω_0, $см^{-1}$
Ga–As	-218	0,26	240
Ga–Sb	-221	0,27	212

2. Анализ устойчивости полупроводниковых наноструктур арсенида-антимонида галлия исследованных методом молекулярной механики.

Результаты компьютерного моделирования процессов релаксации наночастиц переменного состава $GaAs_{(1-x)}Sb_x$ и $GaSb_{(1-x)}As_x$ размером элементарной ячейки 3×3×3 и 5×5×5 представлены в таблицах 2 и 3 и на рисунках 1 и 2 приведены модели оптимизированных структур GaAs и GaSb.

Таблица 2. Энергия наночастиц переменного состава $GaAs_{(1-x)}Sb_x$ и $GaSb_{(1-x)}As_x$ размером 3×3×3 элементарные ячейки

Table 2. Energy of nanoparticles of variable composition $GaAs_{(1-x)}Sb_x$ и $GaSb_{(1-x)}As_x$ with dimensions 3×3×3 unit cells

Состав $GaAs_{(1-x)}Sb_x$	Энергия наночастицы, кДж/моль	Состав $GaSb_{(1-x)}As_x$	Энергия наночастицы, кДж/моль
GaAs	-323,52	GaAs	-323,48
$GaAs_{0,75}Sb_{0,25}$	-325,51	$GaSb_{0,25}As_{0,75}$	-325,06
$GaAs_{0,5}Sb_{0,5}$	-326,96	$GaSb_{0,5}As_{0,5}$	-326,55
$GaAs_{0,25}Sb_{0,75}$	-328,53	$GaSb_{0,75}As_{0,25}$	-328,05
GaSb	-330,20	GaSb	-330,20

Таблица 3. Энергия наночастиц переменного состава $GaAs_{(1-x)}Sb_x$ и $GaSb_{(1-x)}As_x$ размером 5×5×5 элементарные ячейки

Table 3. Energy of nanoparticles of variable composition $GaAs_{(1-x)}Sb_x$ and $GaSb_{(1-x)}As_x$ with dimensions 5×5×5 unit cells

Состав $GaAs_{(1-x)}Sb_x$	Энергия наночастицы, кДж/моль	Состав $GaSb_{(1-x)}As_x$	Энергия наночастицы, кДж/моль
GaAs	-360,24	GaAs	-360,21
$GaAs_{0,75}Sb_{0,25}$	-362,36	$GaSb_{0,25}As_{0,75}$	-361,95
$GaAs_{0,5}Sb_{0,5}$	-364,04	$GaSb_{0,5}As_{0,5}$	-363,69
$GaAs_{0,25}Sb_{0,75}$	-365,74	$GaSb_{0,75}As_{0,25}$	-365,69
GaSb	-367,59	GaSb	-367,43

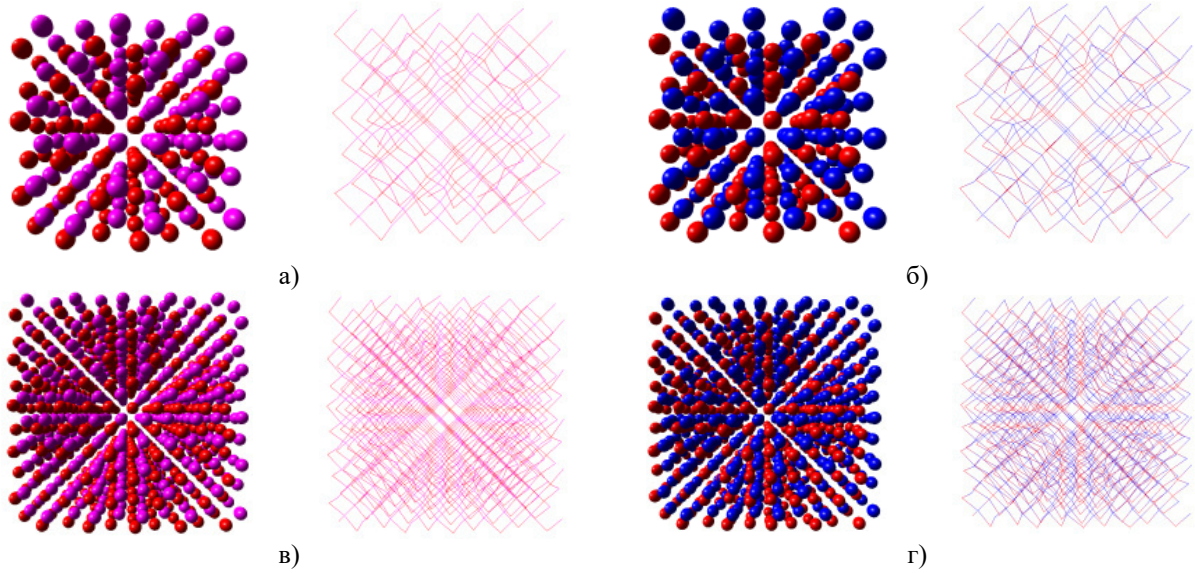


Рис.2. Модель наночастиц размером элементарной ячейки 3×3×3 и ее связевый граф (а – GaAs, б – GaSb) и наночастиц размером элементарной ячейки 5×5×5 и ее связевый граф (в – GaAs, г – GaSb)

Fig.2. Model of nanoparticles with unit cell size 3×3×3 and its connection graph (a – GaAs, b – GaSb) and nanoparticles with unit cell size 5×5×5 and its connection graph (c – GaAs, d – GaSb)

При моделировании структур были использованы две базовые структуры: антимонид галлия и арсенид галлия. Результаты, полученные в процессе релаксации при 0 К, отражены в таблицах 2 и 3. По данным таблицам видно, что соответствующие системы являются вырожденные по энергиям, поскольку различия в энергиях не превышает 1кДж/моль (т.е. не превышают ошибку эксперимента).

При формировании НЭМС из-за эффектов конфайнмента электронов внутри наночастицы межатомные потенциалы изменяются по сравнению с аналогичными потенциалами связей как в молекулах, так и в кристаллах со структурой сфалерита. В случае арсенидов и антимонидов галлия, потенциалы внутри НЭМС оказались выше по энергии, чем в молекулах и кристаллах. Это дестабилизирует НЭМС после облучения кристалла однотактным фотоном жесткого ультрафиолета или мягкого рентгена.

На радиальных функциях распределения атомов в наночастицах арсенида и антимонида галлия первый пик соответствует первой координационной сфере на расстоянии $4{,}6a_0$ в GaAs (а) и на расстоянии $4{,}9a_0$ в GaSb (б). Второй и третий пик – вторая и третья координационная сфера, на расстоянии $7{,}5a_0$ и $8{,}9a_0$ в GaAs (а) и на расстоянии $8{,}1a_0$ и $9{,}5a_0$ в GaSb (б).

Интенсивность пиков в антимониде галлия выше, что может указывать на более высокую плотность атомов в этом материале. Кроме того, все три координационные сферы сдвинуты в сторону увеличения длин связи, что может указывать на большие равновесные длины связи между атомами в антимониде галлия по сравнению с арсенидом галлия. Это может иметь важные последствия для свойств материала, таких как его электронные, механические и оптические свойства.

На рис.3а выделается 1 четкий пик – 1 координационная сфера (на расстоянии $5{,}0a_0$) и 2 размытых пика – это 2 и 3 координационная сфера ($8{,}0a_0$ и $9{,}5a_0$).

На рис.3б происходит незначительное расщепление каждой координационной сферы на два пика, за счет введения атомов сурьмы в систему арсенида галлия.

На рис.3в видно расщепление первой координационной сферы на два пика (на расстояниях $4{,}9a_0$ и $5{,}1a_0$), что соответствует связям Ga–As и Ga–Sb. Атомы на второй и третьей координационной сфере перераспределяются от положения равновесия, а пики третьей и второй координационной сферы уширяются, оставляя суммарную долю атомов неизменной.

На рис.3г на первой координационной сфере уменьшается первый пик, соответствующий мышьяку, и увеличивается второй пик, соответствующий сурьме.

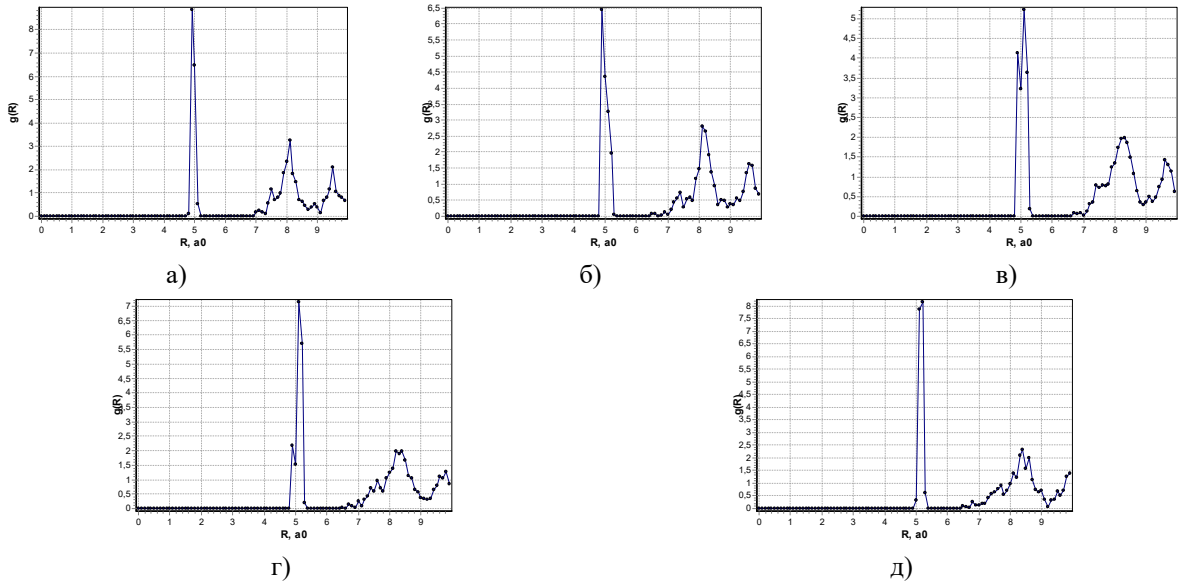


Рис.3. Радиальная функция распределения атомов в наночастице $GaAs_{(1-x)}Sb_x$ после оптимизации размером 3×3×3 э.я. (а – GaAs; б – $GaAs_{0,75}Sb_{0,25}$; в – $GaAs_{0,5}Sb_{0,5}$; г – $GaAs_{0,25}Sb_{0,75}$; д – GaSb)

Fig.3. Radial distribution function of atoms in a $GaAs_{(1-x)}Sb_x$ nanoparticle after optimization with a size of 3×3×3 u.c. (a – GaAs; b – $GaAs_{0.75}Sb_{0.25}$; c – $GaAs_{0.5}Sb_{0.5}$; d – $GaAs_{0.25}Sb_{0.75}$; e – GaSb)

На рис.3д при полной замене мышьяка на сурьму происходит смещение всех пиков: 1 координационная сфера (на расстоянии $5{,}1a_0$) и 2 размытых пика – это 2 и 3 координационная сфера ($8{,}3a_0$ и $10{,}0a_0$).

На рис.4а выделается 1 четкий пик – 1 координационная сфера (на расстоянии $5{,}1a_0$) и ещё 2 пика – это 2 и 3 координационная сфера ($8{,}3a_0$ и $10{,}0a_0$).

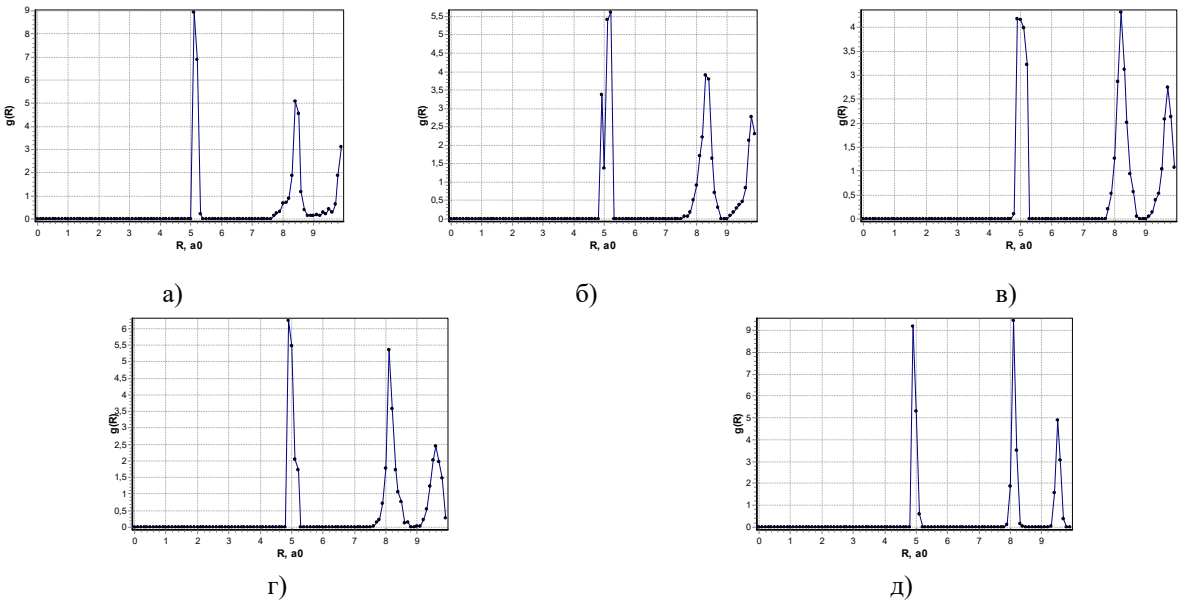


Рис.4. Радиальная функция распределения атомов в наночастице $GaSb_{(1-x)}As_x$ после оптимизации размером 3×3×3 э.я. (а – GaSb; б – $GaSb_{0,75}As_{0,25}$; в – $GaSb_{0,5}As_{0,5}$; г – $GaSb_{0,25}As_{0,75}$; д – GaAs)

Fig.4. Radial distribution function of atoms in a $GaSb_{(1-x)}As_x$ nanoparticle after optimization with a size of 3×3×3 u.c. (a – GaSb; b – $GaSb_{0.75}As_{0.25}$; c – $GaSb_{0.5}As_{0.5}$; d – $GaSb_{0.25}As_{0.75}$; e – GaAs)

На рис.4б происходит незначительное расщепление каждой координационной сферы на два пика, за счет введения атомов мышьяка в систему антимонида галлия.

На рис.4в происходит снижение интенсивности пиков и расщепление первой координационной сферы на два пика (на расстояниях $4{,}9a_0$ и $5{,}1a_0$), что соответствует связям Ga–As и Ga–Sb. Атомы на второй и третьей координационной сфере перераспределяются от положения равновесия, а пики третьей и второй координационной сферы уширяются, оставляя суммарную долю атомов неизменной.

На рис.4г на первой координационной сфере уменьшается первый пик, соответствующий сурьме, и увеличивается второй пик, соответствующий мышьяку.

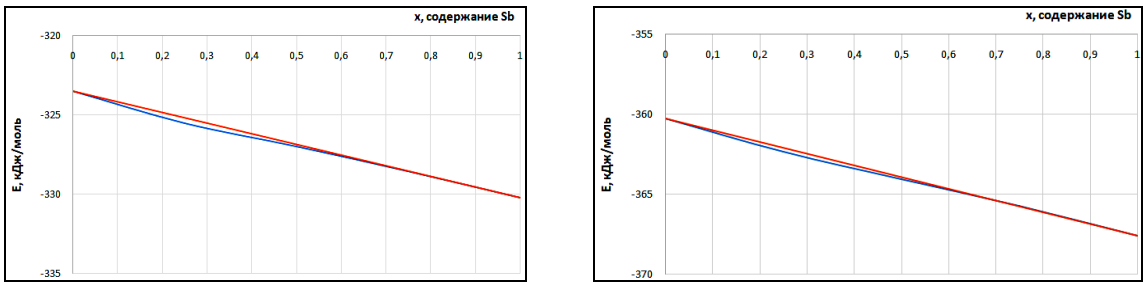
На рис.4д при полной замене мышьяка на сурьму происходит смещение всех пиков: 1 координационная сфера (на расстоянии $4{,}9a_0$) и 2 размытых пика – это 2 и 3 координационная сфера ($8{,}1a_0$ и $9{,}5a_0$).

Аналогично были исследованы структуры $GaSb_{(1-x)}As_x$ и $GaAs_{(1-x)}Sb_x$ с размером элементарной ячейки 5×5×5.

Сравним радиальные функции распределения атомов в наночастицах одинакового состава, но разных систем. Для этого возьмем соединение GaAs полученный из подрешетки арсенида галлия (рис.3а) и из подрешетки антимонида галлия (рис.4д). На обеих функциях виден один четкий пик – первая координационная сфера (на расстоянии $5{,}1a_0$), остальные два пика – вторая и третья координационная сфера отличаются друг от друга, за счёт того что данные системы имеют разные равновесные потенциалы.

Радиальная функция наночастицы арсенида галлия построенного из антимонида галлия (рис.4д) имеет три четких пика. Поскольку равновесный потенциал первой координационной сферы в молекулярной системе составляет 0,2641 нм, а в наноэлектромеханической системе 0,2704 нм, т.е. разница между ними незначительная (0,0063 нм), следовательно, чтобы перейти из молекулярной системы в НЭМС, структуре необходимо слегка перестроиться. Поэтому на радиальной функции распределения не происходит размытия второй и третьей координационной сферы в отличие от GaAs полученного из подрешетки арсенида галлия (рис.3а). Полученный равновесный потенциал для первой координационной сферы арсенида галлия в НЭМС составляет 0,2645 нм и отличается от молекулярной системы (0,2425 нм) на 0,022 нм, следовательно, для того, чтобы молекулярной системе из арсенида галлия перестроиться в НЭМС необходимо преодолеть большие расстояния, поэтому пики второй и третьей координационной сферы разрушаются в более значительной степени, что и видно на рис.3а.

Изменение содержания сурьмы (от 0 до 1) приводит к монотонному изменению энергии наночастицы $GaAs_{(1-x)}Sb_x$, зависящей от парной корреляционной функции распределения ядер. Линейный вклад в данную зависимость обусловлен незначительной трансформацией первой координационной сферы, в то время как отклонения от линейности объясняются более сложными трансформациями координационных сфер: второй и третьей. Тем не менее, основной вклад в энергию наночастицы вносит первая координационная сфера атомов, что приводит к квазилинейной зависимости от концентрации элементов по правилу Вегарда. Наибольшее отклонение от линейности наблюдается для содержания сурьмы $x = 0{,}25$ из-за разупорядочения расположения атомов второй и третьей координационной сферы. Факт наличия максимума на кривой зависимости устойчивости наночастицы $GaAs_{(1-x)}Sb_x$ от содержания сурьмы в области $x = 0{,}25$ указывает на стабилизирующий вклад, который связан со сложными трансформациями распределения атомов. Общая зависимость энергии от содержания сурьмы показана на рис.5 синим цветом, а линейный вклад – красным.



а) б)

Рис.5. Концентрационная зависимость энергии полупроводниковой наночастицы переменного состава $GaAs_{(1-x)}Sb_x$ размером 3×3×3 элементарные ячейки (а) и размером 5×5×5 элементарные ячейки (б)

Fig.5. Concentration dependence of the energy of a semiconductor nanoparticle of variable composition $GaAs_{(1-x)}Sb_x$ with a size of 3×3×3 unit cells (a) and a size of 5×5×5 unit cells (b)

Выводы

В работе были построены компьютерные модели кубов нуклеарностью 1000 и 216 атомов НЭМС полупроводников арсенида-антимонида галлия двух типов наночастиц с параметрами исходных кристаллических решеток арсенида и антимонида галлия. Поглощение наночастицей аттосекундного электромагнитного импульса капсулировало её в состояние НЭМС. Методом нелокального функционала плотности с учетом эффектов конфайнмента в капсуле НЭМС были получены измененные межатомные потенциалы и проведен методом молекулярной механики поиск устойчивых конфигураций в исследуемых наночастицах после облучения. В результате обнаружено, что устойчивые структуры НЭМС одинаковой нуклеарности и одинакового химического состава являются вырожденными по энергии. Показано, что при введении атомов сурьмы в систему арсенида галлия система стабилизируется, а при введении атомов мышьяка в систему антимонида галлия система незначительно, но дестабилизируется. Были получены значения энергии исследуемых систем и показано, что НЭМС GaAs менее стабильна, чем НЭМС GaSb. Образование непрерывных твердых растворов замещения на подрешетке B^V соединений состава $GaAs_{(1-x)}Sb_x$ согласуется с правилом Вегарда. Отклонения от него обусловлены трансформациями второй и третьей координационных сфер распределения атомов при изменении концентрации x сурьмы. При этом, в системе $GaAs_{(1-x)}Sb_x$ наблюдается максимальный стабилизирующий вклад в энергию НЭМС при концентрации сурьмы $x = 0{,}25$.

Список литературы

1. Минкин В.И., Симкин Б.Я. Теория строения молекул : учеб. пособие для ун-тов. М.: Высш. шк., 1979. С. 405.

2. Федоров П.И. Галлия арсенид. Химическая энциклопедия. М.: Советская энциклопедия, 2001. Т. 1. С. 481.

3. Мильвидский М.Г., Пелевин О.В., Сахаров Б.А. Физикохимические основы получения разлагающихся полупроводниковых соединений (на примере арсенида галлия). М.: Мир, 2007. С. 238.

4. Goetzberger A., Hebling C., Schock H.-W. Photovoltaic materials, history, status and outlook // Mater. Sci. Eng. R. 2003. V. 40, Is. 1. P. 1–46.

5. Simkiene I. Sabataityte J., Kindurys A., Treideris M. Formation of porous nA^3B^5 compounds // Acta Physica Polonica A. 2008. 113(3). P. 1085–1090.

6. Bosi M., Pelosi C. Optical properties of $AlxGa_{1-x}As/GaAs$ superlattice solar cells // Res. Appl. 2007. V. 15. P. 51–68.

7. Notten P.H.L., J.E.A.M. van den Meerakker, Kelly J.J. Etching of III-V semiconductors: An electrochemical approach. Elsevier Advanced Technology: Oxford. 1991. 349 p.

8. Riza D., Caldiran Z. Schottky diode performance of an Au/Pd/GaAs device fabricated by deposition of monodisperse palladium nanoparticles over a p-type GaAs substrate // Materials Science in Semiconductor Processing. 2014. N 27. P. 163–169.

9. Escano M., Nguyen Q. Does GaAs bulk lattice really expand due to defects in the low concentration regime? // Solid State Communications. 2018. N 13. P. 316–317.

10. Zhukovsky M.S., Beznosyuk S.A., Potekaev A.I., Starostenkov M.D. Theoretical foundations of computer nanoengineering of biomimetic nanosystems. Tomsk: Publishing House Scientific and Technical Literature, 2011. 236 p.

11. Безносюк С.А., Терентьева Ю.В., Фомина Л.В. Устойчивость квантовых точек соединений переменного состава GaP_xAs_{1-x} // В сб. материалов Всероссийской научно-технической конференции «Химия и химическая технология». 2016. С. 18–22.

12. Безносюк С.А., Терентьева Ю.В., Придчина С.А. Компьютерное моделирование устойчивости наноэлектромеханических чипов полупроводниковых соединений переменного состава $ZnS_{1-x}Se_x$ // Известия Алтайского государственного университета. 2016. № 1(89). С. 16–21.

13. Родерик Э.Х. Контакты металл-полупроводник: Пер. с англ. / Под ред. Г.В. Степанова. М.: Радио и связь, 1982. 210 с.

14. Gudovskikh A.S., Kleider J.P., Chouffot R. et. al. Study of GaInP heterojunction solar cell interface properties by admittance spectroscopy // Proceedings of the 23th European Photovoltaic Solar Energy Conf. Valencia, Spain, 2008. P. 358–363.

15. Fetzer C., Liu X., Chang J. Progress in large area organometallic vapor phase epitaxy for III–V multijunction photovoltaics // Journal of Crystal Growth. 2012. P. 180–184.

16. Вяткин А.П., Вилисов А.А. Развитие физико-технологических основ создания полу-

проводниковых приборов // Вестник Томского университета. 2005. № 8. С. 33–39.

17. Оксанич А.П., Притчин С.Э., Тербан В.А. Разработка устройств и систем выращивания слитков арсенида галлия для изделий микро-, нано электроники и фотовольтаики // Вестник нац. тех. ун-та Украины. 2013. № 8. С. 40–48.

18. Yahia I.S., Farag A.A.M., Jafer R. Electrical, photovoltaic and photosensitivity characteristics of p-ZnTe:N/CdTe:Mg/n-CdTe:I/GaAs for photodiode applications // Materials science in Semiconductor Processing. 2017. N 8. P. 33–40.

19. Beznosjuk S.A., Minaev B.F., Dajanov R.F., Muldakhmetov Z.M. Approximating quasiparticle density functional calculations of small active clusters: strong electron correlation effects // International Journal of Quantum Chemistry. 1990. N 6. P. 779–797.

20. Жуковский М.С. Физико-химические аспекты электронной теории и компьютерное моделирование мультиструктур наноматериалов: дис. … канд. хим. наук. Барнаул, 2004. 180 с.

Информация об авторах

Ю. В. Терентьева – кандидат физико-математических наук, доцент кафедры физической и неорганической химии Алтайского государственного университета.

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

References

1. Minkin, V. I. & Simkin, B. Ya. (1979). Theory of the Origin of Molecules: ucheb. posobie dlya un-tov. M.: Vyssh. shk. P. 405. (In Russ.).

2. Fedorov, P. I. (2001). Gallium Arsenide. Himicheskaya enciklopediya. M.: Sovetskaya enciklopediya. T. 1. P. 481. (In Russ.).

3. Mil'vidskij, M. G., Pelevin, O. V. & Saharov, B. A. (2007). Physicochemical basis for the production of decomposing semiconductor compounds (using the example of gallium arsenide). M.: Mir. P. 238. (In Russ.).

4. Goetzberger, A., Hebling, C. & Schock, H.-W. (2003). Photovoltaic materials, history, status and outlook. *Mater. Sci. Eng. R.*, *40*(1), 1–46.

5. Simkiene, I. Sabataityte, J., Kindurys, A. & Treideris, M. (2008). Formation of porous nA^3B^5 compounds. *Acta Physica Polonica A.*, *113*(3), 1085–1090.

6. Bosi, M. & Pelosi, C. (2007). Optical properties of $Al_xGa_{1-x}As$/GaAs superlattice solar cells. *Res. Appl.*, *15*, 51–68.

7. Notten, P. H. L., J. E. A. M. van den Meerakker & Kelly, J. J. (1991). Etching of III-V semiconductors: an electrochemical approach. Elsevier Advanced Technology: Oxford. P. 349.

8. Riza, D. & Caldiran, Z. (2014). Schottky diode performance of an Au/Pd/GaAs Device Fabricated by deposition of monodisperse palladium nanoparticles over a p-type GaAs substrate. *Materials Science in Semiconductor Processing*, (27), 163–169.

9. Escano, M. & Nguyen, Q. (2018). Does GaAs bulk lattice really expand due to defects in the low concentration regime? *Solid State Communications*, (13), 316–317.

10. Zhukovsky, M. S., Beznosyuk, S. A., Potekaev, A. I. & Starostenkov, M. D. (2011). Theoretical foundations of computer nanoengineering of biomimetic nanosystems. Tomsk: Publishing House Scientific and Technical Literature. P. 236.

11. Beznosyuk, S. A., Terent'eva, Yu. V. & Fomina, L. V. (2016). Stability of quantum dots of compounds of variable composition GaP_xAs_{1-x}. *V sb. materialov Vserossiyskoy nauchno-tekhnicheskoy konferentsii «Khimiya i khimicheskaya tekhnologiya»*, 18–22. (In Russ.).

12. Beznosyuk, S. A., Terent'eva, Yu. V. & Pridchina, S. A. (2016). Computer Simulation of the Stability of Nanoelectromechanical Chips of Semiconductor Compounds of Variable Composition $ZnS_{1-x}Se_x$. *Izvestiya Altayskogo gosudarstvennogo universiteta*, *89*(1), 16–21. (In Russ.).

13. Roderik, E. H. (1982). Metal-semiconductor contacts: Per. s angl. / Pod red. G.V. Stepanova. M.: Radio i svyaz'. P. 210. (In Russ.).

14. Gudovskikh, A. S., Kleider, J. P. & Chouffot, R. et. al. (2008). Study of GaInP heterojunction solar cell interface properties by admittance spectroscopy. *Proceedings of the 23th European Photovoltaic Solar Energy Conf. Valencia, Spain*, 358–363.

15. Fetzer, C., Liu, X. & Chang, J. (2012). Progress in large area organometallic vapor phase epitaxy for III–V multijunction photovoltaics. *Journal of Crystal Growth*, 180–184.

16. Vyatkin, A. P. & Vilisov, A. A. (2005). Development of physical and technological foundations for the creation of semiconductor devices.

Bulletin of Tomsk University, (8), 33–39. (In Russ.).

17. Oksanich, A. P., Pritchin, S. E. & Terban V. A. (2013). Development of devices and systems for growing gallium arsenide ingots for micro-, nanoelectronics and photovoltaics products. *Bulletin of the National Technical University of Ukraine*, (8), 40–48. (In Russ.).

18. Yahia, I. S., Farag, A. A. M. & Jafer, R. (2017). Electrical, photovoltaic and photosensitivity characteristics of p-ZnTe:N/CdTe:Mg/n-CdTe:I/GaAs for photodiode applications. *Materials science in Semiconductor Processing*, (8), 33–40.

19. Beznosjuk, S. A., Minaev, B. F., Dajanov, R. F. & Muldakhmetov, Z. M. (1990). Approximating quasiparticle density functional calculations of small active clusters: strong electron correlation effects. *International Journal of Quantum Chemistry*, (6), 779–797.

20. Zhukovsky, M. S. (2004). Physicochemical aspects of electronic theory and computer modeling of multistructures of nanomaterials: dis. … kand. him.nauk. Barnaul. P. 180. (In Russ.).

Information about the authors

Yu. V. Terentyeva – Candidate of Physical and Mathematical Sciences, Associate Professor of the Department of Physical and Inorganic Chemistry, Altai State University.

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

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

Статья поступила в редакцию 14.11.2023; одобрена после рецензирования 17.01.2024; принята к публикации 01.02.2024.

The article was received by the editorial board on 14 Nov. 23; approved after reviewing 17 Jan. 24; accepted for publication 01 Feb. 24.

Фундаментальные проблемы современного материаловедения. 2024. Т. 21. № 1. С. 68–74
Fundamental'nye problemy sovremennogo materialovedenia (Basic Problems of Material Science (BPMS)). 2024; 1(21): 68–74

Научная статья
1.3.8. Физика конденсированного состояния (физико-математические науки)
УДК 548.12
doi: 10.25712/ASTU.1811-1416.2024.01.008

КРИСТАЛЛОГЕОМЕТРИЯ ЗАПОЛНЕНИЯ КООРДИНАЦИОННЫХ СФЕР В НАНОЧАСТИЦАХ СПЛАВОВ СОСТАВА АВ ФОРМИРУЮЩИХ СВЕРХСТРУКТУРУ В32

Михаил Дмитриевич Старостенков[1†], Чжоюнь Ян[2], Гоцзян Донг[3], Сухаиб Латиф Садаа[4], Наталья Михайловна Гурова[5]

[1, 4, 5] Алтайский государственный технический университет им. И.И. Ползунова, пр. Ленина, 46, 656038, Барнаул, Россия
[2, 3] Яньшанский университет, Западный проспект Хэбэй № 438, 066004, Циньхуандао, Китай
[1] genphys@mail.ru[†], https://orcid.org/0000-0002-6326-7613
[2] yzy@ysu.edu.cn
[3] dgj@ysu.edu.cn, https://orcid.org/0000-0001-9123-8599
[4] suhayb.baghdad@gmail.com
[5] gurova.nmg@yandex.ru

Аннотация. В задачах связанных с исследованиями многокомпонентных высокоэнтропийных сплавов обнаруживается большое многообразие наночастиц различных типов кристаллических структур и сверхструктур. В таких случаях представляется интересным иметь кристаллогеометрические характеристики зародышей систем. Число зародышей стандартных кристаллогеометрических структур подчиняется стандартным правилам кристаллографии. В процессах формирования высокоэнтропийных материалов в структурах формирующихся образований могут возникать зародыши, соответствующие определенным типам сверхструктур, межфазные границы. В случае бинарных сплавов таких сверхструктур может формироваться более сотни, и во много раз больше для многокомпонентных материалов [1-3]. В работах [4, 5] был предложен простой метод практической кристаллографии, согласно которому заполнение координационных сфер для кристаллов кубической симметрии представляется последовательностью и сочетанием семи правильных и полуправильных многогранников Платона и Архимеда – куба, октаэдра, кубооктаэдра, ромбокубооктаэдра, усеченного куба, усеченного октаэдра, усеченного кубооктаэдра с числом узлов – 8, 6, 12, 24, 24, 24, 48. В настоящей работе излагается методика применения подобного алгоритма в задачах конструирования наночастиц для сплава сверхструктуры В32.

Ключевые слова: кристаллическая структура, сверхструктура, наночастица, координационная сфера, упаковка.

Для цитирования: Старостенков М.Д., Ян Ч., Донг Г., Сухаиб Латиф Садаа, Гурова Н.М. Кристаллогеометрия заполнения координационных сфер в наночастицах сплавов состава АВ формирующих сверхструктуру В32 // Фундаментальные проблемы современного материаловедения. 2024. Т. 21, № 1. С. 68–74. doi: 10.25712/ASTU.1811-1416.2024.01.008.

Original article

CRYSTALLOGEOMETRY OF FILLING OF COORDINATION SPHERES IN NANOPARTICLES OF AB ALLOYS FORMING THE B32 SUPERSTRUCTURE

Mikhail D. Starostenkov[1†], Zhuoyun Yang[2], Guojiang Dong[3], Suhayb Lateef Sadaa[4], Natalia M. Gurova[5]

[1, 4, 5] I.I. Polzunov Altai State Technical University, Lenin Pr., 46, Barnaul, 656038, Russia
[2, 3] Yanshan University, West Hebei Avenue No. 438, Qinhuangdao, 066004, China
[1] genphys@mail.ru[†], https://orcid.org/0000-0002-6326-7613
[2] yzy@ysu.edu.cn
[3] dgj@ysu.edu.cn, https://orcid.org/0000-0001-9123-8599
[4] suhayb.baghdad@gmail.com
[5] gurova.nmg@yandex.ru

© М.Д. Старостенков, Ч. Ян, Г. Донг, Сухаиб Латиф Садаа, Н.М. Гурова, 2024

Abstract. In problems related to the study of multicomponent high-entropy alloys, a large variety of nanoparticles of various types of crystalline structures and superstructures is discovered. In such cases, it seems interesting to have crystallogeometric characteristics of the system seeds. The number of nuclei of crystallogeometric structures obeys the standard rules of crystallography. In the processes of formation of high-entropy materials, nuclei corresponding to certain types of superstructures and interphase boundaries may appear in the structures of the formations being formed. In the case of binary alloys, more than a hundred such superstructures can be formed, and many times more for multicomponent materials [1-3]. In the works [4, 5], a simple method of practical crystallography was proposed, according to which the filling of coordination spheres for crystals of cubic symmetry is represented by a sequence and combination of seven regular and semiregular polyhedra of Plato and Archimedes – cube, octahedron, cuboctahedron, rhombicuboctahedron, truncated cube, truncated octahedron, truncated cuboctahedron with number of nodes – 8, 6, 12, 24, 24, 24, 48. This paper outlines the methodology for using such an algorithm in problems of designing nanoparticles for the B32 superstructure alloy.

Keywords: crystal structure, superstructure, nanoparticle, coordination sphere, packaging.

For citation: Starostenkov, M. D., Yang, Z., Dond, G., Suhayb Lateef Sadaa & Gurova, N. M. (2024). Crystallogeometry of filling of coordination spheres in nanoparticles of AB alloys forming the B32 superstructure. *Fundamental'nye problemy sovremennogo materialovedenia (Basic Problems of Material Science (BPMS))*, 21(1), 68–74. (In Russ.). doi: 10.25712/ASTU.1811-1416.2024.01.008.

Введение

Структура кристаллической решетки связана с характером межатомных взаимодействий и соответствует наиболее плотному заполнению пространства атомами [1-3].

Важной характеристикой кристаллических решеток является закон распределения атомных узлов по координационным сферам. Нет простого ответа относительно геометрии заполнения узлами произвольной координационной сферы. Даже в случае простой кубической решетки (ПК) только для первых шести сфер можно заметить связь порядкового номера сферы с индексами координат $n_i = x_i^2 + y_i^2 + z_i^2$. Набор $\{x_i, y_i, z_i\}$ определяет базисный многогранник (многогранники) и число узлов.

Радиус координационной сферы связан с ее номером соотношением

$$r_i = a_{nk}\sqrt{n_i}\,, \qquad (1)$$

здесь a_{nk} – параметр решетки.

Введем обозначение $R_i = r_i / a_{nk}$. Все значения R^2 являются натуральными числами, образующими множество координационных индексов. При этом некоторые натуральные числа непредставимы в виде суммы квадратов трех координационных чисел. Такие числа формируют согласно [4, 5] «нулевые» координационные сферы. Правило для нахождения таких номеров удовлетворяют формуле

$$N = (8\mu\text{-}1), \qquad (2)$$

где μ, ν –множество натуральных чисел, цифра 8 – это число узлов в кубе.

Общее правило заполнения координационных сфер выражается в виде

$$< f(8\mu\text{-}7, 6, 5, 4, 3, 2, 0)_{\mu=1,2,3} >. \qquad (3)$$

Однако при переходе от решетки ПК к ОЦК-решетки, необходимо учесть, что часть узлов оказывается незаполненными – в ряду выражения (3) необходимо дополнительно убрать номера 7, 6, 3, 2, 0.

В [6-8, 11, 12] был расширен спектр применения предложенного алгоритма на кристаллическую решетку типа алмаза, сплавов типа вюрцита, Ca, NaCl и другие.

В настоящей работе предложенный алгоритм представления кристаллогеометрии заполнения координационных сфер применен для сверхструктуры B32 на основе ОЦК-решетки.

Описание предложенного алгоритма для сверхструктуры B32

Сверхструктура B32 впервые была представлена Цинтлем с сотрудниками [12] в интерметаллиде NaTl. По отношению к ОЦК-решетке объем ячейки увеличен в восемь раз, параметр решетки возрастает в два раза. Атомы компонентов располагаются в такой ячейке так, что формируют по две гранецентрированные подрешетки. Условное начало подрешеток находится в узлах с координатами (000) и $\left(\frac{1}{4}\frac{1}{4}\frac{1}{4}\right)$, замещаемых атомами сорта А и с координатами $\left(\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}\right)$ и $\left(\frac{3}{4}\frac{3}{4}\frac{3}{4}\right)$, заполняемые атомами сорта В. Пространственная группа Fd3m-Oh. Чередование плоскостей плотной упаковки {220} (соответствует {110} в ОЦК-

решетке). Состав ABAB в последовательности ABAB, сплав – эквиатомный.

