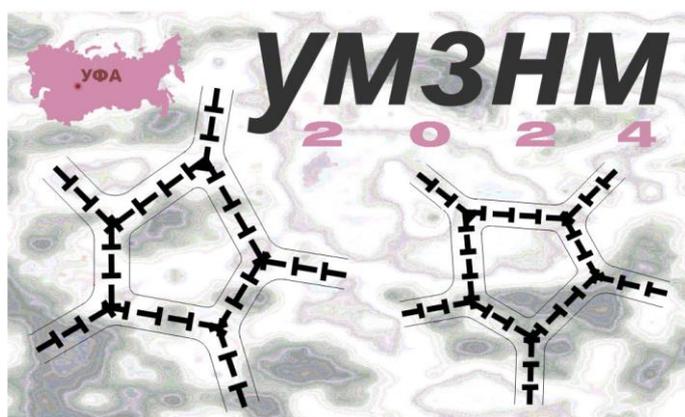


# УЛЬТРАМЕЛКОЗЕРНИСТЫЕ И НАНОСТРУКТУРНЫЕ МАТЕРИАЛЫ



*Сборник трудов  
Открытой школы-конференции стран СНГ  
(г. Уфа, 30 сентября – 4 октября 2024 г.)*

**МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ  
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ  
РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК  
ИНСТИТУТ ПРОБЛЕМ СВЕРХПЛАСТИЧНОСТИ МЕТАЛЛОВ РАН УФИМСКИЙ  
УНИВЕРСИТЕТ НАУКИ И ТЕХНОЛОГИЙ  
УФИМСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ НЕФТЯНОЙ ТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ  
ЕВРАЗИЙСКИЙ НАУЧНО-ОБРАЗОВАТЕЛЬНЫЙ ЦЕНТР МИРОВОГО УРОВНЯ**

# **УЛЬТРАМЕЛКОЗЕРНИСТЫЕ И НАНОСТРУКТУРНЫЕ МАТЕРИАЛЫ**

*Сборник трудов*

*Открытой школы-конференции стран СНГ  
(г. Уфа, 30 сентября – 4 октября 2024 г.)*

**Уфа  
РИЦ УУНиТ  
2024**

УДК 539.3/.5+620.18+621.7  
ББК 22.251+22.37+24.51+34.2+34.62  
У51

*Печатается по решению кафедры физики  
и технологии наноматериалов УУНиТ  
Протокол № 6 от 14.06.2024 г.*

**Редакционная коллегия:**

**Мулюков Радик Рафикович**, д.ф.-м.н., член-корреспондент РАН, профессор, научный руководитель ИПСМ РАН;  
**Назаров Айрат Ахметович**, д.ф.-м.н., зам. директора по научной работе ИПСМ РАН;  
**Баимова Юлия Айдаровна**, д.ф.-м.н., профессор РАН, зав. лабораторией ИПСМ РАН;  
**Шарафуллин Ильдус Фанисович**, д.ф.-м.н., профессор;  
**Юмагузин Юлай Мухаметович**, д.ф.-м.н., проф., профессор кафедры ФТН УУНИТ

**Ультрамелкозернистые и наноструктурные материалы:**

У51 сборник трудов Открытой школы-конференции стран СНГ (г. Уфа, 30 сентября – 4 октября 2024 г.) / отв. ред. А.А. Назаров. – Уфа: РИЦ УУНиТ, 2024. – 357 с. URL: <https://uust.ru/media/documents/digital-publications/2024/121.pdf> – Загл. с титула экрана.  
ISBN 978-5-7477-5929-9

В сборнике представлены последние достижения в области разработки и исследования ультрамелкозернистых и наноструктурных материалов. Представленные доклады посвящены проблемам получения и изучения микро- и атомной структуры, физических и механических свойств этих материалов, а также результатам исследования фазовых превращений и структуры границ зерен в них. Рассмотрены вопросы обработки и практического применения ультрамелкозернистых и наноструктурных материалов.

**Ultrafine Grained and Nanostructured Materials:**

U51 Abstracts of the Open School-Conference of NIS countries (Ufa, September, 30 – October, 4). – Ufa, Ufa University of Science and Technology, 2024. – 357 p. URL: <https://uust.ru/media/documents/digital-publications/2024/121.pdf> – Title from the tile screen.

ISBN 978-5-7477-5929-9

The book presents the latest achievements in the development and study of ultrafine grained and nanostructured materials. The reports presented are devoted to the problems of processing and studies of the micro- and atomic structure, physical and mechanical properties of these materials and the results of studies of phase transformations and grain boundary structure in them as well. Problems of practical applications of ultrafine grained and nanostructured materials are considered.

УДК 539.3/.5+620.18+621.7  
ББК 22.251+22.37+24.51+34.2+34.62

ISBN 978-5-7477-5929-9

© УУНиТ, 2024  
© ИПСМ РАН, 2024

# МЕТОДЫ РАСЧЁТА ШИРИНЫ ЗАПРЕЩЁННОЙ ЗОНЫ ПОЛУПРОВОДНИКОВ

Н. А. Авдеев, Л. П. Воронина

*Петрозаводский государственный университет, г. Петрозаводск, Республика Карелия*  
[navdeev@petsu.ru](mailto:navdeev@petsu.ru)

В настоящее время широкое распространение получили квантово - химические расчёты, с помощью которых можно теоретически определить ширину запрещённой зоны для вновь созданных материалов. При этом возникает необходимость отработать методики расчёта ширины запрещённой зоны для известных полупроводников.

Расчеты проводились в программе Gamess [1] для модельного наноструктурного кластера кремния, состоящего из 2-х элементарных ячеек, на рис. 1а оборванные связи заполнены водородом, а на рис. 1б представлена структура без заполнения оборванных связей водородом.

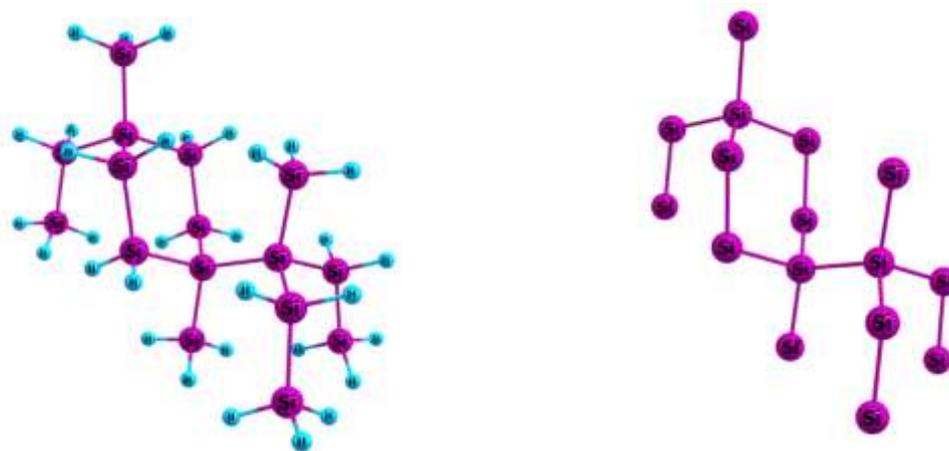


Рис. 1. а) Структура Si с заполнением оборванных связей водородом Si16H32, б) Структура Si без заполнения оборванных связей водородом Si16.

Для модельной структуры Si16H32с заполнением оборванных связей водородом рис. 1а была рассчитана ширина запрещённой зоны  $E_g = 4.28$  эВ с помощью ограниченного метода Хартри-Фока и метода DFT с использованием функционала SLATER и базиса  $spVDz$  как для кремния, так и для водорода.

Далее с помощью этого же метода проведены расчёты для модельных структур, разных размеров, содержащих от 5 до 96 атомов кремния, при заполнении оборванных связей водородом. На графике рис. 2 представлены значения ширины запрещённой зоны от числа атомов кремния.



Рис. 2. Зависимость ширины запрещённой зоны кремния от количества атомов в кластере

Как видно из графика, ширина запрещённой зоны уменьшается с увеличением размера структуры до 96 атомов  $E_g = 2.13$  эВ, что в два раза больше экспериментально определенного для кремния значения  $E_g = 1.12$  эВ [2].

Основная проблема расчета электрофизических параметров макроскопических структур полупроводников и диэлектриков состоит в том, что большинство квантово-химических программ позволяет обрабатывать структуры только до сотни атомов. Согласно положениям квантовой механики с уменьшением размера структуры возникает квантово-размерный эффект, который в частности проявляется в увеличении ширины запрещенной зоны материалов. Этот эффект и оказывает влияние на результаты расчетов приведенных на рис. 2.

Поэтому возникает необходимость подбирать методику расчета, таким образом, чтобы результаты расчета структур малых размеров соответствовали по энергетике макроскопическим параметрам исследуемых материалов.

Кроме увеличения размера структур значения  $E_g$  соответствующие макроскопическим параметрам материала можно получить еще одним способом. Для этого так же, как и в предыдущем случае, построен кластер кремния, состоящий из 2-х элементарных ячеек, однако оборванные связи не были заполнены водородом рис. 1б. Проведена оптимизация геометрии. Ограниченным методом Хартри – Фока для открытых оболочек и последующим расчетом DFT методом, с применением различных функционалов, получены значения ширины запрещённой зоны в диапазоне от 0.04 эВ до 3.71 эВ. Наиболее близкие к реальным величинам значения получены для функционалов: B3LYP, pbe0, BHHLYP. Результаты расчётов приведены в таблице 1.

Таблица 1. Результаты расчёта ширины запрещённой зоны чистого кремния без заполнения оборванных связей водородом с использованием различных функционалов

Функционал	pbe	B3LYP	X3LYP	pbe0	BHHLYP	p86
$E_g$ , (эВ)	0.04	0.51	0.56	0.65	1.77	3.71

Так как полученные результаты отличаются от экспериментальной величины, было исследовано влияние доли Хартри - Фоковского обмена (HFx) в гибридном функционале B3LYP. Как можно увидеть из результатов вычислений, с увеличением параметра HFx от 0,4 до 0,5 увеличивается ширина запрещённой зоны. Полученные значения достаточно близки к табличным значениям. Наиболее точное совпадение с экспериментальным значением ширины запрещенной зоны кремния получается при доле Хартри – Фоковского обмена 0.45 с использованием функционала B3LYP. Результаты представлены в таблице 2.

Таблица 2. Результаты расчёта ширины запрещённой зоны с использованием функционала B3LYP с различной долей Хартри - Фоковского обмена.

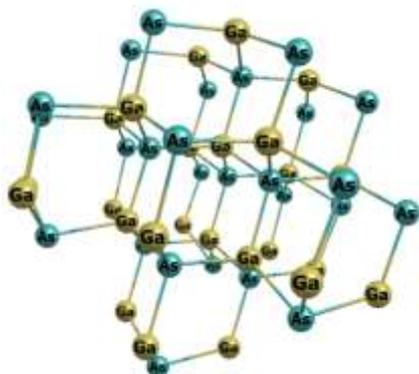
HFx	0.4	0.45	0.5
$E_g$ , эВ	0.95	1.12	1.31

Исследована еще одна возможность рассчитать ширину запрещенной зоны кремния методом RHF + DFT для неоптимизированной структуры, состоящей из 64 атомов кремния без заполнения оборванных связей атомами водорода (данные о структуре элементарной ячейки были взяты из базы МИНКРИСТ [3]). В расчетах использован базис 88-31G\* и функционал CAMB3LYP. Полученное значение точно совпадает с экспериментальным и равно 1.12 эВ.

Данная методика вполне применима не только для материалов, состоящих из одного элемента таблицы Менделеева, но и для полупроводников представляющих собой химические соединения, например арсенид галлия. Был построена модельная структура, состоящая из 8-ми элементарных ячеек Ga<sub>25</sub>As<sub>26</sub>. Атомы, имеющие только одну связь, были

удалены. После чего проводилась оптимизация методом сопряженного градиента (Conjugate Gradients) в силовом поле UFF. Длина связи Ga – As, полученная в результате оптимизации, отличается от табличной величины на 1.2 %.

Рис. 3. Кластер арсенида галлия Ga<sub>25</sub>As<sub>26</sub>



Для полученной структуры с помощью ограниченного метода Хартри-Фока для открытых оболочек рассчитана ширина запрещенной зоны с использованием различных базисов и в некоторых случаях дополнительно был применён метод DFT таблица 3. Значение  $E_g = 1,42$  эВ достаточно близкое к ширине запрещенной зоны для массивного материала 1,43 эВ [2] получено с использованием базиса MINI и функционала P86.

Таблица 3. Ширина запрещенной зоны структуры арсенида галлия

Базис/ метод	6-31G (ROHF)	MINI (ROHF)	MINI+B3LYP (HFX=0.5) (ROHF+DFT)	6-31G +B3LYP (HFX=0.75) (ROHF+DFT)	MINI+P86	Табличная величина [2]
$E_g$ , эВ	10.97	5.13	1.04	0.67	1.42	1.43

В результате проведенных исследований получена зависимость изменения ширины запрещенной зоны от размера наноструктуры кремния, подобраны методы расчета ширины запрещенной зоны макрокристалла полупроводника, состоящего из одного элемента кремния и полупроводникового химического соединения арсенида галлия. Получение значения  $E_g$  соответствующего макроскопическому материалу возможно при расчете не оптимизированных модельных структур, имеющих геометрию макрокристалла.

#### Литература

1. <https://www.msg.chem.iastate.edu/gamess/download.html>
2. Киселева Н.Н., Дударев В.А., Коржуев М.А. База данных по ширине запрещенной зоны неорганических веществ и материалов // Материаловедение. 2015. №7. С. 3-8
3. WWW-МИНКРИСТ URL: <https://mincryst.iem.ac.ru/rus/>

## СТРУКТУРА И ТВЕРДОСТЬ ХОЛОДНО- И КРИОКАТАННОГО СПЛАВА 1570С ПОСЛЕ ОБРАБОТКИ ТОКАМИ ВЫСОКОЙ ПЛОТНОСТИ

**Е.В. Автократова, О.Ш. Ситдиков, Р.Р. Загитов, С.В. Крымский, И.Ш. Валеев,  
А.Х. Валеева, О.Э. Латыпова, М.В. Маркушев**

*Институт проблем сверхпластичности металлов РАН, г. Уфа  
avtokratova@imsp.ru*

Исследовали влияние температуры предварительной прокатки на структуру и твердость промышленного алюминиевого сплава 1570С (Al-5,0Mg-0,18Mn-0,20Sc-0,08Zr-0,01Fe-0,01Si (вес.%), содержащего наноразмерные выделения  $Al_3(Sc,Zr)$ , после электроимпульсной обработки (ЭИО) короткими импульсами переменного тока высокой плотности. Заготовки, вырезанные из гомогенизированного слитка, подвергали изотермической прокатке до суммарной степени обжатия  $\sim 80\%$  при комнатной температуре и температуре жидкого азота ( $-196^\circ\text{C}$ ) (холодная и криогенная прокатка, соответственно). ЭИО проводили однократно с длительностью импульса  $\sim 100$  мкс в диапазоне интегральной плотности тока от 0,2 до  $1,5 \times 10^4 \text{ A}^2\text{c}/\text{мм}^4$  на образцах с размерами рабочей части  $6 \times 3 \times 2 \text{ мм}^3$ .

Установлено, что снижение температуры прокатки ниже комнатной более чем на  $200^\circ\text{C}$  не привело к существенному увеличению твердости сплава (исходное значение в гомогенизированном слитке 105HV): в результате холодной прокатки прирост твердости составил  $\sim 40\text{HV}$ , а криогенной прокатки -  $\sim 50\text{HV}$  (рис. 1). В то же время анализ структуры показал довольно существенные различия. Так, при холодной прокатке упрочнение сплава было в основном связано с образованием ячеистой структуры с размером кристаллитов в интервале 100-300 нм (рис. 2 а). А повышение твердости сплава при криогенной прокатке было обусловлено формированием более диффузной дислокационной структуры с более высокой плотностью дислокаций (порядка  $10^{14} \text{ м}^{-2}$ ) и ячейками меньших размеров с более размытыми границами (рис. 2 б). Такое различие в структуре объясняется более однородным скольжением дислокаций при криогенной деформации, а также меньшей скоростью диффузионных процессов, контролирующих перегруппировку дислокаций при динамическом возврате и полигонизации [1,2].

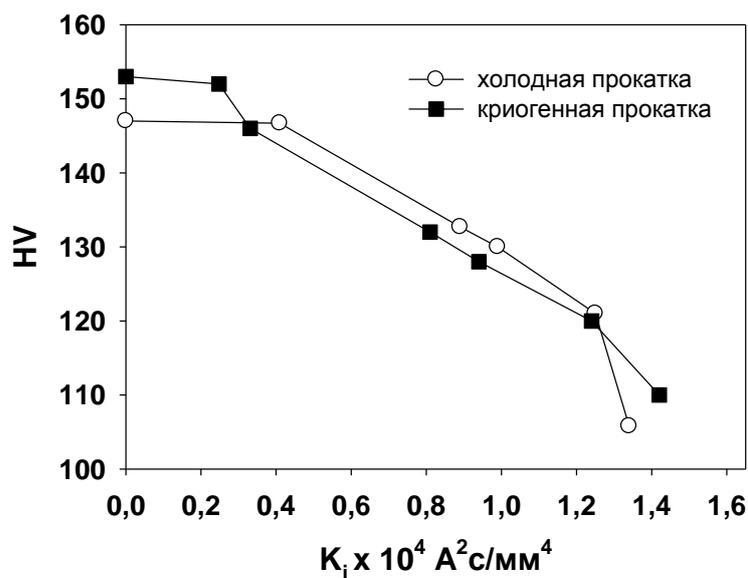


Рис. 1. Микротвердость холодно- и криокатанного сплава 1570С до и после ЭИО с различной интегральной плотностью тока

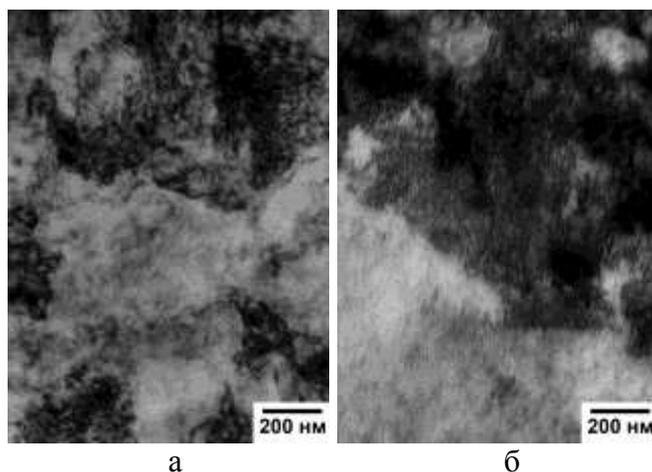


Рис. 2. ПЭМ структура сплава 1570С после холодной (а) и криогенной (б) прокатки

При последующей ЭИО происходило разупрочнение сплава (рис. 1,3,4) за счет термоактивации статических процессов возврата и рекристаллизации. Вместе с тем, несмотря на близкую твердость, разница в структуре деформированных состояний определяла структурно-механическое поведение сплава при электроимпульсном воздействии во всем исследованном интервале энергий импульсов (температур нагрева). При низких энергиях ЭИО (до  $0,41 \times 10^4 \text{ A}^2 \text{ c/мм}^4$ ) в холоднокатаных заготовках преимущественно протекал возврат, приводивший к совершенствованию деформационной наноячейистой структуры в виде освобождения от дефектов отдельных кристаллитов и приобретения ими более четких границ. По-видимому, именно превалирование этого процесса обеспечило несколько повышенную стабильность холоднокатаного сплава при ЭИО (рис. 1). В то же время в криокатаном сплаве, помимо возврата с менее интенсивным уменьшением плотности дислокаций, в объеме материала наблюдали рекристаллизацию с формированием новых наноразмерных зерен в областях с наибольшей плотностью дефектов, что проявилось в большем разупрочнении сплава при ЭИО с одинаковой энергией.

В результате ЭИО с максимальной энергией холодноедеформированный сплав разупрочнялся до уровня исходного (недеформированного) состояния (рис. 1) за счет формирования сравнительно однородной частично рекристаллизованной структуры с размером (суб)зерен около 500 нм и четким ПЭМ экстинкционным контрастом межкристаллитных границ (рис. 4 а,б). В то же время в криокатаном сплаве наряду с меньшим разупрочнением фиксировали менее равновесную структуру с размером (суб)зерен около 250-300 нм и размытыми границами (рис. 4 в,г).

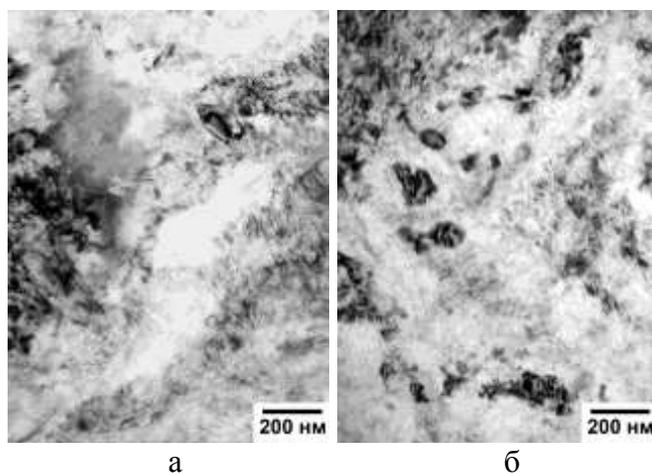


Рис. 3. ПЭМ структура сплава 1570С после холодной (а) и криогенной (б) прокатки и последующей электроимпульсной обработки с интегральной плотностью тока  $0,33 \times 10^4 \text{ A}^2 \text{ c/мм}^4$  (а) и  $0,41 \times 10^4 \text{ A}^2 \text{ c/мм}^4$  (б)

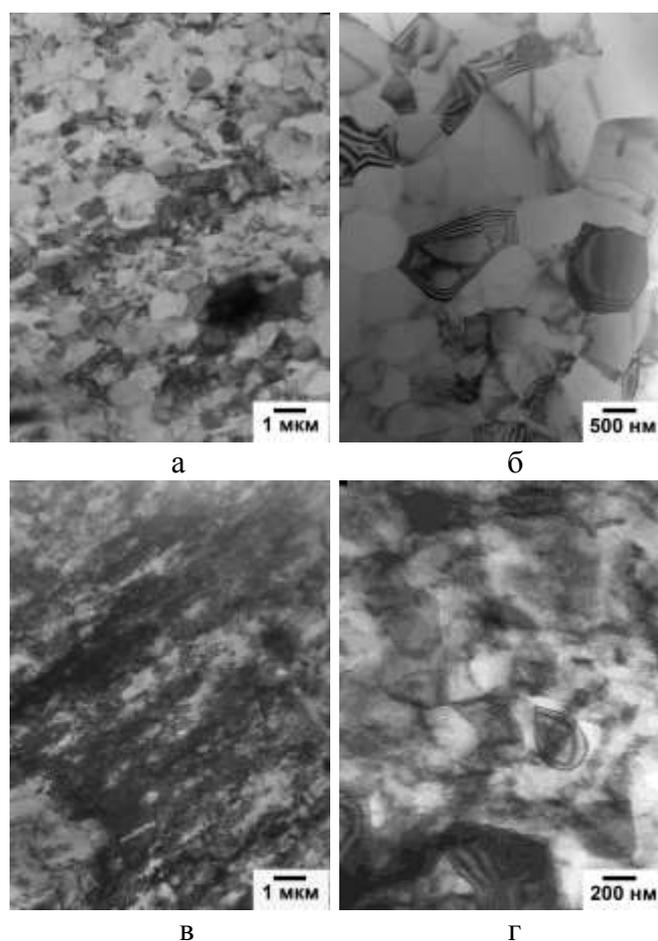


Рис. 4. ПЭМ структура сплава 1570С после холодной (а, б) и криогенной (в, г) прокатки и последующей электроимпульсной обработки с интегральной плотностью тока  $1,34 \times 10^4 \text{ A}^2 \text{ c/mm}^4$  (а,б) и  $1,42 \times 10^4 \text{ A}^2 \text{ c/mm}^4$  (в,г)

Рассмотрено влияние режимов прокатки и последующей ЭИО на формирование нагартованной структуры и кинетику ее статического возврата и рекристаллизации, а также обсуждена роль наноразмерных выделений в трансформации структуры матрицы сплава.

Сделан вывод о том, что обработка, основанная на сочетании низкотемпературной прокатки и последующего однократного электроимпульсного воздействия короткими импульсами тока высокой плотности, является эффективным способом измельчения (суб)зерен до наноразмеров и имеет высокий промышленный потенциал для изготовления листов с контролируемой степенью неоднородности (гетерогенности) структуры матрицы комплексно легированных переходными металлами алюминиевых сплавов.

#### Благодарности

*Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 23-19-00702 <https://rscf.ru/project/23-19-00702/> (криогенная прокатка) и Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках государственного задания ИПСМ РАН (холодная прокатка). Работы проведены на базе Центра коллективного пользования ИПСМ РАН «Структурные и физико-механические исследования материалов».*

#### Литература

1. F.J. Humphreys, M. Hatherly. Recrystallization and related annealing phenomena. 2nd ed. Elsevier (2004) 605 p.
2. A. Belyakov, T. Sakai, H. Miura, R. Kaibyshev, K. Tsuzaki // Acta Mater. 2002. 50(6). P. 1547–1557. [https://doi.org/10.1016/S1359-6454\(02\)00013-7](https://doi.org/10.1016/S1359-6454(02)00013-7).

## КВАНТОВЫЕ ТОЧКИ ТЕЛЛУРИДА СЕРЕБРА ДЛЯ КУБИЧЕСКОЙ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОЙ ФАЗЫ

Г.Р. Акманова<sup>1</sup>, Н.Н. Биккулова<sup>2</sup>, Д.И. Сафаргалиев<sup>2</sup>, А.Р. Курбангулов<sup>2</sup>, Д.А. Долгий<sup>2</sup>,  
Р.Р. Салимов<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Уфимский университет науки и технологий, Уфа

<sup>2</sup>Стерлитамакский филиал Уфимского университета науки и технологий, Стерлитамак  
[grakmanova@mail.ru](mailto:grakmanova@mail.ru)

Квантовые точки играют важную роль в современной науке и технологиях благодаря их уникальным оптическим и электронным свойствам. Они находят применение в различных областях, таких как дисплеи, фотоэлементы, в медицинской диагностике и криптографии. В работе представлены модельные расчеты зонной структуры наноточек для теллурида серебра. Теллуриды серебра обладают высоким коэффициентом термо-эдс и благодаря этому они могут использоваться в качестве термоэлектрического материала. В связи с этим их исследование является актуальной задачей [1,2]. Были рассчитаны зонные структуры квантовых точек размера одной элементарной ячейки, расположенные на расстоянии от 0 Å до 20 Å. На рис.1 представлены зонная структура и плотности электронных состояний

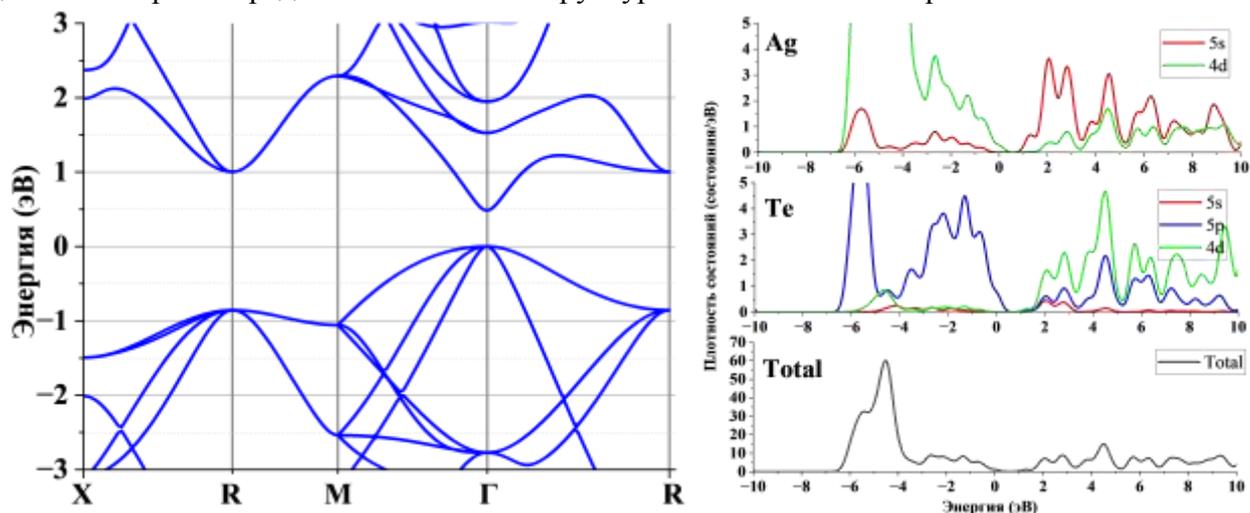


Рис. 1. Зонная структура объемного соединения  $Ag_2Te$  в высокотемпературной кубической фазе при 473К

высокотемпературной кубической фазы  $Ag_2Te$  при температуре 473 К. Ширина запрещенной зоны составила  $E_g=0,482$  эВ. На рис. 2-4 представлены расчеты зонной структуры и плотности

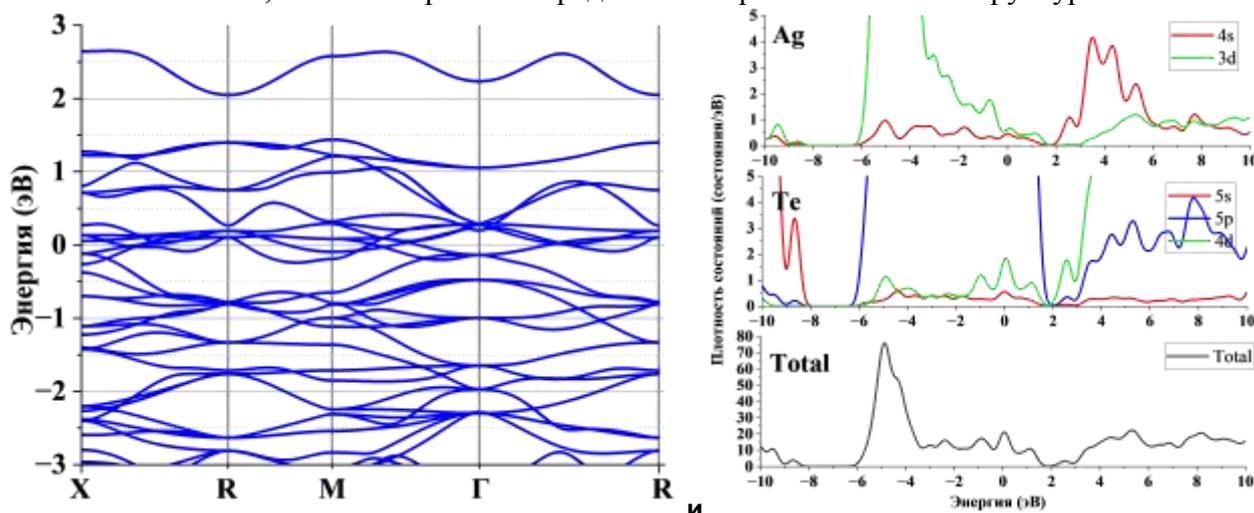


Рис. 2. Зонная структура наноточки  $Ag_2Te$  (3 Å) при 473 К

электронных состояний наноточек, расположенных на расстояниях от 3 Å до 7 Å при 473 К.