Последовательность межатомных расстояний относительно узлов в кристаллической ОЦК решетки связана с коэффициентами относительно центра выражением:

$$r_i = a\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}\ . \qquad (4)$$

где h, k, l – индексы Миллера координат узлов относительно центрального, a – параметр решетки. Удобно представить $R^2 = r_i^2 / a$.

Связь номера координационной сферы с параметром R^2 выражается индексами координат, типом связи, числом узлов и типом многогранников (табл.1).

Таблица 1. Связь номера координационной сферы с параметром R^2, индексами координат, типом связи, числом узлов, типом многогранников

Table 1. Relation between the number of the coordination sphere and the parameter R^2, coordinate indices, type of connection, number of nodes, type of polyhedra

№	Индексы узлов	R^2	Тип связей	Число узлов	Тип многогранников
1	$\left(\frac{1}{2},\frac{1}{2},\frac{1}{2}\right)$	$\frac{3}{4}$	A–B	8	К
2	(1,0,0)	1	A–B	6	О
3	(1,1,0)	2	A–A	12	КО
4	$\left(\frac{3}{2},\frac{1}{2},\frac{1}{2}\right)$	$\frac{11}{4}$	A–B	24	РКО
5	(1,1.1)	3	A–B	8	К
6	(2,0,0)	4	A–A	6	О
7	$\left(\frac{3}{2},\frac{3}{2},\frac{1}{2}\right)$	$\frac{19}{4}$	A–B	24	УК
8	(2,1,0)	5	A–B	24	УО
9	(2,1,1)	6	A–A	24	РКО
10	$\left(\frac{3}{2},\frac{3}{2},\frac{3}{2}\right)$ $\left(\frac{5}{2},\frac{1}{2},\frac{1}{2}\right)$	$\frac{27}{4}$	A–B A–B	8 24	К РКО
11	(2,2,0)	8	A–A	12	КО
12	$\left(\frac{5}{2},\frac{3}{2},\frac{1}{2}\right)$	$\frac{35}{4}$	A–B	48	УКО
13	(2,2,1) (3,0,0)	9	A–B A–B	24 6	УК О
14	(3,1,0)	10	A–A	24	УО
15	$\left(\frac{5}{2},\frac{3}{2},\frac{3}{2}\right)$	$\frac{43}{4}$	A–B	24	РКО
16	(3,1,1)	11	A–B	24	РКО
17	(2,2,2)	12	A–A	8	К
18	$\left(\frac{5}{2},\frac{5}{2},\frac{1}{2}\right)$ $\left(\frac{7}{2},\frac{1}{2},\frac{1}{2}\right)$	$\frac{51}{4}$	A–B A–B	24 24	УК РКО
19	(3,2,0)	13	A–B	24	УО
20	(3,2,1)	14	A–A	48	УКО
21	$\left(\frac{5}{2},\frac{5}{2},\frac{3}{2}\right)$ $\left(\frac{7}{2},\frac{3}{2},\frac{1}{2}\right)$	$\frac{59}{4}$	A–B A–B	24 48	УК УКО

Как следует из табл.1, наблюдается строгая последовательность в изменении параметра R^2 с ростом межатомных расстояний: дробные значения, начиная с $\frac{3}{4}$ на первой координационной сфере через каждые четыре сферы возрастают на 2 значения – $\frac{3}{4} \rightarrow \frac{11}{4} \rightarrow \frac{19}{4}$; целочисленные значения коэффициентов меняются со второй, третьей (1,2) координационной сферы, затем на пятой и шестой следует 3,4; далее 5,6. Однако цифра 7 отсутствует, так как согласно [10], она не представляется суммой квадратов трех индексов Миллера по симметричным координатам. Только с 11 сферы возобновляется последовательность, начиная с R^2=8.

Затем следует вновь пропуск в последовательности, так как 15 не представляется суммой трех индексов Миллера. Очевидно, что двадцать вторая координационная сфера должна характеризоваться значением R^2=8 [4, 7, 8].

Отметим, что в последовательности заполнения узлами координационных сфер, возникают два и более многогранников (10-я, 18-я и 21-я в нашем примере).

Результаты и обсуждение

Представлены характеристики последовательности упаковки наночастиц сверхструктуры B32 в зависимости от их размеров. Кристаллогеометрическая структура элементарной ячейки B32 приведена на рис.1.

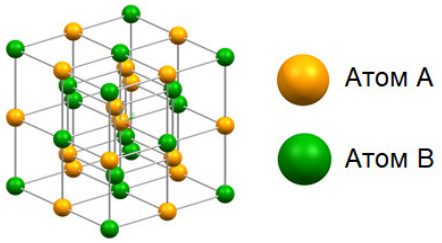
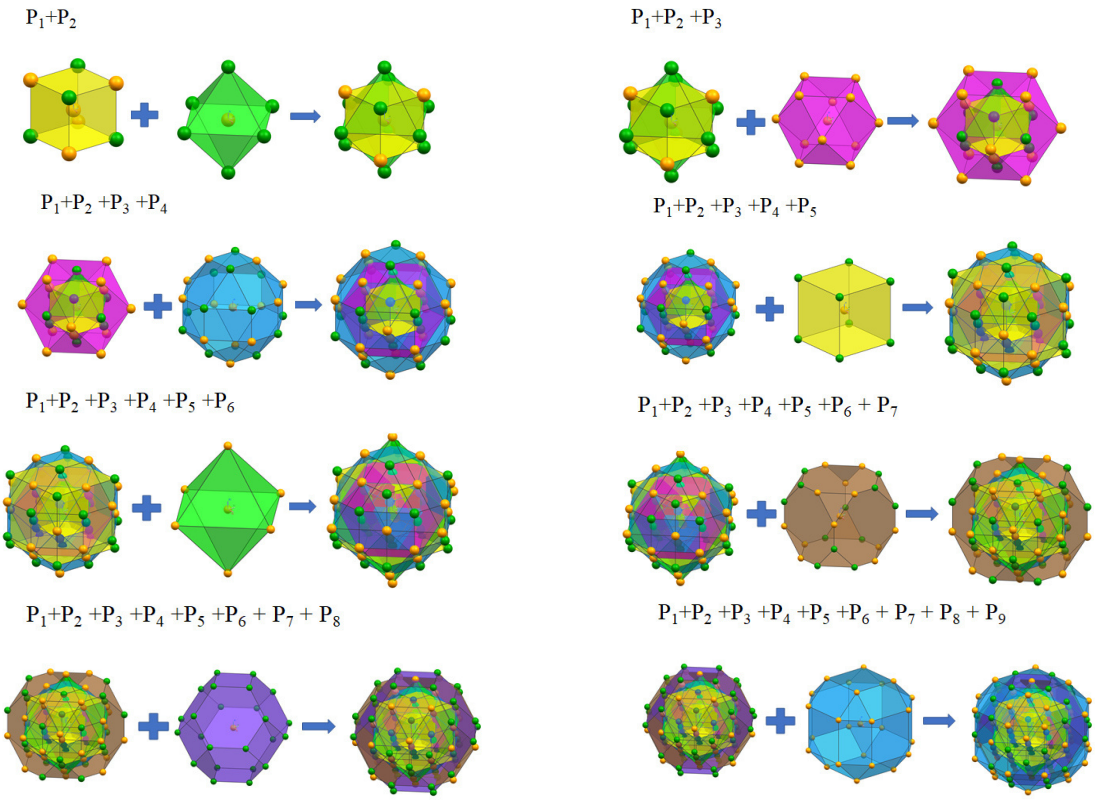


Рис.1. Упаковка узлов с компонентами сплава A и B в сверхструктуре B32

Fig.1. Packing of units with alloy components A and B in the B32 superstructure

Последовательности упаковок координационных сфер и структуры наночастиц сверхструктуры B32 представлены на рис.2 в каждом случае. Здесь P_1, P_2, P_3 и т.д. – упаковка соответствующей сферы.

Полный набор структур зародышей фазы B32 в первых двадцати одной координационных сферах представлен на рисунке 3.



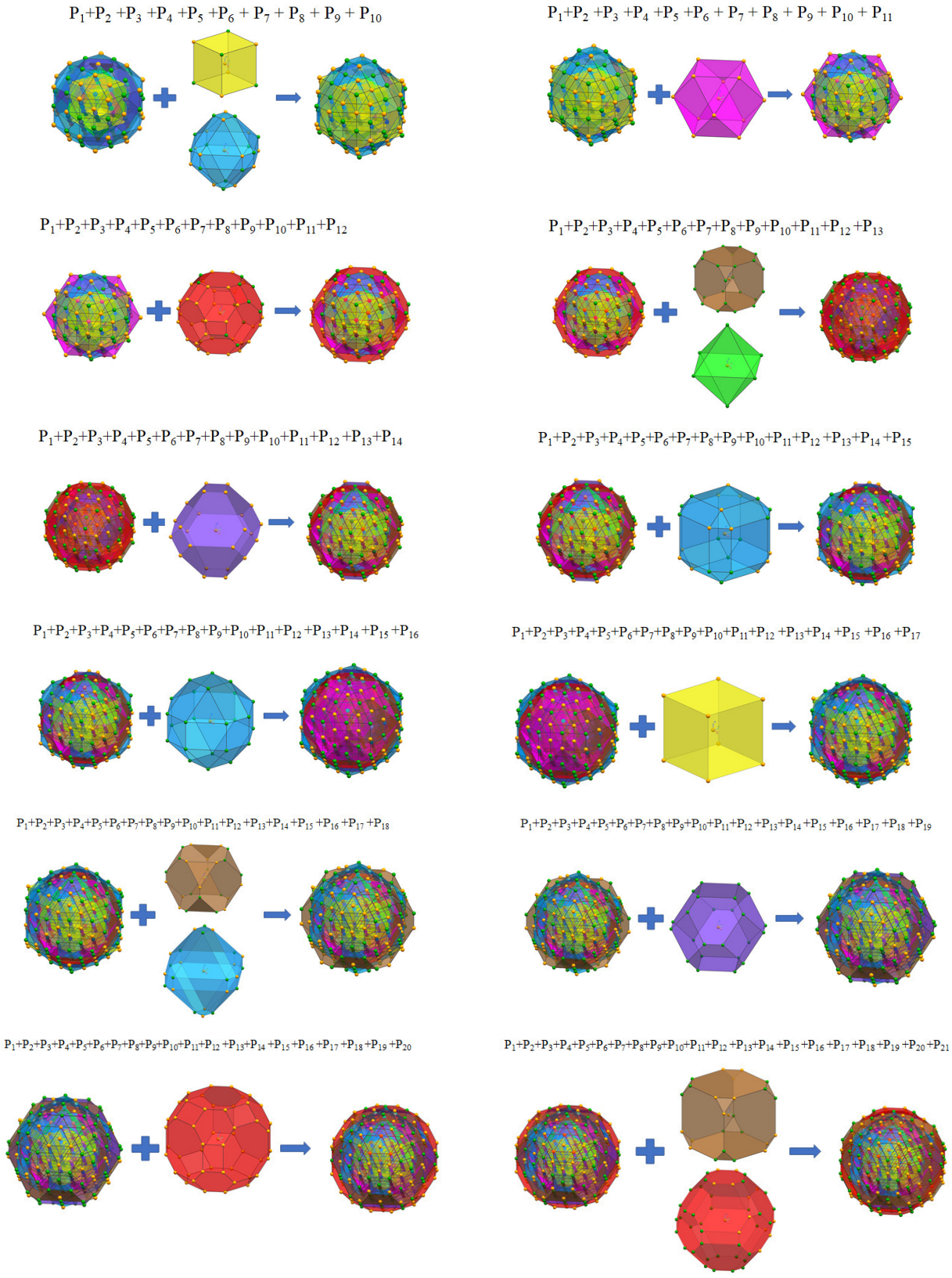


Рис.2. Последовательности упаковки координационных сфер и структур наночастиц сверхструктуры B32

Fig.2. Sequences of packing of coordination spheres and structures of nanoparticles of the B32 superstructure

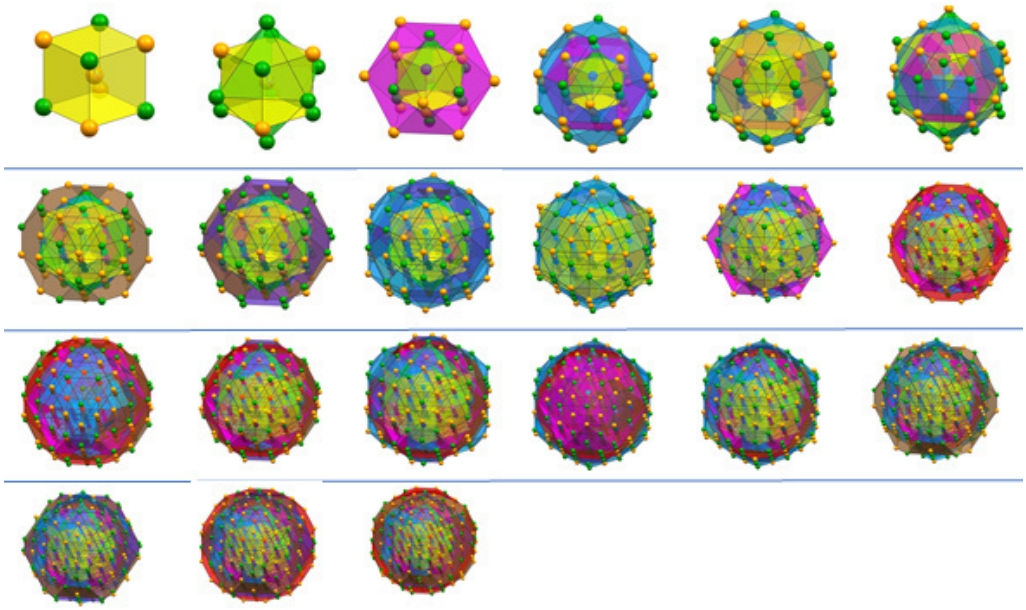


Рис.3. Набор структур зародышей фазы B32 в первых двадцати одной координационных сферах

Fig.3. The set of structures of B32 phase nuclei in the first twenty-one coordination spheres

Заключение

С применением простого алгоритма построения упаковки координационных многогранников в зависимости от межатомных расстояний продемонстрирована последовательность конструирования зародышей сверхструктуры B32 состава AB. Представлено заполнение зародышей в первых 21 зародышах. Показано, что упаковка узлов атомами стремится к сферической с ростом межатомных расстояний от центра. Очевидно, что идеальность представленной упаковки будет нарушена при подключении процедуры релаксации с использованием метода молекулярной динамики, особенно для малых размеров частиц, характеристик атомов A и B сплава, температуры.

Уникальные особенности высокоэнтропийных материалов во многом связаны со свойствами и характеристиками сверхструктур образующихся при структурно-фазовых превращениях, имеющих место при различных типах термоактивационных процессов, формирующих практические свойства таких материалов. Поэтому исследование фундаментальных особенностей наночастиц различных типов сверхструктур представляется важной задачей при решении проблем практического применения современных высокоэнтропийных материалов.

Список литературы

1. Бокий Г.В. Введение в кристаллохимию. М.: Изд-во МГУ, 1954. 490 с.

2. Pearson W.B. Handbook of Spacing Lattice and Structures of Metals and Allous. Vol.1, London; N.Y.: Pergamon Press, 1958. 939 p.

3. Pearson W.B. Handbook of Spacing Lattice and Structures of Metals and Allous. V. 2, London; N.Y.: Pergamon Press, 1967. 1446 p.

4. Старостенков М.Д. Пространственное распределение атомов по координационным сферам в кристаллах кубической симметрии // Кристаллография. 1992. Т. 37, Вып. 3. С. 717–723.

5. Старостенков М.Д. Метод расчета заполнения координационных сфер в кристаллах с ГЦК решеткой. Томск, 1986. 27 с. / Деп. в ВИНИТИ, 31.03.86, № 2968-2-В86.

6. Starostenkov M., Tabakov P., Romanenko V., Chernykh E. Regularities of coordination spheres in the crystal lattice of the cubic symmetry // Procedia IUTAM. 2017. V. 23. P. 167–176.

7. Starostenkov M.D., Zhdanov A.N., Starostenkova O.H. Order in atomic distribution of coordination spheres in perovskite-related oxides // Solid State Ionics. 1998. V. 108. P.137–140.

8. Starostenkov M.D., Zhdanov A.N., Starostenkova O.H. Spatial distribution of atoms and interstitial sites over coordination spheres in cubic crystals // Crystallography Reports. 1999. V. 44, N 3. P. 366–72.

9. Starostenkov M.D., Dmitriev S.V. Spatial distribution of polyhedral over the coordination spheres in the BCC lattice // J. Structural Chemistry. 1993. V. 34, N 4. P. 107–111.

10. Старостенков М.Д., Лощина И.В. Простое правило заполнения координационных сфер кристаллической решетки типа алмаза // В сб. материалов научной конференции «XVII Петербургские чтения по проблемам прочности», 10-12 апреля 2007, Санкт-Петербург, 2007. С. 92–95.

11. Лощина И.В., Старостенков М.Д., Правило заполнения координационных сфер в кристаллической решетке алмаза // Фундаментальные проблемы современного материаловедения. 2006. Т. 3, № 3. С.94–100.

12. Козлов Э.В., Дементьев В.М., Кормин Н.М., Штерн Д.М. Структуры и стабильность упорядоченных фаз. Томск: Изд-во Том. ун-та, 1994. 248 с.

Информация об авторах

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

Ч. Ян – преподаватель Яньшанского университета.

Г. Донг – профессор Яньшанского университета.

Сухаиб Латиф Садаа – аспирант Алтайского государственного технического университета им. И.И. Ползунова.

Н. М. Гурова – кандидат физико-математических наук, доцент Алтайского государственного технического университета им. И.И. Ползунова.

References

1. Bokiy, G. V. (1954). Vvedeniye v kristallokhimiyu. M.: Izd-vo MGU. P. 490. (In Russ).

2. Pearson, W. B. (1958). Handbook of Spacing Lattice and Structures of Metals and Allous. Vol.1, London; N.Y.: Pergamon Press. P. 939.

3. Pearson, W. B. (1967). Handbook of Spacing Lattice and Structures of Metals and Allous. V. 2, London; N.Y.: Pergamon Press. P. 1446.

4. Starostenkov, M. D. (1992). Prostranstvennoye raspredeleniye atomov po koordinatsionnym sferam v kristallakh kubicheskoy simmetrii. *Kristallografiya*, *37*(3), 717–723. (In Russ).

5. Starostenkov, M. D. (1986). Metod rascheta zapolneniya koordinatsionnykh sfer v kristallakh s GTSK reshetkoy. Tomsk. P. 27. / Dep. v VINITI, 31.03.86, No. 2968-2-V86. (In Russ).

6. Starostenkov, M., Tabakov, P., Romanenko, V. & Chernykh, E. (2017). Regularities of coordination spheres in the crystal lattice of the cubic symmetry. *Procedia IUTAM*, *23*, 167–176.

7. Starostenkov, M. D., Zhdanov, A. N. & Starostenkova, O. H. (1998). Order in atomic distribution of coordination spheres in perovskite-related oxides. *Solid State Ionics*, *108*, 137–140.

8. Starostenkov, M. D., Zhdanov, A. N. & Starostenkova, O. H. (1999). Spatial distribution of atoms and interstitial sites over coordination spheres in cubic crystals. *Crystallography Reports*, *44*(3), 366–72.

9. Starostenkov, M. D. & Dmitriev, S. V. (1993). Spatial distribution of polyhedral over the coordination spheres in the BCC lattice. *J. Structural Chemistry*, *34*(4), 107–111.

10. Starostenkov, M. D. & Loshchina, I. V. (2007). Prostoye pravilo zapolneniya koordinatsionnykh sfer kristallicheskoy reshetki tipa almaza. *V sb. materialov nauchnoy konferentsii «XVII Peterburgskiye chteniya po problemam prochno-sti», 10-12 aprelya 2007, Sankt-Peterburg*, 92–95. (In Russ).

11. Loshchina, I. V. & Starostenkov, M. D., (2006). Pravilo zapolneniya koordinatsionnykh sfer v kristallicheskoy reshetke almaza. *Fundamental'nye problemy sovremennogo materialovedenia (Basic Problems of Material Science (BPMS))*, *3*(3), 94–100. (In Russ).

12. Kozlov, E. V., Dement'yev, V. M., Kormin, N. M. & Shtern, D. M. (1994). Struktury i stabil'nost' uporyadochennykh faz. Tomsk: Izd-vo Tom. un-ta. P. 248. (In Russ).

Information about the authors

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

Z. Yang – Lecturer, Yanshan University.

G. Dong –Professor, Yanshan University.

Suhayb Lateef Sadaa – Graduate Student, I.I. Polzunov Altai State Technical University.

N. M. Gurova – Candidate of Physical and Mathematical Sciences, Assistant Professor, I.I. Polzunov Altai State Technical University.

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

Статья поступила в редакцию 09.11.2023; одобрена после рецензирования 05.12.2023; принята к публикации 09.01.2024.
The article was received by the editorial board on 09 Nov. 23; approved after reviewing 05 Dec. 23; accepted for publication 09 Jan. 24.

Фундаментальные проблемы современного материаловедения. 2024. Т. 21. № 1. С. 75-81
Fundamental'nye problemy sovremennogo materialovedenia (Basic Problems of Material Science (BPMS)). 2024; 1(21): 75-81

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.1811-1416.2024.01.009

ФОРМИРОВАНИЕ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ ТИТАНОВОГО СПЛАВА В ИЗДЕЛИЯХ, ИЗГОТОВЛЕННЫХ С ПРИМЕНЕНИЕМ СВЕРХПЛАСТИЧЕСКОЙ ДЕФОРМАЦИИ

Рамиль Яватович Лутфуллин

Институт проблем сверхпластичности металлов РАН, ул. Степана Халтурина, 39, 450001, Уфа, Россия
Уфимский государственный нефтяной технический университет, ул. Космонавтов, 1, 450064, г. Уфа, Россия
lutfullin.ramil@imsp.ru, https://orcid.org/0000-0003-4638-3206

Аннотация. Использование сверхпластической деформации (СПД) позволяет технологически успешно решать проблемы формообразования при изготовлении изделий сложного профиля, в частности, полых конструкций. Успешность изготовления деталей определяется не только высокой точностью воспроизведения геометрической формы, но и достижением заданных механических свойств материала в готовом изделии. Свойства титановых сплавов определяются не только структурой, но и химическим составом. Особенностью СПД является ускоренный рост зерен за счет существенной активизации диффузионных процессов по границам зерен, выравнивание зерен по размеру, сохранение их равноосности, повышение однородности распределения легирующих элементов внутри зерен и фаз, размытие кристаллографической структуры. Между тем, не только структура, но и химическая композиция сплава непрерывно эволюционируют в процессе его технологической обработки. Для ответственных авиационных деталей вопрос локальной или общей загрязненности титанового сплава легкими элементами, такими как азот, углерод, кислород, водород, может оказаться критичным с точки зрения достижения необходимого качества. В этой связи пути гарантированного обеспечения высокого качества деталей, полученных с использованием сверхпластичности (СП) связаны в первую очередь предотвращением загрязненности титанового сплава указанными вредными примесями. Такими путями являются – снижение температуры СПД за счет использования ультрамелкозернистых (УМЗ) исходных заготовок, а также существенное сокращение длительности нахождения титанового сплава при повышенных температурах на всех технологических этапах с обязательным применением защитной атмосферы или вакуума.

Ключевые слова: титановый сплав, полая конструкция, сверхпластичность, структура, химический состав, механические свойства.

Благодарности: Работа выполнена в рамках госзадания № НИОКТР 122011900474-5.

Для цитирования: Лутфуллин Р.Я. Формирование структуры и свойств титанового сплава в изделиях, изготовленных с применением сверхпластической деформации // Фундаментальные проблемы современного материаловедения. 2024. Т. 21, № 1. С. 75-81. doi: 10.25712/ASTU.1811-1416.2024.01.009.

Original article

FORMATION OF THE STRUCTURE AND PROPERTIES OF TITANIUM ALLOY IN PARTS MANUFACTURED USING SUPERPLASTIC DEFORMATION

Ramil Ya. Lutfullin

Institute for Problems of Superplasticity of Metals of the Russian Academy of Sciences, Stepan Khalturina Str., 39, Ufa, 450001, Russia
Ufa State Oil Technical University, Kosmonavtov St., 1, Ufa, 450064, Russia
lutfullin.ramil@imsp.ru, https://orcid.org/0000-0003-4638-3206

© Р.Я. Лутфуллин, 2024

Abstract. The use of superplastic deformation (SPD) makes it possible to technologically successfully solve the problems of shaping of complex profile products, in particular, hollow structures. The success of manufacturing parts is determined not only by the high accuracy of reproducing the geometric shape, but also by achieving the specified mechanical properties of the material. The properties of alloys are determined not only by the structure, but also by the chemical composition. A feature of the SPD is accelerated grain growth due to the significant activation of diffusion along grain boundaries, grain size alignment, preservation of their equiaxed, increased uniformity of the distribution of alloying elements within grains, blurring of the crystallographic structure. Meanwhile, not only the structure, but also the chemical alloy composition is continuously evolving during its processing. For aircraft parts, the issue of contamination of titanium alloy with light elements, such as nitrogen, carbon, oxygen, hydrogen, may be decisive in terms of achieving the required quality. The ways to guarantee the high part quality are primarily related to the prevention of titanium alloy contamination with these harmful impurities. Such ways are – a decrease of the SPD temperature due to the use of ultrafine-grained (UFG) materials and reduction of the time spent on the workpieces at the processing temperature with the use of a protective atmosphere or vacuum.

Keywords: titanium alloy, hollow part, superplasticity, structure, chemical composition, mechanical properties.

Acknowledgements: The work was carried out within the framework of the state task No. R&D 122011900474-5.

For citation: Lutfullin, R. Ya. (2024). Formation of the structure and properties of titanium alloy in parts manufactured using superplastic deformation. *Fundamental'nye problemy sovremennogo materialovedenia (Basic Problems of Material Science (BPMS))*, 21(1), 75-81. (In Russ.). doi: 10.25712/ASTU.1811-1416.2024.01.009.

Введение

Использование сверхпластической деформации (СПД) позволяет технологически успешно решать проблемы формообразования при изготовлении изделий сложного профиля, в том числе и полых конструкций [1, 2]. При этом широко востребованы технологические методы сверхпластической формовки (СПФ) и сварки давлением (СД), а также интегральные схемы СПФ/СД на основе их совмещения [1, 2].

Сверхпластичность (СП) [2, 3] обеспечивает изготовление заготовки детали с высокой точностью формы и малыми припусками перед окончательной механической обработкой [3-5]. Важным технологическим преимуществом СП в сравнении с традиционной пластической деформацией является отсутствие возникновения дополнительных внутренних напряжений и наклепа в кристаллическом материале после его деформационной обработки [3, 5], что определяется релаксационный природой механизма ее осуществления, в частности, развитием зернограничного проскальзывания [2, 3].

Несмотря на высокие формообразующие возможности технологий на основе СП титановых сплавов, экономически привлекательными они становятся только в случае существенного снижения традиционной температуры СПД [6], например, за счет использования полуфабрикатов с нано- или ультрамелкозернистой (УМЗ) структурой [2, 6, 7].

Изделия, изготовленные сверхпластическим формоизменением, востребованы и используется в первую очередь в отраслях, связанных с авиакосмическим машиностроением [1, 2, 4-7].

Успешность изготовления деталей определяется не только высокой точностью воспроизведения геометрической формы, но и достижением заданных механических свойств материала в готовом изделии.

Целью данной статьи является краткий обзор исследований, связанных с выявлением влияния определенных факторов, влияющих на механическое качество деталей из титанового сплава ВТ6, изготовленных с использованием технологических методов сверхпластической формовки (СПФ) и сварки давлением (СД), а также интегральных схем СПФ/СД на основе их совмещения.

Материал и методики эксперимента

В качестве объекта исследования был рассмотрен, главным образом, проявляющий структурную СП мелкозернистый и УМЗ двухфазный титановый сплав ВТ6 [1, 2, 5-8], являющийся ближайшим аналогом популярного зарубежного сплава Ti–6Al–4V, широко используемого в авиакосмическом машиностроении [1, 5, 6].

Основной метод исследования – физическое моделирование процессов СПФ, СД и их совмещения СПФ/СД [1, 2, 5, 9, 10], а также структурные исследования и механические испытания сплава в полуфабрикатах и готовых изделиях [1, 2, 4, 5, 7, 9, 10].

Исследования микроструктуры сварных образцов проводили с использованием растровых и просвечивающих электронных микроскопов [1, 2, 10].

Механические испытания осуществляли по известным и стандартным методикам [1, 2, 5, 7, 10-13].

Результаты и обсуждение

Сверхпластическая формовка

СПФ полуфабрикатов изделий ответственного назначения из двухфазных титановых сплавов типа ВТ6 обычно проводят при температуре проявления традиционной СП, составляющей 900-927 °С со скоростью деформации в интервале $5 \cdot 10^{-3}$ – $5 \cdot 10^{-4}$ $с^{-1}$ [1, 2, 3, 9, 13] в вакууме [1, 13] или защитной атмосфере, например инертного газа аргона [1, 10]. Относительно высокая температура и длительность процесса формообразования приводят к заметному росту зерен, что приводит к определенному снижению прочности и пластичности сплава при нормальной температуре по отношению исходному полуфабрикату [1, 2, 5, 13]. С другой стороны, развитие основного деформационного механизма СП-зернограничного проскальзывания, обеспечивает однородность формирующейся структуры и равноосность зерен [3, 5, 8, 14]. Важным фактором достижения изотропности свойств в изделиях является размытие исходной кристаллографической текстуры [2, 8, 14] при ее наличии в исходном полуфабрикате. Сравнительные эксперименты по отжигу показали, что длительное нахождение титанового сплава ВТ6 при температуре деформации приводит к снижению его прочностных свойств и пластичности при комнатной температуре [15], что объясняется ростом зерен.

Между тем, следует признать, что не только исходная структура, но и химическая композиция титанового сплава непрерывно эволюционируют в процессе его термомеханической обработки [16]. Конкретно для титана (и его сплавов), как химически активного элемента, важно особо тщательно учитывать его интенсивное взаимодействие с окружающей средой в условиях повышенных температур при длительных временных циклах технологического процесса [16, 17], что характерно, в частности, при использовании СПД. При СП, как известно [2, 8], резко активизируются диффузионные процессы вследствие активного развития зернограничного проскальзывания – основного механизма осуществления СПД.

Традиционно вредными примесями для титановых сплавов являются легкие элементы, образующие ограниченные твердые растворы внедрения, такие как азот, углерод, кислород, водород [16, 17], которые могут при определенных концентрациях как по отдельности, так и суммарно существенно, если не катастрофично, снижать пластичность при повышении твердости (прочности), и, что действительно опасно – снижать конструкционную прочность, а именно – усталостные свойства и трещиностойкость [16, 17]. Это обстоятельство определяет технологическую необходимость осуществления сверхпластического формообразования в защитной окружающей среде или в вакууме.

Таким образом, путями повышения качества деталей, полученных с использованием СП являются снижение температуры СПД за счет перехода к исходным ультрамелкозернистым (УМЗ) или наноструктурированным исходным заготовкам [1, 2, 5-7], а также существенное сокращение длительности нахождения титанового сплава при повышенных температурах на всех технологических этапах. Необходимо использование надежной защитной атмосферы, а еще лучше вакуума в технологии формообразования изделий из титановых сплавов с предельно малыми припусками на механическую обработку. При этом должна применяться регламентированная технология нанесения сертифицированных противосварочных и защитных покрытий [18] для исключения активного химического взаимодействия легких элементов с титановым сплавом. На завершающем этапе изготовления детали ответственного назначения важен строгий химический контроль, гарантирующий отсутствие нарушений химического состава титанового сплава в готовой детали по пределу содержания каждой примеси в отдельности и суммарно, причем как на локальных поверхностных участках, так и в объеме.

Сварка давлением

Твердо установлено [1, 2, 20, 21], что СП обеспечивает ускоренное формирование качественного твердофазного соединения (ТФС) при сварке в твердом состоянии. Такое влияние СПД характерно как при сварке в твердом состоянии объемных титановых полуфабрикатов

[2, 5, 20, 21], так и в процессе формовки листовых титановых заготовок [1, 2, 5, 7, 10]. Качество сварки давлением является важным для успешной последующей формовки сферических изделий из пакета сварных заготовок [13].

Для достижения качественного ТФС на уровне основного сплава, как показали эксперименты по соединению осадкой объемных мелкозернистых образцов в режиме СП, требуется гарантированная деформация не менее 20 % [13]. При использовании УМЗ титанового сплава, наблюдается снижение необходимой степени деформации до 10 % с повышением температуры начиная с 700 °С. Вероятно, схема деформации также влияет на завершение формирования ТФС. Об этом свидетельствует получение высококачественных соединений в ячеистых и гофровых многослойных панелях [1, 5, 7, 10], полученных при встречной формовкой листовых заготовок, в частности и такого изделия как полая лопатка вентилятора авиадвигателя [19]. Степень локальной деформации в зоне ТФС при получении полых панелей совмещенным методом СПФ/СД не может превышать 10 % с учетом шероховатости свариваемых поверхностей после СПФ [1, 9, 10].

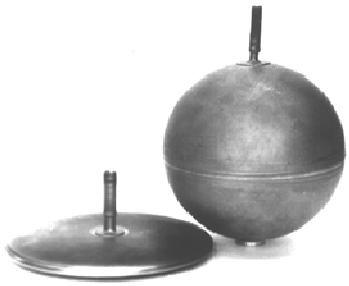
Совмещенная сверхпластическая формовка и сварка давлением

Независимо от последовательности проведения СПФ и СД в процессе СПФ/СД, СПД является фундаментальной физической основой не только формообразования сложной пространственной конфигурации получаемого изделия, но и обеспечивает формирование конечной однородной структуры в изделии [19].

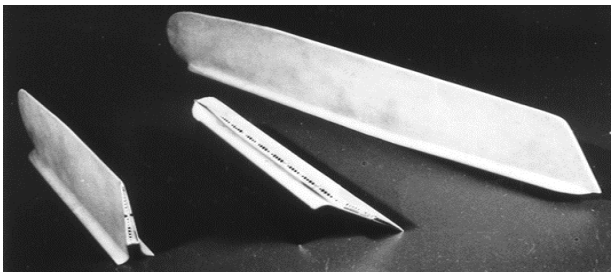
На рис.1 приведены примеры изготовленных изделий сложной конфигурации для авиакосмического использования [1, 2, 19]. Однако, как было сказано выше, взаимодействие титанового сплава с окружающей средой и с защитными покрытиями, например противосварочными, определяет возможность его загрязнения вредными примесями и деградацию механических свойств, снижающих конструкционную прочность детали, полученной из полуфабриката даже после окончательной механической обработки.



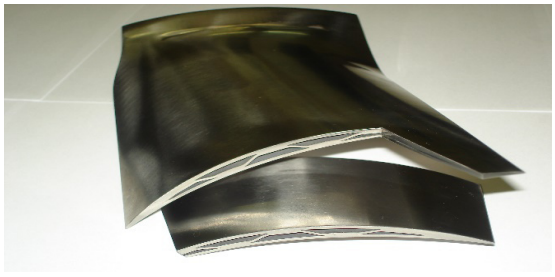
а)



б)



в)



г)

Рис.1. Модели образцов полых изделий из титановых сплавов, изготовленных методом СПФ/СД: а – корпус [1], б – шаробаллон [2], в – ребро [1], г – полая лопатка-имитатор [19]

Fig.1. Models of samples of hollow products made of titanium alloys manufactured by the SPF/SD method: a – body [1], b – ballon [2], c – rib [1], d – hollow simulator blade [19]

Фактор взаимодействия с окружающей средой многократно усиливается при высокой температуре процесса обработки и его значительной продолжительности. В этой связи решением проблемных вопросов достижения высоких механических свойств изделия может оказаться резкое снижение температуры и длительности технологического процесса его формообразования [1, 2, 7], что технологически осуществимо при переходе к использованию эффекта низкотемпературной СП. Необходимость снижения температуры формообразования полых титановых изделий авиакосмического назначения во многом определяется и экономическими факторами. Согласно зарубежным исследованиям [6], рентабельность использования СП в технологии формообразования титановых изделий для авиационной промышленности ограничивается повышением температуры нагрева заготовки не выше 760 °С.

Выводы

1. Сверхпластическая деформация обеспечивает формирование однородной структуры и высокого комплекса механических титанового сплава типа ВТ6 при формообразовании изделий в защитной среде инертных газов или в вакууме.

2. Перспективно внедрение в технологию формообразование ультрамелкозернистых заготовок из титановых сплавов за счет проявления эффекта низкотемпературной сверхпластичности при пониженных температурах.

3. Для обеспечения высокого уровня механических свойств следует контролировать в готовых деталях из титанового сплава содержание легких примесей, не допуская их превышения по техническим условиям или сертификату на исходный полуфабрикат.

Список литературы

1. Петров Е.Н., Родионов В.В., Кузьмин Э.Н., Лутфуллин Р.Я., Сафиуллин Р.В. Ячеистые конструкции. Снежинск: РФЯЦ-ВНИИТФ, 2008. 176 с.

2. Мулюков Р.Р., Имаев Р.М., Назаров А.А., Имаев М.Ф. Имаев В.А. и др. Сверхпластичность ультрамелкозернистых сплавов: эксперимент, теория, технологии. М.: Наука, 2014. 284 с.

3. Кайбышев О.А. Пластичность и сверхпластичность металлов. М.: Металлургия, 1975. 280 с.

4. Салищев Г.А., Лутфуллин Р.Я., Разуваев Е.И., Силина С.Г., Аржаков В.М. Изотермическая штамповка двухфазных титановых сплавов с различной исходной структурой // Вопросы авиационной науки и техники. Серия Авиационные материалы. 1986. № 1. С. 46–52.

5. Ermachenko A.G., Lutfullin R.Ya., Mulyukov R.R. Advanced technologies of processing titanium alloys and their applications in industry // Reviews on Advanced Materials Science. 2011. V. 29, N 1. P. 68–82.

6. Comley P.N. Lowering the heat – the development of reduced SPF temperature titanium alloys for aircraft production // Materials Science Forum. 2004. V. 447–448. P. 233–238.

7. Лутфуллин Р.Я., Круглов А.А., Мухаметрахимов М.Х., Руденко О.А. Низкотемпературная сверхпластичность и изготовление полых конструкций из титанового сплава ВТ6 // Письма о материалах. 2015. Т. 5, № 2. С. 185–188.

8. Кайбышев О.А. Сверхпластичность промышленных сплавов. М.: Металлургия, 1984. 264 с.