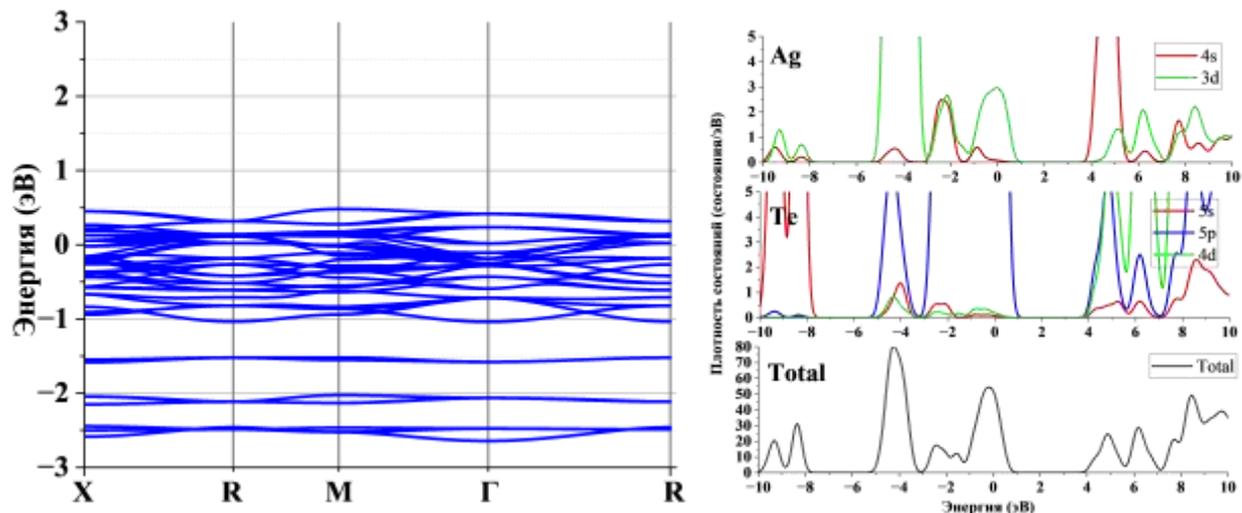


Рис. 3. Зонная структура наноточки  $\text{Ag}_2\text{Te}$  (5 Å) при 473 К

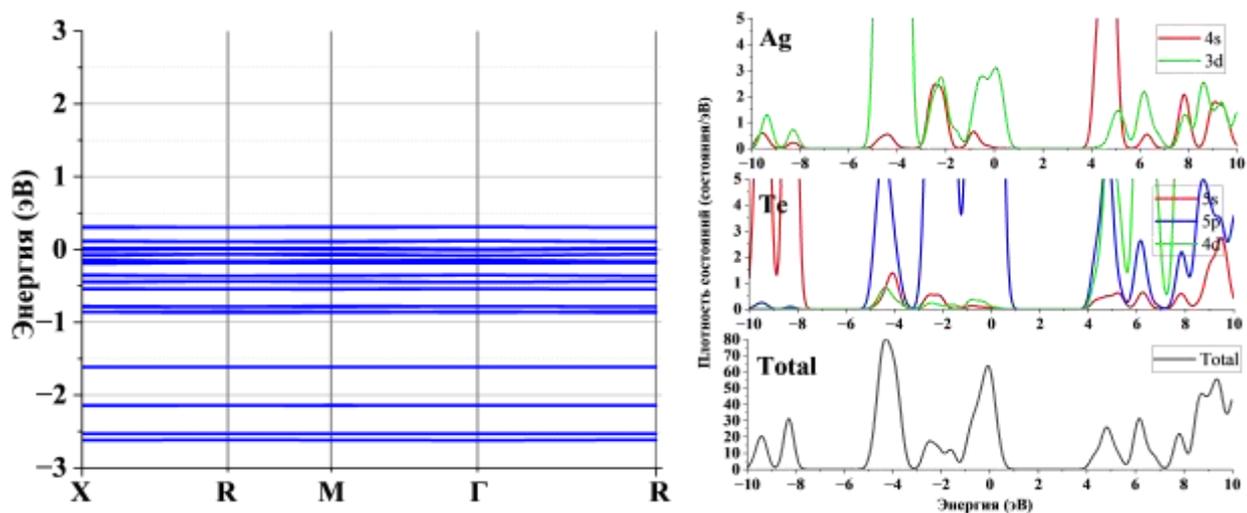


Рис. 4. Зонная структура наноточки  $\text{Ag}_2\text{Te}$  (7 Å) при 473 К

Как видно из расчетов ширина запрещенной зоны составляет 0 эВ.

На рис. 5 представлена расчеты зонной структуры и плотности электронных состояний наноточек, расположенных на расстояниях от 8 Å до 20 Å при 473 К. Ширина запрещенной зоны составила  $E=0,0012$  эВ.

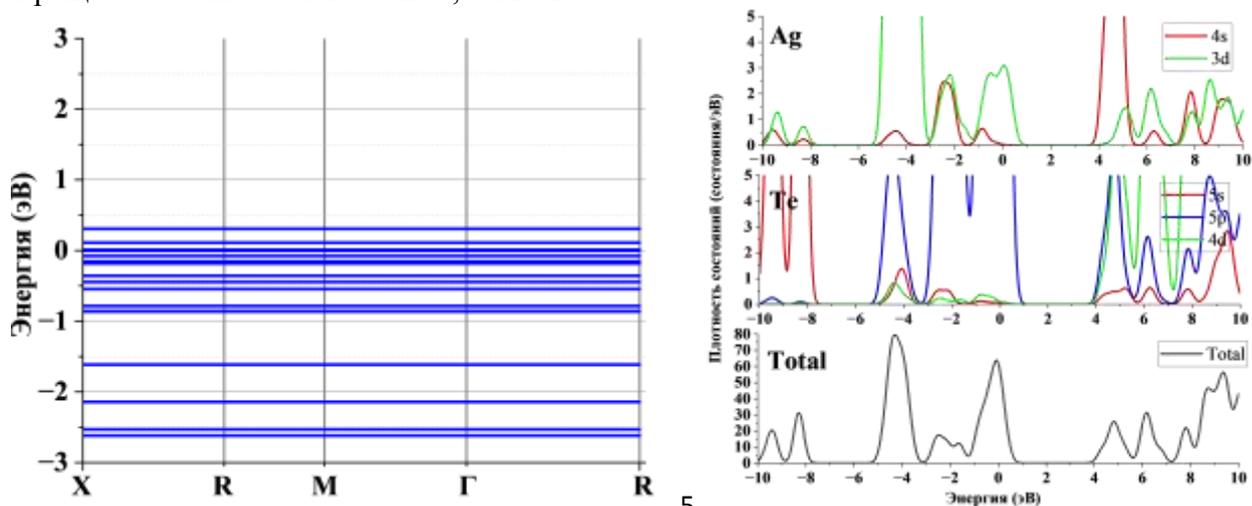


Рис. 5. Зонная структура наноточки  $\text{Ag}_2\text{Te}$  (8 Å - 20 Å) при 473 К

Таблица 1. Запрещенная зона для наноточек Ag<sub>2</sub>Te

Соединение	Расстояние, Å	Запрещенная зона, эВ
Ag <sub>2</sub> Te	0	0,482
	1	
	2	
	3	0
	4	0
	5	0
	6	0
	7	0
	8	0.0012
	10	0.0012
	12	0.0012
	14	0.0012
	16	0.0012
	18	0.0012

Уменьшение размера частицы приводит к проявлению весьма необычных свойств материалов. Причиной этого являются квантово-механические эффекты (квантово-размерный эффект), возникающие при пространственном ограничении движения носителей заряда. Квантовые точки являются сравнительно новым и весьма интересным объектом исследования в физике твердого тела. Трехмерное ограничение движения носителей заряда (электронов и дырок) приводит к полностью дискретному спектру их состояний, в результате которого многие физические свойства квантовых точек становятся отличными от свойств объемных кристаллов. Для Ag<sub>2</sub>Te и значения радиусов экситонов оказались 20,67 Å что дает основание полагать о наличии подобных свойств у данных соединений при одинаковых размерностях нанокристаллов. Как и ожидалось, зонные структуры смоделированных наноточек являются полностью дискретными.

#### Литература

1. Davletshina A.D., Yakshibaev R.A., Bikkulova N.N., Stepanov Yu.M., Bikkulova L.V. // Solid State Ionics. 2014. V. 257. P. 29–31.
2. Bikkulova N.N., Goremychkin E.A., Akmanova G.R., Kurbangulov A.R., Bikkulova L.V., Safargaliev D.I., Nigmatullina G.R., Alymov M.I. // Doklady Physics. 2021. V. 66. № 9. P.249-252.

## КОМПЛЕКСНЫЙ ПОДХОД К СНИЖЕНИЮ УРОВНЯ ДЕФЕКТНОСТИ ОТЛИВОК ИЗ ВЫСОКОПРОЧНОГО ЧУГУНА

Н.С. Алексеев, Н.Н. Грызунова

*Тольяттинский государственный университет, Тольятти*  
[nikserg.07@mail.ru](mailto:nikserg.07@mail.ru)

В условиях постоянного роста требований к качеству и экологичности продукции, предприятия должны быть готовы к быстрой адаптации своих технологий, модифицированию существующих и внедрению новых материалов.

В связи с необходимостью импортозамещения и со сменой поставляемых материалов при подготовке расплавов для изготовления отливок из чугуна (марок сплава ЧВГ-40, ВЧ-40, ВЧ-50, Gh-56-40-05, Gh65-48-05) возникают проблемы нестабильности качества поставляемых материалов. Это приводит к увеличению дефектной продукции. В отдельных случаях дефектность отливок может быть связана с нарушением технологии модификации и дальнейшей термической обработки отливок [1].

В общем случае основные причины дефектности отливок из высокопрочного чугуна связаны с несоответствием микроструктуры и, как следствие, ухудшением их механических свойств.

На рисунке 1а представлена микроструктура отливок из чугуна ЧВГ-40 с несоответствием микроструктуры. Графит представлен в форме пластинчатого и зернистого перлита, что влияет на механические свойства материала и приводит невозможному дальнейшему использованию данных отливок при изготовлении, например, системы газораспределения двигателей внутреннего сгорания.

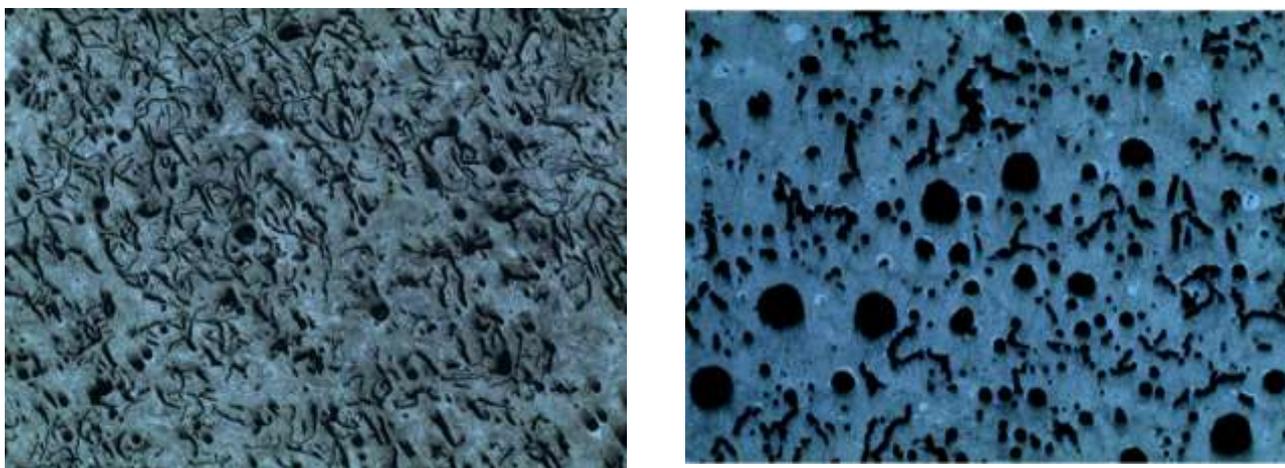


Рис.1 Высокопрочный чугун ЧВГ-40: с несоответствием микроструктуры ( $\times 100$ ). (а); с улучшенной микроструктурой ( $\times 100$ ) (б)

В настоящее время, основные способы уменьшения дефектности отливок из чугуна связаны с изменением его состава и структуры за счет дополнительного введения химических элементов, например марганца [2], введения в расплав нанопорошков [3], новых модификаторов или улучшения технологий модифицирования и наномодифицирования [4]. В некоторых случаях, изменения микроструктуры можно добиться альтернативой традиционной закалке в расплаве солей - закалкой чугунов в спрейерной камере и струйным охлаждением [5].

В данной работе для снижения уровня дефектности продукции был предложен комплексный подход объединяющий подготовку шихтовых материалов для расплавов,

введением дополнительного модификатора и корректировку технологии изготовления из чугуна отливок.

В частности, при подготовке шихтовых материалов было изменено содержание компонентов, а именно увеличено содержание чугуна передельного на 2,9 - 3,1 тонны вместо стальных пакетов 8А, для дальнейшего расплавления в плавильной электродуговой печи.

Кроме этого была произведена корректировка температуры расплава чугуна в печах ожидания для выдачи отливок на автоматическую формовочную линию для нижней границы на 20°C и верхней границы на 30°C. Это изменение было предложено для всей номенклатуры отливок данных марок сплава

Также увеличено для всей номенклатуры отливок данных марок чугуна содержание кремния Si в печах ожидания с предельных значений 1,4% – 1,5%, до предельных значений 1,5 – 1,6%.

При выдаче расплава чугуна на автоматическую формовочную линию в ковш дополнительно вводился к основной навеске модификатора «Сферомаг 631» модификатор «Sibar-2E1» в количестве 1,0±0,1 кг.

Предложенный комплексный подход позволил улучшить микроструктуру чугунных отливок (рис.1 б), показал снижение уровня дефектности отливок из высокопрочного чугуна. Это позволило увеличить предел прочности примерно в два раза (с 28 кгс/мм<sup>2</sup> до 47-58 кгс/мм<sup>2</sup>) и обеспечение механических свойств отливок соответствию требуемым стандартам качества.

#### Литература

1. 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.
2. Красовский В.Н. Влияние микроструктуры и содержания марганца на механические свойства чугунов с шаровидным графитом // *Проблемы прочности*. - 2006. - №7. - С. 26.
3. Крушенко Г.Г., Ямских И.С., Бонченков А.А., Мишин А.С., Повышение качества чугунных отливок с помощью нанопорошков // *Металлургия машиностроения*. - 2002. - № 2(9). - С. 20–21.
4. Давыдов С.В. Технология наномодифицирования доменных и ваграночных чугунов // *Заготовительные производства в машиностроении*. - 2005. - № 2. - С. 3–9.
5. Янкевич, С.Н. Использование высокопрочных чугунов с аусферритной структурой для системы возвратно-поступательного перемещения поршней ДВС и усовершенствование параметров ее работы / С.Н. Янкевич, И.Н. Хроль, М.С. Ковалько, И.И. Полидовец // *Литье и металлургия*. 2023. № 3. С. 79–85. <https://doi.org/10.21122/1683-6065-2023-3-79-85>.

## О ПРОБЛЕМЕ ОБРАБОТКИ ИЗОБРАЖЕНИЙ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ФРАКТАЛЬНОЙ РАЗМЕРНОСТИ

**В.А. Анофриев, А.В. Низенко, А.Д. Зигерт, Н.Ю. Сдобняков**

*Тверской государственный университет, Тверь*  
[nsdobnyakov@mail.ru](mailto:nsdobnyakov@mail.ru)

Определение фрактальной структуры на изображениях поверхности образцов зачастую сопряжено с трудностями, возникающими при цифровой обработке исследуемых изображений. Существующие программные продукты имеют ряд пользовательских ограничений, которые вынуждают исследователей разрабатывать и апробировать собственные программные продукты [1, 2]. Дефекты, проявляющиеся в ходе обработки изображений, можно разделить на два вида: изначальные и приобретённые. Изначальные дефекты изображения возникают из-за ошибок при получении самих изображений, например, с помощью сканирующей туннельной или атомно-силовой микроскопии. Сами изображения могут содержать шумы, иметь сдвиговые дефекты, иметь слишком высокую контрастность или высокую размытость. Для частичного устранения этих дефектов и получения подготовленных к фрактальному анализу изображений принято использовать матричные конволюционные фильтры с различными ядрами свёртки, некоторые фильтры и данные полученные в ходе расчётов с их использованием представлены в работах [3, 4]. Эти фильтры позволяют добиться наилучшего качества изображений, и как следствие избежать ошибок при определении фрактальной размерности (ФР) исследуемых изображений. Однако полностью устранить изначальные дефекты не всегда представляется возможным, некоторые дефекты могут быть приняты за исходные данные самих изображений, из-за неустранимости этих дефектов и из-за излишней обработки могут возникать приобретённые дефекты, поскольку некоторые из матричных фильтров могут усилить проявление дефектов на итоговых изображениях. Пример обработки изображения представлен на рис. 1. Значение ФР, отвечающее исходному изображению, составляет 1,76, после обработки – 1,68.

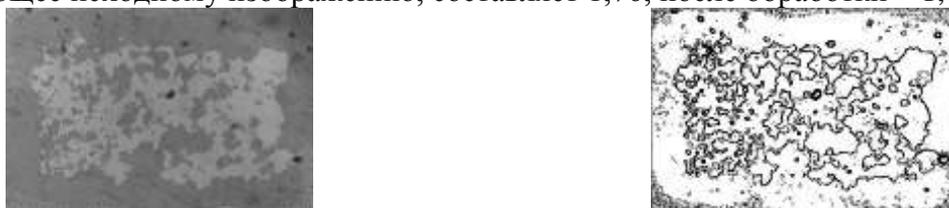


Рис. 1. Пример работы фильтра: исходное изображение – одна из микрофотографий постоянного магнита КС-37 на Vi:ФГ плёнке, полученных при различных значениях импульса магнитного поля (слева), изображение после обработки (справа).

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки РФ в рамках выполнения государственного задания в сфере научной деятельности (проект № 0817-2023-0006).

### Литература

1. Свидетельство № 2021618928 РФ. Н.Ю. Сдобняков, В.А. Анофриев, В.А. Кошелев, А.С. Антонов, Д.В. Иванов. FractalSurface: программа для анализа поверхности на наноуровне.
2. Свидетельство № 2023614856 РФ. Н.Ю. Сдобняков, В.А. Анофриев, А.В. Низенко, А.С. Антонов, Д.В. Иванов, Н.Б. Кузьмин. FractalSurface 2.0: программа для анализа поверхности на наноуровне.
3. В.А. Анофриев, А.В. Низенко, Д.В. Иванов, А.С. Антонов, Н.Ю. Сдобняков // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов. 2022. Вып. 14. С. 264-276.
4. Д.В. Иванов, С.А. Васильев, Н.Ю. Сдобняков и др. // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов. 2020. Вып. 12. С. 424-437.

# О ПРИМЕНЕНИИ ИНСТРУМЕНТОВ ПОРОГОВОЙ ФИЛЬТРАЦИИ ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ ФРАКТАЛЬНЫХ СТРУКТУР НА ПОВЕРХНОСТИ ПЛЁНОК Mo

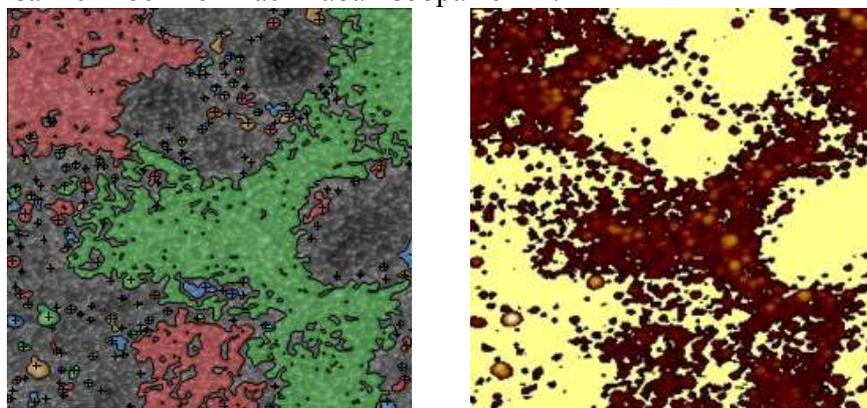
**В.А. Анофриев<sup>1</sup>, А.С. Антонов<sup>1</sup>, Е.М. Семенова<sup>1</sup>, А.И. Иванова<sup>1</sup>, С.А. Третьяков<sup>1</sup>,  
Н.Ю. Сдобняков<sup>1</sup>, М.С. Афанасьев<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>*Тверской государственный университет, Тверь*

<sup>2</sup>*Российский технологический университет МИРЭА, Москва*

[nsdobnyakov@mail.ru](mailto:nsdobnyakov@mail.ru)

Задача определения области агломератов в напыляемых материалах представляет собой ключевой аспект при вычислении фрактальной размерности изображений. В данной работе мы сосредотачиваемся на методе пороговой фильтрации, который позволяет выделить область с агломератами, что оказывает влияние на окончательное значение фрактальной размерности, отличное от размерности, полученной при неселективном анализе изображений. Нами был проведён анализ плоских изображений пленок Mo, аналогичных тем, что показаны на рис. 1. Изображения были получены с помощью метода пороговой фильтрации (threshold detection), с помощью этого метода мы смогли выделить агломераты, полученные в ходе напыления, тем самым исключив поверхность подложки из расчётов. Оценку фрактальной размерности данных изображений мы осуществляли с помощью специально разработанного программного обеспечения [1] и подтвердили результаты, применяя программу Mountains 10 [2]. Обычно исследования морфологических характеристик, включая фрактальную размерность, выполняются не для чистого молибдена, а для его соединений. В [3] выявлена взаимосвязь между фрактальной размерностью и площадью покрытия подложки монослойными и многослойными пленками. Анализ морфологии плёнок молибдена выявил, что фрактальная размерность изменяется в диапазоне от 2,19 до 2,45 в зависимости от масштаба изображения.



а

б

Рис. 1. Изображения пленок Mo на слюде: а – изначальное изображение с выделенными агломератами с использованием метода пороговой фильтрации, б – изображение с отфильтрованными по пороговой высоте агломератами.

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки РФ в рамках выполнения государственного задания в сфере научной деятельности (проект № 0817-2023-0006).

## Литература

1. Свидетельство № 2023614856 РФ. Н.Ю. Сдобняков, В.А. Анофриев, А.В. Низенко, А.С. Антонов, Д.В. Иванов, Н.Б. Кузьмин. FractalSurface 2.0: программа для анализа поверхности на наноровне.
2. DigitalSurf. Режим доступа: [www.url: https://www.digitalsurf.com](http://www.digitalsurf.com). 15.04.2024.
3. Y. Jiang, M. to Baben, Y. Lin et al. // Nanotechnology. 2021. V. 32. № 24. Art. № 245602. 13 p.

## МЕТАЛЛОКОМПОЗИТЫ С УЛЬТРАМЕЛКОЗЕРНИСТОЙ МАТРИЦЕЙ

**В.В. Астанин, И.А. Рамазанов, Е.В. Бобрук**

*Уфимский университет науки и технологий, г. Уфа*  
vvastanin@yandex.ru

Металлические сплавы с ультрамелкозернистой структурой обладают рядом свойств, привлекательных для применения в качестве матриц композитов. Для эксплуатации полезны повышенные прочность и трещиностойкость, для технологии получения – низкотемпературная сверхпластичность.

Серьезной проблемой металломатричных композитов является деградация прочности волокон в результате реакции волокна с матрицей на стадии получения композита. Особенно сильная реакция возникает в технологии жидкофазной пропитки, которая наиболее применима для тонких волокон типа углеродных. Изотермическое компактирование в твердой фазе сопровождается меньшей реакцией волокна с матрицей, которая зависит от температуры и приложенного давления. Режим низкотемпературной сверхпластичности позволяет снизить обе величины, чем и привлекателен для технологии композитов.

В данной работе в качестве модельных материалов использованы волокна углерода и бора в сочетании с ультрамелкозернистыми алюминиевым и титановым сплавами соответственно. Углеродные волокна, предварительно, переработали в проволоки диаметром 0,5 мм, состоящие из пучка волокон, пропитанных алюминиевым сплавом. Процесс пропитки проволоки происходит с высокой скоростью, что существенно снижает вероятность деградации волокон.

В качестве матрицы использованы фольги из сплава Al-Zn, подвергнутого интенсивной пластической деформации кручения под давлением с последующей прокаткой. Размер зерна фольг составил 0,4 мкм, температура проявления сверхпластичности – 100 °С. Борные волокна были в виде однонаправленной ткани, матричным материалом послужили фольги из сплава ВТ6 с размером зерна 0,15 мкм, температура проявления сверхпластичности – 650 °С.

Образцы композитов получали изотермическим прессованием в условиях низкотемпературной сверхпластичности для каждой пары компонентов. Оба варианта показали снижение повреждаемости волокон в процессе компактирования композита.

Исследование проведено при финансовой поддержке гранта РФФИ № 24-19-00819, <https://rscf.ru/project/24-19-00819/>

## МЕХАНИЗМЫ СВЕРХПЛАСТИЧЕСКОГО ТЕЧЕНИЯ В МНОГОКОМПОНЕНТНОМ СПЛАВЕ $\text{Fe}_{20}\text{Cr}_{20}\text{Mn}_{20}\text{Ni}_{20}\text{Co}_{19}\text{C}_1$

**Е.Г. Астафурова, С.В. Астафуров, Е.В. Мельников, Е.А. Загибалова, А.В. Лучин**

*Институт физики прочности и материаловедения СО РАН, Томск*  
[elena.g.astafurova@ispms.ru](mailto:elena.g.astafurova@ispms.ru)

Методами рентгеноструктурного анализа, сканирующей и просвечивающей электронной микроскопии, дифракции обратно рассеянных электронов установлены фазовый состав и микроструктура многокомпонентного высокоэнтропийного сплава  $\text{Fe}_{20}\text{Cr}_{20}\text{Mn}_{20}\text{Ni}_{20}\text{Co}_{19}\text{C}_1$  после термомеханической обработки. Из слитков, полученных индукционной плавкой, вырезали заготовки и подвергали их гомогенизирующему отжигу ( $T=1200^\circ\text{C}$ , 2 ч) с последующей продольной прокаткой при комнатной температуре с обжатием 80%. Прокатанные заготовки отжигали при температурах 700, 900, 950 и  $1000^\circ\text{C}$  (1ч). Механические испытания на одноосное статическое растяжение проводили на воздухе, для этого вырезали пропорциональные образцы с размерами рабочей части  $12 \times 2,7 \times 1,3$  (мм). Особенности высокотемпературной деформации полученных сплавов исследовали в интервале температур 600– $1000^\circ\text{C}$  и скоростей деформации от 0,01 до 0,0001 1/с.

Для сплава  $\text{Fe}_{20}\text{Cr}_{20}\text{Mn}_{20}\text{Ni}_{20}\text{Co}_{19}\text{C}_1$  с ультрамелкозернистой структурой, полученной при прокатке (размер элементов зеренно-субзеренной структуры составляет 200 нм), максимальная величина удлинения до разрушения составила 210% при  $T=1000^\circ\text{C}$  ( $5 \times 10^{-4}$  1/с,  $m=0,3$ ). То есть в состоянии после прокатки в материале были найдены признаки сверхпластической деформации, но величины удлинения оставались еще достаточно невысокими с точки зрения классических представлений об этом механизме деформации металлов и сплавов. После отжигов при температурах 700, 900, 950 и  $1000^\circ\text{C}$  в сплаве  $\text{Fe}_{20}\text{Cr}_{20}\text{Mn}_{20}\text{Ni}_{20}\text{Co}_{19}\text{C}_1$  формируется структура со средним размером зерна соответственно 1,0, 0,4, 0,5 и 1,5 мкм и карбидами  $\text{M}_{23}\text{C}_6$  и  $\text{M}_7\text{C}_3$  в теле и по границам зерен (мелкими – до 100 нм – и крупными со средним размером до 0,5 мкм). Характерные для сверхпластического течения параметры ( $\delta > 300\%$ ,  $m > 0,3$ ) наблюдали только у образцов, подвергнутых часовому отжигу при  $900^\circ\text{C}$  ( $d=0,4$  мкм). Для таких образцов, деформация при высоких температурах испытания сопровождается снижением напряжений течения, а сами образцы при  $T > 600^\circ\text{C}$  деформируются равномерно без образования шейки: при  $T=900^\circ\text{C}$  и  $\dot{\epsilon}=2 \times 10^{-4} - 2 \times 10^{-3}$  1/с величины  $\sigma_{0.2} = 20-50$  МПа, а в интервале температур 850– $900^\circ\text{C}$  величина удлинения до разрыва составляет 310–330% ( $m=0,38-0,43$ ). Электронно-микроскопический анализ поверхности и микроструктуры образцов, деформированных в режиме сверхпластичности, подтвердил развитие зернограницного проскальзывания и внутриверного скольжения как основных механизмов пластической деформации мелкозернистого сплава  $\text{Fe}_{20}\text{Cr}_{20}\text{Mn}_{20}\text{Ni}_{20}\text{Co}_{19}\text{C}_1$  при повышенных температурах. Карбиды в зернах и на границах зерен препятствуют рекристаллизационным процессам при высокотемпературной деформации и обеспечивают высокое однородное удлинение УМЗ гетерофазных образцов  $\text{Fe}_{20}\text{Cr}_{20}\text{Mn}_{20}\text{Ni}_{20}\text{Co}_{19}\text{C}_1$ . Они же препятствуют реализации основного механизма сверхпластичности – зернограницного проскальзывания, поэтому установленные величины удлинения относительно невысокие.