9. Кайбышев О.А., Сафиуллин Р.В., Лутфуллин Р.Я., Фаткуллин С.Н. Исследование и разработка технологии сверхпластической формовки многослойных ячеистых конструкций // Кузнечно-штамповочное производство. 1994. № 4. С. 10–12.

10. Acharyulu S.L.N., Kaibyshev O.A., Sundaresun R., Bhatia M.L., Safiullin R.V., Lutfullin R.Ya. Mechanical properties of the wing slat produced by SPF/DB technology // Materials Science Forum. 1997. V. 243–245. P. 695–700.

11. Круглов А.А., Еникеев Ф.У., Лутфуллин Р.Я. Расчетная модель процесса сверхпластической формовки сферической оболочки из листового проката // Кузнечно-штамповочное производство. 2000. № 10. С. 6–9.

12. Кайбышев О.А., Петров Е.Н., Лутфуллин Р.Я., Кузьмин Э.Н., Сафиуллин Р.В., Родионов В.В. Характеристики конструктивной прочности компонентов пустотелой лопатки, полученных из сплава ВТ6. Исследование усталостной прочности титанового сплава ВТ6 // В сборнике трудов Международной научной конференции «Современное состояние теории и практики сверхпластичности материалов», Уфа, 2000. С. 314–318.

13. Лутфуллин Р.Я., Круглов А.А., Мухаметрахимов М.Х., Валиахметов О.Р. Сварка давлением при изготовлении сферических сосудов из титановых сплавов в состоянии сверхпластичности // Сварочное производство. 2004. № 3. С. 17–23.

14. Shagiev M.R., Kruglov A.A., Rudenko O.A., Murzinova M.A. Superplastic forming of titanium alloys at 700 °C // Письма о материалах. 2022. Т. 12, № 4. С. 332–335.

15. Лутфуллин Р.Я. Трофимов Е.А., Кашаев Р.М., Ситдиков В.Д., Лутфуллин Т.Р. Нормальный модуль упругости титанового сплава ВТ6С и его чувствительность к изменению структуры // Письма о материалах. 2017. Т. 7, № 1. С. 12–16.

16. Cambell E.C. Manufacturing technology for aerospace structural materials. Amsterdam. Boston. Heidelberg. London. New York. Oxford. Paris. San Diego. San Francisco. Singapore. Sidney. Tokyo. Elsevier Ltd, 2006. 617 p.

17. Колачев Б.А. Физическое металловедение титана. М.: Металлургия, 1976. 184 с.

18. Круглов А.А., Лутфуллин Р.Я., Мухаметрахимов М.Х., Руденко О.А., Саркеева А.А., Сафиуллин Р.В. Роль противосварочного покрытия в трехслойных гофрированных конструкциях из титановых сплавов // Письма о материалах. 2021. Т. 11, № 4. С. 457–461.

19. Сафиуллин Р.В., Круглов А.А., Руденко О.А. и др. Разработка конструкции и технологии изготовления облегченной широкохордной лопатки вентилятора авиадвигателя из титанового сплава // Титан. 2009. № 4. С. 34–39.

20. Шоршоров М.Х., Дзнеладзе Э.М., Тихонов А.С. и др. Сварка титановых сплавов ОТ4, ВТ6 и ВТ15 в твердом состоянии в режиме сверхпластичности // Сварочное производство. 1975. №11. С. 20–21.

21. Каракозов Э.С. Сварка давлением. М.: Машиностроение, 1986. 280 с.

Информация об авторах

Р. Я. Лутфуллин – доктор технических наук, главный научный сотрудник Института проблем сверхпластичности металлов РАН.

References

1. Petrov, E. N., Rodionov, V. V., Kuz'min E. N., Lutfullin R. Ya. & Safiullin R. V. (2008). Yacheistye konstruksii. Snejinsk: RFYS-VNIITF. P. 176. (In Russ.).

2. Mulyukov, R. R., Imayev, R. M. Nazarov, A. A., Imayev, M. F. & Imayev, V. A. et al. (2014). Sverkhplastichnost' ul'tramelkozernistykh splavov: Eksperiment, teoriya, tekhnologii. M: Nauka. P. 284. (In Russ.).

3. Kaybyshev, O. A. (1975). Plastichnost' i sverkhplastichnost' metallov. M: Metallurgiya. P. 280. (In Russ.).

4. Salishchev, G. A., Lutfullin, R. Ya., Razuvaev, E. I., Silina, C. G., & Arjakov, V. M. (1986). Isotermicheskaya shtampovka dvukhfaznykh titanovykh splavov s razlichnoy iskhodnoy strukturoy. *Voprosy aviasionnoy nauki i teckniki. Seriya Aviasionnye materialy*, 1, 46–52. (In Russ.).

5. Ermachenko, A. G., Lutfullin, R. Ya. & Mulyukov, R. R. (2011). Advanced technologies of processing titanium alloys and their applications in industry. *Reviews on Advanced Materials Science*, *29*(1), 68–82.

6. Comley, P. N. (2004). Lowering the heat – the development of reduced SPF temperature titanium alloys for aircraft production. *Materials Science Forum*, (447–448), 233–238.

7. Lutfullin, R. Ya., Kruglov, A. A., Mukhametrakhimov, M. Kh. & Rudenko, O. A. (2015). Low temperature superplasticity and production of hollow structures out of VT6 titanium alloy. *Pis'ma o materialakh*, *5*(2), 185–188. (In Russ.).

8. Kaibyshev, O. A. (1984). Sverkhplastichnost' promyshlennykh splavov. M: Metallurgiya. P. 264. (In Russ.).

9. Kaibyshev, O. A., Safiullin, R. V., Lutfullin, R. Ya. & Fatkullin, S. N. (1994). Issledovaniye i razrabotka tekhnologii sverkhplasticheskoy formovki mnogosloynykh yacheistykh konstruksiy. *Kuznechno-shtampovochnoye proizvodstvo*, *4*, 10–12. (In Russ.).

10. Acharyulu, S. L. N., Kaibyshev, O. A., Sundaresun, R., Bhatia, M. L., Safiullin, R. V. & Lutfullin, R. Ya. (1997). Mechanical properties of the wing slat produced by SPF/DB technology. *Materials Science Forum*, (243–245), 695–700.

11. Kruglov, A. A., Enikeev, F. U. & Lutfullin, R. Ya. (2000). Rachetnaya model' prosessa sverkhplasticheskoy formovki sfericheskoy obolochki iz listovogo prokata. *Kuznechno-shtampovochnoye proizvodstvo*, *10*, 6–9. (In Russ.).

12. Kaibyshev, O. A., Petrov, E. N., Lutfullin, R. Ya., Kuz,min, E. N., Safiullin, R. V. & Rodionov, V. V. (2000). Kharakteristiki konstruktivnoy prochnosti komponentov pustoteloy lopatki,

poluchennykh iz splava VT6. Issledovanie ustalostnoy prochnosti titanovogo splava VT6. *V sbornike trudov Mezhdunarodnoy nauchnoy konferentsii «Sovremennoye sostoyaniye teorii i praktiki sverkhplastichnosti materialov»*, Ufa, 314–318. (In Russ.).

13. Lutfullin, R. Ya., Kruglov, A. A., Mukhametrakhimov, M. Kh. & Valiakhmetov, O. R. (2004). Svarka davleniem pri izgotovlenii sfericheskikh sosudov iz titanovykh splavov v sostoyanii sverkhplastichnosti. *Svarochnoe proizvodstvo*, *3*, 17–23. (In Russ.).

14. Shagiev, M. R., Kruglov, A. A., Rudenko, O. A. & Murzinova, M. A. (2022). Superplastic forming of titanium alloys at 700 °C. *Letters on Materials*, *12*(4), 332–335.

15. Lutfullin, R. Ya., Trofimov, E. A., Kashaev, R. M., Sitdikov, V. D. & Lutfullin, T. R. (2017). Normal'nyi modul' uprugosti titanovogo splava VT6S i ego chuvstvitel'nost' k izmeneniu struktury. *Pis'ma o materialakh*, *7*(1), 12–16. (In Russ.).

16. Cambell, E. C. (2006). Manufacturing technology for aerospace structural materials. Amsterdam. Boston. Heidelberg. London. New York. Oxford. Paris. San Diego. San Francisco. Singapore. Sidney. Tokyo. Elsevier Ltd. P. 617.

17. Kolachev, B. A. (1976). Fizicheskoye metallovedeniye titana. M: Metallurgia. P. 184. (In Russ.).

18. Kruglov, A. A., Lutfullin, R. Ya., Mukhametrakhimov, M. Kh., Rudenko, O. A., Sarkeeva, A. A. & Safiullin, R. V. (2021). Rol' protivosvarochnogo pokrytiya v trekhsloynykh gofrirovannykh konstruksiyakh iz titanovykh splavov. *Pis'ma o materialakh*, *11*(4), 457–461. (In Russ.).

19. Safiullin, R. V., Kruglov, A. A. & Rudenko, O. A. et al. (2009). Razrabotka konstruksii i tekhnologii izgotovleniya oblegchennoy shirokokhordnoy lopatki ventilyatora aviadvigatelya iz titanovogo splava. *Titan*, *4*, 34–39. (In Russ.).

20. Shorshorov, M. Kh., Dzneladze, E. M. & Tkhonov, A. S. et al. (1975). Svarka titanovykh splavov OT4, VT6 i VT15 v tverdom sostoyanii v rezhime sverkhplastichnosti. *Svarochnoye proizvodstvo*, *11*, P. 20–21. (In Russ.).

21. Karakozov, E. S. (1986). Svarka davleniyem. M: Mashinostroyeniye. P. 280. (In Russ.).

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.

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

Статья поступила в редакцию 14.11.2023; одобрена после рецензирования 17.01.2024; принята к публикации 01.02.2024.

The article was received by the editorial board on 14 Nov. 23; approved after reviewing 17 Jan. 24; accepted for publication 01 Feb. 24.

Фундаментальные проблемы современного материаловедения. 2024. Т. 21. № 1. С. 82–90
Fundamental'nye problemy sovremennogo materialovedenia (Basic Problems of Material Science (BPMS)). 2024; 1(21): 82–90

Научная статья
2.6.1. Металловедение и термическая обработка металлов и сплавов (технические науки)
УДК 621.791:621.771
doi: 10.25712/ASTU.1811-1416.2024.01.010

ОЦЕНКА ВЛИЯНИЯ РЕЖИМОВ ТЕРМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ОТРИЦАТЕЛЬНЫХ ТЕМПЕРАТУР НА МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СТАЛИ ШХ15. ЧАСТЬ I: ВЛИЯНИЕ РЕЖИМОВ ТЕРМООБРАБОТКИ НА ТВЕРДОСТЬ, ПРОЧНОСТЬ И УДАРНУЮ ВЯЗКОСТЬ

Сергей Анатольевич Земляков[1], Михаил Николаевич Зенин[2†], Сергей Геннадьевич Иванов[3], Михаил Алексеевич Гурьев[4], Евгения Владимировна Черных[5], Алексей Михайлович Гурьев[6], Денис Игоревич Зюзин[7], Алексей Евгеньевич Спицын[8]

[1] ООО УК «Алтайский завод прецизионных изделий», пр. Космонавтов, 6/2, 656023, Барнаул
[1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8] Алтайский государственный технический университет им. И.И. Ползунова, пр. Ленина, 46, 656038, Барнаул, Россия
[1, 3, 4, 6] Уханьский текстильный университет, ул. ФангЖи, 1, 430073, Ухань, КНР
[4] Чжэцзян Брилиант Холодильное Оборудование Ко., ООО, Руао Промышленный парк, Синчан, провинция Чжэцзян, 312500, КНР
[1] kobalt_20@mail.ru
[2] mikhail.zenin.96@mail.ru†
[3] serg225582@mail.ru, https://orcid.org/0000-0002-5965-0249
[4] gurievma@mail.ru, https://orcid.org/0000-0002-9191-1787
[5] jane_5@mail.ru, https://orcid.org/0000-0002-1128-8471
[6] gurievam@mail.ru, https://orcid.org/0000-0002-7570-8877
[7] denis.physic96@gmail.com
[8] leha.alex.spitsyn@mail.ru

Аннотация. Присутствие остаточного аустенита после закалки конструкционной подшипниковой стали ШХ15 часто приводит к более низкой твердости и ударной вязкости, что нежелательно при изготовлении деталей прецизионного назначения. В настоящей работе установлена взаимосвязь структурных изменений вызванных разными режимами термической обработкой с механическими свойствами стали ШХ15, в том числе с применением обработки при отрицательных температурах как продолжение закалки. Исследовалось влияние отпуска при температурах 170 °С и 260 °С, сопряженного с обработкой холодом при -60 °С и криогенной обработкой в жидком азоте при -196 °С, на механические свойства закаленной стали ШХ15. Повышение температуры отпуска стали до 260 °С приводит к снижению всех показателей механических и эксплуатационных свойств ($\sigma_в$, КС и HRC). Обработка холодом и криогенная обработка способствуют увеличению доли мартенсита, сопровождающееся снижением остаточного аустенита, что вызывает повышение твердости. Наиболее оптимальной совокупностью механических, а следовательно, и эксплуатационных свойств будет обладать сталь ШХ15, подвергнутая закалке с температуры 845 °С, обработке холодом при -60 °С и последующему отпуску при 170 °С.

Ключевые слова: конструкционная подшипниковая сталь ШХ15, термическая обработка, микроструктура, временное сопротивление, ударная вязкость, твердость, аустенит, мартенсит.

Для цитирования: Земляков С.А., Зенин М.Н., Иванов С.Г., Гурьев М.А., Черных Е.В., Гурьев А.М., Зюзин Д.И., Спицын А.Е. Оценка влияния режимов термической обработки с использованием отрицательных температур на механические свойства стали ШХ15.Часть I: влияние режимов термообработки на твердость, прочность и ударную вязкость // Фундаментальные проблемы современного материаловедения. 2024. Т. 21, № 1. С. 82–90. doi: 10.25712/ASTU.1811-1416.2024.01.010.

© С.А. Земляков, М.Н. Зенин, С.Г. Иванов, М.А. Гурьев, Е.В. Черных, А.М. Гурьев, Д.И. Зюзин, А.Е. Спицын, 2024

Original article

ASSESSMENT OF THE INFLUENCE OF HEAT TREATMENT MODES USING NEGATIVE TEMPERATURES ON THE MECHANICAL PROPERTIES OF ShKh15 STEEL. PART I: THE INFLUENCE OF HEAT TREATMENT MODES ON HARDNESS, STRENGTH AND TOUGHNESS

Sergey A. Zemlyakov[1], Mikhail N. Zenin[2†], Sergey G. Ivanov[3], Mikhail A. Guryev[4], Evgeniya V. Chernykh[5], Alexey M. Guryev[6], Denis I. Ziuzin[7], Alexey E. Spitsyn[8]

[1] LLC UK «Altai Precision Products Plant», Cosmonauts Str., 6/2, Barnaul, 656023, Russia
[1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8] I.I. Polzunov Altai State Technical University, Lenin Pr., 46, Barnaul, 656038, Russia
[1, 3, 4, 6] Wuhan Textile University, FangZhi Road, 1, Wuhan, 430073, China
[4] Zhejiang Briliant Refrigeration Equipment Co., Ltd., Ruao Industry Park, Xingchang, Zhejiang Province, 312500, China
[1] kobalt_20@mail.ru
[2] mikhail.zenin.96@mail.ru†
[3] serg225582@mail.ru, https://orcid.org/0000-0002-5965-0249
[4] gurievma@mail.ru, https://orcid.org/0000-0002-9191-1787
[5] jane_5@mail.ru, https://orcid.org/0000-0002-1128-8471
[6] gurievam@mail.ru, https://orcid.org/0000-0002-7570-8877
[7] denis.physic96@gmail.com
[8] leha.alex.spitsyn@mail.ru

Abstract. The presence of retained austenite after hardening of ShKh15 structural bearing steel often leads to lower hardness and toughness, which is undesirable in the manufacture of precision parts. In this work, the relationship between structural changes caused by different heat treatment modes and the mechanical properties of ShKh15 steel, including the use of treatment at negative temperatures as a continuation of hardening, has been established. The effect of tempering at temperatures of 170 °C and 260 °C, coupled with cold treatment at -60 °C and cryogenic treatment in liquid nitrogen at -196 °C, on the mechanical properties of hardened steel ShKh15 was studied. Increasing the tempering temperature of steel to 260 °C leads to a decrease in all indicators of mechanical and operational properties ($\sigma_в$, KC and HRC). The cold treatment and cryogenic treatment contribute to an increase in the proportion of martensite, accompanied by a decrease in retained austenite, which causes an increase in hardness. The most optimal set of mechanical, and therefore operational properties, will have ShKh15 steel subjected to hardening at a temperature of 845 °C, cold treatment at -60 °C and subsequent tempering at 170 °C.

Keywords: structural bearing steel ShKh15, heat treatment, microstructure, tensile strength, impact strength, hardness, austenite, martensite.

For citation: Zemlyakov, S. A., Zenin, M. N., Ivanov, S. G., Guryev, M. A., Chernykh, E. V., Guryev, A. M., Ziuzin, D. I. & Spitsyn A. E. (2024). Estimation of the influence of heat treatment modes using negative temperatures on the mechanical properties of ShKh15 steel. Part I: the influence of heat treatment modes on hardness, strength and toughness. *Fundamental'nye problemy sovremennogo materialovedenia (Basic Problems of Material Science (BPMS))*, 21(1), 82–90. (In Russ.). doi: 10.25712/ASTU.1811-1416.2024.01.010.

Введение

Современное отечественное машиностроение широко использует специализированные конструкционные стали такие как шарикоподшипниковая сталь ШХ15 и другие. Стали данного класса обладают высокими показателями контактной выносливости, твердости и ударной вязкости в закаленном состоянии. На данный момент из стали ШХ15 изготавливают широкий спектр изделий, одними из которых являются втулки плунжера топливной аппаратуры системы «Common Rail», причем не только в России, но и за рубежом (корпорация «Bosch» в Германии и компания «Weichai» в КНР) [1-9]. Однако известные режимы термообработки стали ШХ15 не обеспечивают стабильно высокий комплекс прочности в сочетании с высокими показателями пластичности и ударной вязкости. Так, при одинаковой с импортными деталями прочности, ударная вязкость и пластичность термообработанных на отечественных предприятиях деталей уступает импортным в 1,2-1,5 раза, что критично для ответственных деталей топливной аппаратуры «Common Rail», работающих в сложных эксплуатационных условиях. Исходя из этого, сталь ШХ15 входит в число таких материалов, которые нуждаются в

разработке оптимальных режимов термической обработки (ТО), обеспечивающих гарантированные показатели высокой ударной вязкости в сочетании с высокой прочностью.

Методика

Для исследования использовалась сталь марки ШХ 15 в состоянии поставки, химический состав используемых в работе плавок стали приведены в таблице 1. Химический состав определяли методом оптико-эмиссионной спектроскопии при помощи спектрометра «SOLARIS CCD Plus» (G.N.R., Италия). Термическую обработку образцов проводили в вакуумных печах «HQY2-120», отпуск производили в камерных печах типа «СШЗ» в присутствии атмосферы. Обработку холодом при температуре -60 °С производили в промышленных холодильниках «ILKA TV800», криогенную обработку при -196 °С производили путем погружения образцов в жидкий азот. Время выдержки при обработке холодом и криогенной обработке составляло 24 часа. Более подробно режимы ТО приведены в таблице 2.

Таблица 1. Химический состав используемых в работе плавок стали ШХ15

Table 1. Chemical composition of ShKh15 steel melts used in the work

Элемент	Плавка 1	Плавка 2	Сталь для сравнения – ШХ15 по ГОСТ 801-2022
	Содержание элементов, %		
C	0,996±0,014	0,975±0,032	0,95–1,05
Si	0,236±0,044	0,244±0,003	0,17–0,37
Mn	0,335±0,055	0,345±0,043	0,20–0,40
P	0,0139±0,0019	0,0133±0,0046	≤0,027
S	0,0140±0,0038	0,0098±0,0008	≤0,020
Cr	1,594±0,028	1,570±0,010	1,30–1,65
Ni	0,141±0,001	0,139±0,001	≤0,30
Cu	0,181±0,003	0,176±0,001	≤0,25
Ni+Cu	0,322±0,003	0,315±0,001	≤0,50
Al	0,007±0,001	0,009±0,001	–

Таблица 2. Режимы термообработки стали ШХ15

Table 2. Heat treatment modes for steel ShKh15

Группа	Режимы термообработки, °С				
	Режим №	Закалка	Обработка холодом	Криогенная обработка	Отпуск
I	1	845	–	–	170
	2	845	–	–	260
II	3	845	-60	–	170
	4	845	-60	–	260
III	5	845	–	-196	170
	6	845	–	-196	260

Измерение ударной вязкости проводилось на маятниковом копре «МК-300» при нормальных условиях. В исследовании использовались образцы тип 1 без U-образного концентратора с рабочими размерами 10×10×55 мм в соответствии с ГОСТ 9454-78. Временное сопротивление определяли на разрыв в осевом направлении при помощи разрывной машины «Instron 3369» с максимальным усилием 50 кН, скорость нагружения была выбрана равной 2 мм/мин, что соответствует статическому режиму, согласно ГОСТ 1497-84. В исследовании применялись образцы на растяжение типа 4, согласно приложению № 2 ГОСТ 1497-84. Измерение твердости производили на образцах после термообработки на полуавтоматическом микротвердо-

мере «МН-6» при нагрузке на индентор 1000 г. Металлографические исследования проводили при помощи программно-аппаратного комплекса «Thixomet PRO», имеющего в своем составе оптический микроскоп «Carl Zeiss Axio Observer Z1m». Для металлографических исследований образцы запрессовывали в эпоксидный компаунд при помощи металлографического пресса «MetaPress-P», после чего производили шлифовку и полировку на автоматическом шлифовально-полировальном станке «DIGIPREP» по методикам [10-14] Травление приготовленных шлифов осуществляли последовательно в реактиве «Ниталь», затем в реактиве «Берахи I» и в завершении – в реактиве «Гроесбека». В результате травления в реактиве «Берахи I», а потом в реактиве «Гроесбека» все фазы, за исключением аустенита, окрашивались, что в свою очередь позволяло гарантированно идентифицировать неокрашенный (оставшийся белым) аустенит и произвести подсчет его количества.

Результаты и обсуждение

Сталь ШХ15 подвергают типичной для заэвтектоидных сталей термической обработке: закалке с температур нагрева до 820-850 °С и низкому отпуску при 150–170 °С. После закалки в стали сохраняется некоторое (до 15 об. %) количество остаточного аустенита, распад которого в процессе эксплуатации готовой детали может вызвать изменение размеров деталей и повышение их твердости. Для уменьшения количества остаточного аустенита в таких сталях как ШХ15 применяется обработка холодом при температурах -60 ÷ -70 °С либо глубокая криогенная обработка в среде жидкого азота при -196 °С как продолжение закалки, без промежуточного отпуска. Окончательно обработанная подшипниковая сталь имеет структуру мартенсита с включениями мелких карбидов и высокую твердость (HRC 60-64) [1].

Смысл обработки стали холодом заключается в том, что у многих имеющих широкое промышленное применение марок сталей температура окончания мартенситного превращения лежит ниже 0 °С, и продолжение закалки в области отрицательных температур вызывает возобновление мартенситного превращения. Увеличение доли мартенсита, сопровождающееся снижением доли остаточного аустенита, вызывает повышение твердости, приводит к стабилизации размеров, некоторому увеличению объема детали, повышению магнитных свойств. В случае изготовления прецизионных деталей топливной аппаратуры, обработка холодом, в том числе и криогенная обработка, является одним из более простых, эффективных, а иногда и единственным способом, при котором достигается минимизация содержания остаточного аустенита. В некоторых случаях операция обработки холодом имеет меньшую себестоимость по сравнению с операцией отпуска [2-5].

В методе глубокой криогенной обработки детали охлаждают до криогенной температуры, выдерживают при этой температуре в течение некоторого времени, а затем снова нагревают до комнатной температуры, чтобы повысить прочностные свойства и стабилизировать габаритные размеры готовой детали. Как правило, это дополнительный процесс к обычной ТО сталей.

Анализ литературных источников, в качестве основных причин использования криогенной обработки сообщает о двух металлургических явлениях: *первое явление* – это продолжение превращения остаточного аустенита в мартенсит. В инструментальных сталях после обычной термической обработки сохраняется определенный процент аустенита [3]. *Другое явление* заключается в том, что криогенная обработка способствует образованию мелкодисперсных выделений в виде соединений железа с углеродом, в литературе получивших название η-карбидов в мартенситной матрице. Предполагается [3], что механизм образования η-карбидов заключается в следующем: атомы железа или замещения расширяются и сжимаются, а атомы углерода слегка смещаются из-за деформации решетки. Механизм, с помощью которого криогенная обработка способствует повышению прочности, твердости и износостойкости, достигается за счет выделения мелкодисперсных (как правило, имеющих размеры от 4-5 до 40 нм) выделений η-карбида. В результате криогенной обработки остаточный аустенит распадается, образуются мартенсит и мелкие эта-карбиды, при этом обеспечивается однородное распределение карбидов. Таким образом, износостойкость сталей значительно повышается [3].

Остаточный аустенит в процессе выдержки при температуре 20-25 °С стабилизируется, поэтому обработку холодом и криогенную обра-

ботку в тех случаях, когда они применяются в качестве продолжения закалочных операций, следует проводить сразу после закалки [1-4].

Сохранение в закаленной стали в течение длительного времени остаточного аустенита обусловлено малой тепловой подвижностью атомов углерода в кристаллической решетке железа при нормальной температуре. Лишь начиная с температуры около 200 °С в углеродистой стали наблюдается выделение с заметной скоростью из γ-решетки углерода и одновременно γ→α превращение. При обычных сравнительно медленных нагревах превращение остаточного аустенита протекает в районе 200-300 °С, в результате превращения образуется карбид железа, преимущественно цементит Fe_3C и пересыщенный твердый α-раствор [2].

Обзор литературы показал, что наиболее распространенными механическими свойствами, предъявляемыми в отношении сталей, подвергнутых обработке холодом и глубокой криогенной обработке, являются твердость, предел прочности при растяжении и ударная вязкость [1-9], которые определяются по отдельности и редко коррелируют друг с другом [15-16]. В связи с этим цель исследования – установить взаимосвязь структурных изменений вызванных разными режимами ТО с механическими свойствами стали ШХ15, в том числе с применением обработки при отрицательных температурах как продолжение закалки.

Представленные в таблице 2 режимы термической обработки разделены на три группы в зависимости от наличия низкотемпературной обработки и ее температуры. В каждой группе дополнительно образцы разделяли по температуре отпуска. Все образцы всех групп подвергали закалке с температуры 845 °С, после чего охлаждали в масле. Далее часть образцов подвергали отпуску при температурах 170 °С либо 260 °С (группа I, режимы № 1 и № 2 в табл.2). Вторую часть образцов после закалки подвергали низкотемпературной обработке при температуре минус 60 °С, затем подвергали отпуску при температурах 170 либо 260 °С (группа II, режимы № 3 и № 4 в табл.2). Третью часть образцов после закалки подвергали криогенной обработке в жидком азоте при температуре минус 196 °С, после которой подвергали отпуску при температурах 170 либо 260 °С (группа III, режимы № 5 и № 6 в табл.2). Низкотемпературную и криогенную обработку производили сразу же после закалки – как продолжение операции закалки. Отпуск производили после низкотемпературной и криогенной обработок, так как переход остаточного аустенита в мартенсит сопровождается объемными изменениями, что обусловливает рост внутренних напряжений и как следствие – повышение риска образования трещин в материале по сравнению с закаленными в масле образцами [7]. Количество образцов для каждого режима термообработки составляло 6 штук – по три образца для определения ударной вязкости и статических прочностных испытаний.

Результаты исследования механических свойств образцов представлены на рис.1-3.

Как видно из рис.1, применение низкотемпературной обработки снижает предел временного сопротивления. При этом с переходом от низкотемпературной обработки при -60 °С к криогенной обработке в жидком азоте при -196 °С, наблюдается также снижение предела временного сопротивления. При этом, если для образцов, не подвергавшихся низкотемпературной обработке, при повышении температуры отпуска наблюдается возрастание предела временного сопротивления с 1307 МПа до 1789 МПа (то есть, примерно на 27 %), то в случае низкотемпературной обработки при -60 °С наблюдается снижение предела временного сопротивления соответственно на 27 и 105 % относительно аналогичных режимов отпуска для образцов, не подвергавшихся низкотемпературной обработке. Понижение температуры низкотемпературной обработки до криогенных температур (-196 °С в жидком азоте) еще в большей степени снижает предел временного сопротивления: соответственно на 48 и 259 % по сравнению с показателями для образцов, не подвергавшихся низкотемпературной обработке.

Как видно из рис.2, в случае повышения температуры отпуска, ударная вязкость закономерно возрастает – значение ударной вязкости для образцов, отпущенных при 260 °С составляет 50,7 Дж/см^2, что в 2 раза превышает значение ударной вязкости для образцов, отпущенных при 170 °С – 25,7 Дж/см^2. В случае образцов, подвергнутых низкотемпературной обработке при -60 °С, ударная вязкость демонстрирует снижение по сравнению со значением для закаленных и отпущенных при 260 °С образцов в 1,625 и 1,9 раза соответственно для

обработанных при минус 60 °С и отпущенных при 170 и 260 °С. При этом повышение тем температуры отпуска до 260 по сравнению со 170 °С приводит к понижению значений ударной вязкости в 1,17 раза. В случае криогенной обработки в жидком азоте с последующим отпуском при 170 °С, образцы демонстрируют практически одинаковый уровень ударной вязкости по сравнению с образцами, закаленным и отпущенным при 170 °С (без низкотемпературной обработки) и с образцами, подвергнутыми низкотемпературной обработке с последующим отпуском при 260 °С. Для образцов, подвергнутых криогенной обработке в жидком азоте с последующим отпуском при 260 °С, значения ударной вязкости находятся на промежуточном уровне по сравнению с образцами, не подвергавшимися низкотемпературным обработкам и образцами, подвергнутыми низкотемпературной обработке при -60 °С: ударная вязкость ниже в 1,38 раза по сравнению с показателями для образцов, не подвергавшихся низкотемпературным обработкам и в 1,8 раза выше по сравнению с образцами, подвергнутыми низкотемпературной обработке при -60 °С с последующим отпуском при 170 °С.

Гистограммы показателей средней твердости, приведенные на рис.3, демонстрируют инвариантность значений твердости для образцов, отпущенных при 170 °С независимо от наличия и температуры низкотемпературной обработки – средняя твердость по всем группам составляет 66,5±0,4 HRC. В случае отпуска образцов при 260 °С, образцы, подвергнутые криогенной обработке в жидком азоте, демонстрируют максимальные значения твердости, равные 62,1 HRC, что на 4,1 HRC ниже по сравнению с образцами, отпущенными при 170 °С. Значения твердости для образцов, подвергнутых обработке холодом при -60 °С и отпущенных при 260 °С, демонстрируют незначительное снижение по сравнению с образцами, подвергнутыми криогенной обработке, но всё же, остаются на уровне 60 HRC. В случае образцов, отпущенных при 260 °С и не подвергавшихся низкотемпературной либо криогенной обработке, значение твердости демонстрирует самое значительное падение: в среднем на 6,7 HRC по сравнению с образцами, отпущенными при 170 °С и в среднем на 7,2 HRC по сравнению с образцами, подвергнутыми низкотемпературной и криогенной обработке и отпущенными при 260 °С.

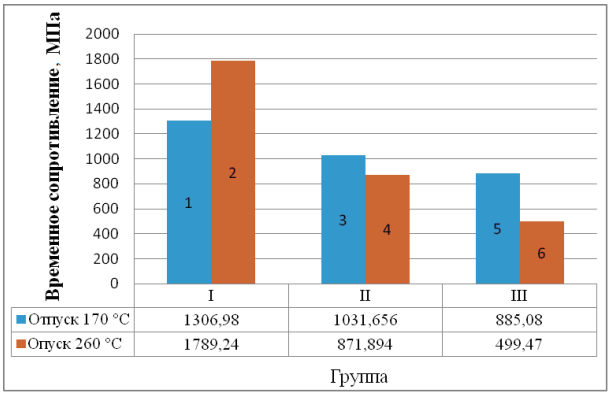


Рис.1. Измеренное временное сопротивление $\sigma_в$ для трех групп образцов

Fig.1. Measured temporary resistance $\sigma_в$ for three groups of samples

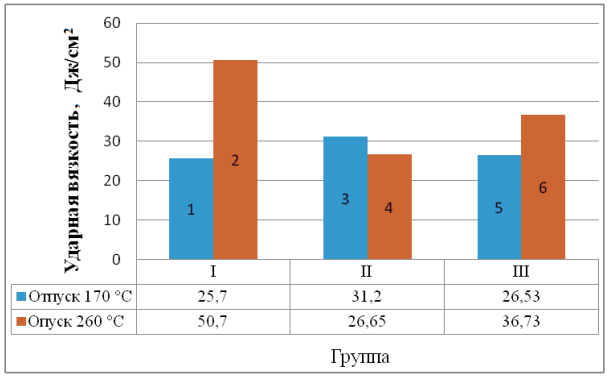


Рис.2. Измеренная ударная вязкость КС для трех групп образцов

Fig.2. Measured impact strength of KS for three groups of samples

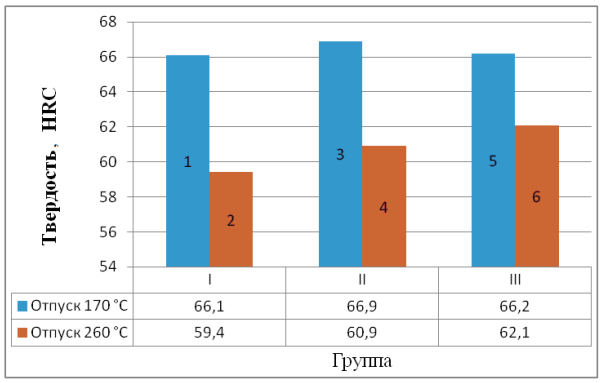


Рис.3. Измеренная твердость HRC для трех групп образцов

Fig.3. Measured HRC hardness for three groups of samples

Как показывают гистограммы свойств, приведенные на рис.1-3, наиболее оптимальной

совокупностью механических, а следовательно, и эксплуатационных свойств будет обладать сталь ШХ15, подвергнутая закалке с температуры 845 °С, обработке холодом при минус 60 °С и последующему отпуску при 170 °С (режим № 3). При этом необходимо отметить, что повышение температуры отпуска до 260 °С приводит к снижению всех показателей механических и эксплуатационных свойств: $\sigma_в$, КС и HRC. Остальные режимы термообработки демонстрируют более высокие отдельные показатели, однако, если рассматривать одновременно их комплекс, то эти режимы будут проигрывать режиму № 3.

Так, на рис.1 видим, что ТО при отрицательных температурах снижает $\sigma_в$ на (32-72 %) в зависимости от температуры отпуска. На рис.2 видим повышение КС на (17,5 %) для режима № 3 с температурой отпуска 170 °С. Однако максимальное значение КС демонстрирует режим № 6 с температурой отпуска 260 °С, при котором показатель КС 17,7 % выше режима № 3.

Измерения твердости демонстрируют стабильные показатели твердости (66,1; 66,9; 66,2 HRC) для режимов ТО № 1,3,5 с температурой отпуска 170 °С. Режим ТО № 2 с температурой отпуска 260 °С приводит к резкому падению твердости стали ШХ15 до 52,4 HRC. ТО с применением обработки при отрицательных температурах (режимы № 4, № 6) позволяет повысить твердость до 60,9; 62,1 HRC соответственно.

Заключение

Анализируя данные механических испытаний стали ШХ15 можно прийти к следующим выводам:

1. Повышение температуры отпуска стали ШХ15 до 260 °С приводит к снижению всех показателей механических и эксплуатационных свойств: $\sigma_в$, КС и HRC.

2. ТО стали ШХ15 при отрицательных температурах, а именно, обработка холодом при -60 °С и криогенная обработка в жидком азоте при -196 °С способствуют увеличению доли мартенсита, сопровождающееся снижением остаточного аустенита, что вызывает повышение твердости.

3. Наиболее оптимальной совокупностью механических, а следовательно, и эксплуатационных свойств будет обладать сталь ШХ15, подвергнутая закалке с температуры 845 °С, обработке холодом при -60 °С и последующему отпуску при 170 °С.

Список литературы

1. Caballero F.G., Pujante J., Sourmail T., Rementeria R., De-Castro D., Dierickx P., Ramírez G., Sidoroff-Coicaud C., Valizadeh Moghaddam P., Vuorinen E. Advanced heat treatments and complex ferritic structures for bearing steels // Metals. 2019. 9(11). 1137.

2. Caballero F.G., Garcia-Mateo C., Miller M.K. Design of novel bainitic steels: moving from ultrafine to nanoscale structures // JOM. 2014. V. 66. P. 747–755.

3. Gunes I., Cicek A., Aslantas K., Kara F. Effect of deep cryogenic treatment on wear resistance of AISI 52100 bearing steel // Transactions of the Indian Institute of Metals. 2014. V. 67. P. 909–917.

4. Ivaniskia T.M., T.F. de Souzab, Jérémy Épp, A. da Silva Rocha Constitutive modelling of high temperature flow behaviour for a low carbon high silicon bainitic steel // Materials Research. 2020. 23(5). e20200264.

5. Jovi˘cevi´c-Klug P., Jovi˘cevi´c-Klug M., Rohwerder M., Godec M., Podgornik B. Complex interdependency of microstructure, mechanical properties, fatigue resistance, and residual stress of austenitic stainless steels AISI 304L // Materials. 2023. V. 16. 2638.

6. Mochtar M.A., Putra W.N., Abraham M. Effect of tempering temperature and subzero treatment on microstructures, retained austenite, and hardness of AISI D2 tool steel // Materials Research Express. 2023. V. 10, N 5. 056511.

7. Liu J., Li L., Yang S., Ding C., Wang E., Yu X., Wu H., Niu G. Effect of intragranular κ carbides and intergranular precipitates on the hot deformation mechanism and dynamic recrystallization mechanism of Fe–28Mn–11Al–1.5C–5Cr lightweight steel // Journal of Materials Research and Technology. 2023. V. 27. P. 2346–2362.

8. Yang Z., Zhang F. Nanostructured bainitic bearing steel // ISIJ International. 2020. V. 60, Is. 1. P 18–30.

9. Subhankar Das Bakshi Wear of fine pearlite, nanostructured bainite and martensite. University of Cambridge. Dissertation for the degree of Doctor of Philosophy. 2016. 276 p.

10. Иванов С.Г., Гурьев А.М., Земляков С.А., Гурьев М.А., Романенко В.В. Особенности методики подготовки образцов для автоматического анализа карбидной фазы стали Х12Ф1 после цементации в вакууме с применением программного комплекса "Thixomet PRO"

// Ползуновский вестник. 2020. № 2. С. 165–168.