Таким образом, в работе экспериментально показано, что с использованием термомеханических обработок, включающих гомогенизирующие отжиги, холодную прокатку и рекристаллизационные отжиги в интервале температур 700– $1000^\circ\text{C}$ , в сплаве  $\text{Fe}_{20}\text{Cr}_{20}\text{Mn}_{20}\text{Ni}_{20}\text{Co}_{19}\text{C}_1$  удастся сформировать структурные состояния, демонстрирующие признаки сверхпластического течения при температурах 850– $900^\circ\text{C}$ .

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 20-19-00261, <https://rscf.ru/project/20-19-00261/>. Результаты получены на оборудовании ЦКП «Нанотех» ИФПМ СО РАН.

# О ВЛИЯНИИ СКОРОСТИ ПРОТЯЖКИ НИТИ УГЛЕРОДНОГО ВОЛОКНА ЧЕРЕЗ РАСПЛАВ АЛЮМИНИЯ, СОДЕРЖАЩИЙ ВИСМУТ, НА ПРОЧНОСТЬ УГЛЕАЛЮМИНИЕВОЙ ПРОВОЛОКИ

Б.И. Атанов

*Институт физики твердого тела имени Ю.А. Осипьяна РАН, Черноголовка*  
[but304@mail.com](mailto:but304@mail.com)

Настоящая работа является продолжением цикла статей [1-3] посвященных новому двухстадийному процессу создания композита с алюминиевой матрицей, армированной углеродным волокном. В докладе представлено обоснование выбора легирующего элемента, которым стал висмут. Выбор элементов для легирования матрицы с целью создания слабых границ может быть произведен в соответствии с несколькими параметрами. На первый взгляд это инертность к углероду и механические свойства матрицы, как это было показано в работе [1].

Такой подход позволяет вполне успешно получать высокопрочную углеалюминиевую проволоку, однако, он не учитывает необходимость повторного нагрева до температур выше точки плавления матрицы при последующем формировании изделия из такой проволоки. Висмут был выбран в качестве легирующего элемента поскольку, помимо того, что он не является карбидообразующим элементом, растворимость алюминия в нем ничтожна (рисунок 1), что дает основание ожидать сохранения свойств границы между матрицей и волокном при повторном нагреве.

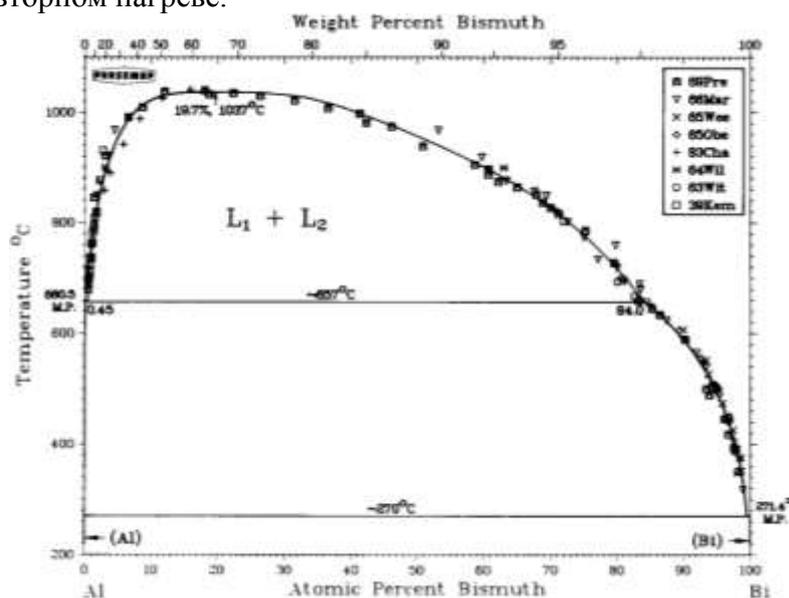


Рис. 1. Диаграмма фазовых равновесий системы Al-Bi.

В докладе представлены результаты по исследованию влияния скорости протяжки проволоки через расплав алюминия, содержащий 0,5 ат. % висмута, на прочность, микроструктуру и характер разрушения композитной проволоки.

## Литература

1. S. Galyshev, V. Orlov, B. Atanov, E. Kolyvanov, O. Averichev, T. Akopdzhanyan. // Metals. 2021. №11(12). С. 2057(1-11)
2. S. Galyshev, B. Atanov, // Metals. 2022, №12. С. 1753.
3. B.I. Atanov, S.N. Galyshev, N.G. Zaripov, U.S. Shayakhmetov, A.R. Khamidullin // Lett. Mater. 2023. №13(2) С. 115-120

# ЭВОЛЮЦИЯ ДЕФЕКТНЫХ СТРУКТУР ГРАФЕНА И СИЛИЦЕНА ПРИ ОДНООСНОМ РАСТЯЖЕНИИ

А.Х. Ахунова, Ю.А. Баимова

*Институт проблем сверхпластичности металлов РАН, Уфа*  
[akhunova.a.a@gmail.com](mailto:akhunova.a.a@gmail.com)

Двумерные материалы обладают прекрасными механическими и физическими свойствами, которые используются при разработке новых наноструктур в различных отраслях, от биомедицины до аэрокосмической промышленности. Однако нередко свойства таких материалов и надежность устройств, построенных на их основе, расходятся с теоретическими предсказаниями. Такие несоответствия, как правило, появляются из-за возникновения неизбежных дефектов при синтезе двумерных материалов.

В работе методами молекулярно-динамического моделирования проведено исследование влияния направления приложения нагрузки и размера дислокационного диполя на деформационное поведение графена и силицена при одноосном растяжении.

Графен и силицен имеют гексагональную структуру, при этом графен плоский, а силицен – гофрированный (рис. 1). Диполи представляли собой два дефекта 5-7, разделённых расстоянием  $l$  (плечом диполя). Было рассмотрено 6 дефектных структур, где цифры в названии диполя обозначают количество гексагонов между дефектами:  $DD_0$  ( $l = 0 \text{ \AA}$ );  $DD_2$  ( $l = 6 \text{ \AA}$ );  $DD_4$  ( $l = 11 \text{ \AA}$ );  $DD_6$  ( $l = 15 \text{ \AA}$ );  $DD_8$  ( $l = 20 \text{ \AA}$ );  $DD_{10}$  ( $l = 25 \text{ \AA}$ ).

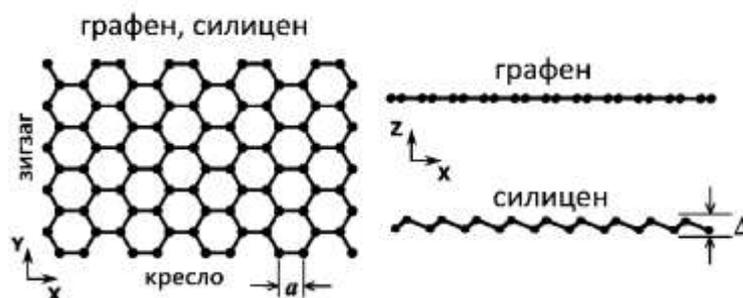


Рис. 1. Схематическое изображение гексагональной структуры: графен ( $a=1,42 \text{ \AA}$ ,  $\Delta=0$ ) и силицен ( $a= 2,24 \text{ \AA}$ ,  $\Delta=0,42 \text{ \AA}$ )

Установлено, что

- наличие дефекта с размером плеча  $l \geq 6 \text{ \AA}$  резко снижает предел прочности и модуль упругости графена. При этом дальнейшее увеличение размера плеча слабо влияет на механические свойства. В силицене механические свойства линейно снижаются с увеличением размера плеча диполя;

-разрыв связей в графене в направлении «кресло», а следовательно, разрушение, происходит позже, чем в направлении зигзаг, т.к. механизм деформации включает в себя как удлинение связи, ориентированной в направлении «кресло», так и поворот связей, близко ориентированной в направлении «зигзаг». В то время как при растяжении в направлении «зигзаг» все связи подвергаются постоянному удлинению и повороту на всем этапе деформирования. В силицене для обоих направлений растяжения связи подвергаются одновременному повороту и удлинению.

*Исследование выполнено при финансовой поддержке госзадания ИПСМ РАН.*

## Литература

1. А.Х. Ахунова, Ю.А. Баимова // Журнал технической физики. 2023. V. 93. № 4. P. 445.
2. A.Kh. Akhunova, L.Kh. Galiakhmetova, J.A. Vaimova // Appl. Sci. 2023. V. 13. Issue 1. #9.

# КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА И ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА $\text{Bi}_2\text{NiNb}_2\text{O}_9$ , СИНТЕЗИРОВАННОГО ЗОЛЬ-ГЕЛЬ МЕТОДОМ

**К.А. Баданина<sup>1</sup>, Н.А. Секушин<sup>2</sup>, М.Г. Кржижановская<sup>3</sup>, Н.А. Жук<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>*Сыктывкарский государственный университет, Сыктывкар*

<sup>2</sup>*Институт химии Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар*

<sup>3</sup>*Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург*  
[Badanina-Ksenia@mail.ru](mailto:Badanina-Ksenia@mail.ru)

Неиссякаемый интерес к синтетическим пироклорам обусловлен проявлением ими широкого спектра практически полезных свойств, таких как сверхпроводниковые, электрооптические, фотокаталитические и диэлектрические свойства. Висмутсодержащие пироклоры привлекают пристальное внимание ученых благодаря своим превосходным диэлектрическим свойствам – высокой диэлектрической проницаемости, малым значениям диэлектрических потерь и температурного коэффициента емкости, множественной диэлектрической релаксации, а также низкой температуре спекания и химической совместимости по отношению к легкоплавким медным электродам. Сочетание практически значимых свойств пироклоров обуславливает перспективу их использования в многослойных керамических конденсаторах и электронных устройств СВЧ-диапазона. В настоящей работе исследованы кристаллическая структура и свойства синтезированного методом Печини никелевого пироклора  $\text{Bi}_2\text{NiNb}_2\text{O}_9$ .

Метод Печини позволил синтезировать фазово чистый образец без примесной фазы  $\text{NiNb}_2\text{O}_6$  (пр.гр. *Pbcn*), которая воспроизводимо образуется в ходе твердофазного метода синтеза. Микроструктура образца исследована методом сканирующей электронной микроскопии. По данным исследования образец, синтезированный при 1050 °С, обладает малопористой плотной микроструктурой без очертаний границ зерен. Расчет по данным ЭДС стехиометрического состава образца показал, что химический состав синтезированного образца соответствует  $\text{Bi}_2\text{Ni}_{0.99}\text{Nb}_{1.99}\text{O}_{9\pm\Delta}$ , что незначительно отличается от заданного теоретического состава. Параметр элементарной ячейки никелевого пироклора, синтезированного методом Печини, при 1050 °С равен 10.53784(4) Å. Это значение практически совпадает с параметром элементарной ячейки никельсодержащего пироклора на основе танталата висмута  $\text{Bi}_2\text{NiTa}_2\text{O}_9$  (10.5343 Å) и смешанного пироклора состава  $\text{Bi}_2\text{NiTaNbO}_9$  (пр.гр. *Fd-3m:2*,  $a = 10.53242(3)$  Å). Уточнение кристаллической структуры по методу Ритвельда показало, что формируется разупорядоченный пироклор  $\text{Bi}_{1.451}\text{Ni}_{0.177}\text{Ni}_{0.549}\text{Nb}_{1.451}\text{O}_{6.74}$ , в котором подрешетка висмута вакантна на 18,5 %, подрешетка ниобия полностью заполнена, а 24,4 % от общего количества ионов никеля распределяется в подрешетку висмута, что согласуется с исходной стехиометрией состава и результатами многих работ. По данным импеданс-спектроскопии диэлектрическая проницаемость никельсодержащего пироклора в широком частотном диапазоне ( $10^2$ - $10^6$  Гц) не зависит от частоты и при 23 °С равна 145, а диэлектрические потери не превышают значения 0,001.

# КОМПЬЮТЕРНЫЙ ДИЗАЙН СТРУКТУРЫ, МОДЕЛЬНЫЕ РАСЧЕТЫ ЗОННОЙ СТРУКТУРЫ СИСТЕМЫ Ag-Te

**Н.Н. Биккулова<sup>1</sup>, Г.Р. Акманова<sup>2</sup>, Д.И. Сафаргалиев<sup>1</sup>, А.Р. Курбангулов<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>Стерлитамакский филиал Уфимского университета науки и технологий, Стерлитамак

<sup>2</sup>Уфимский университет науки и технологий, Уфа

[bickulova@mail.ru](mailto:bickulova@mail.ru)

Теллуриды серебра обладают интересным комплексом электрофизических свойств, они относятся к классу систем со смешанной ионно-электронной проводимостью. Теллуриды серебра обладают высоким коэффициентом термо-эдс и благодаря этому они могут использоваться в качестве термоэлектрического материала. В связи с этим их исследование является актуальной задачей [1,2]. В эволюционном алгоритме USPEX используется теория функционала плотности, цель которого заключается в упрощении расчетов электронной структуры молекул и кристаллов в сочетании с квантово-механическими расчетами. Алгоритм USPEX основан на использовании подхода, в котором случайным образом генерируется небольшое количество структур и рассчитывается их энергия. Модели структуры с наибольшей полной энергией, то есть менее устойчивые, отбрасываются на каждом этапе, а из оставшихся наиболее устойчивых структур генерируются подобные и расчет продолжается. Модельные компьютерные расчеты стабильных фаз  $Ag_nTe_m$  ( $n, m=1 \div 10$ ) на основе эволюционного алгоритма USPEX при температуре  $T=0$  К и давлении  $p=10^5$  Па выявили следующие модельные соединения теллуридов серебра:  $Ag_8Te_4$ ,  $AgTe_3$ . Согласно расчетам указанные соединения теллуриды серебра индицируются в триклинной фазе.

Параметры элементарных ячеек представлены в таблице 1.

Таблица 1. Параметры решетки

Система	a (Å)	b (Å)	c (Å)	$\alpha$ (°)	$\beta$ (°)	$\gamma$ (°)
$Ag_8Te_4$	5.14989	8.33349	7.73307	101.8047	107.6188	88.1905
$AgTe_3$	5.31350	5.30743	5.30265	109.5050	70.5972	70.5643

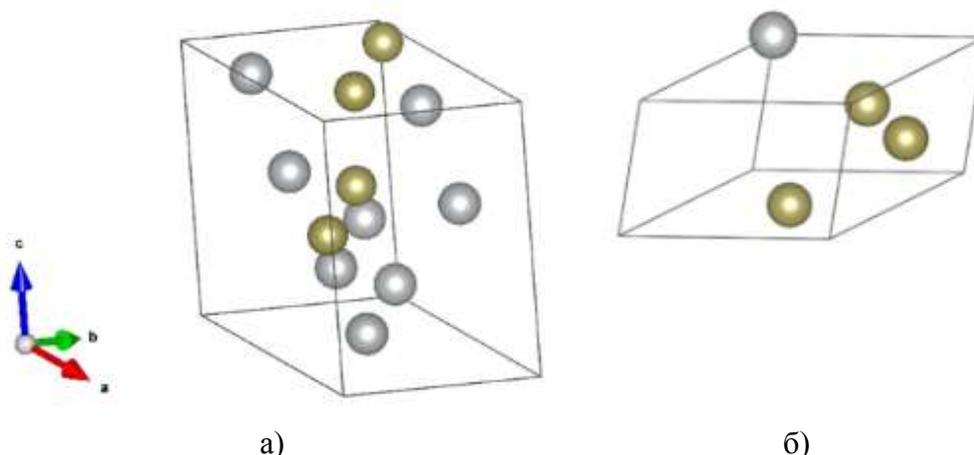


Рис. 1. Кристаллическая структура: (а) –  $Ag_8Te_4$ , (б) –  $AgTe_3$

При комнатной температуре стабильным является соединение  $Ag_2Te$  в моноклинной кристаллической системе.

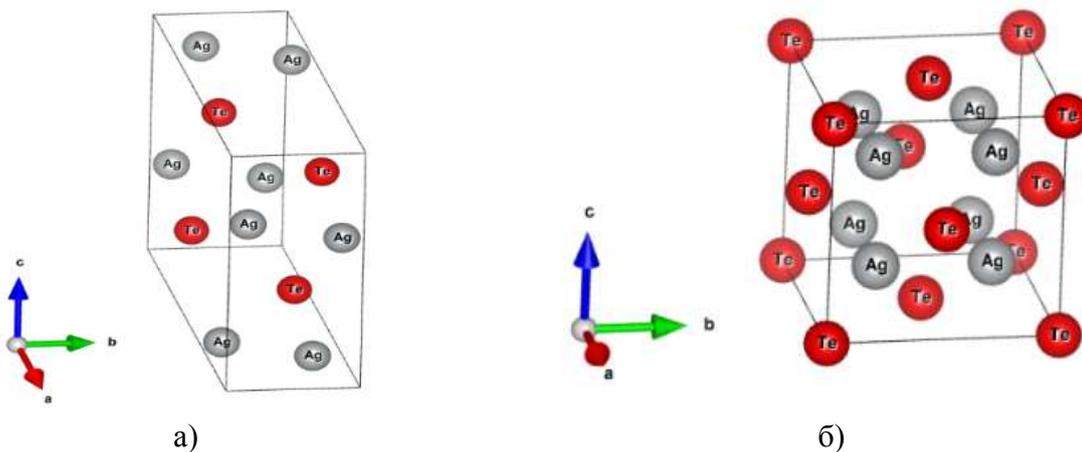


Рис. 2. Кристаллическая решетка  $\text{Ag}_2\text{Te}$ :  
 а) в несуперионном состоянии б) в суперионном состоянии

Параметры решетки и атомные координаты теллурида серебра для суперионного и несуперионного состояний представлены в таблицах 2,3:

Таблица 2. Параметры кристаллической структуры теллурида серебра в несуперионном состоянии

$\text{Ag}_2\text{Te}$	a (Å)	b (Å)	c (Å)	$\alpha$ (°)	$\beta$ (°)	$\gamma$ (°)
Fm3m (225)	5.60160	5.60160	5.60160	90	90	90
P21/c (14)	8.16400	4.46800	8.97700	90	124.1600	90

Таблица 3. Атомные координаты

$\text{Ag}_2\text{Te}$	Элемент	x	y	z
P21/c (14)	Ag	0.019000	0.151000	0.371000
	Ag	0.333000	0.838000	0.996000
	Te	0.272000	0.158000	0.242000
Fm3m (225)	Ag	0.250	0.250	0.250
	Te	0	0	0

Расчет зонной структуры был выполнен в рамках теории функционала электронной плотности с помощью метода псевдопотенциала в базисе плоских волн, реализованный в программном пакете Quantum Espresso, в котором обменно-корреляционные эффекты учитывались в приближении локальной плотности (LDA). При реализации расчетов данным методом для атомов серебра используются 4d- и 5s-электроны, а для теллура – 5s- и 5p-электроны. Ультрамягкие псевдопотенциалы (US) при расчетах использовались для атомов серебра, а для теллура – псевдопотенциалы, сохраняющие норму (NC). Зонная структура теллурида серебра, рассчитанная с помощью программного пакета Quantum Espresso для несуперионного состояния при температуре 300 К приведена на рисунке 3.

Как видно из рис.3 в валентной зоне имеются энергетические уровни, соответствующие энергии 4 эВ, которые практически не зависят от волнового вектора. В направлении  $\Lambda$  они представляют собой одну непрерывную зону, а в направлении  $\Delta$  наблюдается расщепление на два энергетических уровня и в направлении  $\Sigma$  снова переходят в одну непрерывную зону.

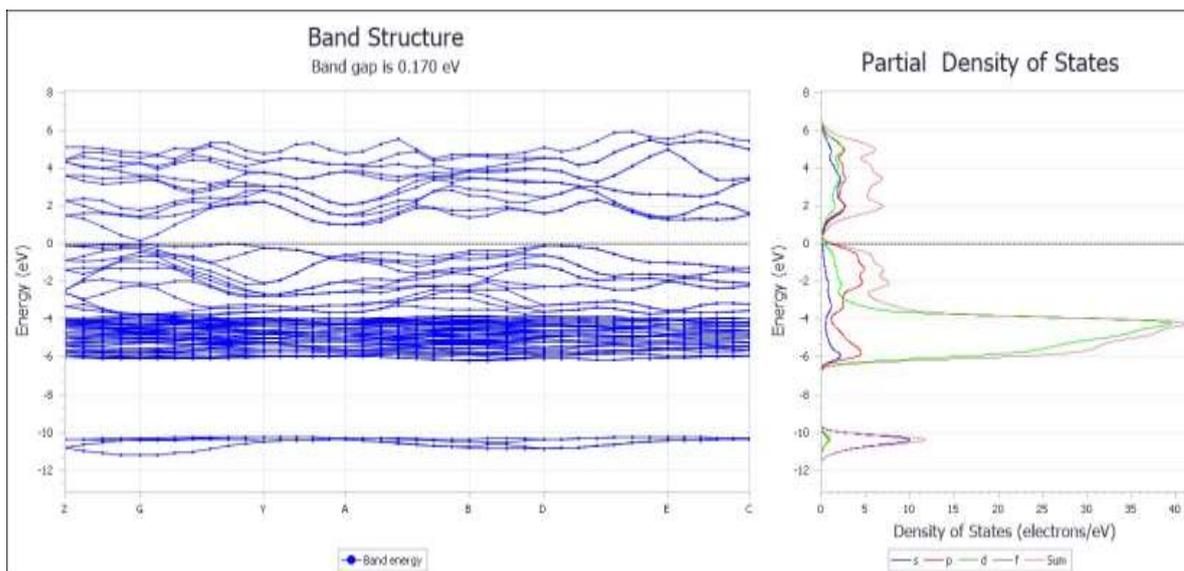


Рис. 3. Зонная структура  $\text{Ag}_2\text{Te}$  для несуперионного состояния при температуре 300 К

В зоне проводимости наблюдается существенная зависимость от приведенного волнового вектора. Дно зоны проводимости соответствует центру зоны Бриллюэна Г. Энергетические уровни в направлении  $\Delta$  имеют параболический характер.

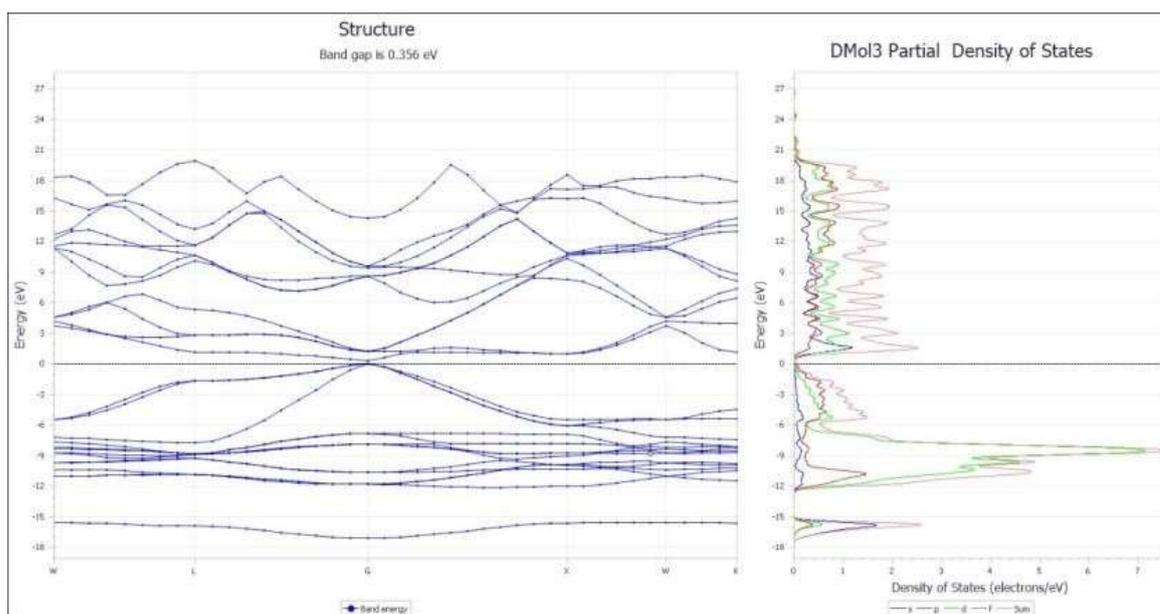


Рис.4. Зонная структура теллурида серебра для суперионного состояния

Зонная структура в несуперионной фазе для  $\text{Ag}_2\text{Te}$  (рис.3) существенно отличается от зонной структуры для суперионного состояния (рис.4). Разупорядочение по тригональным позициям приводит к отсутствию запрещенной зоны. Данные отличия можно объяснить s-p-d-гибридизацией, которая приводит к экранированию потенциала кристаллической решетки, вследствие чего происходит разупорядочение катионной подрешетки. Полученные теоретические расчеты позволяют прогнозировать наличие суперионных свойств, исходя из их зонной структуры и фононного спектра.

#### Литература

1. Kikuchi H. Iyetomi H., Hasegawa A. // J. Phys.: Condens. Matter. 1997. V. 9. P. 6031–6048.
2. Цыганкова (Биккулова) Л.В., Биккулова Н.Н., Нигматуллина Г.Р., Сафаргалиев Д.И., Курбангулов А.Р., Акманова Г.Р. // Инженерная физика. 2019. № 7. С. 31-35.

# КОНЕЧНО-ЭЛЕМЕНТНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА ДЕФОРМИРОВАНИЯ МНОГОСЛОЙНОЙ САМОЗАКЛИНИВАЮЩЕЙСЯ СТРУКТУРЫ ИЗ СТАЛИ X18H9T

К.Г. Пивоварова, С.А. Песина, Ф.В. Пивоваров, О.Д. Бирюкова

*ФГБОУ ВО «МГТУ им. Г.И. Носова», Магнитогорск*

[k.pivovarova@magtu.ru](mailto:k.pivovarova@magtu.ru)

Повышение требований к качеству продукции машиностроительной, строительной и других отраслей промышленности ставит перед инженерами-материаловедами задачу создания новых технологических процессов и применения новых конструкционных материалов. Одним из путей решения проблемы достижения высоких физико-механических свойств при проектировании материалов является применение самозаклинивающихся структур [1]. Самозаклинивающиеся структуры – это сборки несвязанных блоков, стабильность которых достигается за счет геометрии блоков, а также за счет контактных и фрикционных взаимодействий, которые развиваются на их границах [2]. Эти структуры представляют собой сборки, состоящие из кубов, тетраэдров, октаэдров и других объемных тел.

Особенностью самозаклинивающихся структур является многофункциональность, при которой материал, помимо выполнения основных требований к механическим свойствам, также обеспечивает дополнительные функциональные свойства, такие как сопротивление усталости, износостойкость, теплозащита, поглощение энергии или акустическое демпфирование. Материалы на основе самозаклинивающихся структур применяются в авиакосмической отрасли [3], для изготовления берегозащитных сооружений [4], повышения виброустойчивости несущих колонн [5] и т.д.

Практический интерес представляет разработка конструкции из блоков, самозаклинивающихся в трех ортогональных плоскостях, что обеспечивает высокую устойчивость конструкции к разрушению и ее работоспособность при нагрузках в различных условиях. В настоящем исследовании рассмотрена сборная многослойная конструкция, предназначенная для использования в качестве деталей оборудования и элементов строительства [6]. Конструкция состоит из двух или более слоев самозаклинивающихся металлических блоков, установленных на пластину-основание рамы. Каждый блок имеет форму многогранника, полученного из куба путем скашивания всех его граней на одинаковый угол, равный  $3-25^\circ$ .

Геометрия элементов позволяет создать полностью взаимосвязанную многослойную сборку, в которой все элементы кинематически ограничены в трех ортогональных направлениях как внутри слоев, так и между ними (рис. 1). Контактующие грани блоков параллельны друг другу, что обеспечивает большую площадь контакта.

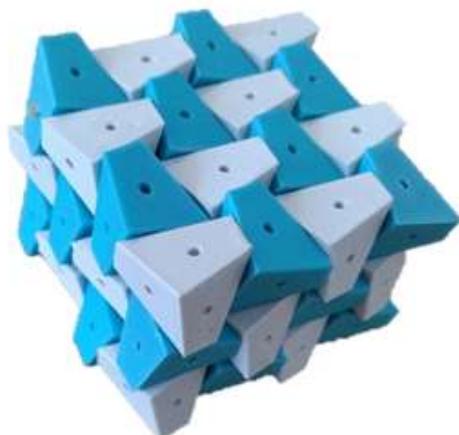


Рис. 1. Общий вид самозаклинивающейся структуры из скошенных кубов

Целью настоящей работы является изучение механического поведения самозаклинивающейся конструкции из усеченных кубов, ее структурной устойчивости и характеристик энергопоглощения с помощью конечно-элементной 3D-модели, реализованной в программном комплексе SIMULIA/Abaqus.

Для моделирования квазистатического нагружения была построена модель, представленная на рис. 2. Для приложения нагрузки использовался индентор с наконечником полусферической формы диаметром 20 мм. Индентор, смоделированный как жесткое тело массой 0,5 кг, взаимодействовал с центром сборки. Исследование проводили при скорости взаимодействия 50 мм/с. Контакт поверхностей образца и индентора определили как взаимодействие поверхность-поверхность с коэффициентом трения 0,2 и жестким контактом. Сопротивление сборки приводило к возникновению силы реакции, которая регистрировалась в контрольном узле индентора.

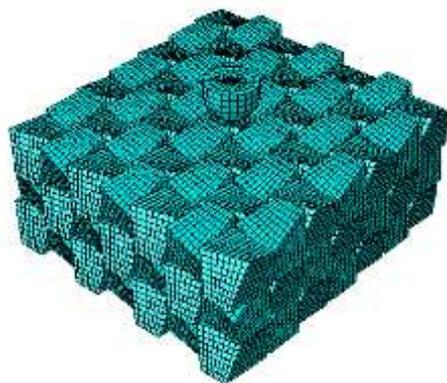


Рис.2. Конечно-элементная модель трехслойной самозаклинивающейся структуры из усеченных кубов для численного испытания с приложением квазистатической нагрузки

В качестве материала для элементов сборки была выбрана сталь X18H9T, предназначенная для изготовления деталей оборудования, работающего в агрессивных средах.