11. Иванов С.Г., Гурьев А.М., Земляков С.А., Гурьев М.А. Методика пробоподготовки образцов высоколегированных сталей для автоматического анализа карбидной фазы // Ползуновский вестник. 2020. № 3. С. 102–105.

12. Иванов С.Г., Гурьев М.А., Гурьев А.М., Романенко В.В. Фазовый анализ боридных комплексных диффузионных слоев на углеродистых сталях при помощи цветного травления // Фундаментальные проблемы современного материаловедения. 2020. Т. 17, № 1. С. 74–77.

13. Гурьев А.М., Гурьев М.А., Земляков С.А., Иванов С.Г. Выявление особенностей морфологии и фазового состава сталей методами специального металлографического травления // В сб. тезисов XVI Международной школы-семинара «Эволюция дефектных структур в конденсированных средах». 2020. С. 83–84.

14. Гурьев М.А., Иванов С.Г., Алонцева Д.Л., Иванова Т.Г., Гурьев А.М. Взаимосвязь химического состава насыщающей среды и диффузионного покрытия на сталях 45 и 45Л // Письма о материалах. 2014. Т. 4, № 3(15). С. 179–181.

15. Гурьев А.М., Лыгденов Б.Д., Иванов С.Г., Власова О.А., Кошелева Е.А., Гурьев М.А., Земляков С.А. Новый способ диффузионного термоциклического упрочнения поверхностей железоуглеродистых сплавов // Ползуновский альманах. 2008. № 3. С. 10–16.

16. Гурьев А.М., Ворошнин Л.Г., Хараев Ю.П., Лыгденов Б.Д., Черных Е.В. Циклическое тепловое воздействие при термической и химико-термической обработке инструментальных сталей // Фундаментальные проблемы современного материаловедения. 2005. Т. 2, № 3. С. 37–45.

Информация об авторах

С. А. Земляков – кандидат технических наук, главный металлург, ООО УК «Алтайский завод прецизионных изделий», Алтайский государственный технический университет им. И.И. Ползунова, Уханьский текстильный университет.

М. Н. Зенин – аспирант, инженер, младший научный сотрудник Алтайского государственного технического университета им. И.И. Ползунова.

С. Г. Иванов – доктор технических наук, ведущий научный сотрудник, доцент, заведующий лабораторией микроскопии, Алтайский государственный технический университет им. И.И. Ползунова, Уханьский текстильный университет.

М. А. Гурьев – кандидат техническихнаук, доцент, Алтайский государственный технический университет им. И.И. Ползунова, Уханьский текстильный университет, Чжэцзян Бриллиант Холодильное Оборудование Ко., ООО.

Е. В. Черных – кандидат физико-математических наук, доцент Алтайского государственного технического университета им. И.И. Ползунова.

А. М. Гурьев – доктор технических наук, профессор, заведующий кафедрой Алтайского государственного технического университета им. И.И. Ползунова, профессор Уханьского текстильного университета.

Д. И. Зюзин – аспирант Алтайского государственного технического университета им. И.И. Ползунова.

А. Е. Спицын – студент Алтайского государственного технического университета им. И.И. Ползунова.

References

1. Caballero, F. G., Pujante, J., Sourmail, T., Rementeria, R., De-Castro, D., Dierickx, P., Ramírez, G., Sidoroff-Coicaud, C., Valizadeh Moghaddam, P. & Vuorinen, E. (2019). Advanced heat treatments and complex ferritic structures for bearing steels. *Metals*, *9*(11), 1137.

2. Caballero, F. G., Garcia-Mateo, C. & Miller, M. K. (2014). Design of novel bainitic steels: moving from ultrafine to nanoscale structures. *JOM*, *66*, 747–755.

3. Gunes, I., Cicek, A., Aslantas, K. & Kara, F. (2014). Effect of deep cryogenic treatment on wear resistance of AISI 52100 bearing steel. *Transactions of the Indian Institute of Metals*, *67*, 909–917.

4. Ivaniskia, T. M., T. F. de Souzab, Jérémy Épp & A. da Silva Rocha (2020). Constitutive modelling of high temperature flow behaviour for a low carbon high silicon bainitic steel. *Materials Research*, *23*(5), e20200264.

5. Jovi˘cevi´c-Klug, P., Jovi˘cevi´c-Klug, M., Rohwerder, M., Godec, M. & Podgornik, B. (2023). Complex interdependency of microstructure, mechanical properties, fatigue resistance, and residual stress of austenitic stainless steels AISI 304L. *Materials*, *16*, 2638.

6. Mochtar, M. A., Putra, W. N. & Abraham, M. (2023). Effect of tempering temperature and subzero treatment on microstructures, retained aus-

tenite, and hardness of AISI D2 tool steel. *Materials Research Express*, *10*(5), 056511.

7. Liu, J., Li, L., Yang, S., Ding, C., Wang, E., Yu, X., Wu, H. & Niu, G. (2023). Effect of intragranular κ carbides and intergranular precipitates on the hot deformation mechanism and dynamic recrystallization mechanism of Fe–28Mn–11Al–1.5C–5Cr lightweight steel. *Journal of Materials Research and Technology*, *27*, 2346–2362.

8. Yang, Z. & Zhang, F. (2020). Nanostructured bainitic bearing steel. *ISIJ International*, *60*(1), 18–30.

9. Subhankar Das Bakshi (2016). Wear of fine pearlite, nanostructured bainite and martensite. University of Cambridge. Dissertation for the degree of Doctor of Philosophy. P. 276.

10. Ivanov, S. G., Gur'yev, A. M., Zemlyakov, S. A., Gur'yev, M. A. & Romanenko, V. V. (2020). Osobennosti metodiki podgotovki obraztsov dlya avtomaticheskogo analiza karbidnoy fazy stali Kh12F1 posle tsementatsii v vakuume s primeneniyem programmnogo kompleksa "Thixomet PRO". *Polzunovskiy vestnik*, (2), 165–168. (In Russ.).

11. Ivanov, S. G., Gur'yev, A. M., Zemlyakov, S. A. & Gur'yev, M. A. (2020). Metodika probopodgotovki obraztsov vysokolegirovannykh staley dlya avtomaticheskogo analiza karbidnoy fazy. *Polzunovskiy vestnik*, (3), 102–105. (In Russ.).

12. Ivanov, S. G., Gur'yev, M. A., Gur'yev, A. M. & Romanenko, V. V. (2020). Fazovyy analiz boridnykh kompleksnykh diffuzionnykh sloyev na uglerodistykh stalyakh pri pomoshchi tsvetnogo travleniya. *Fundamental'nye problemy sovremennogo materialovedenia (Basic Problems of Material Science (BPMS))*, *17*(1), 74–77. (In Russ.).

13. Gur'yev, A. M., Gur'yev, M. A., Zemlyakov, S. A. & Ivanov, S. G. (2020). Vyyavleniye osobennostey morfologii i fazovogo sostava staley metoda-mi spetsial'nogo metallograficheskogo travleniya. *V sb. tezisov XVI Mezhdunarodnoy shkoly-seminara «Evolyutsiya defektnykh struktur v kondensirovannykh sredakh»*, 83–84. (In Russ.).

14. Gur'yev, M. A., Ivanov, S. G., Alontseva, D. L., Ivanova, T. G. & Gur'yev, A. M. (2014). Vzaimosvyaz' khimicheskogo sostava nasyshchayushchey sredy i diffuzionnogo pokrytiya na stalyakh 45 i 45L. *Pis'ma o materialakh*, *4*(3(15)), 179–181. (In Russ.).

15. Gur'yev, A. M., Lygdenov, B. D., Ivanov, S. G., Vlasova, O. A., Kosheleva, E. A., Gur'yev, M. A. & Zemlyakov, S. A. (2008). Novyy sposob diffuzionnogo termotsiklicheskogo uprochneniya poverkhnostey zhelezouglerodistykh splavov. *Polzunovskiy al'manakh*, (3), 10–16. (In Russ.).

16. Gur'yev, A. M., Voroshnin, L. G., Kharayev, Yu. P., Lygdenov, B. D. & Chernykh, E. V. (2005). Tsiklicheskoye teplovoye vozdeystviye pri termicheskoy i khimiko-termicheskoy obrabotke instrumental'nykh staley. *Fundamental'nye problemy sovremennogo materialovedenia (Basic Problems of Material Science (BPMS))*, *2*(3), 37–45. (In Russ.).

Information about the authors

S. A. Zemlyakov – Candidate of Technical Sciences, Chief Metallurgist, LLC UK «Altai Precision Products Plant», I.I. Polzunov Altai State Technical University, Wuhan Textile University.

M. N. Zenin – Graduate Student, Engineer, Junior Researcher, I.I. Polzunov Altai State Technical University.

S. G. Ivanov – Doctor of Technical Sciences, Chief Researcher, Associate Professor, Head of the Laboratory of Microscopy, I.I. Polzunov Altai State Technical University, Wuhan Textile University.

M. A. Guryev – Candidate of Technical Sciences, Assistant professor, I.I. Polzunov Altai State Technical University, Wuhan Textile University, Zhejiang Briliant Refrigeration Equipment Co., Ltd.

E. V. Chernykh – Candidate of Physical and Mathematical Sciences, Assistant professor, I.I. Polzunov Altai State Technical University.

A. M. Guryev – Doctor of Technical Sciences, Professor, Head of department, I.I. Polzunov Altai State Technical University; Professor, Wuhan Textile University.

D. I. Ziuzin – Graduate Student, I.I. Polzunov Altai State Technical University.

A. E. Spitsyn – Student, I.I. Polzunov Altai State Technical University.

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

Статья поступила в редакцию 14.11.2023; одобрена после рецензирования 18.01.2024; принята к публикации 05.02.2024.

The article was received by the editorial board on 14 Nov. 23; approved after reviewing 18 Jan. 24; accepted for publication 05 Feb. 24.

Фундаментальные проблемы современного материаловедения. 2024. Т. 21. № 1. С. 91–100
Fundamental'nye problemy sovremennogo materialovedenia (Basic Problems of Material Science (BPMS)). 2024; 1(21): 91–100

Научная статья
2.6.1. Металловедение и термическая обработка металлов и сплавов (технические науки)
УДК 621.762; 62-408.2
doi: 10.25712/ASTU.1811-1416.2024.01.011

СОЗДАНИЕ ИЗНОСОСТОЙКИХ ПОКРЫТИЙ НА СТАЛИ 35 МЕТОДОМ ЭЛЕКТРОИСКРОВОГО ЛЕГИРОВАНИЯ ПОРОШКОМ, ПОЛУЧЕННЫМ ЭЛЕКТРОЭРОЗИОННЫМ ДИСПЕРГИРОВАНИЕМ ТВЕРДОГО СПЛАВА Т5К10

Максим Иванович Дворник[1], Елена Альбертовна Михайленко[2†], Александр Анатольевич Бурков[3], Александра Юрьевна Быцура[4]

[1, 2, 3, 4] Хабаровский Федеральный исследовательский центр ДВО РАН, ул. Тихоокеанская, 153, 680042, Хабаровск, Россия
[1] maxxxx80@mail.ru, https://orcid.org/0000-0002-1216-4438
[2] mea80@list.ru†, https://orcid.org/0000-0002-4515-9109
[3] burkovalex@mail.ru, https://orcid.org/0000-0002-5636-4669
[4] alex_btsr@mail.ru

Аннотация. В работе электроэрозионным диспергированием сплава Т5К10 в масле получен порошок, который был нанесен на заготовки из стали 35 методом электроискрового легирования нелокализованным электродом, исследованы состав, структура и свойства полученных покрытий. Определены химический и фазовый составы и микроструктура полученных частиц. Установлено, что при электроэрозионном диспергировании в образующихся частицах порошка происходит полное растворение исходного карбида вольфрама в кубическом карбиде (Ti,W)C. Исследования кинетики массопереноса при электроискровом легировании нелокализованным электродом показали, что полученный порошок наносится вместе со стальными гранулами со скоростью 1,9-2,6 мг/(см^2·мин). Полученные покрытия состоят из вольфрам-содержащих и железосодержащих фаз, элементы которых равномерно распределены по глубине покрытия. Концентрация элементов W, Ti, Co в покрытиях зависит от соотношения масс порошка и стальных гранул в наносимом порошке. Испытания показали, что, благодаря высокой концентрации легирующих элементов в покрытиях, они обладают высокой твердостью (6,4 ГПа-9,2 ГПа) и пониженной скоростью износа ($0{,}13\cdot10^5$-$0{,}39\cdot10^5$ мм^3/Нм) по сравнению с исходной сталью 35 (2,6 ГПа и $2{,}47\cdot10^5$-$2{,}65\cdot10^5$ мм^3/Нм соответственно).

Ключевые слова: покрытие, электроискровое легирование нелокализованным электродом, сталь 35, твердый сплав Т5К10, электроэрозионное диспергирование, порошок.

Благодарности: Работа выполнена по государственному заданию ХФИЦ ДВО РАН (075-01108-23-01).

Для цитирования: Дворник М.И., Михайленко Е.А., Бурков А.А., Быцура А.Ю. Создание износостойких покрытий на стали 35 методом электроискрового легирования порошком, полученным электроэрозионным диспергированием твердого сплава Т5К10 // Фундаментальные проблемы современного материаловедения. 2024. Т. 21, № 1. С. 91–100. doi: 10.25712/ASTU.1811-1416.2024.01.011.

Original article

CREATION OF WEAR-RESISTANT COATINGS ON STEEL 35 BY THE METHOD OF ELECTROSPARK ALLOYING WITH POWDER OBTAINED BY ELECTROEROSIVE DISPERSION OF T5K10 CARD ALLOY

Maksim I. Dvornik[1], Elena A. Mikhailenko[2†], Alexander A. Burkov[3], Alexandra Yu. Bytsura[4]

[1, 2, 3, 4] Khabarovsk Federal Research Center FEB RAS, Tikhookeanskaya Str., 153 Khabarovsk, 680042, Russia
[1] maxxxx80@mail.ru, https://orcid.org/0000-0002-1216-4438
[2] mea80@list.ru†, https://orcid.org/0000-0002-4515-9109
[3] burkovalex@mail.ru, https://orcid.org/0000-0002-5636-4669
[4] alex_btsr@mail.ru

© М.И. Дворник, Е.А. Михайленко, А.А. Бурков, А.Ю. Быцура, 2024

Abstract. In the work, by electroerosive dispersion of the T5K10 alloy in oil, a powder was obtained, which was applied to workpieces made of steel 35 by the method of electric spark alloying with a non-localized electrode, the composition, structure and properties of the resulting coatings were studied. The chemical and phase compositions and microstructure of the resulting particles were determined. It has been established that during electroerosive dispersion in the resulting powder particles, complete dissolution of the original tungsten carbide in cubic carbide (Ti,W)C occurs. Studies of the kinetics of mass transfer during electric spark alloying with a non-localized electrode have shown that the resulting powder is deposited together with steel granules at a rate of 1.9-2.6 mg/(cm^2·min). The resulting coatings consist of tungsten-containing and iron-containing phases, the elements of which are evenly distributed throughout the depth of the coating. The concentration of the elements W, Ti, Co in coatings depends on the ratio of the masses of the powder and steel granules in the applied powder. Tests have shown that, due to the high concentration of alloying elements in the coatings, they have high hardness (6.4 GPa-9.2 GPa) and a reduced wear rate ($0.13 \cdot 10^5$-$0.39 \cdot 10^5$ mm^3/Nm) compared to the original steel 35 (2.6 GPa and $2.47 \cdot 10^5$-$2.65 \cdot 10^5$ mm^3/Nm, respectively).

Keywords: coating, electric spark alloying with a non-localized electrode, steel 35, T5K10 hard alloy, electroerosive dispersion, powder.

Acknowledgements: The work was carried out according to the state assignment of the KhFRC FEB RAS (075-01108-23-01).

For citation: Dvornik, M. I., Mikhailenko, E. A., Burkov, A. A. & Bytsura, A. Yu. (2024). Creation of wear-resistant coatings on steel 35 by the method of electrospark alloying with powder obtained by electroerosive dispersion of T5K10 card alloy. *Fundamental'nye problemy sovremennogo materialovedenia (Basic Problems of Material Science (BPMS))*, 21(1), 91–100. (In Russ.). doi: 10.25712/ASTU.1811-1416.2024.01.011.

Введение

Сталь 35 является распространенным материалом для изготовления коленчатых валов, осей, шатунов, шпинделей, звездочек, дисков, пальцев, кулачков, толкателей и т.д. [1]. Низкая износостойкость ограничивает ее применение [2]. Известно, что нанесение защитных покрытий позволяет улучшить износостойкость среднеуглеродистых сталей [3, 4].

Перспективными материалами для покрытий являются металлокерамические композиты, сочетающие функциональные свойства металлической матрицы и твердой армирующей керамики. Наносить покрытия на сталь можно методом ЭИЛНЭ – электроискровым легированием нелокализованным электродом, используя в качестве нелокализованного электрода (НЭ) железные гранулы и металлокерамический порошок [5]. Твердый сплав является одним из наиболее дешевых и износостойких металлокерамических композитов, доступных для применения в промышленности. После применения по основному назначению (резание) его можно использовать для нанесения покрытий [6, 7]. Наиболее перспективными являются титансодержащие твердые сплавы (WC–TiC–Co), которые благодаря наличию карбида титана обладают пониженной адгезией к стали. Отходы твердых сплавов накапливаются в виде отработанных пластин на металлообрабатывающих предприятиях. Прямая переработка на металлургических комбинатах таких пластин для получения порошков затратна, так как твердые сплавы обладают высокой твердостью, жаростойкостью до 600-900 °С, износостойкостью и химической стойкостью.

Одним из методов получения твердосплавных ультрамелкозернистых порошков является электроэрозионное диспергирование (ЭЭД) отходов [8-10]. Этот метод основан на образовании частиц под воздействием искрового разряда в диэлектрической жидкости. В искровом разряде поверхность электродов нагревается до 10^4 °С, что приводит к плавлению и кипению исходного материала внутри образующегося в процессе парового пузыря. После завершения искрового разряда расплавленный и кипящий материал выбрасывается в межэлектродный промежуток и охлаждается со скоростью 10^6-10^9 К/с. В результате быстрого охлаждения формируются наноструктурные и ультрамелкозернистые частицы преимущественно сферической формы диаметром 1-100 мкм, содержащие высокотемпературные фазы и пересыщенные твердые растворы.

В работах показана возможность получения методом ЭЭД титансодержащих твердых сплавов порошков определенного состава, которые пригодны для нанесения износостойких покрытий, в том числе на сталях [8, 11-14]. Работы по нанесению покрытий методом ЭИЛНЭ

порошками, полученными методом ЭЭД, не проводились. Можно ожидать, что использование порошков, состоящих из наноструктурных частиц сферической формы диаметром до 100 мкм, полученных методом ЭЭД, позволит создавать наноструктурные покрытия, которые за счет повышенной твердости и пониженной адгезии будут обладать повышенной износостойкостью. Наличие кобальта, равномерно распределенного в частицах исходного порошка, должно улучшить условия для нанесения покрытия.

Целью работы является исследование состава, структуры, микротвердости и износостойкости покрытий на стали 35, полученных методом ЭИЛНЭ с использованием порошка, синтезированного переработкой твердого сплава Т5К10 методом ЭЭД.

Методика

Исходным материалом для ЭЭД служил среднезернистый твердый сплав WC–5TiC–10Co (85 % WC, 5 % TiC и 10 % Co) производства компании КЗТС. ЭЭД выполнено на специальной установке, состоящей из генератора импульсов, сосуда, неподвижных электродов WC–5TiC–10Co (анод и катод), встряхивателя (вибрационное сито FRITSCH «Analysette 3»), перистальтического насоса (EcoLine VC-280), сосуда для отстаивания [15]. Диэлектрическая жидкость, используемая для ЭЭД, постоянно прокачивалась через сосуд с электродами и уносила образовавшийся порошок в сосуд для отстаивания. В качестве диэлектрической жидкости использовали вазелиновое масло. Диспергирование проводили при напряжении холостого хода 250 В длительностью 500 мкс. Средняя энергия импульсов, рассчитанная по вольтамперным характеристикам, составила 6,4 Дж. Производительность и энергозатраты определяли по массе полученного порошка и вольтамперным характеристикам. Полученный порошок сушили при 600 °С в вакуумной печи Carbolite STF. После морфологического, фазового и химического анализов, полученный порошок наносили на заготовку из стали 35.

В качестве подложки использовали цилиндры из стали 35 диаметром 12 мм и высотой 10 мм. НЭ состоял из смеси железных гранул с добавлением разного количества полученного порошка (табл.1). Гранулы были изготовлены в форме цилиндров длиной 4 ± 1 мм из стальной сварочной проволоки Св-08АА. Генератор разрядных импульсов IMES-40 вырабатывал импульсы тока прямоугольной формы, амплитудой 110 А, при напряжении 30 В, длительностью 100 мкс с периодом 1000 мкс. Подложку подключали к отрицательному выводу генератора импульсов, а контейнер с гранулами и порошком – к положительному. Подложку на половину высоты погружали в слой гранул. Схема установки для электроразрядного осаждения покрытий нелокализованным электродом подробно описана в работе [6]. В рабочий объем контейнера подавали аргон со скоростью 5 л/мин для предотвращения образования оксидов. Предварительно проводили приработку гранул для насыщения их поверхности порошком в течение 10 минут. Общее время нанесения покрытия также составляло 10 минут.

Таблица 1. Состав наносимой смеси и обозначение покрытий

Table 1. Composition of the applied mixture and designation of coatings

Обозначение образцов	Железные гранулы Св-08АА, об %	Порошок Т5К10, об %
А2	98	2
А4	96	4
А6	94	6

Содержание углерода определяли с помощью анализатора EMIA 320V2. Фазовый состав порошков и покрытий исследовали с применением рентгеновского дифрактометра ДРОН-7 в Cu-Kα излучении. Линии рентгенодифракционного спектра идентифицировали по базе данных PDWin. Морфологический анализ порошка, микроструктура полученных покрытий и их элементный состав изучали с помощью сканирующего электронного микроскопа Vega 3 LMH (Tescan, Чехия), оснащенного энергодисперсионным спектрометром (ЭДС) X-max 80 (Oxford Instruments). Твердость покрытий измеряли на микротвердомере ПМТ-3М при нагрузке 0,5 Н по методу Виккерса. Износостойкость покрытий исследовали по стандарту ASTM G99-17 при сухом трении скольжения, с применением контртела в виде диска из быстрорежущей стали Р6М5 на скорости 0,47 мс$^{-1}$ при нагрузках 25 и 70 Н. Было проведено не менее трех измерений для каждого образца. Износ измеряли гравиметрическим способом с точностью 0,1 мг и рассчитывали интенсивность изнашивания по формуле:

$$W = \Delta m/(\rho Pl),$$

где Δm – потеря массы образца при истирании, ρ – плотность покрытия, которая прини-

малась равной плотности стали 35, P – нагрузка, l – длина пути трения. Образцы подвергались трению попеременно после каждого акта измерения массы для устранения погрешности, вводимой возможным изменением свойств поверхности контртела.

Результаты и обсуждение

Исходный сплав Т5К10 состоял из зерен WC и (W,Ti)C, пространство между которыми заполнено кобальтом (рис.1а). В результате диспергирования этого сплава был получен порошок, состоящий из сферических частиц диаметром до 100 мкм, образованных кристаллизацией жидкой фазы, которые были покрыты агломератами нанодиспрсных частиц (рис.1б). Также порошок содержит нанодиспернсые частицы, которые образуются в результате кристаллизации паровой фазы и пиролиза углеводородов. Полученный порошок имеет характерный методу морфологический и гранулометрический [10, 11, 15].

Фазовый анализ показал, что при ЭЭД происходит растворение гексагонального карбида вольфрама в кубическом карбиде (W,Ti)C в результате быстрого плавления и кристаллизации образовавшегося расплава (рис.2). Полученный порошок состоит преимущественно из фазы (W,Ti)C. При этом исходный гексагональный карбид вольфрам (α-WC) полностью исчезает. Производительность процесса и удельные энергозатраты составили 27 г/час и 4,8 кВтч/кг. Концентрация углерода в полученном порошке составила 9,8 % что на 3,8 % выше содержания углерода в исходном сплаве (6,1 %). Допуская, что выделение углерода из частиц было минимальным, весь избыточный углерод (3,8 %) является свободным. Наличие свободного углерода должно компенсировать выгорание углерода при нанесении покрытия на воздухе и способствовать сохранению карбидов, обладающих высокой твердостью.

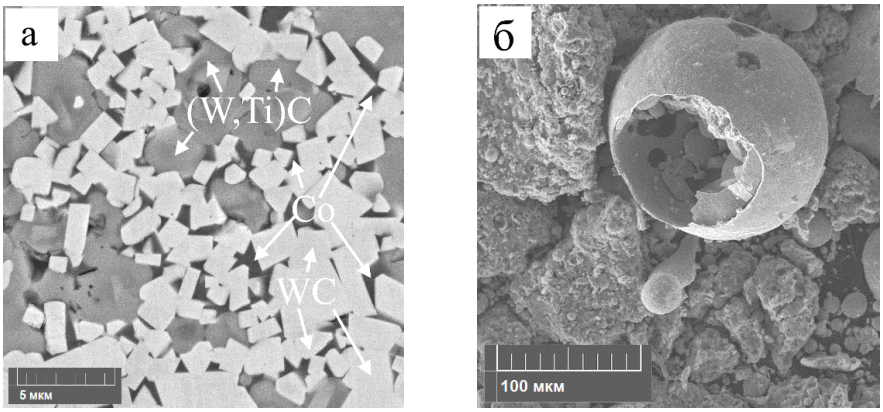


Рис.1. Микроструктура исходного твердого сплава WC–5TiC–10Co (а), порошок, полученный ЭЭД в масле (б)

Fig.1. Microstructure of the initial hard alloy WC–5TiC–10Co (a), powder obtained by EED in oil (b)

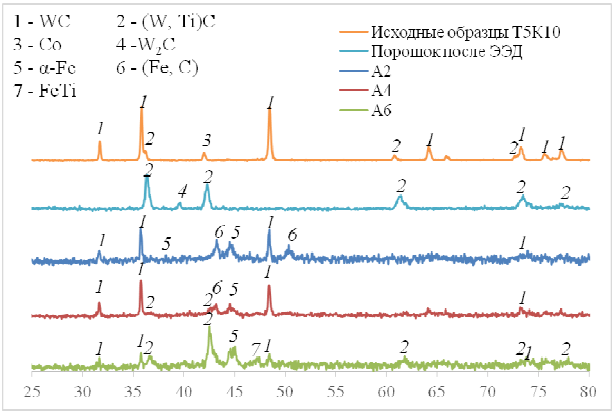


Рис.2. Фазовый состав исходного материала, диспергированных порошков и полученных покрытий

Fig.2. Phase composition of the starting material, dispersed powders and resulting coatings

Исследование кинетики привеса катода показывает эффективность осаждения покрытий при ЭИЛ (в случае отрицательного ЭИЛ был бы не эффективен). Исследования кинетики нанесения покрытия показали, что при максимальной концентрации порошка (6 %) скорость нанесения покрытия (привеса катода) достигает максимальной величины (2,6 мг/(см^2·мин). Удельная масса покрытия, нанесенного за 10 минут, составила 23,9 мг/см^2. При уменьшении концентрации порошка в смеси до 4 % и 2 % производительность уменьшилась на 27 % до 1,9 мг/(см^2·мин). Удельная масса нанесенных покрытий уменьшилась до 18,1 мг/см^2.

Фазовый анализ показал, что полученное при наименьшей концентрации порошка (образец А2) покрытие состоит из фаз железа, его карбида и карбида вольфрама (рис.3). При увеличении концентрации порошка до 4 % (образец А4) интенсивность рефлексов WC возрастает и появляются рефлексы фазы (W,Ti)C. При дальнейшем увеличении концентрации порошка в исходной смеси происходит увеличение концентрации фазы (W,Ti)C. В образце А6, полученном при концентрации 6 % порошка в смеси, фаза (W,Ti)C превалирует на дифрактограмме. Судя по интенсивности пиков содержание титансодержащего карбида (W,Ti)C превышает содержание этого же карбида, получаемого напрямую нанесением твердосплавными электродами [7, 13, 16].

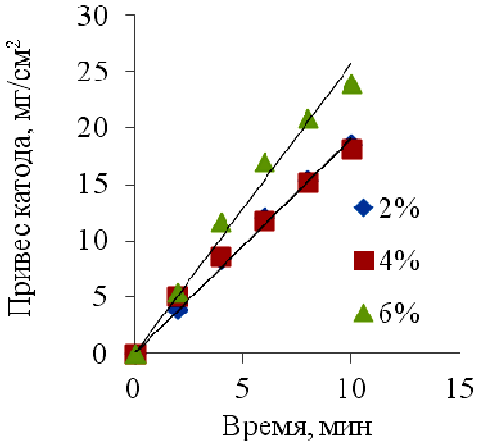


Рис.3. Кинетика массопереноса

Fig.3. Kinetics of mass transfer

EDS анализ показал (рис.4), что покрытие состоит из смеси элементов порошка (W,Ti,Co) и железа, содержание которых увеличивается при увеличении концентрации порошка в исходной смеси. При этом соотношение вольфрама, титана и кобальта эквивалентно соотношению этих же элементов в исходном сплаве Т5К10. В образце А2 концентрация элементов покрытия (W,Ti,Co) составляет 22 ± 4 %. В образце А6 концентрация элементов покрытия увеличивается до 50 ± 4 %. Распределение элементов по глубине покрытия изменяется незначительно.

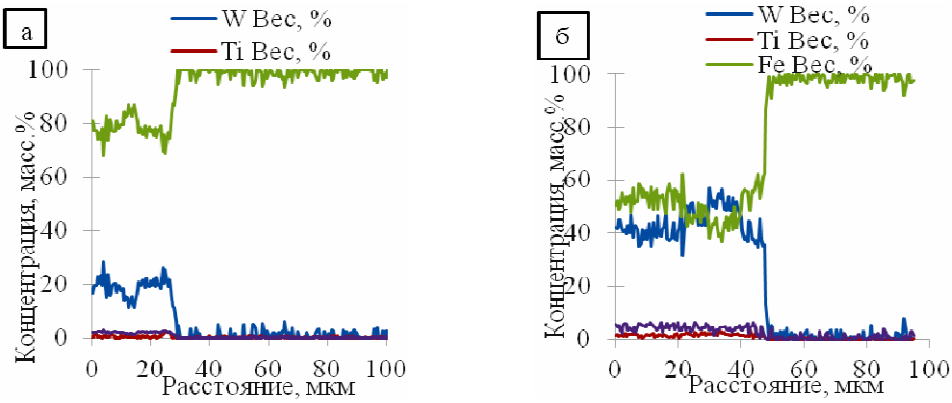


Рис.4. Распределение элементов по глубине покрытия в образцах А2 (а) и А6 (б)

Fig.4. Distribution of elements along the coating depth in samples A2 (a) and A6 (b)

Микроструктура полученных покрытий однородна и не содержит крупных включений отдельных фаз (рис.5). То есть при ЭИЛ происходит растворение всех компонентов (Fe,Ti,W,Co) в образовавшемся расплаве, нанесение расплава на поверхность и кристаллизация расплава в виде непрерывных гомогенных твердых растворов. При максимальном увеличении можно разглядеть скопления вольфрама вытянутой формы (рис.5б,в), которые вероятно выделяются по границам зерен. В образце с большим содержанием вольфрама (А6) при

максимальном увеличении можно разглядеть скопления ультрадисперсных зерен карбида вольфрама характерной квадратной и призматической формы вблизи границы раздела. Нанесение полученного порошка в смеси со стальными гранулами привело к получению сплошного покрытия.

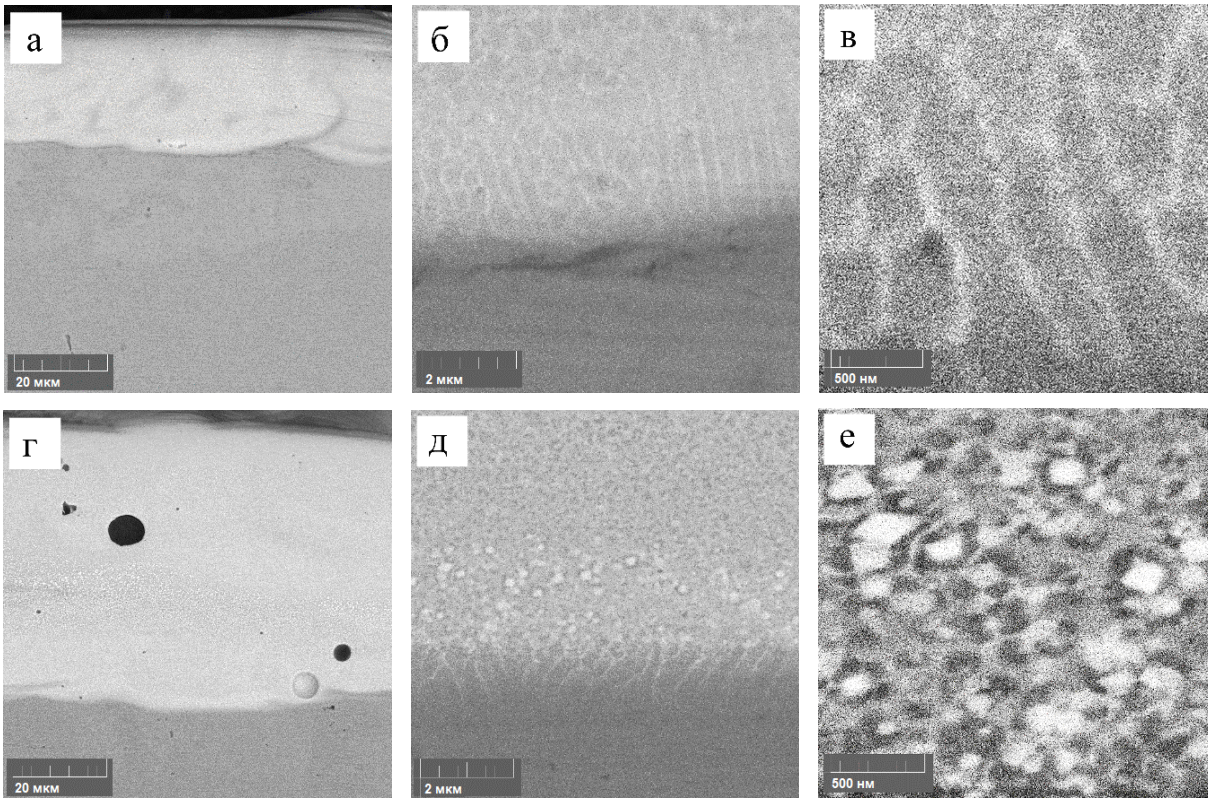


Рис.5. Микроструктуры покрытий, полученных при содержании порошка 2 % (а-в) и 6 % (г-е)

Fig.5. Microstructures of coatings obtained with a powder content of 2 % (a-c) and 6 % (d-f)

Микротвердость полученных покрытий в 2,4-3,5 раза выше микротвердости стали 35 (рис.6). При увеличении концентрации порошка в наносимой смеси с 2% до 6% увеличивается микротвердость получаемых покрытий с 6,4 до 9,3 ГПа. Это происходит в результате увеличения концентрации карбидов в получаемом покрытии, обнаруженное ранее. Микротвердость WC составляет 20-30 ГПа [17-19] в зависимости от размера зерен. Микротвердость (W,Ti)C превышает 20 ГПа [20]. Микротвердость частиц, полученных ЭЭД, превышает 20 ГПа из-за высокой концентрации нанодисперсных карбидов вольфрама и титана [15]. Твердость полученных покрытий оказалась ниже из-за высокой концентрации железа. Железо необходимо для снижения хрупкости покрытия и предотвращения растрескивания покрытия из-за наличия термических напряжений.

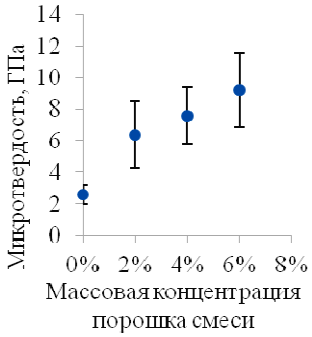


Рис.6. Зависимость твердости от массовой концентрации порошка

Fig.6. Dependence of hardness on mass concentration of powder

Испытания показали, что коэффициент трения покрытий изменялся монотонно в узком диапазоне из-за относительно медленного разрушения поверхности (рис.7а). В то же время коэффициент трения стали без покрытия постоянно колебался из-за разрушения поверхности

(рис.7). Коэффициент трения без нагрузки изменялся незначительно при нагрузке 25 Н (рис.7а) и монотонно увеличивался при нагрузке 70 Н (рис.7б). Лишь при наибольшем содержании карбидов вольфрама и титана (образец А6) коэффициент трения при нагрузке 70 Н оставался постоянным.

Средние значения коэффициентов трения при нагрузках 25 Н и 70 Н находились в диапазоне от 0,63 до 0,79 и от 0,48 до 0,59 соответственно (рис.8а). При высокой нагрузке (70 Н) наблюдается тенденция к снижению коэффициента трения при увеличении концентрации порошка в смеси. Это происходит из-за увеличения концентрации карбида титана, обладающего низкой адгезией к стали.

Износ поверхности уменьшился с 2,5-2,6 мм^3/Нм для стали 35 до 0,13-0,39 мм^3/Нм для покрытий (рис.8б). Таким образом, нанесение покрытий позволило повысить износостойкость поверхности стали в 10-20 раз при нагрузке 70 Н, и в 6,3 до 8,5 при 25 Н. При увеличении нагрузки с 25 до 70 Н приведенный износ (мм^3/Нм) покрытий снижался для всех образцов. При увеличении нагрузки в 2,8 раза объем износа (мм^3) увеличивался лишь на 14-50 %. То есть механизм износа слабо зависит от прилагаемой нагрузки. При обеих нагрузках наибольший износ был у образца А4. Износ образцов А2 и А6 отличается незначительно. То есть максимальные значения износостойкости наблюдаются при максимальной концентрации фазы WC (образец А2) и фазы (W,Ti)C (образец А6) (рис.2).

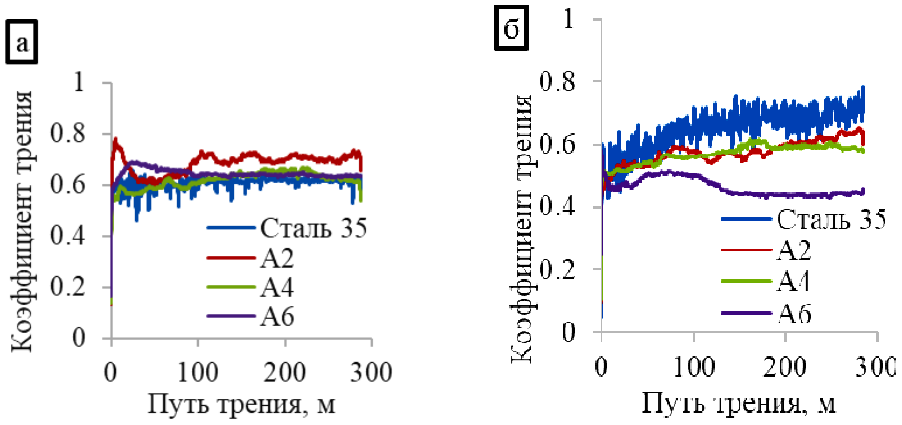


Рис.7. Зависимость коэффициента трения от пути при нагрузке 25 Н (а) и 70 Н (б)

Fig.7. Dependence of the friction coefficient on the path under a load of 25 N (a) and 70 N (b)

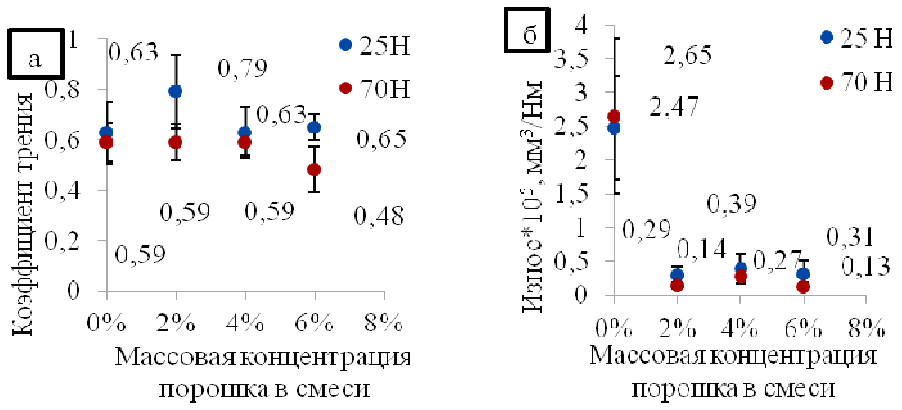


Рис.8. Зависимость коэффициента трения (а) и удельного износа (б) от массовой доли порошка в смеси

Fig.8. Dependence of the friction coefficient (a) and specific wear (b) on the mass fraction of powder in the mixture

Использование ЭЭД для получения порошков из отходов твердых сплавов напрямую и ЭИЛНЭ для нанесения покрытий позволяет создавать износостойкие покрытия на поверхности деталей различной формы без значительных затрат на оборудование и материалы.

Выводы

Используя метод ЭИЛНЭ и смесь порошка, полученного ЭЭД твердого сплава Т5К10 (2-6 %) и стальных гранул (94-98 %), можно создавать покрытия на конструкционной стали, которые повышают микротвердость в 2,4-3,5 раза и износостойкость в 8,5-20 раз. Порошок, получаемый методом ЭЭД кусков сплава Т5К10 при относительно небольших удельных энергозатратах (4,8 кВтч/кг), состоит из сферических частиц диаметром до 100 мкм и агломератов нанодисперсных частиц. Данные частицы состоят преимущественно из пересыщенного карбида (W,Ti)C, который стабилизировался благодаря высокой скорости охлаждения. Также в порошке имеется 3,8 % свободного углерода образованного в результате пиролиза масла.

Нанесение покрытия происходит со скоростью 1,9-2,6 мг/(см^2·мин), которая зависит от концентрации порошка в наносимой смеси. Полученные покрытия состоят преимущественно из фаз WC, α-Fe, (W, Ti)C в различных соотношениях. Увеличение концентрации порошка с 2 % до 6 % в наносимой смеси приводит к увеличению суммарной концентрации W, Ti и Co с 22 % до 50 %. Эти элементы равномерно распределены по глубине покрытий. В фазовом составе при этом увеличивается концентрация фазы (W,Ti)C. Одновременно происходит увеличение микротвердости покрытий с 6,4 до 9,3 ГПа и снижение коэффициента трения с 0,59 до 0,48 при нагрузке 70Н. Нанесение покрытий привело к уменьшению удельного износа поверхности с 2,5-2,6 мм^3/Нм для до 0,13-0,39 мм^3/Нм. Величина износа слабо зависит от состава покрытий и используемой нагрузки.

Список литературы

1. Zang K., Chen W., Liang W., Miao Q., Yao W. et al. Tribological behaviors of HfC coating prepared on 45 steel via double glow plasma surface metallurgy technique // Industrial Lubrication and Tribology. 2022. V. 74, N 2. P. 228–236.

2. Gao W., Wang S.-C., Hu K.-K., Jiang X.-Z., Yu H.-Y., Sun D.-B. Effect of laser cladding speed on microstructure and properties of titanium alloy coating on low carbon steel // Surface and Coatings Technology. 2022. V. 451. P. 129029.

3. Bazhin P., Titov N., Zhidovich A., Avdeeva V., Kolomeichenko A., Stolin A. Features of the carbo-vibroarc surfacing in the development of multicomponent cermet wear-resistant coatings // Surface and Coatings Technology. 2022. V. 429. P. 127952.

4. Kumar A., Nayak S.K., Laha T. Comparative study on wear and corrosion behavior of plasma sprayed $Fe_{73}Cr_2Si_{11}B_{11}C_3$ and $Fe_{63}Cr_9P_5B_{16}C_7$ metallic glass composite coatings // Journal of Thermal Spray Technology. 2022. V. 31. P. 1302–1316.

5. Бурков А.А., Быцура А.Ю. Коррозионные свойства и трибологическое поведение покрытий из карбида вольфрама с алюминидной матрицей на нержавеющей стали AISI304 // Фундаментальные проблемы современного материаловедения. 2022. Т. 19, № 4. С. 509–519.

6. Burkov A.A., Pyachin S.A. Formation of WC–Co coating by a novel technique of electrospark granules deposition // Materials & Design. 2015. V. 80. P. 109–115.

7. Коваленко С.В., Козырь А.В., Коневцов Л.А., Коновалов С.В., Крюкова Е.Д. Исследование формирования легированного слоя и его свойств при электроискровом легирование сталей 35 и Х12Ф1 твёрдым и модифицированным твёрдым сплавом // Фундаментальные проблемы современного материаловедения. 2019. Т. 16, № 1. С. 84–90.

8. Агеева Е.В., Латыпов Р.А., Новиков Е.П., Сабельников Б.Н. Исследования свойств электроискровых покрытий, полученных электродами из титановых электроэрозионных частиц // Известия Юго-Западного государственного университета. 2020. Т. 23, № 6. С. 21–33.

9. Дворник М.И., Михайленко Е.А. Изменение состава порошков твердого сплава при электроэрозионном диспергировании в насыпном слое // Упрочняющие технологии и покрытия. 2019. Т. 15, № 10. С. 478–480.

10. Соловьев В.В., Коновалов С.В., Крюкова Е.Д. Влияние межэлектродной среды на формирование порошковых материалов методом электроэрозионного диспергирования при использовании электродов из титанового сплава // Фундаментальные проблемы современного материаловедения. 2019. Т. 16, № 2. С. 163–169.

11. Агеев Е.В., Агеева А.Е. Состав, структура и свойства твердосплавных порошков, полученных электродиспергированием сплава Т5К10 в воде // Металлург. 2022. № 2. С. 90–94.

12. Агеев Е.В., Локтионова О.Г., Агеева А.Е., Воскобойников Д.В. Рентгеноспектральный и рентгеноструктурный анализы вольфрамо-титано-кобальтового сплава, изготовленного искровым плазменным спеканием твердосплавных электроэрозионных порошков, полученных в воде // Современные материалы, техника и технологии. 2022. Т. 45, № 6. С. 5–10.

13. Aghajani H., Hadavand E., Peighambardoust N.S., Khameneh-asl S. Electro spark deposition of WC–TiC–Co–Ni cermet coatings on St52 steel // Surfaces and Interfaces. 2020. V. 18. 100392.

14. Катинас Э., Янкаускас В., Казак Н., Михайлов В. Повышение абразивной износостойкости стали Hardox 400 электроискровым легированием поверхности // Трение и износ. 2019. Т. 40, № 1. С. 128–135.

15. Dvornik M., Burkov A., Mikhailenko E., Vlasova N., Nikolenko S. et al Influence of liquid composition and discharge energy on process productivity, composition and properties of particles produced by electric discharge erosion of WC–5TiC–10Co alloy // Surface Engineering and Applied Electrochemistry. 2023. V. 59, N 2. P. 127–139.

16. Бурков А.А., Пячин С.А., Ершова Т.Б., Власова Н.М., Кириченко Е.А., Зайкова Е.Р. Модифицирование интерметаллидных Ti_3Al электроискровых покрытий карбидами бора, титана и вольфрама // Фундаментальные проблемы современного материаловедения. 2017. Т. 14, № 2. С. 159–164.

17. Bonache V., Rayón E., Salvador M., Busquets D. Nanoindentation study of WC–12Co hardmetals obtained from nanocrystalline powders: Evaluation of hardness and modulus on individual phases // Materials Science and Engineering: A. 2010. V. 527, N 12. P. 2935–2941.

18. Kresse T., Meinhard D., Bernthaler T., Schneider G. Hardness of WC–Co hard metals: Preparation, quantitative microstructure analysis, structure-property relationship and modelling // International Journal of Refractory Metals & Hard Materials. 2018. V. 75. P. 287–293.

19. Wang Y., Zhu D., Jiang X., Sun P. Binderless sub-micron WC consolidated by hot pressing and treated by hot isostatic pressing // Journal of the Ceramic Society of Japan. 2014. V. 122, N 1425. P. 329–335.

20. Lee K.H., Cha S.I., Kim B.K., Hong S.H. Effect of WC/TiC grain size ratio on microstructure and mechanical properties of WC–TiC–Co cemented carbides // International Journal of Refractory Metals & Hard Materials. 2006. V. 24, N 1–2. P. 109–114.

Информация об авторах

М. И. Дворник – кандидат технических наук Хабаровского Федерального исследовательского центра ДВО РАН.

Е. А. Михайленко – кандидат физико-математических наук Хабаровского Федерального исследовательского центра ДВО РАН.

А. А. Бурков – кандидат физико-математических наук Хабаровского Федерального исследовательского центра ДВО РАН.

А. Ю. Быцура – младший научный сотрудник Хабаровского Федерального исследовательского центра ДВО РАН.

References

1. Zang, K., Chen, W., Liang, W., Miao, Q. & Yao, W. et al. (2022). Tribological behaviors of HfC coating prepared on 45 steel via double glow plasma surface metallurgy technique. *Industrial Lubrication and Tribology*, *74*(2), 228–236.

2. Gao, W., Wang, S.-C., Hu, K.-K., Jiang, X.-Z., Yu, H.-Y. & Sun, D.-B. (2022). Effect of laser cladding speed on microstructure and properties of titanium alloy coating on low carbon steel. *Surface and Coatings Technology*, *451*, 129029.

3. Bazhin, P., Titov, N., Zhidovich, A., Avdeeva, V., Kolomeichenko, A. & Stolin, A. (2022). Features of the carbo-vibroarc surfacing in the development of multicomponent cermet wear-resistant coatings. *Surface and Coatings Technology*, *429*, 127952.

4. Kumar, A., Nayak, S. K. & Laha, T. (2022). Comparative study on wear and corrosion behavior of plasma sprayed $Fe_{73}Cr_2Si_{11}B_{11}C_3$ and $Fe_{63}Cr_9P_5B_{16}C_7$ metallic glass composite coatings. *Journal of Thermal Spray Technology*, *31*, 1302–1316.

5. Burkov, A. A. & Bytsura, A. Yu. (2022). Korrozionnyye svoystva i tribologicheskoye povedeniye pokrytiy iz karbida vol'frama s alyuminidnoy matritsey na nerzhaveyushchey stali AISI304. *Fundamental'nye problemy sovremennogo materialovedenia (Basic Problems of Material Science (BPMS))*, *19*(4), 509–519. (In Russ.).

6. Burkov, A. A. & Pyachin, S. A. (2015). Formation of WC–Co coating by a novel technique of electrospark granules deposition. *Materials & Design*, *80*, 109–115.

7. Kovalenko, S. V., Kozyr', A. V., Konevtsov, L. A., Konovalov, S. V. & Kryukova, E. D. (2019). Issledovaniye formirovaniya legirovannogo sloya i yego svoystv pri elektroiskrovom legirovaniye staley 35 i KH12F1 tvordym i modifitsirovannym tvordym splavom. *Fundamental'nye problemy sovremennogo materialovedenia (Basic Problems of Material Science (BPMS))*, *16*(1), 84–90. (In Russ.).

8. Ageyeva, E. V., Latypov, R. A., Novikov, E. P. & Sabel'nikov, B. N. (2020). Issledovaniya svoystv elektroiskrovykh pokrytiy, poluchennykh elektrodami iz titanovykh elektroerozionnykh chas-tits. *Izvestiya Yugo-Zapadnogo gosudarstvennogo universiteta*, *23*(6), 21–33. (In Russ.).

9. Dvornik, M. I. & Mikhaylenko, E. A. (2019). Izmeneniye sostava poroshkov tverdogo splava pri elektroerozionnom dispergirovanii v nasypnom sloye. *Uprochnyayushchiye tekhnologii i pokrytiya*, 15(10), 478–480. (In Russ.).

10. Solov'yev, V. V., Konovalov, S. V. & Kryukova, E. D. (2019). Vliyaniye mezhelektrodnoy sredy na formirovaniye poroshkovykh materialov metodom elektroerozionnogo dispergirovaniya pri ispol'zovanii elektrodov iz titanovogo splava. *Fundamental'nye problemy sovremennogo materialovedenia (Basic Problems of Material Science (BPMS))*, *16*(2), 163–169. (In Russ.).

11. Ageyev, E. V. & Ageyeva, A. E. (2022). Sostav, struktura i svoystva tverdosplavnykh poroshkov, poluchennykh elektrodispergirovaniyem splava T5K10 v vode. *Metallurg*, (2), 90–94. (In Russ.).

12. Ageyev, E. V., Loktionova, O. G. & Ageyeva, A. E., Voskoboynikov, D. V. (2022). Rentgenospektral'nyy i rentgenostrukturnyy analizy vol'framo-titano-kobal'tovogo splava, izgotovlennogo iskrovym plazmennym spekaniyem tverdosplavnykh elektroerozionnykh poroshkov, poluchennykh v vode. *Sovremennyye materialy, tekhnika i tekhnologii*, *45*(6), 5–10. (In Russ.).

13. Aghajani, H., Hadavand, E., Peighambardoust, N. S. & Khameneh-asl, S. (2020). Electro spark deposition of WC–TiC–Co–Ni cermet coatings on St52 steel. *Surfaces and Interfaces*, *18*, 100392.

14. Katinas, E., Yankauskas, V., Kazak, H. & Mikhaylov, V. (2019). Povysheniye abrazivnoy iznosostoykosti stali Hardox 400 elektroiskrovym legirovaniyem poverkhnosti. *Treniye i iznos*, *40*(1), 128–135. (In Russ.).

15. Dvornik, M., Burkov, A., Mikhailenko, E., Vlasova, N. & Nikolenko, S. et al. (2023). Influence of liquid composition and discharge energy on process productivity, composition and properties of particles produced by electric discharge erosion of WC–5TiC–10Co alloy. *Surface Engineering and Applied Electrochemistry*, *59*(2), 127–139.

16. Burkov, A. A., Pyachin, S. A., Yershova, T. B., Vlasova, N. M., Kirichenko, E. A. & Zaykova, E. R. (2017). Modifitsirovaniye intermetallidnykh Ti_3Al elektroiskrovykh pokrytiy karbidami bora, titana i vol'frama. *Fundamental'nye problemy sovremennogo materialovedenia (Basic Problems of Material Science (BPMS))*, *14*(2), 159–164. (In Russ.).

17. Bonache, V., Rayón, E., Salvador, M. & Busquets, D. (2010). Nanoindentation study of WC–12Co hardmetals obtained from nanocrystalline powders: Evaluation of hardness and modulus on individual phases. *Materials Science and Engineering: A*, *527*(12), P. 2935–2941.

18. Kresse, T., Meinhard, D., Bernthaler, T. & Schneider, G. (2018). Hardness of WC–Co hard metals: Preparation, quantitative microstructure analysis, structure-property relationship and modelling. *International Journal of Refractory Metals & Hard Materials*, *75*, 287–293.

19. Wang, Y., Zhu, D., Jiang, X. & Sun, P. (2014). Binderless sub-micron WC consolidated by hot pressing and treated by hot isostatic pressing. *Journal of the Ceramic Society of Japan*, *122*(1425), 329–335.

20. Lee, K. H., Cha, S. I., Kim, B. K. & Hong, S. H. (2006). Effect of WC/TiC grain size ratio on microstructure and mechanical properties of WC–TiC–Co cemented carbides. *International Journal of Refractory Metals & Hard Materials*, *24*(1–2), 109–114.

Information about the authors

M. I. Dvornik – Candidate of technical Sciences, Senior Staff Scientist, Khabarovsk Federal Research Center FEB RAS.

E. A. Mikhailenko – Candidate of Physical and Mathematical Sciences, Senior Staff Scientist, Khabarovsk Federal Research Center FEB RAS.

A. A. Burkov – Candidate of Physical and Mathematical Sciences, Senior Staff Scientist, Khabarovsk Federal Research Center FEB RAS.

A. Yu. Bytsura – Junior Researcher, Khabarovsk Federal Research Center FEB RAS.

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

Статья поступила в редакцию 14.11.2023; одобрена после рецензирования 18.01.2024; принята к публикации 05.02.2024.

The article was received by the editorial board on 14 Nov. 23; approved after reviewing 18 Jan. 24; accepted for publication 05 Feb. 24.

Фундаментальные проблемы современного материаловедения. 2024. Т. 21. № 1. С. 101–111
Fundamental'nye problemy sovremennogo materialovedenia (Basic Problems of Material Science (BPMS)). 2024; 1(21): 101–111

Научная статья
2.6.1. Металловедение и термическая обработка металлов и сплавов (технические науки)
УДК 669.017.3
doi: 10.25712/ASTU.1811-1416.2024.01.012

ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ ТРЁХСТУПЕНЧАТОЙ ТЕРМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ НА ФОРМИРОВАНИЕ УПРОЧНЯЮЩИХ ЧАСТИЦ ТИПА $(AlSi)_3(Sc,Zr)$ И (Mg_5Si_6) В СПЛАВАХ СЕРИИ Al–Mg–Si, ЭКОНОМНО ЛЕГИРОВАННЫХ Sc И Zr

Евгений Владимирович Арышенский[1†], Максим Александрович Лапшов[2], Сергей Валерьевич Коновалов[3], Дмитрий Юрьевич Распосиенко[4], Кирилл Александрович Малкин[5], Владимир Викторович Макаров[6]

[1, 3] Сибирский государственный индустриальный университет, ул. Кирова, 42, 654007, Новокузнецк, Россия
[1, 2, 3, 5, 6] Самарский национальный исследовательский университет имени академика С.П. Королева, Московское шоссе, 34, 443086, Самара, Россия
[4] Институт физики металлов имени М.Н. Михеева Уральского отделения Российской академии наук, ул. С. Ковалевской, 18, 620108, Екатеринбург, Россия
[1] arishenskiy.ev@ssau.ru[†], https://orcid.org/0000-0003-3875-7749
[2] lapshov.m.syz@gmail.com, https://orcid.org/0000-0002-3767-4004
[3] konovalov@sibsiu.ru, https://orcid.org/0000-0003-4809-8660
[4] dmitrijrasp@gmail.com, https://orcid.org/0000-0002-7670-9054
[5] malkin.ka@ssau.ru, https://orcid.org/0009-0001-6047-8191
[6] makarov@imp.uran.ru, https://orcid.org/0000-0002-7306-3657

Аннотация. Проведено исследование сплава $_{0,6}Mg_1Si$, с добавками скандия (0,05 %) и циркония (0,15 %), и изучены особенности его упрочнения как с помощью β"-фазы (Mg_5Si_6), так и Al_3Sc (и ее модификации). Для сплава $_{0,6}Mg_1Si_{0,05}Sc_{0,15}Zr$ многоступенчатая термическая обработка была осуществлена следующим образом: 550 °С 8 ч + 440 °С 8 ч + 500 °С 0,5 ч + 180 °С 5 ч, для сплава $_{0,6}Mg_1Si$: 550 °С 8 ч + 180 °С 5 ч. Изучение мелкодисперсных упрочняющих частиц проводилось с помощью просвечивающей электронной микроскопии. Кроме того, после каждого этапа термической обработки определялись механические свойства. Было установлено, что без применения термической обработки добавки Sc и Zr способствуют увеличению предела текучести в 3 раза и предела прочности в 2 раза. После термической обработки базовый сплав показывает большие прочностные показатели, чем легированный цирконием и скандием. Более низкие значения прочности связанны прежде всего с тем, что при естественном старении формируется в сплаве с добавками скандия формируется меньшее количество β"-фазы (Mg_5Si_6) чем в базовом сплаве. Это связано с тем, что в сплаве с содержанием скандия невозможно проведение полноценной закалки, так как она будет вызвать растворение образовавшихся частиц $(AlSi)_3(Sc,Zr)$. В тоже время количество частиц формирующихся в ходе термической обработки частиц $(AlSi)_3(Sc,Zr)$ достаточно мало кроме того они имею неравноостную форму и не вносят заметного вклада в упрочнение.

Ключевые слова: авиали, скандий, легирующие компоненты, термическая обработка, просвечивающая микроскопия, механические свойства, упрочнение.

Благодарности: Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 21-19-00548, https://rscf.ru/project/21-19-00548/.

Для цитирования: Арышенский Е.В., Лапшов М.А., Коновалов С.В., Распосиенко Д.Ю., Малкин К.А., Макаров В.В. Изучение влияния трёхступенчатой термической обработки на формирование упрочняющих частиц типа $(AlSi)_3(Sc,Zr)$ и (Mg_5Si_6) в сплавах серии Al–Mg–Si, экономно легированных Sc и Zr // Фундаментальные проблемы современного материаловедения. 2024. Т. 21, № 1. С. 101–111. doi: 10.25712/ASTU.1811-1416.2024.01.012.

© Е.В. Арышенский, М.А. Лапшов, С.В. Коновалов, Д.Ю. Распосиенко, К.А. Малкин, В.В. Макаров, 2024

Original article

STUDY OF THREE-STAGE THERMAL TREATMENT EFFECT ON $(AlSi)_3(Sc,Zr)$ AND (Mg_5Si_6) TYPE STRENGTHENING PARTICLES FORMATION IN Al–Mg–Si SERIES ALLOYS WITH LEAN Sc AND Zr ADDITION

Evgenii V. Aryshenskii[1†], Maksim A. Lapshov[2], Sergei V. Konovalov[3], Dmitriy Yu. Rasposienko[4], Kirill A. Malkin[5], Vladimir V. Makarov[6]

[1, 3] Siberian State Industrial University, Kirova Str., 42, Novokuzneck, 654007, Russia
[1, 2, 3, 5, 6] Samara National Research University, Moskovskoe shosse, 34, Samara, 443086, Russia
[4] M.N. Mikheev Institute of Metal Physics of the Ural Branch of the Russian Academy of Sciences, S. Kovalevskaya Str., 18, Ekaterinburg, 620108, Russia
[1] arishenskiy.ev@ssau.ru†, https://orcid.org/0000-0003-3875-7749
[2] lapshov.m.syz@gmail.com, https://orcid.org/0000-0002-3767-4004
[3] konovalov@sibsiu.ru, https://orcid.org/0000-0003-4809-8660
[4] dmitrijrasp@gmail.com, https://orcid.org/0000-0002-7670-9054
[5] malkin.ka@ssau.ru, https://orcid.org/0009-0001-6047-8191
[6] makarov@imp.uran.ru, https://orcid.org/0000-0002-7306-3657

Abstract. $_{0.6}Mg_1Si$ alloy with scandium (0.05 %) and zirconium (0.15 %) additions was studied to understand the special features of its strengthening with the aid of both β"-phase (Mg_5Si_6) and Al_3Sc (and its modifications). $_{0.6}Mg_1Si_{0.05}Sc_{0.15}Zr$ was subjected to multi-stage thermal treatment with the following parameters: 550 °C 8 h + 440 °C 8 h + 500 °C 0.5 h + 180 °C 5 h; for $_{0.6}Mg_1Si$ alloy: 550 °C 8 h + 180 °C 5 h. Fine strengthening particles were studied using transmission electron microscopy (TEM). In addition, mechanical properties were defined after each stage of thermal treatment. It was found out, that Sc and Zr additions facilitate triple yield strength and double ultimate strength improvement if thermal treatment is not applied. Base alloy demonstrates better strength characteristics after thermal treatment compared to the alloy with zirconium and scandium additions. Lower strength values are mainly associated with lower number of β"-phase (Mg_5Si_6) in the alloy with scandium additions vs base alloy during natural aging. This is related to inability to perform full-scale hardening of the alloy with scandium contents, as it will result in dissolution of formed $(AlSi)_3(Sc,Zr)$ particles. At the same time the number of $(AlSi)_3(Sc,Zr)$ particles, formed during thermal treatment, is fairly small, they have non-equiaxed shape and do not significantly contribute to strengthening.

Keywords: avial, scandium, alloying components, thermal treatment, transmission microscopy, mechanical properties, strengthening.

Acknowledgements: The research was carried out at the expense of a grant from the Russian Science Foundation No. 21-19-00548, https://rscf.ru/project/21-19-00548/.

For citation: Aryshenskii, E. V., Lapshov, M. A., Konovalov, S. V., Rasposienko, D. Yu., Malkin, K. A. & Makarov, V. V. (2024). Study of three-stage thermal treatment effect on $(AlSi)_3(Sc,Zr)$ and (Mg_5Si_6) type strengthening particles formation in Al–Mg–Si series alloys with lean Sc and Zr addition. *Fundamental'nye problemy sovremennogo materialovedenia (Basic Problems of Material Science (BPMS))*, 21(1), 101–111. (In Russ.). doi: 10.25712/ASTU.1811-1416.2024.01.012.

Введение

В современной промышленности широко используются алюминиевые сплавы, что объясняется их достаточно малой плотностью, высокой пластичностью и приемлемыми прочностными характеристиками [1-3]. Наиболее популярными сплавами в промышленности являются авиали [4-5], сплавы системы Al–Mg–Si. Эти сплавы, как правило, обладают высокими прочностными характеристиками, свариваемостью и коррозионной стойкостью [6-8]. Механические свойства обусловлены выделением метастабильной β"-фазы (Mg_5Si_6), которая является модификацией стабильной равновесной β-фазы (Mg_2Si) (силицид магния) [9]. Необходимо отметить, что массовое соотношение Mg к Si в равновесной β-фазе составляет 1,73. Добавленные в алюминиевый сплав Mg и Si в таком соотношении при равновесных условиях будут полностью израсходованы на образование частицы Mg_2Si [10]. Отклонения от этого соотношения будет причиной появления свободного кремния или магния. Следует отметить, что высокое содержание Si в составе сплава оказывает положительное влияние на прочностные характеристики [11].

С помощью легирования сплавов Sc и Zr можно добиться дальнейшего улучшения прочностных свойств. Добавки Sc способствуют повышению удельной прочности, деформируемости, свариваемости и коррозионной стойкости [12]. Данные эффекты объясняются тем, что в ходе термической обработки (ТО) из твердого раствора выделяются наноразмерные упрочняющие частицы Al_3Sc [13]. Также стоит отметить, что Sc является модификатором литой структуры [14]. Zr добавляется для термической стабилизации частиц Al_3Sc, кроме того он повышает эффективность измельчения литой структуры скандием [15-16].

Однако легирование сплавов системы Al-Mg–Si скандием может вызывать формирование упрочняющих $(AlSi)_3Sc$ наночастиц, а с другой стороны, способствовать образованию равновесной фазы $AlSc_2Si_2$, не оказывающей влияние на прочностные свойства. Следует отметить, что образование последней в большей степени зависит от количества свободного кремния, то есть с уменьшением соотношения Mg/Si увеличивается вероятность ее образования [17].

Одним из возможных путей для одновременного получения частиц $(AlSi)_3Sc$ и β"-фазы является снижение содержания скандия до 0,07 %, позволяющее полностью растворить его в твердом растворе [18], а также многоступенчатая термическая обработка. Последняя должна заключаться в нагреве при 550 °С в течение 8 ч для полного растворения неравновесных первичных частиц или продуктов прерывистого распада, содержащих скандий в пересыщенном твердом растворе, следующий нагрев при 440 °С при 8 ч выдержки должен способствовать выделению упрочняющих наночастиц типа Al_3Sc, нагрев при 500 °С с выдержкой в течение 0,5 ч – полному или частичному растворению магния (вновь выделяющегося на второй ступени термической обработки) и заключительное искусственное старение при температуре 180 °С и выдержки в течение 5 ч для выделения упрочняющей фазы β" [19]. Целью данной работы является изучение ранее не исследованного вопроса об эффекте описанной выше термической обработки на структуру и механические свойства в сплавах с соотношением $Mg/Si \geq 0,6$ и малыми добавками скандия и циркония.

Методика эксперимента

Для изучения был выбран сплав с соотношением Mg/Si – 0,6 и дополнительным легированием Sc(0,05 %) и Zr(0,15 %) – $_{0,6}Mg_1Si_{0,05}Sc_{0,15}Zr$. Для оценки влияния дополнительных легирующих компонентов на механические свойства и структуру был отлит и параллельно исследован сплав $_{0,6}Mg_1Si$, не содержащий скандия и циркония.

Литье осуществляли в стальной кокиль для обеспечения приближенной к реальной промышленной технологии скоростей кристаллизации и охлаждения литой структуры [20]. Масса отлитых слитков составила 4,5 кг. В качестве шихты для сплава использовались следующие материалы: алюминий марки А85, магний марки МГ90, лигатура Al_2Si, лигатуры $Al–Sc_2$ и $Al–Zr_5$. Температура литья составляла 720-740 °С. Перед заливкой расплавленного металла в изложницу его рафинировали карналлитовым флюсом, добавляемым из расчета 5 г на 1 кг шихты. После этого с поверхности расплавленного металла удаляли окалину и разливали металл в стальную форму с равномерным временем разливки 40 с.

Термическая обработка проводилась по режимам, представленным в таблице 1. Образцы отжигались в муфельной электропечи с закалкой в воду, после чего определялись механические свойства.

Таблица 1. Схема термической обработки сплавов

Table 1. Scheme of heat treatment of alloys

Сплав	Термическая обработка
$_{0,6}Mg_1Si_{0,05}Sc_{0,15}Zr$	550 °С 8 ч + 440 °С 8 ч + 500 °С 0,5 ч + 180 °С 5 ч
$_{0,6}Mg_1Si$	550 °С 8 ч + 180 °С 5 ч

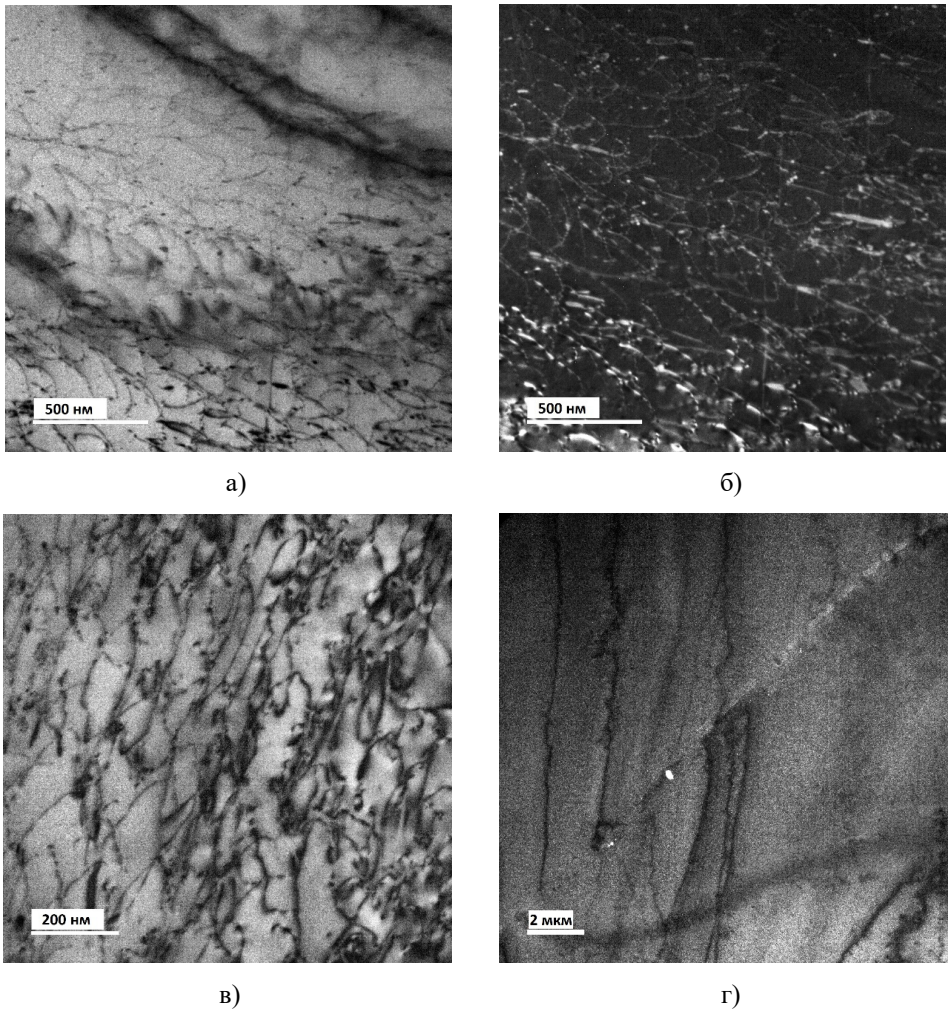
Размер и морфологию мелкодисперсных частиц изучали методами просвечивающей микроскопии (ПЭМ). Исследование проводили на оборудовании ЦКП ИФМ УрО РАН на микроскопе высокого разрешения Tecnai G2 30 Twin, оснащенном системой энергодисперсионного рентгеноанализа EDAX, при ускоряющем напряжении 300 кВ с использованием стандартных методик: светлопольных, темнопольных изображений и электронной микроди-

фракции. Линейные размеры элементов структуры определялись прямыми измерениями в плоскости наблюдения.

Пробоподготовку проводили на аппаратах Metaserv 250, TenuPol-5, Ultratonic Disk Cutter, PIPS II инструментальными методами. Исследование механических свойств сплава проводили в литом состоянии, а также после каждого этапа термической обработки. Механические свойства определялись в соответствии с ISO 6892-1 на универсальной испытательной машине (Zwick/Roell Z050). Размеры образцов выбирались в соответствии с DIN 50125. Расчеты получаемых в результате испытаний свойств – предела текучести ($\sigma_{0,2}$) и предела прочности (σ_B) – были проведены в соответствии с ГОСТ 1497-84 и ГОСТ 11150-84.

Результаты и обсуждение

Проведенное электронно-микроскопическое исследование показало, что образцы сплава с добавками скандия и циркония в исходном литом состоянии характеризуются однофазной структурой (рис.1). На изображениях микроструктуры по границам зерен алюминиевого твердого раствора выявляются крупные интерметаллидные частицы кристаллизационного происхождения размером до нескольких микрон (рис.1г). Было обнаружено, что некоторые из них обогащены атомами Zr и Sc. Образование подобных выделений нежелательно, поскольку снижает потенциал упрочнения при следующей термической обработке 550 °С 8 ч + 440 °С 8 ч.



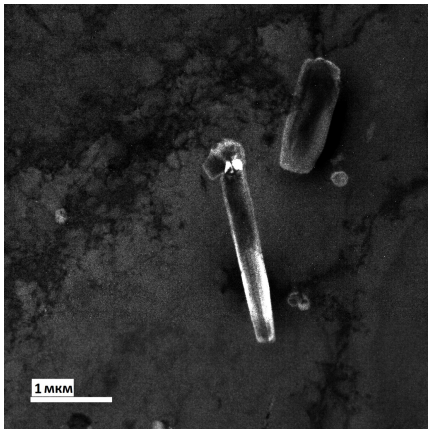
а) б)

в) г)

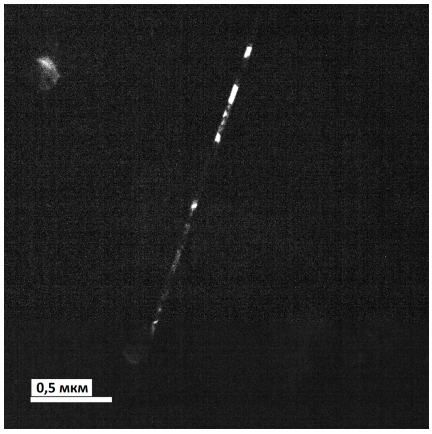
Рис.1. Электронно-микроскопические изображения микроструктуры сплава $_{0,6}Mg_1Si_{0,05}Sc_{0,15}Zr$ в литом состоянии: а, в, г – светлопольные изображения; б – темнопольное изображение в рефлексе $(200)_{Al}$

Fig.1. Electron microscopic images of the microstructure of alloy $_{0,6}Mg_1Si_{0,05}Sc_{0,15}Zr$ in the cast state: a, c, d – light-field images; b – dark-field image in reflex $(200)_{Al}$

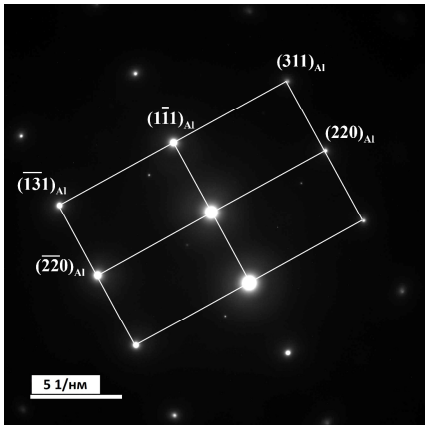
Проведенная высокотемпературная обработка сплава $_{0,6}Mg_1Si_{0,05}Sc_{0,15}Zr$ при 550 °С 8 ч, 440 °С 8 ч приводит к образованию сразу нескольких типов частиц. В структуре наблюдаются 2 типа выделений: в виде крупных пластин длиной до 2,5 мкм и более дисперсные – до 300 нм (рис.2а,б). Качественная оценка показала, что оба типа выделений характеризуются невысокой плотностью распределения в пространстве и объемной долей. Исследование химического состава выделений и анализ соответствующих микроэлектронограмм позволил сделать вывод о том, что пластины микронного масштаба представляют собой выделения на основе кремния (рис.2е,ж), а более дисперсные являются скандийсодержащими фазами $(AlSi)_3(Sc,Zr)$ и $AlSc_2Si_2$ (рис.2в,д).