На рис. 3 изображены диаграммы квазистатического нагружения сборки из стали X18H9T при различных значениях коэффициента трения. Все кривые имеют одинаковую колоколообразную форму и характеризуются начальным линейным упругим откликом, пиковой нагрузкой и режимом разупрочнения, при котором нагрузка непрерывно падает до нуля.

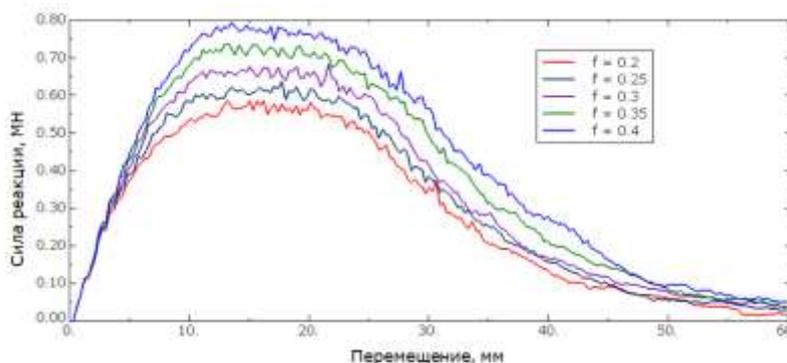


Рис. 3. Диаграммы квазистатического нагружения сборки из стали X18H9T при различных значениях коэффициента трения между элементами сборки

На рис. 4 приведены графики зависимости пиковой нагрузки и поглощаемой энергии от коэффициента трения между элементами сборки. Из графиков можно сделать вывод о том, что пиковая нагрузка и поглощаемая энергия линейно зависят от коэффициента трения.

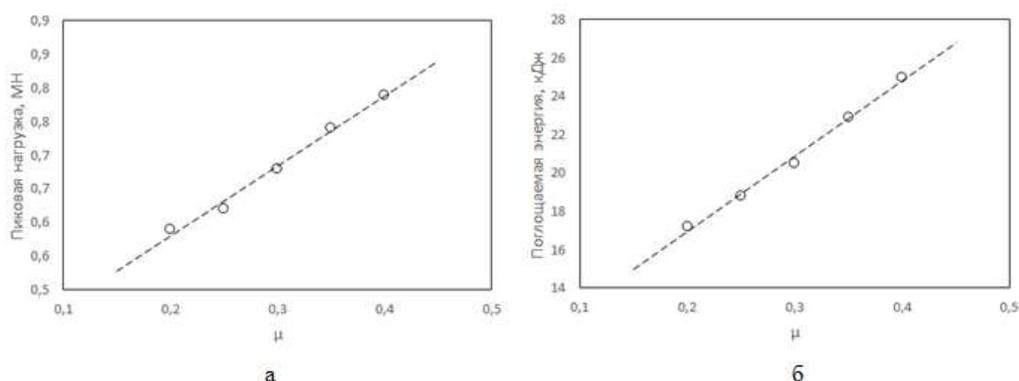


Рис. 4. Зависимость пиковой нагрузки (а) и поглощаемой энергии (б) сборки из стали X18H9T от коэффициента трения между элементами сборки

Основные выводы исследования:

1. Кривые упругой деформации состоят из двух участков. При небольших значениях перемещения нагрузка растет по линейной зависимости. После смещения около 5 мм жесткость сборки снижается до 50 % от начальной.
2. Пиковая нагрузка и поглощаемая энергия линейно зависят от коэффициента трения между элементами сборки. Увеличение коэффициента трения между блоками с 0,2 до 0,4 повышает значение пиковой нагрузки на 30 %.
3. Разрушение сборки происходит за счет выталкивания центральных элементов, при этом остальная часть сборки остается практически неповрежденной. Сборка может быть восстановлена путем замены только одного или нескольких элементов. Таким образом, новая конструкция позволяет создавать системы, устойчивые к повреждениям и обладающие возможностями множественного воздействия.

*Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 22-19-20073, <https://rscf.ru/project/22-19-20073/> и финансовой поддержки Челябинской области.*

#### Литература

1. Применение самозаклинивающихся структур: демонстрация концепции на основе КЭ-моделирования / Д.В. Константинов, С.В. Матвеев, А.М. Песин и др. // Вестник Магнитогорского государственного технического университета им. Г.И. Носова. 2023. Т. 21. № 1. С. 93-99. doi:10.18503/19952732-2023-21-1-93-99
2. Feldfogel S., Karapiperis K., Andrade J., Kammer D.S. Scaling, saturation, and upper bounds in the failure of topo-logically interlocked structures // International Journal of Solids and Structures. 2023, no. 269, 112228.
3. Young B., Bolmin O., Boyce B., Noell P. Synergistic strengthening in interlocking metasurfaces // Materials & Design. 2023, no. 227, 111798.
4. Пиирайнен В.Ю., Эстрин Ю.З. Топологическое самозаклинивание как принцип инженерного дизайна при строительстве морских и прибрежных сооружений // Записки Горного института. 2017, Т. 226, С. 480-486.
5. Римшин В. И., Кришан А. Л., Астафьева М. А. Самозаклинивающиеся элементы в трубобетонных колоннах // Academia. Архитектура и строительство. 2023, № 3, С. 140-148.
6. Пат. 2813412 Российская Федерация, МПК В32В 3/00 Е04В 1/00. Сборная многослойная конструкция для использования в качестве деталей оборудования и элементов строительства / А.Я. Белов, К.Г. Пивоварова, Н.М. Локотунина, Д.Л. Певницкий, Ф.К. Нилов, С.С. Полозков, А.А. Шамсутдинов, Д.А. Завадский, Д.И. Сорокина, А.В. Сайгак, В.В. Воробьев; заявитель и патентообладатель ФГБОУ ВО "МГТУ им. Г.И. Носова"; заявл. 08.12.2023; опубл. 12.02.2024.

# ВОДОРОД-СОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА ЧЕШУЙКИ ГРАФЕНА С АТОМАМИ Li РАЗНОЙ КОНЦЕНТРАЦИИ

**Блохина А.Н.<sup>1</sup>, Крылова К.А.<sup>2</sup>.**

<sup>1</sup> Уфимский Университет Науки и Технологий, Россия, РБ, г. Уфа

<sup>2</sup> Институт проблем сверхпластичности металлов РАН, Россия, РБ, г. Уфа  
alcebl@mail.ru

Исследование скомканных графеновых структур и некоторых других трехмерных материалов на основе графена является последней тенденцией в современной науке [1]. Скомканный графен (СГ) состоит из скомканных чешуек графена, связанных между собой силами Ван-дер-Ваальса. Такие структуры обладают наибольшей удельной площадью поверхности и высокой пористостью, сорбционная емкость этих материалов значительно выше, чем у других углеродных структур [2]. Благодаря этим свойствам, СГ является перспективным материалом для применения в качестве среды для хранения и транспортировки водорода. В связи с этим, целью данной работы является исследование водород-сорбционных свойств чешуйки графена с атомами Li разной концентрации с помощью молекулярно-динамического моделирования.

В работе исследовалась наночешуйка графена с 1, 5 и 10 атомами Li, которая помещалась в атмосферу водорода. С помощью молекулярно-динамического моделирования с использованием программного пакета LAMMPS исследовался процесс наводороживания полученных структур при 77 и 300 К. Межатомное взаимодействие С-С и С-Н описывалось с помощью потенциала AIREBO, который широко применяется для решения подобных задач, а взаимодействие С-Li и H-Li описывалось с помощью потенциала Морзе.

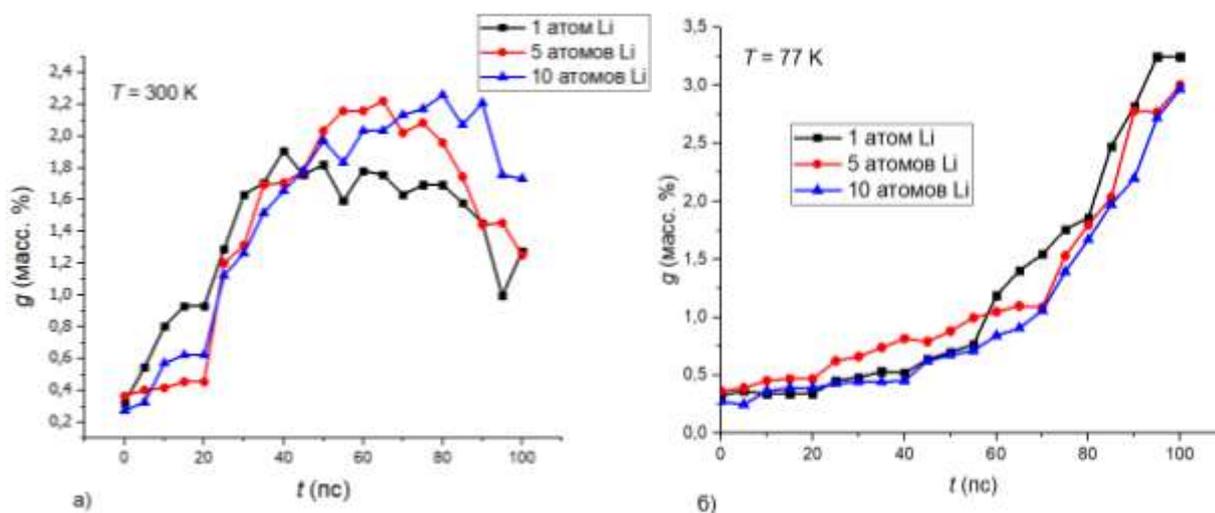


Рис.1. Зависимость гравиметрической плотности от времени выдержки при 300K(а) и 77K(б).

Установлено, что лучшие водород-сорбционная емкость наблюдается у структур с 1 атомом Li при  $T = 77$  К (Рис. 1). При температуре 300 К лучшая сорбция наблюдается у чешуйки графена с 10 атомами Li.

## Литература

1. Баимова Ю.А., Мулюков Р.Р., Графен, нанотрубки и другие углеродные наноструктуры: монография Баимова Ю. А., Мулюков Р. Р.// М.: РАН, 2018.
2. Krylova K.A., Baimova J.A., Lobzenko I.P., Rudskoy A.I., // Crumpled graphene as a hydrogen storage media: Atomistic simulation, Physica B: Condensed Matter. 2020 583P. 412020 // <https://doi.org/10.1016/j.physb.2020.412020>.

# ВЛИЯНИЕ СЕГРЕГАЦИЙ И ВТОРЫХ ФАЗ НА ЭФФЕКТ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЙ СВЕРХПЛАСТИЧНОСТИ Al-Zn И Al-Mg СПЛАВОВ С УЛЬТРАМЕЛКОЗЕРНИСТОЙ СТРУКТУРОЙ

**Е.В. Бобрук, М.Ю. Мурашкин, Н.А. Еникеев, Р.З. Валиев**

*Уфимский университет науки и технологий, г. Уфа*  
e-bobruk@yandex.ru

В работе представлены результаты исследований по низкотемпературной сверхпластичности сплавов систем Al-Zn, Al-Zn-Mg и Al-Mg с ультрамелкозернистой структурой, полученных методами интенсивной пластической деформации. Рассмотрено влияние таких структурных факторов, как состояние границ зерен, зернограничных сегрегаций/прослоек и их состава, а также вторичных фаз на параметры сверхпластичности. Наряду со структурой границ зерен на развитие зернограничных процессов определяющее влияние оказывают тип и концентрация атомов легирующих элементов в сегрегациях и/или прослойках, что является важным для проявления сверхпластичности при пониженных температурах.

Показано, что сегрегация Zn на границах зерен Al-Zn сплавов способствует зернограничному проскальзыванию, что приводит к более высоким значениям удлинения при низких температурах. Отмечено, что, управляя структурой и свойствами границ зерен, низкотемпературная сверхпластичность в ультрамелкозернистых сплавах системы Al-Zn с содержанием Zn до 30 вес. % может быть реализована даже при комнатной температуре.

Установлено, что формирование сегрегации Mg вдоль границ ультрамелких зерен и выделении наноразмерной фазы  $Al_3Mg_2$  способствуют повышению устойчивости к укрупнению зерен в сплавах Al-Mg во время низкотемпературной сверхпластической деформации.

Приведены примеры обработки алюминиевых сплавов для достижения в них высокой пластичности, а также указаны возможные перспективные направления применения низкотемпературной сверхпластичности для изготовления высокопрочных изделий из алюминиевых сплавов.

Исследование проведено при финансовой поддержке гранта РНФ № 24-19-00819, <https://rscf.ru/project/24-19-00819/>

# ЛАЗЕРНО-ИНДУЦИРОВАННЫЙ КОМПОЗИТ НА ОСНОВЕ СЕРЕБРЯНЫХ НАНОПРОВОЛОК И ПОЛИЭТИЛЕНТЕРЕФТАЛАТА

**И.И. Бриль<sup>1\*</sup>, А.С. Воронин<sup>1,2,3</sup>, А. Ю. Павликов<sup>2</sup>, М.О. Макеев<sup>3</sup>, П.А. Михалёв<sup>3</sup>, С.В. Хартов<sup>1\*</sup>**

<sup>1</sup>Федеральный исследовательский центр «Красноярский научный центр Сибирского отделения Российской академии наук»  
660036, Российская Федерация, Красноярск, Академгородок, 50/12  
\*E-mail: [ellajjah@gmail.com](mailto:ellajjah@gmail.com)

<sup>2</sup>Сибирский Федеральный Университет  
660041, Российская Федерация, Красноярск, пр. Свободный, 79

<sup>3</sup>Московский государственный технический университет им. Н. Э. Баумана  
105005, Российская Федерация, Москва, 2-я Бауманская, 5

Развитие гибкой электроники является перспективным направлением, открывающим новые горизонты в сфере создания электронных устройств, адаптируемых к механическим деформациям, включая изгиб [1]. Востребованность гибкой электроники обусловлена стремительным развитием таких революционных технологий, как Интернет вещей, носимая электроника и нейрокомпьютерные интерфейсы. Реализация данных технологий требует разработки новых материалов, обладающих комплексом свойств, таких как механическая, химическая и электрическая стабильность, наряду с нетоксичностью и экономической эффективностью при крупномасштабном производстве [2].

Лазерная обработка соответствует требованиям к экологичности и экономической эффективности, а также позволяет формировать структуры заданных размеров и формы с высокой точностью [3]. В своей работе мы использовали пленки нанопроволок серебра, нанесенные на подложку из полиэтилентерефталата (ПЭТ). Мы выбрали серебряные нанопроволоки исходя из их высокой проводимости, механической гибкости [4]. На данный момент известно о возможности лазерной сварки нанопроволок в пленках для увеличения площади контакта между нанопроволоками, однако о успешном создании лазерно-индуцированных композитов между термопластичным полимером и нанопроволоками не упомянуто.