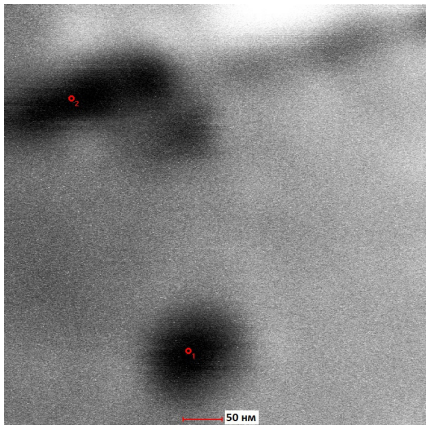
а)



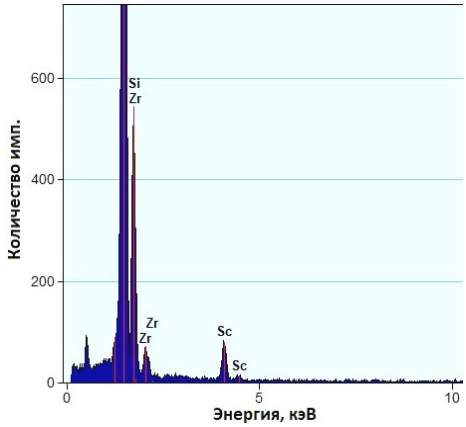
б)



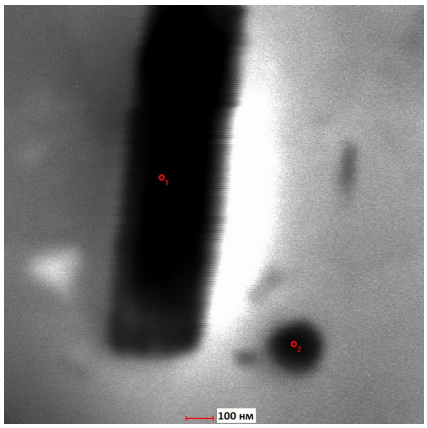
в)



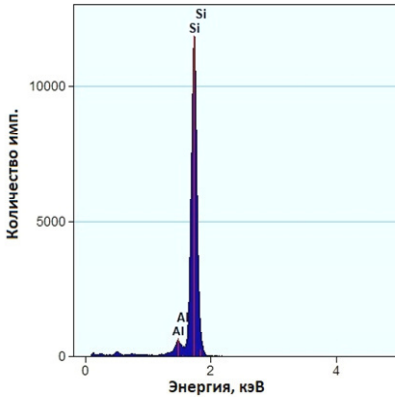
г)



д)



е)



ж)

Рис.2. Электронно-микроскопические изображения микроструктуры сплава $_{0,6}Mg_1Si_{0,05}Sc_{0,15}Zr$ после отжига 550 °С 8 ч + 440 °С 8 ч: а, б – темнопольные изображения в рефлексе: а – $(110)_{Al_3Sc}$; б – $(111)_{Sc}$; в – микроэлектронограмма; г, е – светлопольные изображения в режиме сканирования на просвет (STEM); д, ж – спектры характеристического излучения в точке: д – в точке 2 на рис.2г; ж – в точке 1 на рис.2е

Fig.2. Electron microscopic images of the microstructure of $_{0.6}Mg_1Si_{0,05}Sc_{0,15}Zr$ alloy after annealing 550 °C 8 h + 440 °C 8 h: a, b – dark-field images in reflex: a – $(110)_{Al_3Sc}$; b – $(111)_{Sc}$; c – microelectronogram; d, e – light-field images in scanning mode per lumen (STEM); f, g – characteristic radiation spectra at the point: e – at point 2 in Fig.2d; g – at point 1 in Fig.2e

Искусственное старение при 180 °С в течение 5 ч приводит к распаду пересыщенного твердого раствора алюминия с образованием метастабильных β"- и β'- фаз (Mg_9Si_5), характеризующихся высокой плотностью распределения и объемной долей (рис.3). Высокодисперсные частицы β"-фазы, когерентные с алюминиевой матрицей, равномерно распределены в объеме зерен в виде очень тонких игл длиной до 50 нм (рис.3а-б, г-д). На фоне их наблюдаются частицы большего диаметра и длиной до 70 нм β'-фазы (рис.3в).

На рис.4 представлены результаты ПЭМ для базового сплава $_{0,6}Mg_1Si$ после нагрева под закалку (550 °С 8 ч) и последующего искусственного старения (180 °С 5 ч). На изображениях микроструктуры обнаружено два типа частиц: β"-типа и зоны Гинье-Престона (ЗГП), выделяющихся в виде высокодисперсных игл (рис.4). Тонкие иглы ЗГП характеризуются длиной до 20 нм и диаметром до 3 нм, более крупные частицы длиной до 70-120 нм и диаметром до 5 нм являются частицами β". Следует отметить, что наличие ЗГП на заключительном этапе обработки имеет нежелательный характер, т.к. данные частицы вносят меньший вклад в упрочнение, чем β". В целом выделений β" значительно больше, чем в сплаве, содержащем скандий.

На рис.5 представлены показатели механических свойств для каждого режима термической обработки рассматриваемых сплавов. Добавки скандия и циркония существенно улучшают механические свойства сплава $_{0,6}Mg_1Si$ в литом состоянии – предел текучести в 3 раза (87 МПа), предел прочности почти в 2 раза (79 МПа), что, по всей видимости, связано с выделениями $(AlSi)_3(Sc,Zr)$. Хотя напрямую данные частицы обнаружены не были, можно предположить, что данные частицы не попали в поле исследования просвечивающего микроскопа из-за крупного размера кристаллитов и потому, что их выделение зависит от кристаллографического направления зерен [18]. Кроме того, улучшение механических свойств можно напрямую связать с твердорастворным упрочнением, вызываемым Zr, и Sc.

Повышение предела прочности после нагрева под закалку с температурой (550 °С) свидетельствует об активных процессах твердорастворного упрочнения и растворения крупных первичных интерметаллидов. Снижение механических характеристик при нагреве 440 °С 8 ч говорит, во-первых, о том, что частиц типа $(AlSi)_3(Sc,Zr)$ выделяется недостаточно и они не обладают нужной морфологией для эффективного процесса упрочнения. Во-вторых, свидетельствует о выделении элементов, по всей видимости, преимущественно магния из пересыщенного твердого раствора, которое согласно расчетам, приведенным в [20], активно происходит при температурах ниже 500 °С. Отметим, что одним из способов повысить эффективность данной термической обработки является понижение температуры нагрева с 440 °С до 350-400 °С.

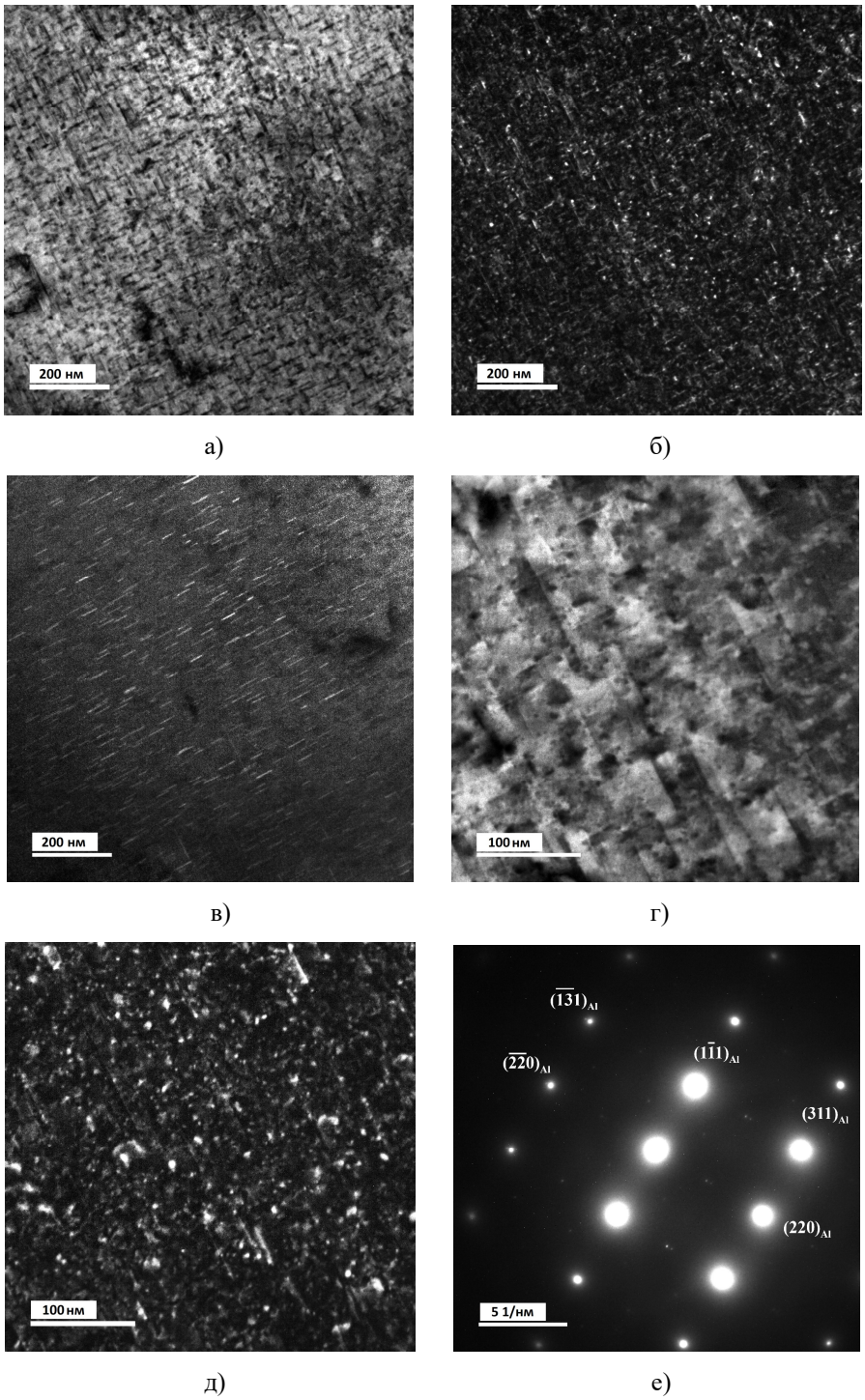
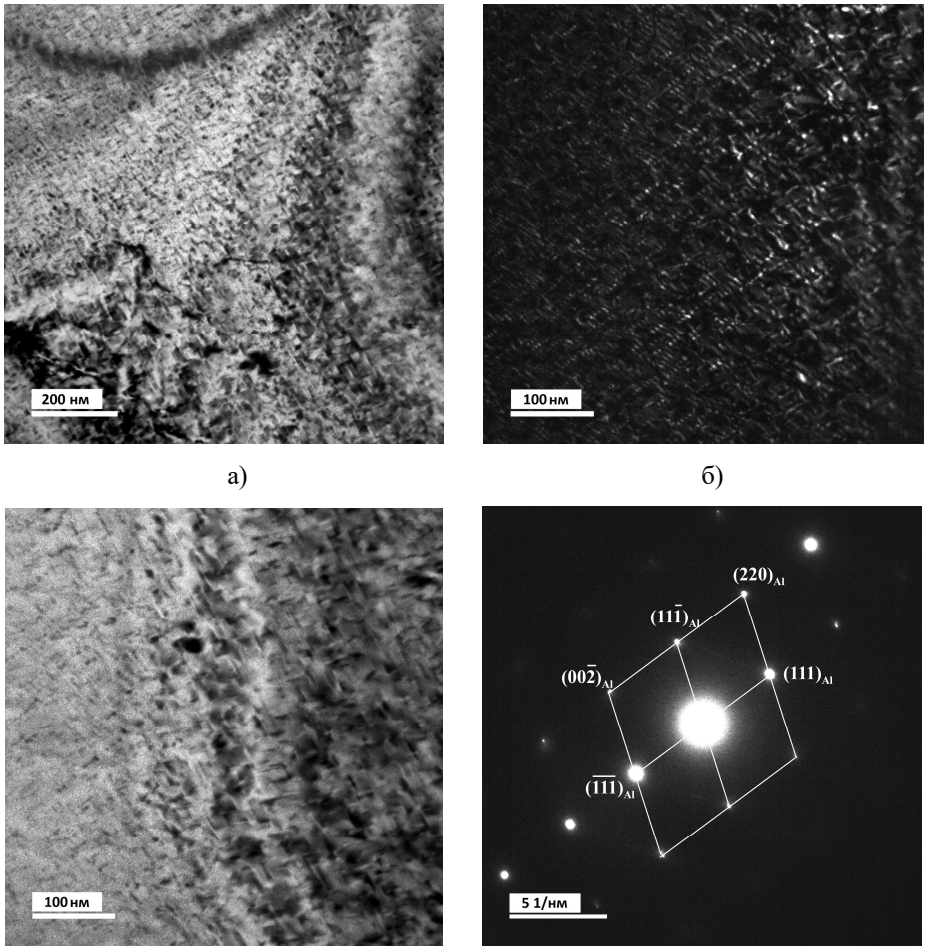


Рис.3. Электронно-микроскопические изображения микроструктуры сплава $_{0,6}Mg_1Si_{0,05}Sc_{0,15}Zr$ после серии отжигов 550 °С 8 ч + 440 °С 8 ч + 500 °С 0,5 ч + 180 °С 5 ч: а, г – светлопольные изображения; б, в, д – темнопольные изображения в рефлексе: б, д – $(120)_{\beta''}$; в – $(200)_{\beta'}$;

(е) – микроэлектронограмма – ось зоны $[1\,\overline{1}2]_{Al}$

Fig.3. Electron microscopic images of the alloy microstructure $_{0,6}Mg_1Si_{0,05}Sc_{0,15}Zr$ after a series of annealing 550 °C 8 h + 440 °C 8 h + 500 °C 0.5 h + 180 °C 5 h: a, d – light-field images; b, c, e – dark-field images in reflex: b, d – $(120)_{\beta''}$; c – $(200)_{\beta'}$; e – microelectronogram – zone axis $[1\,\overline{1}2]_{Al}$

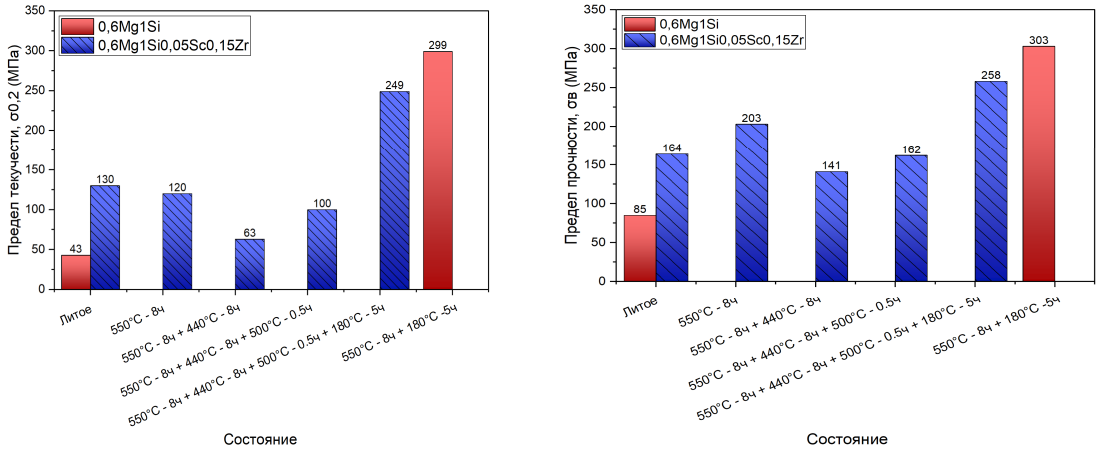


а) б)

в) г)

Рис.4. Электронно-микроскопические изображения микроструктуры сплава $_{0,6}Mg_1Si$ после отжигов 550 °С 8 ч + 180 °С 5 ч: а, в – светлопольные изображения; б – темнопольное изображение в рефлексах фаз; г – микроэлектронограмма

Fig.4. Electron microscopic images of the microstructure of the alloy $_{0,6}Mg_1Si$ after annealing 550 °C 8 h + 180 °C 5 h: a, c – light-field images; b – dark-field image in phase reflexes; d – microelectronogram



а) б)

Рис.5. Механические свойства рассматриваемых сплавов: (а) предел текучести; (б) предел прочности

Fig.5. Mechanical properties of the alloys in question: (a) yield strength; (b) ultimate strength

Кратковременный высокотемпературный отжиг при температуре 500 °С на протяжении 30 минут способствует небольшому повышению как предела прочности, так и предела текучести, что, по всей видимости, говорит о растворении Mg_2Si в пересыщенный твердый раствор. Трехступенчатый отжиг по описанными выше режимами и дополнительное искусственное старение (180 °С 5 ч) повышают предел прочности на 119 МПа, предел текучести на 94 МПа относительно литого состояния. Упрочнение происходит за счет образования метастабильной β"-фазы. Однако механические свойства сплава $_{0,6}Mg_1Si_{0,05}Sc_{0,15}Zr$ ниже, чем сплава $_{0,6}Mg_1Si$ после двухступенчатой ТО (550 °С 8 ч + 180 °С 5 ч), несмотря на наличие в микроструктуре ЗГП. Это объясняется тем, что в целом выделения β"-фазы в базовом сплаве мельче и более дисперсные. По всей видимости, это связано с тем, что для базового сплава возможно проведение полноценной закалки с температурой 550 °С на протяжении 8 часов, позволяющей эффективнее растворить магний, а следовательно, обеспечить более мелкодисперсное формирование β"-фазы. В то же время в сплаве с выделившимися наночастицами $(AlSi)_3(Sc,Zr)$ полноценная закалка при температурах 550 °С будет приводить к их растворению в пересыщенный твердый раствор.

Выводы

В литом состоянии добавки скандия и циркония вызывают значительное улучшение механических свойств сплава $_{0,6}Mg_1Si_{0,05}Sc_{0,15}Zr$ по сравнению с базовой композицией $_{0,6}Mg_1Si$, по всей видимости, за счет образования наночастиц $(AlSi)_3(Sc,Zr)$. Однако при дальнейшей термической обработке данная картина изменяется и после искусственного старения прочностные характеристики выше в базовом сплаве. Во-первых, это связано с тем, что при термической обработке формируется небольшое количество полукогерентных $(AlSi)_3(Sc,Zr)$, которые вносят незначительный вклад в упрочнение. Во-вторых, для сплавов, содержащих скандий и цирконий, невозможно провести полноценную закалку (550 °С) с целью растворения магния, что приводит к образованию меньшего, по сравнению с базовым сплавом, количества частиц β"-фазы (Mg_5Si_6) на заключительном этапе термообработки.

Список литературы

1. Алаттар А.Л., Никитина Л.Н., Бажин В.Ю. Повышение физико-механических свойств алюминиевых сплавов, армированных частицами карбида бора // Электрометаллургия. 2022. № 7. С. 13–22.

2. Bazhin V.Y., Kosov Y.I., Lobacheva O.L., Dzhevaga N.V., Synthesis of aluminum-based scandium-yttrium master alloys // Russian Metallurgy (Metally). 2015. V. 2015, N 7. P. 516–520.

3. Kosov Y.I., Bazhin V.Y. Synthesis of an aluminum-erbium master alloy from chloride–fluoride melts // Russian Metallurgy (Metally). 2018. V. 2018, N 2. P. 139–148.

4. Murayama M., Hono K. Pre-precipitate clusters and precipitation processes in Al–Mg–Si alloys // Acta materialia. 1999. V. 47, N 5. P. 1537–1548.

5. Бенариеб И., Бер Л.Б., Антипов К.В., Сбитнева С.В. Тенденции развития деформируемых сплавов системы Al–Mg–Si–(Cu). Часть 1 (обзор) // Авиационные материалы и технологии. 2019. № 3(56). С. 14–22.

6. Niranjani V.L., Kumar K.C.H., Sarma V.S. Development of high strength Al–Mg–Si AA6061 alloy through cold rolling and ageing // Materials Science and Engineering: A. 2009. V. 515, N 1–2. P. 169–174.

7. Polmear I. Light alloys: from traditional alloys to nanocrystals. Elsevier, 2005. 421 p.

8. Gutema E.M., Bazhin V.Y. Hardness of aluminum metal matrix composite reinforced with magnesium coated particles of silicon carbide-squeeze casting // Innovation-Based Development of the Mineral Resources Sector: Challenges and Prospects: Proceedings of the 11th Russian-German Raw Materials Conference, November 7–8, 2018, Potsdam, Germany. CRC Press, 2018. P. 383.

9. Колачев Б.А., Елагин В.И., Ливанов В.А. Металловедение и термическая обработка цветных металлов и сплавов. МИСиС, 2005. 432 с.

10. Edwards G.A., Stiller K., Dunlop G.L., Couper L.J. The precipitation sequence in Al–Mg–Si alloys // Acta materialia. 1998. V. 46, N 11. P. 3893–3904.

11. Meyruey G., Massardier V., Lefebvre W., Perez M. Over-ageing of an Al–Mg–Si alloy with silicon excess // Materials Science and Engineering: A. 2018. V. 730. P. 92–105.

12. Elagin V.I., Zakharov V.V., Rostova T.D. Prospects in alloying of aluminium alloys with scandium // Tsvetnye metally. 1982. P. 96–99.

13. Zakharov V.V. Combined alloying of aluminum alloys with scandium and zirconium // Metal Science and Heat Treatment. 2014. V. 56, N 5–6. P. 281–286.

14. Röyset J., Ryum N. Scandium in aluminium alloys // International Materials Reviews. 2005. V. 50, N 1. P. 19–44.

15. Davydov V.G., Elagin V.I., Zakharov V.V., Rostoval D. Alloying aluminum alloys with scandium and zirconium additives // Metal Science and Heat Treatment. 1996. V. 38, N 8. P. 347–352.

16. Рохлин Л.Л., Бочвар Н.Р., Табачкова Н.Ю., Суханов А.В. Влияние скандия на кинетику и упрочнение при старении сплавов системы Al–Mg_2Si // Технология легких сплавов. 2015. № 2. P. 53–62.

17. Aryshenskii E., Lapshov M., Hirsch J., Konovalov S., Bazhenov V., Drits A., Zaitsev D. Influence of the small Sc and Zr additions on the as-cast microstructure of Al–Mg–Si alloys with excess silicon // Metals. 2021. V. 11, N 11. P. 1797.

18. Babaniaris S., Ramajayam M., Jiang L., Langan T., Dorin T. Tailored precipitation route for the effective utilisation of Sc and Zr in an Al–Mg–Si alloy // Materialia. 2020. T. 10. P. 100656.

19. Aryshenskii E., Lapshov M., Konovalov S., Hirsch J., Aryshenskii V., Sbitneva S. The Casting Rate Impact on the Microstructure in Al–Mg–Si Alloy with Silicon Excess and Small Zr, Sc Additives // Metals. 2021. V. 11, N 12. P. 2056.

20. Röyset J., Ryum N. Scandium in aluminium alloys // International Materials Reviews. 2005. V. 50, N 1. P. 19–44.

Информация об авторах

Е. В. Арышенский – доктор технических наук, доцент, старший научный сотрудник научно-исследовательской лаборатории электронной микроскопии и обработки изображений, ведущий научный руководитель ОНИЛ №4 Самарского университета.

М. А. Лапшов – инженер ОНИЛ №4, аспирант, Самарского университета.

С. В. Коновалов – доктор технических наук, профессор, проректор по научной и инновационной деятельности Сибирского государственного индустриального университета; главный научный сотрудник ОНИЛ-4 Самарского университета.

Д. Ю. Распосиенко – кандидат технических наук, старший научный сотрудник лаборатории цветных сплавов Института физики металлов имени М.Н. Михеева Уральского отделения Российской академии наук.

К. А. Малкин – лаборант ОНИЛ №4, студент Самарского университета.

В. В. Макаров – научный сотрудник лаборатории цветных сплавов Института физики металлов имени М.Н. Михеева Уральского отделения Российской академии наук; научный сотрудник ОНИЛ-4 Самарского университета.

References

1. Alattar, A. L., Nikitina, L. N. & Bazhin, V. Yu. (2022). Improving the physical and mechanical properties of aluminum alloys reinforced with boron carbide particles, *Electrometallurgy*, (7). 13–22. (In Russ.).

2. Bazhin, V. Y., Kosov, Y. I., Lobacheva, O. L. & Dzhevaga, N. V. (2015). Synthesis of aluminum-based scandium-yttrium master alloys. *Russian Metallurgy (Metally)*, *2015*(7), 516–520.

3. Kosov, Y. I. & Bazhin, V. Y. (2018). Synthesis of an aluminum-erbium master alloy from chloride-fluoride melts. *Russian Metallurgy (Metally)*, *2018*(2), 139–148.

4. Murayama, M. & Hono, K. (1999). Pre-precipitate clusters and precipitation processes in Al–Mg–Si alloys. *Acta materialia*, *47*(5), 1537–1548.

5. Benarieb, I., Ber, L. B., Antipov, K. V. & Sbitneva, S. V. (2019). Trends in the development of deformable alloys of the Al–Mg–Si(Cu) system. Part 1 (review). *Aviation materials and technologies*, *3*(56), 14–22. (In Russ.).

6. Niranjani, V. L., Kumar, K. H. & Sarma, V. S. (2009). Development of high strength Al–Mg–Si AA6061 alloy through cold rolling and ageing. *Materials Science and Engineering: A*, *515*(1–2), 169–174.

7. Polmear, I. (2005). *Light alloys: from traditional alloys to nanocrystals*. Elsevier. P. 421.

8. Gutema, E. M. & Bazhin, V. Y. (2018). Hardness of aluminum metal matrix composite reinforced with magnesium coated particles of silicon carbide-squeeze casting. In *Innovation-Based Development of the Mineral Resources Sector: Challenges and Prospects: Proceedings of the 11th*

Russian-German Raw Materials Conference, November 7–8, 2018, Potsdam, Germany. CRC Press. P. 383.

9. Kolachev, B. A., Elagin, V. I. & Livanov, V. A. (2005). Metallology and heat treatment of non-ferrous metals and alloys. Missis. P. 432. (In Russ.).

10. Edwards, G. A., Stiller, K., Dunlop, G. L. & Couper, M. J. (1998). The precipitation sequence in Al–Mg–Si alloys. *Acta materialia*, *46*(11), 3893–3904.

11. Meyruey, G., Massardier, V., Lefebvre, W. & Perez, M. (2018). Over-ageing of an Al–Mg–Si alloy with silicon excess. *Materials Science and Engineering: A*, *730*, 92–105.

12. Elagin, V. I., Zakharov, V. V. & Rostova, T. D. (1982). Prospects in alloying of aluminium alloys with scandium. *Tsvetnye metally*, 96–99.

13. Zakharov, V. V. (2014). Combined alloying of aluminum alloys with scandium and zirconium. *Metal Science and Heat Treatment*, *56*(5–6), 281–286.

14. Röyset, J. & Ryum, N. (2005). Scandium in aluminium alloys. *International Materials Reviews*, *50*(1), 19–44.

15. Davydov, V. G., Elagin, V. I., Zakharov, V. V. & Rostoval, D. (1996). Alloying aluminum alloys with scandium and zirconium additives. *Metal Science and Heat Treatment*, *38*(8), 347–352.

16. Rokhlin, L. L., Bochvar, N. R., Tabachkova, N. Yu., & Sukhanov, A.V. (2015). Effect of scandium on kinetics and hardening during aging of alloys of the Al–Mg_2Si system. *Technology of light alloys*, (2), 53–62. (In Russ.).

17. Aryshenskii, E., Lapshov, M., Hirsch, J., Konovalov, S., Bazhenov, V., Drits, A. & Zaitsev, D. (2021). Influence of the small Sc and Zr additions on the as-cast microstructure of Al–Mg–Si alloys with excess silicon. *Metals*, *11*(11), 1797.

18. Babaniaris, S., Ramajayam, M., Jiang, L., Langan, T. & Dorin, T. (2020). Tailored precipitation route for the effective utilisation of Sc and Zr in an Al-Mg-Si alloy. *Materialia*, *10*, 100656.

19. Aryshenskii, E., Lapshov, M., Konovalov, S., Hirsch, J., Aryshenskii, V. & Sbitneva, S. (2021). The Casting Rate Impact on the Microstructure in Al–Mg–Si Alloy with Silicon Excess and Small Zr, Sc Additives. *Metals*, *11*(12), 2056.

20. Röyset, J. & Ryum, N. (2005). Scandium in aluminium alloys. *International Materials Reviews*, *50*(1), 19–44.

Information about the authors

E.V. Aryshenskii – Doctor of Technical Sciences, Associate Professor, Senior Researcher of the Research Laboratory of Electron Microscopy and Image Processing, Leading Scientific Supervisor of ONIL No. 4 of Samara University.

M. A. Lapshov – Engineer of ONIL No. 4, Postgraduate Student of Samara University.

S. V. Konovalov – Doctor of Technical Sciences, Professor, Vice-Rector for Scientific and Innovative Activities of the Siberian State Industrial University; Chief Researcher of ONIL-4 of the Samara University.

D. Yu. Rasposienko – Candidate of Technical Sciences, Senior Researcher at the Laboratory of Non-ferrous Alloys of the Institute of Metal Physics named after M.N. Mikheev of the Ural Branch of the Russian Academy of Sciences.

K. A. Malkin – Laboratory Assistant of ONIL No. 4, Student of the Samara University.

V. V. Makarov – Researcher at the Laboratory of Non-ferrous Alloys of the Institute of Metal Physics named after M.N. Mikheev of the Ural Branch of the Russian Academy of Sciences; Researcher at ONIL-4 of the Samara University.

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

Статья поступила в редакцию 08.11.2023; одобрена после рецензирования 16.01.2024; принята к публикации 07.02.2024.

The article was received by the editorial board on 08 Nov. 23; approved after reviewing 16 Jan. 24; accepted for publication 07 Feb. 24.

Фундаментальные проблемы современного материаловедения. 2024. Т. 21. № 1. С. 112–121
Fundamental'nye problemy sovremennogo materialovedenia (Basic Problems of Material Science (BPMS)). 2024; 1(21): 112–121

Научная статья
2.6.1. Металловедение и термическая обработка металлов и сплавов (технические науки)
УДК 620.179.14
doi: 10.25712/ASTU.1811-1416.2024.01.013

ИССЛЕДОВАНИЕ ДИСЛОКАЦИОННОЙ СТРУКТУРЫ, ВНУТРЕННИХ НАПРЯЖЕНИЙ И ПЕРЕРАСПРЕДЕЛЕНИЯ АТОМОВ УГЛЕРОДА В ЗОНЕ ЛОКАЛИЗОВАННОЙ ДЕФОРМАЦИИ В КОНСТРУКЦИОННОЙ СТАЛИ 20

Николай Викторович Абабков[1†], Владимир Иванович Данилов[2], Александр Николаевич Смирнов[3], Наталья Анатольевна Попова[4], Максим Владимирович Пимонов[5]

[1, 5] Федеральный исследовательский центр угля и углехимии СО РАН, пр. Советский, 18, 650000, Кемерово, Россия
[1, 3, 5] Кузбасский государственный технический университет им. Т.Ф. Горбачева, ул. Весенняя, 28, 650000, Кемерово, Россия
[2] Институт физики прочности и материаловедения СО РАН, пр. Академический 2/4, 634055, Томск, Россия
[2, 4] Томский государственный архитектурно-строительный университет, пл. Соляная, 2, 634003, Томск, Россия
[1] n.ababkov@rambler.ru†, https://orcid.org/0000-0003-0794-8040
[2] dvi@ispms.tsc.ru, https://orcid.org/0000-0002-5741-7574
[3] galvas.kem@gmail.com, https://orcid.org/0000-0002-0342-3055
[4] Popova@tici.tomsk.ru, https://orcid.org/0000-0001-8823-4562
[5] pimonovmv@kuzstu.ru, https://orcid.org/0000-0001-9509-4692

Аннотация. В работе представлены результаты исследования дислокационной структуры, величины кривизны-кручения кристаллической решетки, амплитуд полей внутренних напряжений, а также перераспределения атомов углерода в зонах устойчивой локализации деформаций в зависимости от состояния образцов из конструкционной стали 20. Исследовались образцы без эксплуатации, после эксплуатации без разрушения и с разрушением. Образцы растягивали с одинаковой скоростью до появления устойчивой зоны локализации деформации, после чего нагружение останавливали. Для исследования дислокационной структуры в работе использовали метод просвечивающей электронной микроскопии на тонких фольгах. Показано, что деформация образцов из конструкционной стали 20 в направлении «исходный» → «не разрушенный» → «разрушенный» во всех морфологических составляющих структуры, а также в целом по материалу постепенно приводит к измельчению структуры вплоть в отдельных участках материала до нанокристаллической. Дислокации перемещаются на границы фрагментов, скалярная плотность дислокаций ρ уменьшается. Одновременно уменьшаются и внутренние напряжения сдвига σ_{Π}. Изменение локальных напряжений σ_{∂} носит иной характер, а именно, пластическая составляющая локальных напряжений $\sigma_{\partial}^{пл}$ уменьшается, а упругая $\sigma_{\partial}^{упр}$ резко возрастает. Установлено, что деформация стали 20 приводит к разрушению частиц цементита, расположенных на границах дислокационных фрагментов (объемная доля уменьшается), и образованию карбидов внутри фрагментов (объемная доля их увеличивается). Углерод из разрушенных частиц цементита на границах фрагментов идет на образование частиц цементита внутри фрагментов, на дефекты кристаллической решетки и образование карбидов в новых морфологических структурах (микро- и нанозернах).

Ключевые слова: дислокационная субструктура, конструкционная сталь 20, структурно-фазовое состояние, устойчивая зона локализации деформации, поля внутренних напряжений, перераспределение атомов углерода.

Благодарности: Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РНФ, соглашение № 22-29-20192 и гранта Кемеровской области – Кузбасса, соглашение № 16.

Для цитирования: Абабков Н.В., Данилов В.И., Смирнов А.Н., Попова Н.А., Пимонов М.В. Исследование дислокационной структуры, внутренних напряжений и перераспределения атомов углерода в зоне локализованной деформации в конструкционной стали 20 // Фундаментальные проблемы современного материаловедения. 2024. Т. 21, № 1. С. 112–121. doi: 10.25712/ASTU.1811-1416.2024.01.013.

© Н.В. Абабков, В.И. Данилов, А.Н. Смирнов, Н.А. Попова, М.В. Пимонов, 2024

Original article

STUDY OF DISLOCATION STRUCTURE, INTERNAL STRESSES AND REDISTRIBUTION OF CARBON ATOMS IN THE ZONE OF LOCALIZED DEFORMATION IN STRUCTURAL STEEL 20

Nikolay V. Ababkov[1†], Vladimir I. Danilov[2], Alexander N. Smirnov[3], Natalia A. Popova[4], Maxim V. Pimonov[5]

[1, 5] The Federal Research Center of Coal and Coal-Chemistry SB RAS, Sovetsky Pr., 18, Kemerovo, 650000, Russia
[1, 3, 5] T.F. Gorbachev Kuzbass State Technical University, Kemerovo, Vesennyaya Str., 28, Kemerovo, 650000, Russia
[2] Institute of Strength Physics and Materials SB RAS, Akademicheskii Pr. 2/4, 634055, Tomsk, Russia
[2, 4] Tomsk State University of Architecture and Building, Solyanaya Sq., 2, Tomsk, 634003, Russia
[1] n.ababkov@rambler.ru[†], https://orcid.org/0000-0003-0794-8040
[2] dvi@ispms.tsc.ru, https://orcid.org/0000-0002-5741-7574
[3] galvas.kem@gmail.com, https://orcid.org/0000-0002-0342-3055
[4] Popova@tici.tomsk.ru, https://orcid.org/0000-0001-8823-4562
[5] pimonovmv@kuzstu.ru, https://orcid.org/0000-0001-9509-4692

Abstract. The paper presents the results of a study of the dislocation structure, the magnitude of the curvature-torsion of the crystal lattice, the amplitudes of the internal stress fields, as well as the redistribution of carbon atoms in zones of stable localization of deformations depending on the state of samples made of structural steel 20. Samples were studied without operation, after operation without destruction and with destruction. The samples were stretched at the same speed until a stable deformation localization zone appeared, after which the loading was stopped. To study the dislocation structure, we used the method of transmission electron microscopy on thin foils. It has been shown that deformation of samples made of structural steel 20 in the direction «initial» → «not destroyed» → «destroyed» in all morphological components of the structure, as well as in the material as a whole, gradually leads to a refinement of the structure down to a nanocrystalline structure in individual areas of the material. Dislocations move to the fragment boundaries, and the scalar dislocation density decreases. At the same time, internal shear stresses decrease. The change in local stresses is of a different nature, namely, the plastic component of local stresses decreases, and the elastic component increases sharply. It has been established that deformation of steel 20 leads to the destruction of cementite particles located at the boundaries of dislocation fragments (the volume fraction decreases) and the formation of carbides inside the fragments (their volume fraction increases). Carbon from destroyed cementite particles at the boundaries of fragments goes to the formation of cementite particles inside the fragments, to crystal lattice defects and the formation of carbides in new morphological structures (micro- and nanograins).

Keywords: dislocation substructure, structural steel 20, structural-phase state, stable deformation localization zone, internal stress fields, redistribution of carbon atoms.

Acknowledgements: The work was carried out with the financial support of the Russian Science Foundation grant, agreement No. 22-29-20192 and the grant from the Kemerovo region – Kuzbass, agreement No. 16.

For citation: Ababkov, N. V., Danilov, V. I., Smirnov, A. N., Popova, N. A. & Pimonov, M. V. (2024). Study of dislocation structure, internal stresses and redistribution of carbon atoms in the zone of localized deformation in structural steel 20. *Fundamental'nye problemy sovremennogo materialovedenia (Basic Problems of Material Science (BPMS))*, 21(1), 112–121. (In Russ.). doi: 10.25712/ASTU.1811-1416.2024.01.013.

Введение

В процессе эксплуатации элементов технических устройств опасных производственных объектов (ТУОПО) теплоэнергетической промышленности возникает целый ряд проблем, которые могут привести к техногенным катастрофам и человеческим жертвам.

Для таких элементов теплоэнергетической промышленности, как водоопускные трубы, которые изготовлены из стали 20, характерным является процесс выделения структурно свободного графита [1] в металле сварных соединений и в основном металле. Наиболее часто данное явление происходит на участках труб с наибольшими напряжениями, а именно в металле гибов водоопускных труб. При выполнении требований нормативной документации [2, 3] из-за наличия графита в основном металле труб часто приходиться сталкиваться с переваркой всех сварных стыков паропровода или заменой всего паропровода. Эта проблема в на-

стоящее время весьма актуальна и относится к паропроводам среднего давления. Несмотря на исключительную опасность объективно действующих факторов, происходящих в металле этих паропроводов, обязательные работы по их диагностике не всегда проводятся в необходимых объемах [1].

Одной из важнейших задач технического диагностирования и экспертизы промышленной безопасности является проблема оценки остаточного ресурса длительно работающих технических устройств опасных производственных объектов. В настоящее время для этих целей используются комплексные подходы, включающие громоздкие расчетные алгоритмы, анализ результатов неразрушающих и разрушающих испытаний, а также металлографии. Таким образом, оценка ресурса является трудоемким процессом, не всегда обеспечивающим необходимую точность полученных результатов вследствие суммирования разного рода погрешностей (вычисления, оборудование, человеческий фактор). В ряде подходов к оценке критического состояния длительно работающего оборудования используется информация о характеристиках металла после разрушения [4–6]. Тогда как информация о картинах локализации пластического течения в нагружаемом материале [7], которая наступает до образования шейки и точно указывает на место будущего разрушения, может служить в качестве более совершенного критического показателя для прекращения эксплуатации оборудования [8, 9]. Для этих целей необходимо иметь данные о характере локализации деформации и структурно-фазовом состоянии в материалах теплоэнергетического оборудования как в исходном состоянии, так и после эксплуатации в течение длительного срока.

Таким образом, исследование дислокационной структуры и полей внутренних напряжений деформированной растяжением при скорости 0.8 мм/мин конструкционной стали 20 являлось целью настоящей работы.

Материалы и методики исследований

В работе исследовались образцы из конструкционной стали 20, химический состав которой приведен в табл.1.

Таблица 1. Химический состав (масс. %) стали 20

Table 1. Chemical composition (wt. %) of steel 20

Массовая доля элементов, %									
C	Si	Mn	Cr	Ni	Cu	S	P	As	Fe
0,17-0,24	0,17-0,37	0,35-0,65	до 0,25	до 0,25	до 0,25	до 0,04	до 0,035	до 0,08	~ 98

Все исследования проводились **в зонах локализации деформации** трех состояний конструкционной стали 20: 1) образец исходного состояния, 2) не разрушенный образец после длительной эксплуатации в течение 219 тыс. часов и 3) разрушенный образец после длительной эксплуатации в течение 242 тыс. часов.

Метод просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) на тонких фольгах с помощью электронного микроскопа ЭМ-125 при ускоряющем напряжении 125 кВ являлся методом исследования. Рабочее увеличение в колонне микроскопа составляло 25000 крат [10, 11].

Для каждого из исследованных образцов были рассчитаны следующие параметры тонкой структуры: скалярная ρ и избыточная $\rho_{\pm}$ плотность дислокаций, кривизна-кручение кристаллической решетки χ, амплитуда внутренних полей напряжений (напряжение сдвига и дальнодействующие напряжения). Все количественные параметры тонкой структуры определены как в целом по каждому образцу, так и в каждой структурной составляющей стали [12].

Избыточная плотность дислокаций (или дислокационный заряд) определяется как разность плотностей положительно и отрицательно заряженных дислокаций [13], а именно:

$$\rho_{\pm} = \rho_{+} - \rho_{-}. \quad (1)$$

Внутренние напряжения – напряжения сдвига $\sigma_{Л}$, амплитуда которых определяется по формуле: $\sigma = m\alpha G\, b \sqrt{\rho}$, где m – фактор Шмида, α – варьирует в пределах 0,05-1,0 в зависимости от типа дислокационного ансамбля, G – модуль сдвига, b – вектор Бюргерса; ρ – скалярная плотность дислокаций.

Амплитуда изгиба-кручения кристаллической решетки χ прямо пропорциональна величине избыточной плотности дислокаций $\rho_{\pm}$ [13]:

$$\rho_{\pm} = \frac{\chi}{b}, \qquad (2)$$

где b – вектор Бюргерса дислокаций, χ – кривизна-кручение кристаллической решетки. Величина моментных напряжений при пластическом изгибе σ_{∂} пропорциональна корню квадратному из амплитуды изгиба-кручения кристаллической решетки [13]:

$$\sigma_{\partial}^{пл} = m\alpha G b\sqrt{\rho_{\pm}} = G\sqrt{b\chi}, \qquad (3)$$

где G – модуль сдвига материала матрицы; b – вектор Бюргерса; $\rho_{\pm}$ – величина избыточной плотности дислокаций; χ – кривизна-кручение кристаллической решетки.

Амплитуда моментных (локальных) напряжений $\sigma_{\partial}^{упр}$ находится в прямой зависимости от амплитуды изгиба-кручения кристаллической решетки χ [14]:

$$\sigma_{\partial}^{упр} = Gt\chi, \qquad (4)$$

где t – толщина фольги.

При наличии упругопластического изгиба, когда в материале присутствуют оба источника полей, то амплитуда моментных (локальных) напряжений определяется по формуле:

$$\sigma_{\partial} = \sigma_{\partial}^{пл} + \sigma_{\partial}^{упр}. \qquad (5)$$

Особое внимание на качественном и количественном уровне уделено перераспределению атомов углерода во всех исследованных состояниях стали, а именно, определены места концентрации атомов углерода (твердый раствор, частицы карбидной фазы, дефекты кристаллической решетки) [15].

Концентрация атомов углерода в цементите определяется, исходя из его стехиометрического состава и с учетом его объемной доли, по формуле [16]:

$$C_{ц} = \Delta V_{ц} K_{ц}, \qquad (6)$$

где $\Delta V_{ц}$ – объемная доля цементита в объеме отдельной морфологической составляющей материала, $K_{ц}$ = 0,07 – коэффициент пропорциональности.

Концентрация атомов углерода на дефектах $C_{деф}$ может быть оценена только косвенно – по разнице между общим содержанием углерода в стали и концентрацией углерода в цементите и в α-твердом растворе по формуле [16]:

$$C_{деф} = C_0 - (C^{\alpha} + C_{ц}), \qquad (7)$$

где C_0 – общее содержание углерода в стали (согласно табл.1, $C_0 \sim 0{,}20$ вес. %)).

Результаты исследований

Дислокационная структура и поля внутренних напряжений

Установлено, что и перлит, и феррит характеризуются наличием плотной дислокационной структуры. Дислокации равномерно заполняют кристаллы, образуя из резко искривленных и перепутанных линий подобие трехмерной сетки (рис.1).

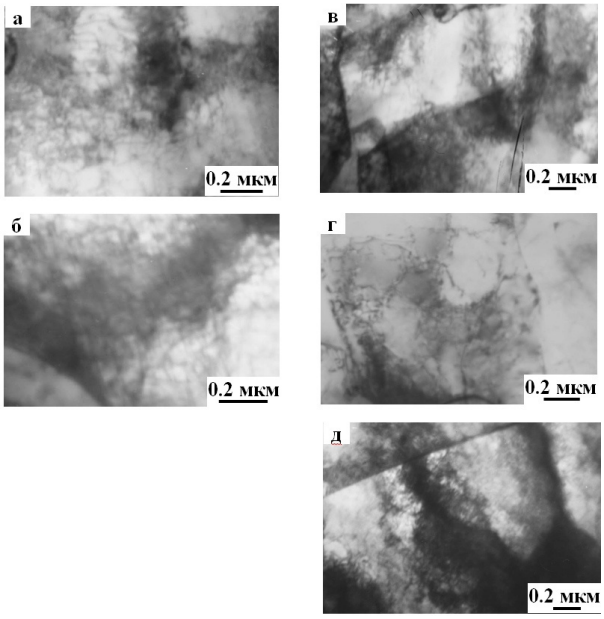


Рис.1. Дислокационная структура в зоне локализованной деформации в различных образцах стали 20 в нефрагментированном (а-б) и частично фрагментированном (в-д) феррите: а, в – исходный; б, г – не разрушенный; д – разрушенный. Электронно-микроскопические изображения

Fig.1. Dislocation structure in the zone of localized deformation in various samples of steel 20 in unfragmented (a-b) and partially fragmented (c-e) ferrite: a, c – initial; b, d – not destroyed; d – destroyed. Electron microscopic images

Результаты исследований, полученные методом просвечивающей электронной микроскопии подтверждают то, что уменьшение в поликристаллах размера зерна (фрагмента) приводит к уменьшению скалярной плотности дислокаций, причем независимо от того, в какой морфологической составляющей они находятся (рис.2).

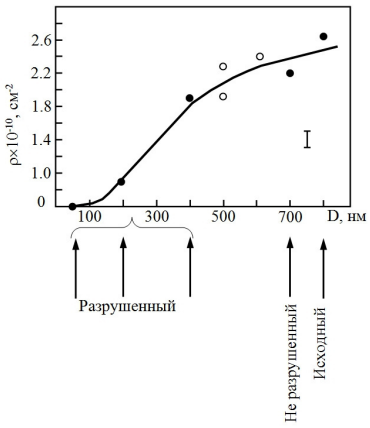


Рис.2. Связь скалярной плотности дислокаций (ρ) с размером фрагментов (D) в зоне локализации (стрелками отмечены состояния образцов из стали 20)

Fig.2. Relationship between the scalar dislocation density (ρ) and the size of fragments (D) in the localization zone (arrows indicate the states of samples made from steel 20)

Сформированная во всех морфологических составляющих всех образцов довольно высокая скалярная плотность дислокаций создает в материале напряжения сдвига $\sigma_Л$, расчеты амплитуды которой выполнены для всех морфологических составляющих в целом по материалу для исследованных образцов приведены в табл.2 [17].

Дислокационная структура поляризована. Поэтому дислокационная структура наряду со скалярной плотностью дислокаций характеризуется избыточной плотностью дислокаций.

Из таблицы 2 видно, что значение амплитуды $\sigma_Л$ во всех образцах довольно близки, но, тем не менее, в исходном образце во всех морфологических составляющих структуры $\sigma_Л$ имеет наибольшее значение.

Избыточная плотность дислокаций вызывает высокие внутренние поля напряжений – моментные (или локальные) напряжения σ_∂. Известно, что моментные напряжения идентифицируются по наличию в материале изгибных экстинкционных контуров, толщина которых обратно пропорциональна амплитуде изгиба-кручения кристаллической решетки χ. Известно также, что изгиб-кручение кристаллической решетки может быть пластическим или упругим. В случае пластического изгиба он обусловлен дислокационными зарядами, т.е. избыточной плотностью дислокаций $\rho_\pm$ (когда $\rho_\pm \neq 0$ и $\rho_\pm \leq \rho$), локализованной в некотором объеме материала.

Таблица 2. Амплитуда напряжений сдвига $\sigma_Л$ в различных морфологических составляющих тонкой структуры и в целом по материалу (МПа)

Table 2. Shear stress amplitude σ_L in various morphological components of the fine structure and in the material as a whole (MPa)

Состояние образца	Нефрагментированный перлит	Фрагментированный перлит			Нефрагментированный феррит	Частично фрагментированный феррит	В целом по материалу
		дислокационные фрагменты	микрозерна	нанозерна			
Исходный	315	325	–	–	330	315	320
Не разрушенный	300	295	–	–	315	300	295
Разрушенный	275	275	190	0	–	275	250

В случае упругого изгиба изгиб-кручение кристаллической решетки χ обусловлен нерелаксированными упругими напряжениями, накопленными из-за несовместности деформации (зерен, матрицы металла и недеформируемыми частицами вторых фаз).

Таким образом, по ширине экстинкционных контуров в нефрагментированном и фрагментированном перлите и феррите была определена избыточная плотность дислокаций $\rho_\pm$ и амплитуда кривизны-кручения кристаллической решетки матрицы (α-фазы) χ, а затем амплитуда локальных внутренних напряжений σ_∂ в исследуемых образцах. Полученные результаты приведены в табл.3.

Как видно из представленной таблицы, в исходном образце во всех морфологических составляющих изгиб-кручение кристаллической решетки χ носит чисто пластический характер, т.е. $\rho_\pm < \rho$. В не разрушенном образце в феррите

(нефрагментированном и фрагментированном) изгиб-кручение кристаллической решетки χ носит также чисто пластический характер ($\rho_{\pm} < \rho$), а в перлите (как нефрагментированном, так и фрагментированном) – упругопластический, т.е. рассчитанное значение избыточной плотности дислокаций $\rho_{\pm}$ оказывается больше скалярной плотности дислокаций ρ ($\rho_{\pm} > \rho$). В разрушенном образце во всем объеме материала изгиб-кручение кристаллической решетки χ носит упругопластический.

Таблица 3. Параметры моментных напряжений (χ и σ_∂) в различных морфологических составляющих тонкой структуры и в целом по материалу

Table 3. Parameters of moment stresses (χ and σ_d) in various morphological components of the fine structure and in the material as a whole

Состояние образца	Параметры	Нефрагментированный перлит	Фрагментированный перлит		Нефрагментированный феррит	Частично фрагментированный феррит	В целом по материалу
			дислокационные фрагменты	микрозерна			
Исходный	χ, см$^{-1}$	600	600	–	525	515	565
	σ_∂, МПа	310	300	–	290	285	300
Не разрушенный	χ, см$^{-1}$	$570_{пл}+35_{упр}$	$550_{пл}+90_{упр}$	–	550	570	$555_{пл}+60_{упр}$
	σ_∂, МПа	$300_{пл}+45_{упр}$	$295_{пл}+120_{упр}$	–	295	300	$295_{пл}+85_{упр}$
Разрушенный	χ, см$^{-1}$	$470_{пл}+200_{упр}$	$475_{пл}+240_{упр}$	$225_{пл}+775_{упр}$	–	$480_{пл}+160_{упр}$	$425_{пл}+260_{упр}$
	σ_∂, МПа	$275_{пл}+270_{упр}$	$275_{пл}+325_{упр}$	$190_{пл}+1050_{упр}$	–	$275_{пл}+215_{упр}$	$250_{пл}+320_{упр}$

Таким образом, деформация образцов из конструкционной стали 20 в направлении «исходный» → «не разрушенный» → «разрушенный» во всех морфологических составляющих структуры, а также в целом по материалу постепенно приводит к измельчению структуры вплоть в отдельных участках материала до нанокристаллической. Дислокации перемещаются на границы фрагментов, скалярная плотность дислокаций ρ уменьшается. Одновременно уменьшаются и внутренние напряжения сдвига $\sigma_Л$. Изменение локальных напряжений σ_∂ носит иной характер, а именно, пластическая составляющая локальных напряжений $\sigma_\partial^{пл}$ уменьшается, а упругая $\sigma_\partial^{упр}$ резко возрастает (рис.3).

В целом по материалу деформация постепенно приводит к увеличению изгиба-кручения кристаллической решетки матрицы и формированию локальных внутренних напряжений упругого характера, и в разрушенном образце оказывается, что $\chi_{упр}$ быстро сближается с $\chi_{пл}$, а $\sigma_\partial^{упр}$ превышает $\sigma_\partial^{пл}$ практически в 1,3 раза (рис.4). Поэтому и не удивительно, что в образце происходит разрушение [19].

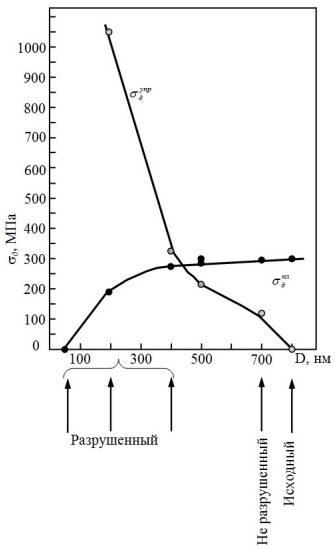


Рис.3. Связь пластической $\sigma_\partial^{пл}$ и упругой $\sigma_\partial^{упр}$ составляющих внутренних локальных напряжений с размером фрагментов (D) в зоне локализации (стрелками отмечены состояния образцов из конструкционной стали 20)

Fig.3. Relationship between the plastic σ_d^{pl} and elastic σ_d^{el} components of internal local stresses and the size of fragments (D) in the localization zone (arrows indicate the states of samples made of structural steel 20)

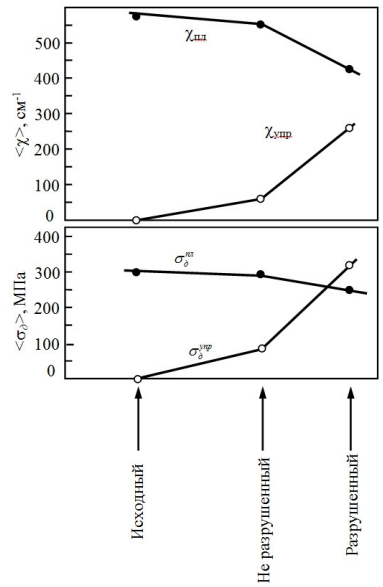


Рис.4. Изменение средних по образцу пластической и упругой составляющих кривизны-кручения кристаллической решетки χ и амплитуды внутренних локальных напряжений σ_0 в исследованных образцах (стрелками отмечены состояния образцов из конструкционной стали 20)

Fig.4. Changes in the sample-average plastic and elastic components of the curvature-torsion of the crystal lattice χ and the amplitude of internal local stresses σ_d in the studied samples (arrows indicate the states of samples made of structural steel 20)

Перераспределение атомов углерода

Перераспределение атомов углерода в стали может протекать по следующим позициям. Во-первых, атомы углерода могут оказаться в α-твердом растворе, который, естественно, будет пересыщенным. Во-вторых, атомы углерода находятся в карбидных фазах, а именно, в частицах цементита, расположенных только в пластинчатом перлите. И, в-третьих, местом локализации атомов углерода являются дефекты кристаллической решетки. При этом атомы углерода могут оказаться внутри вакансий, в ядрах дислокаций, в виде атмосфер Коттрелла вокруг дислокаций и на границах кристаллов α-фазы и субграницах, образованных в результате процесса фрагментации.

Концентрация углерода в α-твердом растворе C^{α} рассчитывается по изменению параметра ОЦК кристаллической решетки. Параметр кристаллической решетки матрицы (α-фазы) во всех исследуемых образцах оказался равным параметру кристаллической решетки α-Fe. Это означает, что в α-твердом растворе углерод отсутствует.

В таблице 4 приведены данные объемных долей частиц цементита, присутствующих в различных участках исследуемых образцов, в табл.5 – концентрация в них углерода.

Из таблиц 4-5 видно, что деформация стали 20 приводит к разрушению частиц цементита, расположенных на границах дислокационных фрагментов (объемная доля уменьшается), и образованию карбидов внутри фрагментов (объемная доля их увеличивается). Углерод из разрушенных частиц цементита на границах фрагментов идет на образование частиц цементита внутри фрагментов, на дефекты кристаллической решетки и образование карбидов в новых морфологических структурах (микро- и нанозернах).

Перераспределение атомов углерода в исследуемых образцах представлено в табл.6.

Таблица 4. Объемная доля цементита в пластинчатом перлите $\Delta V_ц$ сталь 20

Table 4. Volume fraction of cementite in lamellar pearlite ΔV_c steel 20

Состояние образца	Нефрагментированный перлит	Фрагментированный перлит			
		дислокационные фрагменты		микрозерна	нанозерна
		внутри	на границах	на границах	в стыках зерен
Исходный	2,75 %	0,15 %	3,2 %	–	–
Не разрушенный	2,75 %	0,34 %	2,2 %	–	–
Разрушенный	2,75 %	0,40 %	0,73 %	10 %	0,81 %

Таблица 5. Концентрация углерода в частицах цементита в пластинчатом перлите

Table 5. Carbon concentration in cementite particles in lamellar perlite

Состояние образца	Нефрагментированный перлит	Фрагментированный перлит				В образце
		дислокационные фрагменты		микрозерна	нанозерна	
		внутри	на границах	на границах	в стыках зерен	
Исходный	0,196 %	0,011 %	0,229 %	–	–	0,193 %
Не разрушенный	0,196 %	0,024 %	0,157 %	–	–	0,158 %
Разрушенный	0,196 %	0,028 %	0,052 %	0,714 %	0,057 %	0,159 %

Таблица 6. Перераспределение атомов углерода в зоне локализованной деформации образцов из конструкционной стали 20

Table 6. Redistribution of carbon atoms in the zone of localized deformation of samples made of structural steel 20

Состояние образца	C_0	C^{α}	$C_{ц}$	$C_{деф}$
Исходный	0,2 %	0	0,193 %	0,007 %
Не разрушенный	0,2 %	0	0,158 %	0,042 %
Разрушенный	0,2 %	0	0,159 %	0,041 %

Выводы

1. Выполнены исследования дислокационной структуры, величины кривизны-кручения кристаллической решетки, амплитуд полей внутренних напряжений, а также перераспределения атомов углерода в зонах устойчивой локализации деформаций в зависимости от состояния образцов из конструкционной стали 20. Исследовались образцы без эксплуатации, после эксплуатации без разрушения и с разрушением.

2. Показано, что деформация образцов из конструкционной стали 20 в направлении «исходный» → «не разрушенный» → «разрушенный» во всех морфологических составляющих структуры, а также в целом по материалу постепенно приводит к измельчению структуры вплоть в отдельных участках материала до нанокристаллической. Дислокации перемещаются на границы фрагментов, скалярная плотность дислокаций ρ уменьшается. Одновременно уменьшаются и внутренние напряжения сдвига $\sigma_{Л}$. Изменение локальных напряжений σ_{o} носит иной характер, а именно, пластическая составляющая локальных напряжений $\sigma_{o}^{пл}$ уменьшается, а упругая $\sigma_{o}^{упр}$ резко возрастает

3. Установлено, что деформация стали 20 приводит к разрушению частиц цементита, расположенных на границах дислокационных фрагментов (объемная доля уменьшается), и образованию карбидов внутри фрагментов (объемная доля их увеличивается). Углерод из разрушенных частиц цементита на границах фрагментов идет на образование частиц цементита внутри фрагментов, на дефекты кристаллической решетки и образование карбидов в новых морфологических структурах (микро- и нанозернах).

Список литературы

1. Шкляров М.И., Осмаков В.Н., Едачев Г.М. Некоторые особенности выделения структурно свободного графита в сварных соединениях паропроводов из углеродистой стали // Теплоэнергетика. 1999. № 5. С. 21–26.

2. РД 34.17.421-92. Типовая инструкция по контролю и продлению срока службы металла основных элементов котлов, турбин и трубопроводов тепловых электростанций.

3. СТО-021-21-21-2003. Основные элементы котлов, турбин и трубопроводов тепловых электрических станций. Контроль состояния металла. Нормы и требования.

4. Смирнов А.Н., Козлов Э.В. Субструктура, внутренние поля напряжений и проблема разрушения паропроводов из стали 12Х1МФ. Кемерово: Кузбассвузиздат, 2004. 163 с.

5. Смирнов А.Н., Козлов Э.В., Абабков Н.В. и др. Современное методическое обеспечение для оценки состояния металла потенциально опасного оборудования. Часть 1. Микроскопия и рентгеноструктурный анализ // Вестник КузГТУ. 2010. № 4. С.62–68.

6. Смирнов А.Н., Абабков Н.В., Глинка А.С. и др. Акустические и физико-механические показатели теплоустойчивой стали в окрестности трещины // Упрочняющие технологии и покрытия. 2011. № 10. С. 40–45.

7. Зуев Л.Б., Данилов В.И., Баранникова С.А. и др. О природе упругопластического инварианта деформации // ЖТФ. 2018. Т. 88, № 6. С. 855–859.

8. Смирнов А.Н., Козлов Э.В., Ожиганов Е.А. и др. Влияние степени деформации сварных соединений углеродистых сталей на структурно-фазовое состояние и поля внутренних напряжений // Сварка и диагностика. 2016. № 3. С. 25–28.

9. Смирнов А.Н., Абабков Н.В., Ожиганов Е.А. и др. Особенности упругопластического перехода в сварных соединениях стали 09Г2С, выполненных дуговой сваркой при различных режимах тепловложения // Сварка и диагностика. 2017. № 4. С. 15–20.

10. Пикеринг Ф.Б. Физическое металловедение и разработка сталей. М.: Металлургия, 1982. 179 с.

11. Утевский Л.М. Дифракционная электронная микроскопия в металловедении. М.: Металлургия, 1973. 584 с.

12. Салтыков С.А. Стереометрическая металлография. М.: Металлография, 1970. 376 с.

13. Иванов Ю.Ф., Козлов Э.В. Объемная и поверхностная закалка конструкционной стали – морфологический анализ структуры // Изв. вузов. Физика. 2002. № 3. С. 5–23.

14. Козлов Э.В., Попова Н.А., Конева Н.А. Фрагментированная субструктура, формирующаяся в ОЦК-сталях при деформации // Изв. РАН. Серия физическая. 2004. Т. 68, № 10. С. 1419–1427.

15. Конева Н.А., Козлов Э.В. Физическая природа стадийности пластической деформации // Структурные уровни пластической деформации и разрушения. Под ред. В.Е. Панина. Новосибирск: Наука. Сиб. отделение, 1990. С. 123–186.

16. Конева Н.А., Козлов Э.В. Физическая природа стадийности пластической деформации // Изв. вузов. Физика. 1990. № 2. С. 89–106.

17. Абабков Н.В., Смирнов А.Н., Данилов В.И. и др. Влияние исходного состояния образцов из стали 20 на структурно-фазовое состояние в устойчивой зоне локализации макродеформаций // В сборнике: Инновации в машиностроении. Сборник трудов X Международной научно-практической конференция. Под редакцией В.Ю. Блюменштейна. 2019. С. 352–359.

18. Смирнов А.Н., Князьков В.Л., Абабков Н.В. и др. Оценка напряженно-деформированного состояния сварных соединений углеродистых сталей после различных режимов тепловложения акустическим методом // Дефектоскопия. 2018. № 1. С. 40–46.

19. Абабков Н.В., Смирнов А.Н., Попова Н.А. Исследование структуры и свойств металла разрушенного и не разрушенного паропроводов из стали 20 после одинакового срока эксплуатации // Фундаментальные проблемы современного материаловедения. 2018. Т. 15, № 2. С. 176–181.

Информация об авторах

Н. В. Абабков – кандидат технических наук, заведующий кафедрой технологии машиностроения Кузбасского государственного технического университета им. Т.Ф. Горбачева.

В. И. Данилов – доктор физико-математических наук, главный научный сотрудник лаборатории физики прочности Института физики прочности и материаловедения СО РАН.

А. Н. Смирнов – доктор технических наук, профессор кафедры «Технологии машиностроения» Кузбасского государственного технического университета им. Т.Ф. Горбачева.

Н. А. Попова – кандидат технических наук, старший научный сотрудник кафедры физики, химии и теоретической механики Томского государственного архитектурно-строительного университета.

М. В. Пимонов – кандидат технических наук, доцент кафедры технологии машиностроения Кузбасского государственного технического университета им. Т.Ф. Горбачева.

References

1. Shklyarov, M. I., Osmakov, V. N. & Edachev, G. M. (1999). Nekotoryye osobennosti vydeleniya strukturno svobodnogo grafita v svarnykh soyedineniyakh paroprovodov iz uglerodistoy stali. *Teploenergetika*, (5), 21–26. (In Russ.).

2. RD 34.17.421-92. Tipovaya instruktsiya po kontrolyu i prodleniyu sroka sluzhby metalla osnovnykh elementov kotlov, turbin i truboprovodov teplovykh elektrostantsiy. (In Russ.).

3. STO-021-21-21-2003. Osnovnyye elementy kotlov, turbin i truboprovodov teplovykh elektricheskikh stantsiy. Kontrol' sostoyaniya metalla. Normy i trebovaniya. (In Russ.).

4. Smirnov, A. N. & Kozlov, E. V. (2004). Substruktura, vnutrenniye polya napryazheniy i problema razrusheniya paroprovodov iz stali 12KH1MF. Kemerovo: Kuzbassvuzizdat. P. 163. (In Russ.).

5. Smirnov, A. N., Kozlov, E. V. & Ababkov, N. V. i dr. (2010). Sovremennoye metodicheskoye obespecheniye dlya otsenki sostoyaniya metalla potentsial'no opasnogo oborudovaniya. Chast' 1.

Mikroskopiya i rentgenostrukturnyy analiz. *Vestnik KuzGTU*, (4), 62–68. (In Russ.).

6. Smirnov, A. N., Ababkov, N. V. & Glinka, A. S. i dr. (2011). Akusticheskiye i fiziko-mekhanicheskiye pokazateli teploustoychivoy stali v okrestnosti treshchiny. *Uprochnyayushchiye tekhnologii i pokrytiya*, (10), 40–45. (In Russ.).

7. Zuyev, L. B., Danilov, V. I. & Barannikova, S. A. i dr. (2018). O prirode uprugoplasticheskogo invarianta deformatsii. *ZHTF*, *88*(6), 855–859. (In Russ.).

8. Smirnov, A. N., Kozlov, E. V. & Ozhiganov, E. A. i dr. (2016). Vliyaniye stepeni deformatsii svarnykh soyedineniy uglerodistykh staley na strukturno-fazovoye sostoyaniye i polya vnutrennikh napryazheniy. *Svarka i diagnostika*, (3), 25–28. (In Russ.).

9. Smirnov, A. N., Ababkov, N. V. & Ozhiganov, E. A. i dr. (2017). Osobennosti uprugoplasticheskogo perekhoda v svarnykh soyedineniyakh stali 09G2S, vypolnennykh dugovoy svarkoy pri razlichnykh rezhimakh teplovlozheniya. *Svarka i diagnostika*, (4), 15–20. (In Russ.).

10. Pikering, F. B. (1982). Fizicheskoye metallovedeniye i razrabotka staley. M.: Metallurgiya. P. 179. (In Russ.).

11. Utevskiy, L. M. (1973). Difraktsionnaya elektronnaya mikroskopiya v metallovedenii. M.: Metallurgiya. P. 584. (In Russ.).

12. Saltykov, S. A. (1970). Stereometricheskaya metallografiya. M.: Metallografiya. P. 376. (In Russ.).

13. Ivanov, Yu. F. & Kozlov, E. V. (2002). Ob"yemnaya i poverkhnostnaya zakalka konstruktsionnoy stali – morfologicheskiy analiz struktury. *Izv. vuzov. Fizika*, (3), 5–23. (In Russ.).

14. Kozlov, E. V., Popova, N. A. & Koneva, N. A. (2004). Fragmentirovannaya substruktura, formiruyushchayasya v OTSK-stalyakh pri deformatsii. *Izv. RAN. Seriya fizicheskaya*, *68*(10), 1419–1427. (In Russ.).

15. Koneva, N. A. & Kozlov, E. V. (1990). Fizicheskaya priroda stadiynosti plasticheskoy deformatsii. Strukturnyye urovni plasticheskoy deformatsii i razrusheniya. Pod red. V.E. Panina. Novosibirsk: Nauka. Sib. Otdeleniye. P. 123–186. (In Russ.).

16. Koneva, N. A. & Kozlov, E. V. (1990). Fizicheskaya priroda stadiynosti plasticheskoy deformatsii. *Izv. vuzov. Fizika*, (2), 89–106. (In Russ.).

17. Ababkov, N. V., Smirnov, A. N. & Danilov, V. I. i dr. (2019). Vliyaniye iskhodnogo sostoyaniya obraztsov iz stali 20 na strukturno-fazovoye sostoyaniye v ustoychivoy zone lokalizatsii makrodeformatsiy. *V sbornike: Innovatsii v mashinostroyenii. Sbornik trudov X Mezhdunarodnoy nauchno-prakticheskoy konferentsiya. Pod redak-tsiyey V.Yu. Blyumenshteyna*, 352–359. (In Russ.).

18. Smirnov, A. N., Knyaz'kov, V. L. & Ababkov, N. V. i dr. (2018). Otsenka napryazhenno-deformirovannogo sostoyaniya svarnykh soyedineniy uglerodistykh staley posle razlichnykh rezhimov teplovlozheniya akusticheskim metodom. *Defektoskopiya*, (1), 40–46. (In Russ.).

19. Ababkov, N. V., Smirnov, A. N. & Popova, N. A. (2018). Issledovaniye struktury i svoystv metalla razrushennogo i ne razrushennogo paroprovodov iz stali 20 posle odinakovogo sroka ekspluatatsii. *Fundamental'nye problemy sovremennogo materialovedenia (Basic Problems of Material Science (BPMS))*, *15*(2), 176–181. (In Russ.).

Information about the authors

N. V. Ababkov – Candidate of Technical Sciences, Head of the Department of Mechanical Engineering Technology, T.F. Gorbachev Kuzbass State Technical University.

V. I. Danilov – Doctor of Physical and Mathematical Sciences, Chief Researcher of the Laboratory of Strength, Physics Institute of Strength Physics and Materials SB RAS.

A. N. Smirnov – Doctor of Technical Sciences, Professor of the Department of «Mechanical Engineering Technologies», T.F. Gorbachev Kuzbass State Technical University.

N. A. Popova – Candidate of Technical Sciences, Senior Researcher at the Department of Physics, Chemistry and Theoretical Mechanics, Tomsk State University of Architecture and Building.

M. V. Pimonov – Candidate of Technical Sciences, Associate Professor of the Department of Mechanical Engineering Technology, T.F. Gorbachev Kuzbass State Technical University.

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

Статья поступила в редакцию 14.11.2023; одобрена после рецензирования 18.01.2024; принята к публикации 05.02.2024.

The article was received by the editorial board on 14 Nov. 23; approved after reviewing 18 Jan. 24; accepted for publication 05 Feb. 24.

Фундаментальные проблемы современного материаловедения. 2024. Т. 21. № 1. С. 122–130
Fundamental'nye problemy sovremennogo materialovedenia (Basic Problems of Material Science (BPMS)). 2024; 1(21): 122–130

Научная статья
2.6.1. Металловедение и термическая обработка металлов и сплавов (технические науки)
УДК 621.791:621.771
doi: 10.25712/ASTU.1811-1416.2024.01.014

ВЛИЯНИЕ ТЕРМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ НА ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ВЫСОКОПРОЧНОГО ЧУГУНА ВЧ 50

Михаил Алексеевич Гурьев[1†], Сергей Геннадьевич Иванов[2], Вероника Викторовна Романенко[3], Артур Игоревич Аугсткалн[4], Михаил Николаевич Зенин[5], Евгения Владимировна Черных[6], Алексей Михайлович Гурьев[7]

[1, 2, 3, 4, 5, 6, 7] Алтайский государственный технический университет им. И.И. Ползунова, пр. Ленина, 46, 656038, Барнаул, Россия
[1, 2, 7] Уханьский текстильный университет, ул. ФангЖи, 1, 430073, Ухань, КНР
[1] Чжэцзян Брилиант Холодильное Оборудование Ко., ООО, Руао Промышленный парк, Синчан, провинция Чжэцзян, 312500, КНР
[1] gurievma@mail.ru†, https://orcid.org/0000-0002-9191-1787
[2] serg225582@mail.ru, https://orcid.org/0000-0002-5965-0249
[3] veronika_65@mail.ru, https://orcid.org/0000-0003-2444-4848
[4] augstkaln-a@yandex.ru
[5] mikhail.zenin.96@mail.ru
[6] jane_5@mail.ru, https://orcid.org/0000-0002-1128-8471
[7] gurievam@mail.ru, https://orcid.org/0000-0002-7570-8877

Аннотация. В работе представлены результаты микроструктурного анализа высокопрочного чугуна ВЧ 50. Степень глобулярности включений графита определяли через фактор формы F2, который в свою очередь определяется как отношение диаметров вписанной в частицу окружности к диаметру окружности, описанной вокруг частицы: чем ближе данное отношение к 1, тем выше степень глобулярности. Из данных о факторе формы F2 включений графита следует, что только 32,7 об. % графитных включений имеют близкую к глобулярной форму. Это свидетельствует о нарушении технологии модификации чугуна и получении в образце недомодифицированного графита. Проведенные исследования также показали, что представленный на исследование образец чугуна не проходил термической обработки, либо, в случае проведения термической обработки, она проводилась с неправильными параметрами: вероятнее всего температура термической обработки была меньше рекомендованной температуры (700 °С). Нарушение технологии модификации и дальнейшей термической обработки отливки приводит к ухудшению эксплуатационных характеристик чугуна. Проведение повторной термической обработки по правильному режиму позволило улучшить микроструктуру и нивелировать эти недостатки. После повторной термической обработки в виде отжига при температуре 700 °С в течение 4 часов с последующим охлаждением до 400 °С вместе с печью, далее – на воздухе, позволило увеличить долю сфероидизированных частиц графита с 32,7 до 65 об. %. Отжиг проводили с целью повышения прочностных свойств материала, а также пластичности и ударной вязкости.

Ключевые слова: термическая обработка, высокопрочные чугуны, графит, модификация, упрочнение, износостойкость, хрупкость, ударная вязкость, пластичность.

Благодарности: Металлографические исследования выполнены в Центре коллективного пользования АлтГТУ.

Для цитирования: Гурьев М.А., Иванов С.Г., Романенко В.В., Аугсткалн А.И., Зенин М.Н., Черных Е.В., Гурьев А.М. Влияние термической обработки на физико-механические свойства высокопрочного чугуна ВЧ 50 // Фундаментальные проблемы современного материаловедения. 2024. Т. 21, № 1. С. 122–130. doi: 10.25712/ASTU.1811-1416.2024.01.014.

© М.А. Гурьев, С.Г. Иванов, В.В. Романенко, А.И. Аугсткалн, М.Н. Зенин, Е.В. Черных, А.М. Гурьев, 2024

Original article

INFLUENCE OF HEAT TREATMENT ON PHYSICAL-MECHANICAL PROPERTIES OF HIGH STRENGTH CAST IRON VCh 50

Mikhail A. Guryev[1†], Sergey G. Ivanov[2], Veronika V. Romanenko[3], Artur I. Augstkaln[4], Mikhail N. Zenin[5], Evgeniya V. Chernykh[6], Alexey M. Guryev[7]

[1, 2, 3, 4, 5, 6, 7] I.I. Polzunov Altai State Technical University, Lenin Pr., 46, Barnaul, 656038, Russia
[1, 2, 7] Wuhan Textile University, FangZhi Road, 1, Wuhan, 430073, China
[1] Zhejiang Briliant Refrigeration Equipment Co., Ltd., Ruao Industry Park, Xingchang, Zhejiang Province, 312500, China
[1] gurievma@mail.ru[†], https://orcid.org/0000-0002-9191-1787
[2] serg225582@mail.ru, https://orcid.org/0000-0002-5965-0249
[3] veronika_65@mail.ru, https://orcid.org/0000-0003-2444-4848
[4] augstkaln-a@yandex.ru
[5] mikhail.zenin.96@mail.ru
[6] jane_5@mail.ru, https://orcid.org/0000-0002-1128-8471
[7] gurievam@mail.ru, https://orcid.org/0000-0002-7570-8877

Abstract. The paper presents the results of microstructural analysis of high-strength cast iron VCh 50. The degree of globularity of graphite inclusions was determined through the shape factor F2, which in turn is defined as the ratio of the diameters of the circle inscribed in the particle to the diameter of the circle described around the particle: the closer this ratio is to 1, the higher degree of globularity. From the data on the shape factor F2 of graphite inclusions it follows that only 32.7 vol. % of graphite inclusions have a close to globular shape. This indicates a violation of the cast iron modification technology and the production of unmodified graphite in the sample. The studies also showed that the cast iron sample submitted for research did not undergo heat treatment, or, in the case of heat treatment, it was carried out with incorrect parameters: most likely the heat treatment temperature was lower than the recommended temperature (700 °C). Violation of the technology of modification and further heat treatment of the casting leads to a deterioration in the performance characteristics of cast iron. Carrying out repeated heat treatment according to the correct regime made it possible to improve the microstructure and level out these shortcomings. After repeated heat treatment in the form of annealing at a temperature of 700 °C for 4 hours, followed by cooling to 400 °C together with the furnace, then in air, it was possible to increase the proportion of spheroidized graphite particles from 32.7 to 65 vol. %. Annealing was carried out to increase the strength properties of the material, as well as ductility and toughness.

Keywords: heat treatment, ductile cast irons, graphite, modification, hardening, wear resistance, brittleness, impact strength, plasticity.

Acknowledgments: The metallographic research was carried out at the AltSTU Shared Use Center.

For citation: Guryev, M. A., Ivanov, S. G., Romanenko, V. V., Augstkaln, A. I., Zenin, M. N., Chernykh, E. V. & Guryev, A. M. (2024). Influence of heat treatment on physical-mechanical properties of high strength cast iron VCh 50. *Fundamental'nye problemy sovremennogo materialovedenia (Basic Problems of Material Science (BPMS))*, 21(1), 122–130. (In Russ.). doi: 10.25712/ASTU.1811-1416.2024.01.014.

Введение

В отечественной промышленности большое количество деталей для нужд машиностроения и других отраслей промышленности изготавливается из различных видов чугуна. Ранее считалось, что серьезным недостатком чугуна является его хрупкость и неудовлетворительная прочность при растяжении. Но в настоящее время чугуны – это материалы с высокими показателями устойчивости к ударным нагрузкам, термической стойкостью и износостойкостью. Физико-механические и эксплуатационные свойства высокопрочных чугунов различных марок сравнимы со свойствами конструкционных сталей, а по некоторым показателям даже значительно их превосходят [1].

Работая в экстремальных условиях, конструкционные детали неизбежно подвергаются циклическим механическим нагрузкам, негативным воздействиям температуры, давления, окружающей среды. Поэтому изучение структурных изменений в процессе эксплуатации, разработка методик по улучшению эксплуатационных свойств чугунов представляется актуальной задачей [2].

В настоящее время около половины заготовок и деталей машин составляют литые заготовки, так как технологии литейного производ-

ства являются основным и одним из наиболее целесообразных в экономическом плане способом их получения. На долю чугунных отливок приходится более 70% [3, 4] производства заготовок деталей. Для улучшения физико-механических свойств в дальнейшем отливки подвергают термической обработке – отжигу, нормализации, либо закалке с последующим отпуском [5]. Структуру и свойства чугуна в процессе и после окончания термообработки определяют на основе металлографического анализа.

Целью данной работы является исследование влияния термической обработки на эволюцию структуры и физико-механических свойств высокопрочных чугунов марки ВЧ 50. Чугун ВЧ-50 обладает высокой прочностью на разрыв, хорошей износостойкостью и отличными механическими свойствами, что позволяет использовать его в производстве блоков цилиндров, коленчатых и распределительных валов для двигателей внутреннего сгорания, для изготовления компонентов гидравлических и пневматических агрегатов, труб и фитингов.

Методика и материалы

В работе проведен металлографический анализ образца, выполненного из высокопрочного чугуна ВЧ 50 с шаровидной формой графита. Исследования проводились на отдельно отлитых заготовках, форма и размеры которых выполнены согласно ГОСТ 7293-85 (черт.2). Химический состав и механические свойства чугуна ВЧ 50 определялись на этих же образцах по выше указанному стандарту и представлены в таблицах 1, 2 [6].

Таблица 1. Химический состав чугуна ВЧ 50

Table 1. Chemical composition of cast iron VCh 50

Элемент	C	Si	Mn	S	P	Cr
Содержание элементов, %	2,7-3,7	0,8-2,9	0,3-0,7	до 0,02	до 0,1	до 0,15

Таблица 2. Механические свойства чугуна ВЧ 50 при 20 °С

Table 2. Mechanical properties of cast iron VCH 50 at 20 °C

Предел кратковременной прочности, МПа	Предел текучести для остаточной деформации, МПа	Относительное удлинение при разрыве, %	Твердость
500	320	7	НВ 10^{-1} = 153-245 МПа

Отливку образцов, представленных на анализ, получали методом литья в одноразовые песчано-глинистые формы. Для изготовления рабочей полости формы использовались неразъемные пластиковые модели, закрепленные на модельные плиты совместно с элементами литниково-питающей системы. Форма выполнена из двух полуформ ручной формовкой. Рабочая полость и литниковые каналы обрабатывались противопригарным покрытием на спиртовой основе Циркофлюид 1219Б (ТУ 2312-874-55778270-2009). Скрепление формы осуществлялось скобами и установкой дополнительных грузов непосредственно перед ее заполнением.

Выплавка чугуна осуществлялась в индукционной печи KGPS–350-0,5 (Китай) с набивным тиглем емкостью 500 кг. В качестве футеровочного материала применялась сухая кислая набивная масса FINMIX 0,8 на основе диоксида кремния. Экспресс-анализ для определения, контроля и корректировки химического состава сплава осуществлялся на эмиссионном спектрометре «АРГОН – 5СФ». Шихтовые материалы подбирались таким образом, чтобы исключить избыточное содержание серы (не более 0,02 % масс.) и наличия других демодифицирующих элементов. Расплав чугуна обрабатывался комплексным модификатором ФСМг6, при этом модификатор подавался на струю жидкого металла в момент выпуска из печи. Контроль температуры заливки осуществлялся переносным прибором ТЦП – 1800П при помощи сменного термоэлектрического преобразователя с НСХ типа В (ПР30 /ПР6) как в печи во время приготовления, так и в ковше перед

заливкой форм. Заливка форм производилась при температуре 1390-1450 °С. После затвердевания отливок их выбивали и осуществляли охлаждение на воздухе. После остывания отливки очищали от формовочной смеси на дробеметной установке.

Для металлографического анализа использовались темплеты из механически обработанных литых заготовок диаметром 10 мм и высотой 15 мм. Вырезку темплетов осуществляли на прецизионном отрезном станке «Microcut-201», затем осуществляли запрессовку темплетов в бакелитовый компаунд при помощи металлографического пресса «MetaPress». Шлифовку и полировку осуществляли на автоматическом шлифовально-полировальном станке «DigiPrep-P».

Металлографический анализ осуществляли при помощи металлографического микроскопа «Carl Zeiss Axio Observer Z1m» и программного комплекса «ThixoMet PRO» по методикам [9-16].

Результаты и обсуждения

На рисунке 1 представлена микроструктура полированного образца до его травления. Как видно из рисунка, графит в представленном образце неравномерно распределен по объему металлической матрицы, что приводит к анизотропии свойств чугуна и снижает его эксплуатационные характеристики.

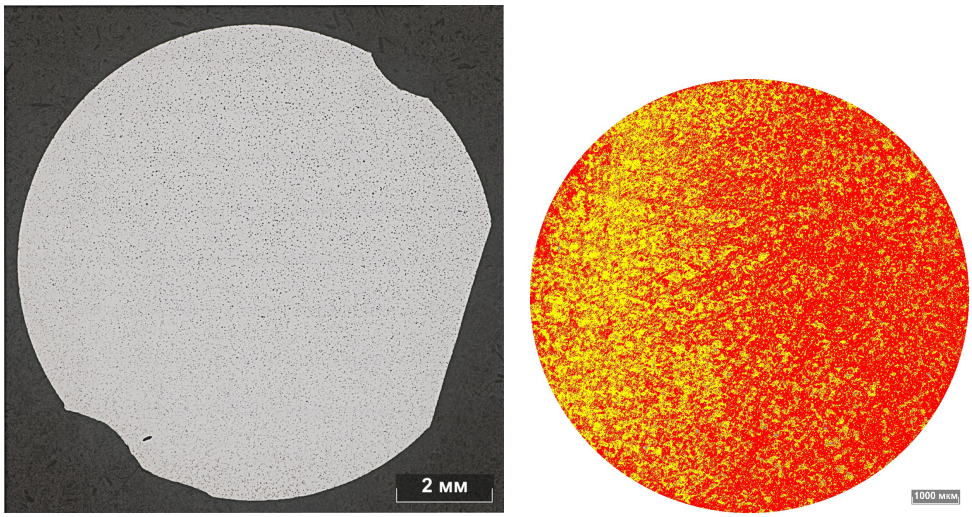


Рис.1. Микроструктура полированного образца для оценки формы графита, ×50

Fig.1. Microstructure of a polished sample for evaluating the shape of graphite, ×50

Формы включений графита – шаровидная (ШГф4), средний диаметр включений равен 29,4 мкм, и вермикулярная (ВГф1), средний размер включений – 44,2 мкм. Объемная доля включений графита составляет 3 % об. Графитные включения в соответствии с ГОСТ 3443-87 «Отливки из чугуна с различной формой графита. Методы определения структуры» распределены следующим образом: ВГф1(1,58 %) – ВГф2(1,96 %) – ВГф3(35,5 %) – ШГф1(0,004 %; д15) – ШГф3(5,33 %; д45) – ШГф4(34,7 %; д45) – ШГф5(20,9 %; д45). Подробное распределение включений графита по размерам и форме представлено в таблице 3.

Как видно из таблицы 3, наибольшая доля включений графита шаровидной формы приходится на диаметр от 19,7 до 29,4 мкм – 46,7 % включений, 38 об. % включений имеют диаметр в диапазоне от 10 до 19,7 мкм. На включения графита вермикулярной формы наибольшая доля приходится на диаметр от 10,2 до 27,2 мкм – 51,2 % включений. Соотношение включений графита шаровидной формы и включений вермикулярного графита – 13:1. Степень глобулярности включений графита определяли через фактор формы F2, который в свою очередь определяется как отношение диаметров вписанной в частицу окружности к диаметру окружности, описанной вокруг частицы: чем ближе данное отношение к 1, тем выше степень глобулярности. Из данных о факторе формы F2 включений графита следует, что только 32,7 об. % графитных включений имеют близкую к глобулярной форму. Это свидетель-

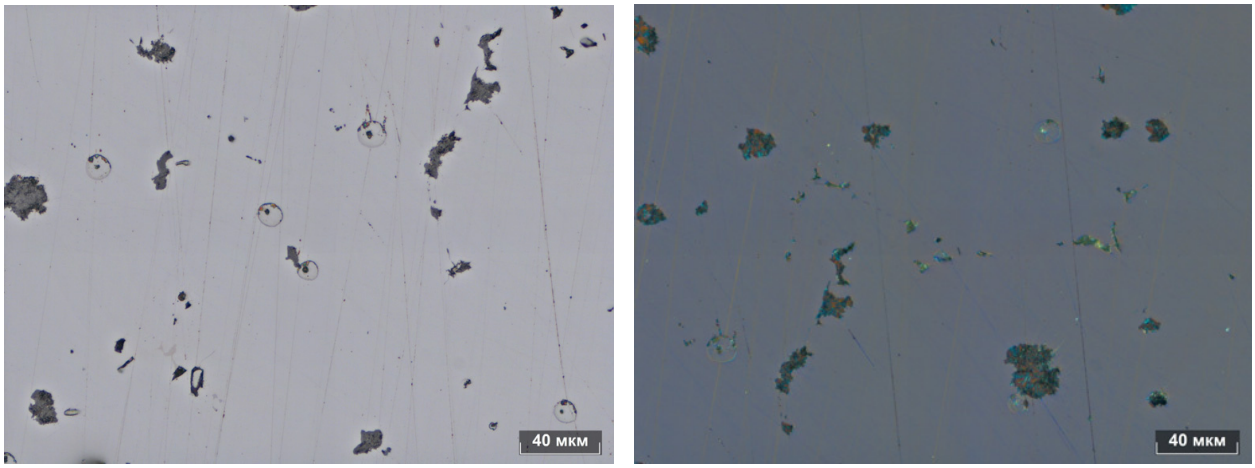
ствует о нарушении технологии модификации чугуна и получении в образце недомодифицированного графита. На рисунке 2 представлена микроструктура образца, на которой наблюдается включения графита неправильной морфологии. Такие включения являются центрами концентрации напряжений, что может приводить к образованию трещин. Это, в свою очередь, влияет на прочностные свойства чугуна, и прежде всего на его пластические свойства и ударную вязкость.

Таблица 3. Результаты исследования распределения графитных включений по размерам и степени глобулярности

Table 3. The results of the study of the distribution of graphite inclusions by size and degree of globularity

Объемное распределение графитных включений по диаметрам, мкм				
Вермикулярный графит				
№	от	до	Объем, %	Количество, шт/мм^3
1	10,2	27,2	51,2	211
2	27,2	44,2	36,2	34
3	44,2	61,2	5,55	3
4	61,2	78,2	7,01	2
Количество объектов				249
Среднее				29,8
Объемное распределение графитных включений по диаметрам, мкм				
Шаровидный графит				
№	от	до	Объем, %	Количество, шт/мм^3
1	10	19,7	38	2437
2	19,7	29,4	46,7	1151
3	29,4	39,1	13,5	172
4	39,1	48,8	1,85	14
Количество объектов				3771
Среднее				22,3

Объемное распределение графитных включений по фактору формы F2				
Вермикулярный графит				
№	от	до	Объем, %	Количество, шт/мм^3
1	0,17	0,25	5,04	10
2	0,25	0,33	30,3	61
3	0,33	0,42	38	103
4	0,42	0,5	26,7	76
Количество объектов				249
Среднее				0,37
Объемное распределение графитных включений по фактору формы F2				
Шаровидный графит				
№	от	до	Объем, %	Количество, шт/мм^3
1	0,5	0,59	28,4	1355
2	0,59	0,67	38,9	1470
3	0,67	0,76	27,2	817
4	0,76	0,84	5,5	131
Количество объектов				3771
Среднее				0,63

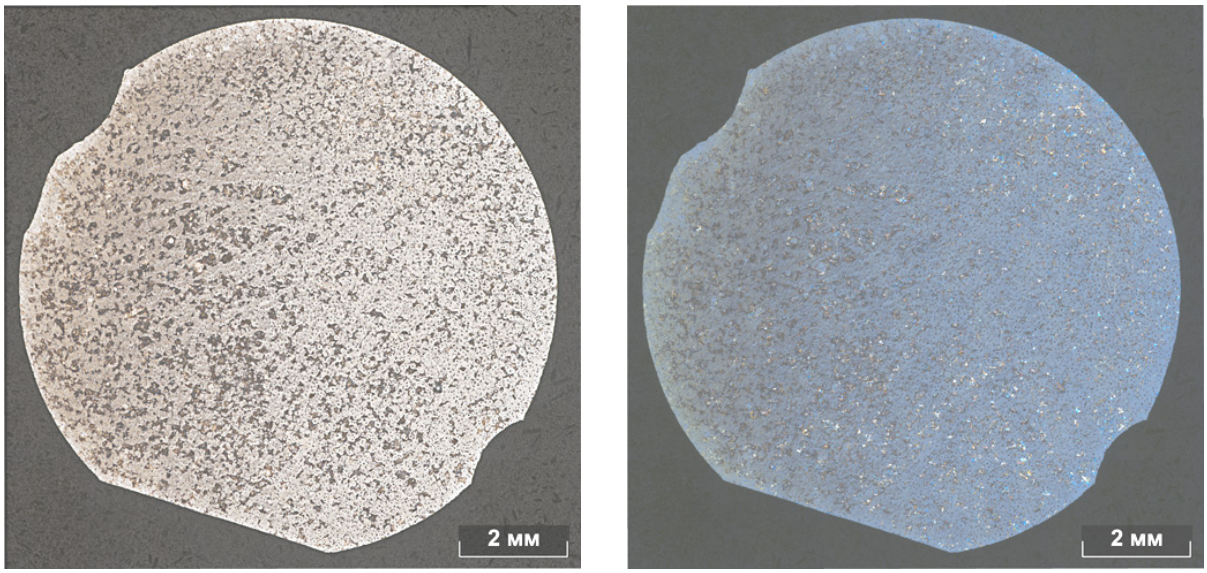


а) б)

Рис.2. Микроструктура полированного образца, ×500: а) в естественном свете, б) в поляризованном свете

Fig.2. Microstructure of a polished sample, ×500: a) without polarization, b) microstructure in polarized light

Определение структурно-фазового состояния матрицы проводились на травленом образце (рис.3) [17, 18]. Травление осуществлялось реактивом Бераха [19, 20]. Как видно из рисунка, металлическая матрица чугуна практически полностью состоит из феррита, на долю которого приходится 60,97 об. %. 39,03 об. % составляют графит и перлит, включения которого различимы в поляризованном свете (рис.3б).



а) б)

Рис.3. Образец после травления для оценки фазового состава, ×50: а) в естественном свете, б) в поляризованном свете

Fig.3. The sample after etching to evaluate the phase composition, ×50: a) without polarization, b) microstructure in polarized light

Для гомогенизации структуры высокопрочные чугуны подвергают отжигу при температуре 700 °С с выдержкой при этой температуре и последующим медленным охлаждением вместе с печью до 400 °С, далее – на воздухе. Такой вид термической обработки позволяет сформировать дополнительное количество глобулярных включений графита, а также повысить степень совершенности структуры.

Заключение

Проведенные исследования показали, что представленный на исследование образец чугуна не проходил термической обработки, либо, в случае проведения термической обработки, она проводилась с неправильными параметрами: вероятнее всего температура термической обработки была меньше рекомендованной температуры (700 °С). Об этом свидетельствует Перлит в виде мелких включений в основной фазе повышает прочность сплава, при этом не вызывая резкого снижения пластичности. Ферритные чугуны обладают высокой пластичностью, но нарушение режима модификации приводит к снижению прочностных свойств и неравномерному распределению напряжений в чугуне.

структура графитных включений в чугуне, изображение которой получено в поляризованном свете (рис.2б).

Список литературы

1. Щербединский Г.В. Чугун как перспективный материал XXI столетия // Металловедение и термическая обработка металлов. 2005. №7. С. 83–93.

2. Андреев В.В. Особенности формирования литой структуры высокопрочных чугунов и разработка эффективных технологий изготовления отливок с высокими параметрами эксплуатационных свойств: дис. … докт. техн. наук. Москва, 2012. 79 с.

3. Гурьев М.А., Фильчаков Д.С., Иванов С.Г., Гурьев А.М., Деев В.Б. Технология упрочнения стальных изделий в процессе литья // Литейщик России. 2013. № 6. С. 36–38.

4. Гиршович Н.Г. Чугунное литьё. Л.-М. Государственное научно-техническое издательство литературы по чёрной и цветной металлургии, 1978. 708 с.

5. Бокштейн Б.С. и др. Металловедение и термическая обработка стали и чугуна / справочник: в 3 т. М.: Интернет Инжиниринг, 2004. 24 с.

6. Марочник стали и сплавов [Электронный ресурс] / Официальный сайт http://www.splav-kharkov.com/mat_start.php?name_id=1500 Дата обращения 08. 01.2024.

7. Гурьев М.А., Иванов С.Г., Алонцева Д.Л., Иванова Т.Г., Гурьев А.М. Взаимосвязь химического состава насыщающей среды и диффузионного покрытия на сталях 45 и 45Л // Письма о материалах. 2014. Т. 4, № 3(15). С. 179–181.

8. Аугсткалн А.И., Гурьев М.А., Иванов С.Г. Влияние термообработки на ликвацию углерода в отливках, полученных литьем по газифицируемым моделям // Вестник Сибирского государственного индустриального университета. 2022. № 4 (42). С. 74–79.

9. Иванов С.Г., Гурьев А.М., Лыгденов Б.Д., Гурьев М.А. Морфология и фазовый состав диффузионного боридного слоя на основе металлографического анализа стали 45 // Вестник Сибирского государственного индустриального университета. 2023. № 1 (43). С. 59–65.

10. Гурьев М.А., Гурьев А.М., Иванов С.Г., Аугсткалн А.И. Поверхностное легирование чугунных отливок // Литейное производство. 2021. № 7. С. 6–8.

11. Гурьев М.А., Иванов С.Г., Кошелева Е.А., Гурьев А.М. Проблема инструментальных исследований элементарного состава тонких диффузионных покрытий на железоуглеродных сплавах // Ползуновский альманах. 2021. № 3. С. 3–6.

12. Гурьев М.А., Иванов А.Г., Иванов С.Г., Гурьев А.М. Упрочнение литых сталей поверхностным легированием из борсодержащих обмазок // Успехи современного естествознания. 2010. № 3. С. 123.

13. Иванов С.Г., Гурьев А.М., Земляков С.А., Гурьев М.А., Романенко В.В. Особенности методики подготовки образцов для автоматического анализа карбидной фазы стали Х12Ф1 после цементации в вакууме с применением программного комплекса "Thixomet PRO" // Ползуновский вестник. 2020. № 2. С. 165–168.

14. Гурьев М.А., Аугсткалн А.И., Гурьев А.М., Иванов С.Г. Структура и свойства многокомпонентных диффузионных покрытий на сером чугуне СЧ 25 // Фундаментальные проблемы современного материаловедения. 2020. Т. 17, № 1. С. 26–31.

15. Гурьев М.А., Иванов С.Г., Земляков С.А., Гурьев А.М. Износостойкий высокохромистый чугун, легированный медью // Ползуновский альманах. 2019. № 3. С. 136–138.

16. Иванов С.Г., Гурьев А.М., Марков А.М., Гурьев М.А., Габец А.В., Габец Д.А. Исследование микроструктуры диффузионных покрытий на чугуне ЧМН-35М, полученных химико-термической обработкой // Фундаментальные проблемы современного материаловедения. 2016. Т. 13. № 4. С. 497–500.

17. Гурьев М.А., Иванов С.Г., Кошелева Е.А., Логинова М.В., Гурьев А.М Исследование структуры литого композиционного материала на основе высокопрочного чугуна // Ползуновский альманах. 2015. № 2. С. 87–90.

18. Иванов С.Г., Гурьев А.М., Гурьев М.А., Мальков Н.В., Астахов Д.А., Романенко В.В., Черных Е.В. Исследование влияния термической обработки на структуру и свойства высокопрочного чугуна марки ВЧ 35 // Фундаментальные проблемы современного материаловедения. 2023. Т. 20. № 1. С. 123–131.

19. Иванов С.Г., Гурьев А.М., Гурьев М.А., Астахов Д.А., Мальков Н.В., Романенко В.В., Черных Е.В. Влияние термической обработки на структуру и свойства хромистого низколегированного износостойкого чугуна ЧХ3 // Фундаментальные проблемы современного материаловедения. 2023. Т. 20. № 1. С. 92–98.

20. Гурьев А.М., Гурьев М.А., Земляков С.А., Иванов С.Г. Выявление особенностей морфологии и фазового состава сталей методами специального металлографического травления // В сб. тезисов XVI Международной школы-семинара «Эволюция дефектных структур в конденсированных средах». 2020. С. 83–84.

Информация об авторах

М. А. Гурьев – кандидат техническихнаук, доцент, Алтайский государственный технический университет им. И.И. Ползунова, Уханьский текстильный университет,

Чжэцзян Брилиант Холодильное Оборудование Ко., ООО.

С. Г. Иванов – доктор технических наук, ведущий научный сотрудник, доцент, заведующий лабораторией микроскопии, Алтайский государственный технический университет им. И.И. Ползунова, Уханьский текстильный университет.

В. В. Романенко – кандидат физико-математических наук, доцент Алтайского государственного технического университета им. И.И. Ползунова.

А. И. Аугсткалн – аспирант Алтайского государственного технического университета им. И.И. Ползунова.

М. Н. Зенин – аспирант, инженер, младший научный сотрудник Алтайского государственного технического университета им. И.И. Ползунова.

Е. В. Черных – кандидат физико-математических наук, доцент Алтайского государственного технического университета им. И.И. Ползунова.

А. М. Гурьев – доктор технических наук, профессор, заведующий кафедрой Алтайского государственного технического университета им. И.И. Ползунова, профессор Уханьского текстильного университета.

References

1. Shcherbedinsky, G. V. (2005). Cast iron as a promising material of the 21st century. *Metal science and heat treatment of metals*, (7), 83–93. (In Russ.).

2. Andreyev, V. V. (2012). Osobennosti formirovaniya litoy struktury vysokoprochnykh chugunov i razrabotka effektivnykh tekhnologiy izgotovleniya otlivok s vysokimi parametrami ekspluatatsionnykh svoystv: dis. … dokt. tekhn. nauk. Moskva. P. 79. (In Russ.).

3. Guryev, M. A., Filchakov, D. S., Ivanov, S. G., Guryev, A. M. & Deev, V. B. (2013). Technology of strengthening steel products in the casting process. *Foundry worker of Russia*, (6), 36–38. (In Russ.).

4. Girshovich, N. G. (1978). Cast iron. L.-M. State scientific and technical publishing house of literature on ferrous and non-ferrous metallurgy. P. 708. (In Russ.).

5. Bokshtein, B. S. et al. (2004). Metal science and heat treatment of steel and cast iron / reference book: in 3 volumes. M.: Internet Engineering. P. 24. (In Russ.).

6. Marochnik stali i splavov [Elektronnyy resurs] / Ofitsial'nyy sayt http://www.splav-kharkov.com/mat_start.php?name_id=1500 Data obrashcheniya 08. 01.2024. (In Russ.).

7. Guryev, M. A., Ivanov, S. G., Alontseva, D. L., Ivanova, T. G. & Guryev, A. M. (2014). The relationship between the chemical composition of the saturating medium and the diffusion coating on steels 45 and 45L. *Letters on materials*, *4*(3(15)), 179–181. (In Russ.).

8. Augstkaln, A. I., Gur'yev, M. A. & Ivanov, S. G. (2022). The influence of heat treatment on the segregation of carbon in castings obtained by casting using gasified models. *Bulletin of the Siberian State Industrial University*, *4*(42), 74–79. (In Russ.).

9. Ivanov, S. G., Gur'yev, A. M., Lygdenov, B. D. & Gur'yev, M. A. (2023). Morphology and phase composition of the diffusion boride layer based on metallographic analysis of steel 45. *Bulletin of the Siberian State Industrial University*, *1*(43), 59–65. (In Russ.).

10. Gur'yev, M. A., Gur'yev, A. M., Ivanov, S. G. & Augstkaln, A. I. (2021). Surface alloying of cast iron castings. *Foundry production*, (7), 6–8. (In Russ.).

11. Gur'yev, M. A., Ivanov, S. G., Kosheleva, E. A. & Gur'yev, A. M. (2021). The problem of instrumental studies of the elemental composition of thin diffusion coatings on iron-carbon alloys. *Polzunovsky almanac*, (3), 3–6. (In Russ.).

12. Guryev, M. A., Ivanov, A. G., Ivanov, S. G. & Guryev, A. M. (2010). Strengthening of cast steels by surface alloying from boron-containing coatings. *Advances in modern natural science*, (3), 123. (In Russ.).

13. Ivanov, S. G., Gur'yev, A. M., Zemlyakov, S. A., Gur'yev, M. A. & Romanenko, V. V. (2020). Osobennosti metodiki podgotovki obraztsov dlya avtomaticheskogo analiza karbidnoy fazy stali Kh12F1 posle tsementatsii v vakuume s primeneniyem programmnogo kompleksa "Thixomet PRO". *Polzunovskiy vestnik*, (2), 165–168. (In Russ.).

14. Guryev, M. A., Augstkaln, A. I., Guryev, A. M. & Ivanov, S. G. (2020). Structure and properties of multicomponent diffusion coatings on gray cast iron SCh 25. *Fundamental'nye problemy sovremennogo materialovedenia (Basic Problems of Material Science (BPMS))*, *17*(1), 26–31. (In Russ.).

15. Guryev, M. A., Ivanov, S. G., Zemlyakov, S. A. & Guryev, A. M. (2019). Wear-resistant

high-chromium cast iron alloyed with copper. *Polzunovsky almanac*, (3), 136–138. (In Russ.).

16. Ivanov, S. G., Guryev, A. M., Markov, A. M., Guryev, M. A., Gabets, A. V. & Gabets, D. A. (2016). Study of the microstructure of diffusion coatings on ChMN-35M cast iron obtained by chemical-thermal treatment. *Fundamental'nye problemy sovremennogo materialovedenia (Basic Problems of Material Science (BPMS))*, *13*(4), 497–500. (In Russ.).

17. Guryev, M. A., Ivanov, S. G., Kosheleva, E. A., Loginova, M. V. & Guryev, A. M. (2015). Study of the structure of cast composite material based on high-strength cast iron. *Polzunovsky almanac*, (2), 87–90. (In Russ.).

18. Ivanov, S. G., Guryev, A. M., Guryev, M. A., Malkov, N. V., Astakhov, D. A., Romanenko, V. V. & Chernykh, E. V. (2023). Study of the influence of heat treatment on the structure and properties of high-strength cast iron grade VCh 35. *Fundamental'nye problemy sovremennogo materialovedenia (Basic Problems of Material Science (BPMS))*, *20*(1), 123–131. (In Russ.).

19. Ivanov, S. G., Guryev, A. M., Guryev, M. A., Astakhov, D. A., Malkov, N. V., Romanenko, V. V. & Chernykh, E. V. (2023). The influence of heat treatment on the structure and properties of chromium low-alloy wear-resistant cast iron ChKh3. *Fundamental'nye problemy sovremennogo materialovedenia (Basic Problems of Material Science (BPMS))*, *20*(1), 92–98. (In Russ.).

20. Gur'yev, A. M., Gur'yev, M. A., Zemlyakov, S. A. & Ivanov, S. G. (2020). Vyyavleniye osobennostey morfologii i fazovogo sostava staley metoda-mi spetsial'nogo metallograficheskogo travleniya. *V sb. tezisov XVI Mezhdunarodnoy shkoly-seminara «Evolyutsiya defektnykh struktur v kondensirovannykh sredakh»*, 83–84. (In Russ.).

Information about the authors

M. A. Guryev – Candidate of Technical Sciences, Assistant professor, I.I. Polzunov Altai State Technical University, Wuhan Textile University, Zhejiang Briliant Refrigeration Equipment Co., Ltd.

S. G. Ivanov – Doctor of Technical Sciences, Chief Researcher, Associate Professor, Head of the Laboratory of Microscopy, I.I. Polzunov Altai State Technical University, Wuhan Textile University.

V. V. Romanenko – Candidate of Physical and Mathematical Sciences, Assistant Professor, I.I. Polzunov Altai State Technical University.

A. I. Augstkaln – Graduate Student, I.I. Polzunov Altai State Technical University.

M. N. Zenin – Graduate Student, Engineer, Junior Researcher, I.I. Polzunov Altai State Technical University.

E. V. Chernykh – Candidate of Physical and Mathematical Sciences, Assistant Professor, I.I. Polzunov Altai State Technical University.

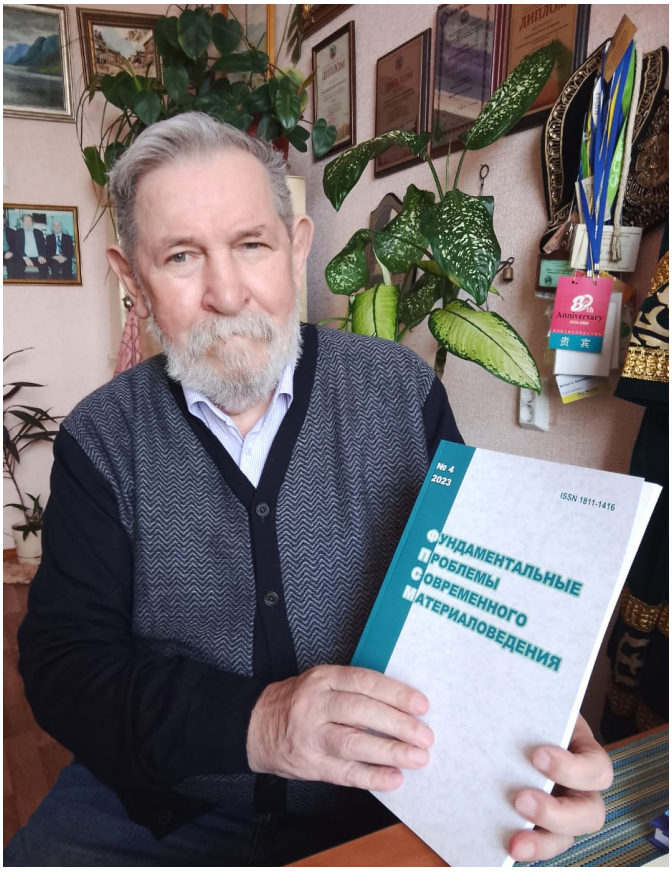
A. M. Guryev – Doctor of Technical Sciences, Professor, Head of department, I.I. Polzunov Altai State Technical University; Professor, Wuhan Textile University.

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

Статья поступила в редакцию 14.11.2023; одобрена после рецензирования 18.01.2024; принята к публикации 05.02.2024.

The article was received by the editorial board on 14 Nov. 23; approved after reviewing 18 Jan. 24; accepted for publication 05 Feb. 24.

Юбилей главного редактора журнала
«Фундаментальные проблемы современного материаловедения»,
Заслуженного деятеля науки РФ, профессора,
доктора физико-математических наук
Старостенкова Михаила Дмитриевича



15 января 2024 года исполнилось 80 лет Михаилу Дмитриевичу Старостенкову – Заслуженному деятелю науки Российской Федерации, основателю научной школы «Эволюция дефектных структур в конденсированных средах», главному редактору журнала «Фундаментальные проблемы современного материаловедения», доктору физико-математических наук, профессору кафедры «Физика», главному научному сотруднику научного управления Алтайского государственного технического университета им. И.И. Ползунова (г. Барнаул).

В 1966 г. Михаил Дмитриевич окончил Томский государственный университет (специальность «Теоретическая физика», факультет «Физический»).

1966-1967 гг. – инженер (г. Нальчик). С 1967 г. по 1976 г. работал в Томском политехническом университете.

С 1969 г. – аспирант Томского политехнического университета (специальность «Физика», специализация «Теоретическая физика»). 1975 г. – кандидат физико-математических наук (специальность «Физика твердого тела»).

В 1976-1983 гг. работал в Алтайском государственном университете (г. Барнаул).

В 1980 году присвоено звание доцента. С 1983 года занимается преподавательской и научной деятельностью в Алтайском государственном техническом университете им. И.И. Ползунова (г. Барнаул).

1994 г. – доктор физико-математических наук (диссертация в форме научного доклада).

Под руководством Старостенкова М.Д. подготовлены и защищены 58 научных работ на соискание учёной степени кандидата наук и 11 – на соискание учёной степени доктора наук.

В 2000 г. – «Соросовский профессор»; 2001 г. – лауреат премии Администрации Алтайского края «За высокие достижения в области науки и техники»; в 2002 году награждён Сибирским отделением РАН почётной грамотой за большой вклад в становление науки и инженерного дела на Алтае и подготовку научно-педагогических кадров; 1997-2003 гг. – лауреат государственной научной стипендии в области физики и астрономии; в 2002 г. награжден Почетной грамотой и медалью М.А. Лаврентьева президиума СО РАН за вклад в становление и развитие науки и инженер-

ного дела на Алтае; 2004 г. – Почетная грамота Администрации Алтайского края за большой вклад в науку и образование Алтайского края.

В 2004 г. награжден медалью «45 лет Восточно-Казахстанскому государственному техническому университету» (г. Усть-Каменогорск). В 2008 г. Российской Академией Естествознания присвоено почетное звание основателя научной школы «Теория и компьютерное моделирование в физике конденсированного состояния».

2010 г. – лауреат первого краевого конкурса среди научных и научно-педагогических работников, участвующих в решении задач социально-экономического развития Алтайского края в номинации «Профессор года».

В 2011 г. награжден медалью «За заслуги перед Восточно-Казахстанским государственном университетом» (г. Усть-Каменогорск), 2012 г. – награжден медалью «За заслуги перед Алтайским государственном техническим университетом», 2013 г. – награжден орденом LABORE ET SCIENTIA (ТРУДОМ И ЗНАНИЕМ), Администрацией Алтайского края награжден медалью «За заслуги в труде».

2014 г. – Премия Алтайского края в области науки и техники.

2015 г. – лучший работник АлтГТУ им. И.И. Ползунова в области международного сотрудничества.

2015 г. – Профессор года» по направлению естественные науки в конкурсе 2015 года «Интеллектуальный капитал Алтая».

В 2018 г. награжден медалью «За заслуги во имя созидания».

С 1997 года возглавляет докторантуру по физике конденсированного вещества.

Старостенков М.Д. является членом межгосударственного совета стран СНГ по физике прочности и пластичности, членом секции по физике прочности и пластичности совета РАН по физике конденсированного состояния.

Аккредитован и включен в Федеральный реестр экспертов научно-технической сферы.

Член секции по физике прочности и пластичности совета РАН по физике конденсированного состояния.

Член международных научных обществ материаловедов IUMRS, MRS, EMRS, входит в состав президиума ассоциации материаловедов Сибири.

Член научно-консультативного (редакционного) совета рецензируемого международного журнала «Journal of Alloys and Compound».

Старостенков М.Д. является главным редактором международного специализированного научного журнала "Фундаментальные проблемы современного материаловедения", включенного 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. Журнал включен в каталог периодических изданий Ульрих, 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.

Член редколлегии международного специализированного научного журнала "Фундаментальные проблемы современного материаловедения".

Член редакционной коллегии журнала ВАК и Scopus "Письма о материалах".

Член редакционного совета издания «Materials Research Foundations» (издательство «Trans Tech Publications Ltd.»).

Участник и руководитель десятков грантов, в том числе РФФИ, ВШ РФ, МОПО, EMRS, COSIRES'98 (Япония), Edvanc (Индия) и др.

По результатам научных исследований Старостенковым М.Д. опубликовано более 350 статей в журналах, индексируемых в БД «Web of Science», 225 статей в журналах, индексируемых в БД «Scopus», 1420 статей в журналах, индексируемых в РИНЦ.

Опубликовано 23 монографии. Получено 27 свидетельств о государственной регистрации программ для ЭВМ и одно ноу-хау.

Сделано 1040 докладов на всероссийских и международных конференциях (г. Страсбург, Франция; г. Сан-Франциско, США; г. Мадрас, Индия; г. Будапешт, Венгрия; г. Прага, г. Брно, Чехия; г. Варшава, Польша; г. Оттава, Канада; г. Фрайбург, Германия; г. Рива-дель-Гарда, Италия; Мальта; г. Трондхейм, Норвегия; г. Шеньчжень, г. Циньхуандао, Китай; г. Вена, Австрия; г. Гренобль, Франция; г. Лондон, Великобритания; г. Хайфа, Израиль; г. Сеул, Корея).

Согласно анализа публикационной активности Старостенкова М.Д., индекс Хирша: РИНЦ – 45, Scopus – 19, Web of Science – 16.



Редакционная коллегия журнала, кафедра «Физики» АлтГТУ, ученики от всей души поздравляют Михаила Дмитриевича Старостенкова с юбилеем, желают ему новых творческих успехов и свершений, крепкого здоровья и семейного благополучия!

Отпечатано в типографии АлтГТУ. Адрес: 656038, Алтайский край, г. Барнаул, пр. Ленина, д. 46

Сдано в набор 19.03.2024 г. Подписано в печать 25.03.2024 г. Дата выхода в свет 29.03.2024 г.
Формат 60x84 1/8 Бумага офсет Гарнитура Таймс Печать цифровая
Усл. печ. л. 14,88 / Тираж 250 экз. Заказ № 15