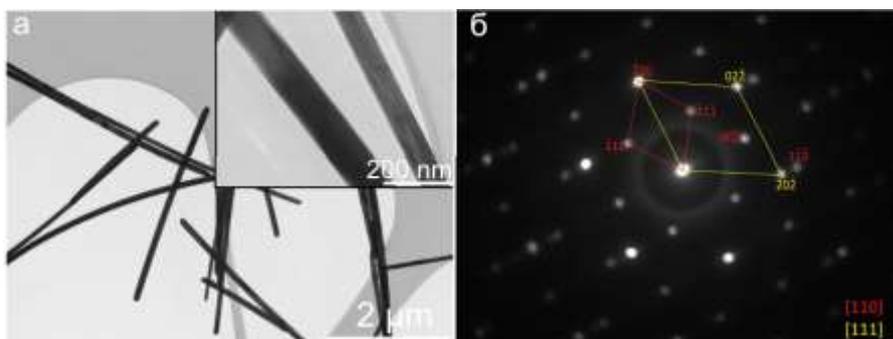


Рис.1 - Изображения исходных нанопроволок. а - Изображения полученные на просвечивающем электронном микроскопе (ПЭМ). б - Дифракция электронов на выбранной области (SAED).

Пленки нанопроволок формировались на поверхности ПЭТ с помощью метода капельного литья заранее подготовленной дисперсии с концентрацией 23 мг/мл (изображение нанотрубок вы можете увидеть на рис.1. В качестве дисперсионной среды

использовался этиловый спирт. Исходная дисперсия наносилась в количестве 37,5 мкл/см<sup>2</sup> на подложку ПЭТ толщиной 0,5 мм, далее сушилась при комнатной температуре на воздухе. Получившиеся пленки имели поверхностное сопротивление менее 5 Ом/кв. Далее пленки были обработаны с помощью диодного лазера длиной волны 432 нм.

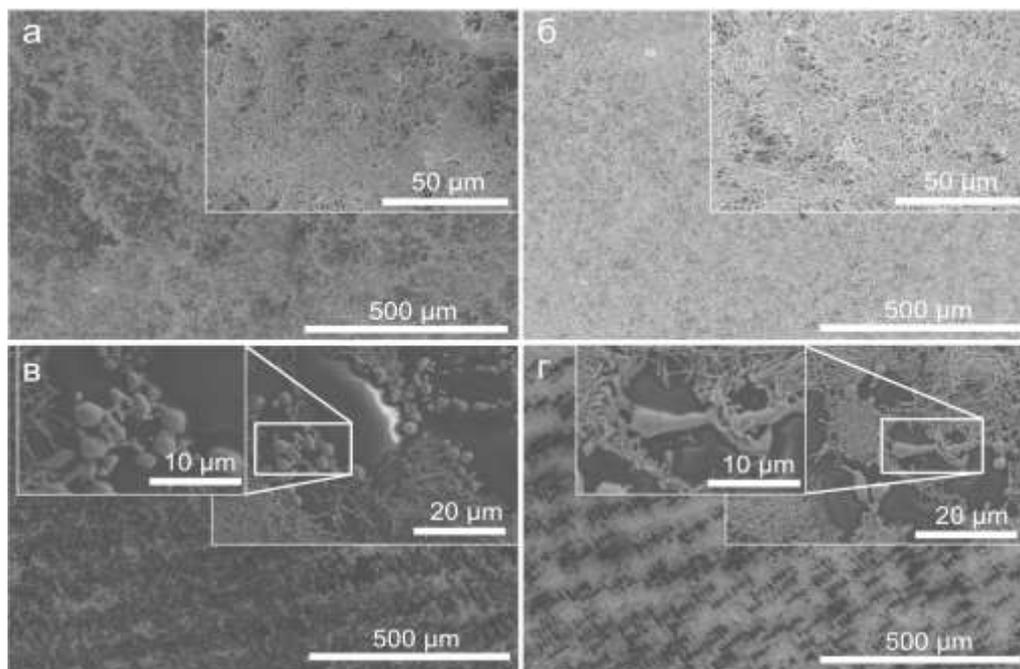


Рис.2 – Изображения со сканирующего электронного микроскопа. а, б - Необработанная поверхность пленки нанопроволок. в, г - Обработанная лазером поверхность пленки нанопроволок.

При обработке пленок происходит процесс спекания нанопроволок (см. рис.2), что приводит к увеличению числа контактирующих поверхностей и как следствие падение электрического сопротивления. Помимо спекания, также происходит интеграция нанопроволок в полимерную подложку вследствие ее плавления, что создает гибкий, механически устойчивый и электропроводящий композит. Помимо этого, были исследованы транспортные, механические и радиофизические свойства композита.

Работа выполнена в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (тема № FSN-2024-0016 и тема № FWES-2024-0026).

#### Литература

1. Baran D., Corzo D., Blazquez G.T. Flexible Electronics: Status, Challenges and Opportunities // *Front.Electron. Frontiers*, 2020. Vol. 1. P. 594003.
2. Rodriguez R.D. et al. Ultra-Robust Flexible Electronics by Laser-Driven Polymer-Nanomaterials Integration // *Adv. Funct. Mater.* John Wiley & Sons, Ltd, 2021. Vol. 31, № 17. P. 2008818.
3. Rodriguez R.D. et al. Beyond graphene oxide: laser engineering functionalized graphene for flexible electronics // *Mater. Horiz.* The Royal Society of Chemistry, 2020. Vol. 7, № 4. P. 1030–1041.
4. Hu Y. et al. Enhancement of the Conductivity and Uniformity of Silver Nanowire Flexible Transparent Conductive Films by Femtosecond Laser-Induced Nanowelding // *Nanomaterials.* Multidisciplinary Digital Publishing Institute, 2019. Vol. 9, № 5. P. 673.

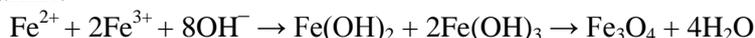
# МОДИФИЦИРОВАННЫЕ КРЕМНИЕМ ВЫСОКОДИСПЕРСНЫЕ МАГНИТНЫЕ ЧАСТИЦЫ ДЛЯ ИММУНОАНАЛИТИЧЕСКОГО ПРИМЕНЕНИЯ

Буланая А.А., Таранова Н.А., Жердев А.В., Дзантиев Б.Б.

*Институт биохимии им. А.Н. Баха, ФИЦ Биотехнологии РАН, Ленинский проспект, 33,  
119071 Москва, Россия  
[alisa.bulanaya@yandex.ru](mailto:alisa.bulanaya@yandex.ru)*

Доминирующей тенденцией в развитии современных биоаналитических систем является снижение пределов обнаружения при сохранении экспрессности и методической простоты тестирования [1, 2]. В этом отношении перспективны магнитные частицы (МЧ), которые являются эффективным аналитическим реагентом благодаря сочетанию возможностей простой адсорбционной модификации поверхности и быстрого осаждения под действием магнитного поля [3]. Эти свойства позволяют связывать молекулы аналита из большого объема, отделять их от компонентов матрикса при магнитном осаждении и концентрировать в малом объеме при ресуспендировании осадка. Однако для повышения стабильности коллоидных растворов и воспроизводимости свойств МЧ требуется их включение в более крупные структуры, сопровождающееся модификацией поверхности. Перспективные реагенты для этой цели – кремнийорганические соединения, позволяющие формировать структуры разных размеров и пористости [4, 5]. Кроме того, кремниевое покрытие характеризуется стабильностью, высокой адсорбционной способностью и возможностью включения различных активных групп [6]. Имеется ряд работ [7–9] по получению и применению таких композитов, но связь между совокупностью параметров синтеза и функциональными характеристиками продукта остается охарактеризованной весьма фрагментарно. Задача настоящего исследования заключалась в формировании панели МЧ и их модификации кремнийорганическими соединениями с оценкой влияния условий синтеза на свойства получаемых препаратов.

МЧ получали осаждением смешанного оксида при восстановлении  $Fe^{2+}$  и  $Fe^{3+}$  в присутствии основания.



Для синтеза МЧ разных размеров и формы варьировали, в соответствии с [10, 11], солевой состав, ионную силу и рН реакционной среды, а также температуру проведения реакции. В качестве модифицирующих кремнийорганических реагентов использовали тетраэтоксисилан (ТЭОС), аминопропилтетраэтоксисилан (АПТЭС) и их смесь. Альтернативным модифицирующим агентом была олеиновая кислота, формирующая тонкую оболочку с функциональными карбоксильными группами. Рассмотренные варианты условий модификации МЧ суммированы в таблице 1.

Таблица 1. Варьируемые параметры при модификации МЧ

Параметр	Диапазон
рН среды	От 5 до 10
Объем добавляемого модифицирующего агента	От 3 до 67 % об.
Время инкубации	От 30 мин до 20 ч
Температура	От 25 до 50 °С
Время воздействия ультразвуком на полученные частицы	От 30 сек до 30 мин

Получено 20 препаратов, первичный скрининг которых состоял в контроле стабильности коллоидных растворов. Большинство препаратов из-за большой толщины кремниевой оболочки агрегировало.

Отобранные препараты МЧ и их производных были охарактеризованы методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ), позволяющим установить истинный

размер частиц и степень их агрегации. Для получения микрофотографий препараты наносили на медные сетки и высушивали. Примеры изображений, отражающие разные варианты покрытия электронно плотных МЧ кремниевыми структурами – поверхностную модификацию агрегатов или включение МЧ в разветвленные пористые кремнийорганические конструкции – представлены на рис. 1.

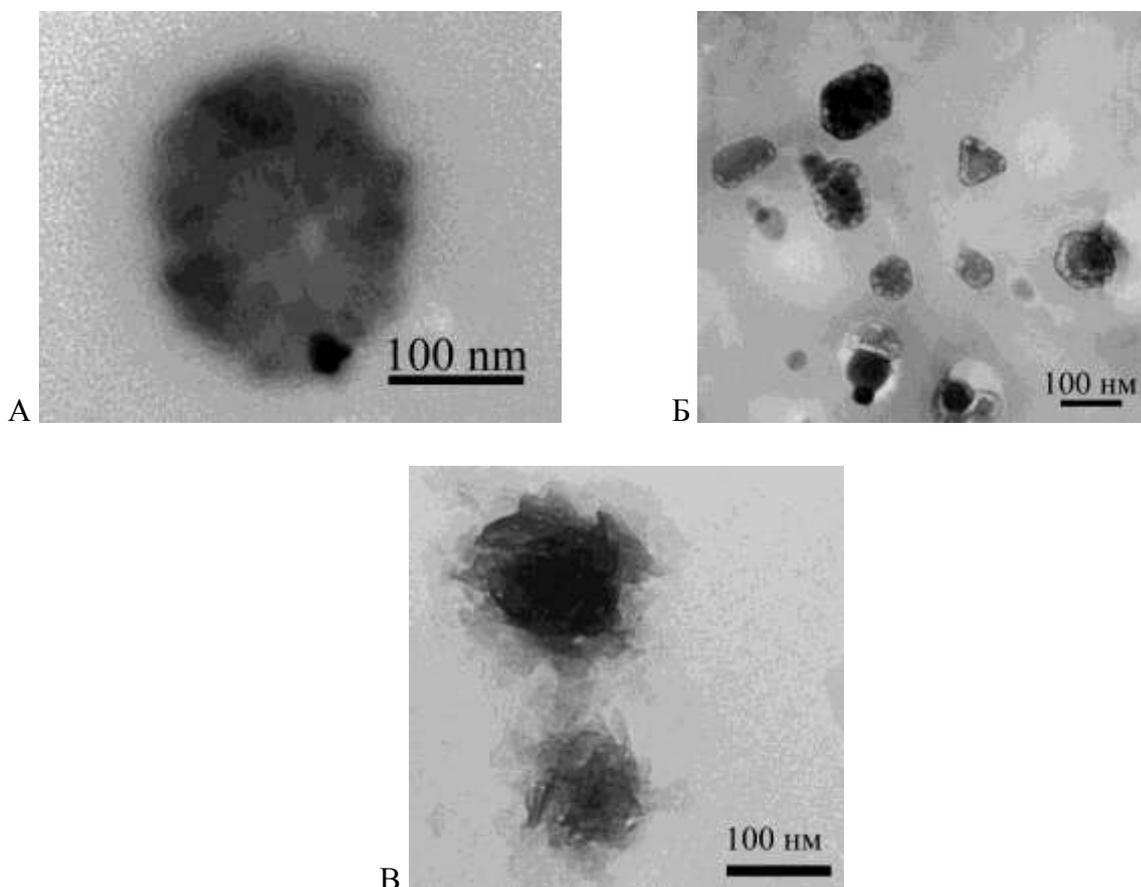


Рис. 1. Электронные микрофотографии препаратов МЧ@ТЭОС (А), МЧ@ТЭОС+АПТЭС (Б) и МЧ@олеиновая кислота

Кроме того, для характеристики препаратов использовали регистрацию динамического рассеяния света (ДРС). В таблице 2 суммированы размерные параметры, определенные двумя методами. Отличие получаемых величин обусловлено тем, что измеряемый методом ДРС гидродинамический диаметр учитывает структурированные водно-солевые оболочки, вращающиеся вместе с частицами. Нативные МЧ в водной среде представляют собой агрегаты, состоящие из наночастиц с диаметром ~10 нм. Отличие гидродинамических диаметров нативных МЧ (~920 нм) и МЧ, модифицированных олеиновой кислотой (~970 нм) либо смесью ТЭОС и АПТЭС (~1100 нм), подтверждает успешную модификацию поверхности.

Таблица 2. Средние размерные характеристики МЧ и их производных

	Диаметр по данным ПЭМ	Гидродинамический диаметр по данным ДРС
Нативные МЧ	10 нм (агрегаты до 150 нм)	920 нм
МЧ@ТЭОС	150 нм (агломераты до 1 мкм)	550 нм
МЧ@ТЭОС+АПТЭС	200 нм	1100 нм
МЧ@олеиновая кислота	100 нм	220 нм

Для синтезированных препаратов изучена сохранность функциональной активности. Показано, что для МЧ с большим содержанием кремнийорганических производных (> 45% об.) резко снижаются магнитные свойства: исключается возможность их осаждения в магнитном поле. Для препаратов МЧ с содержанием кремнийпроизводных, равным 30–45% об., скорость осаждения частиц в магнитном поле снижается в 2–4 раза.

Отобранные препараты МЧ были использованы для функционализации их поверхности антителами, специфичными к антибиотику хлорамфениколу. Конъюгаты нативных МЧ и МЧ@ТЭОС были получены адсорбционным методом. МЧ@АПТЕС позволяют иммобилизовать антитела как адсорбционно, так и ковалентно, но при ковалентном синтезе доля нересуспендированных агрегатов значительно увеличивается. Конъюгаты МЧ–антитела были успешно применены для концентрирования антигена из больших объемов проб с ростом концентрации при ресуспендировании в 2500 раз, что подтверждает перспективность полученных магноиммуносорбентов как компонентов аналитических систем.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант 24-23-00523).

#### Литература

1. B.B. Dzantiev, N.A. Byzova, A.E. Urusov, A.V. Zherdev // *Trends in Analytical Chemistry*. 2014. V. 55. P. 81–93.
2. А. В. Жердев, Б.Б. Дзантиев // *Журнал Аналитической Химии*. 2022. Т. 77. № 4. С. 298–311.
3. E. M. Materón, C. M. Miyazaki, O. Carr, N. Joshi, P. H. S. Picciani, C. J. Dalmaschio, F. Davis, F. M. Shimizu // *Applied Surface Science Advances*. 2021. V. 6. Article 100163.
4. I. Fatimah, G. Fadillah, G. Purwiandono, I. Sahroni, D. Purwaningsih, H. Riantana, A.N. Avif, S. Sagadevan // *Inorganic Chemistry Communications*. 2022. V. 137. Article 109213.
5. H. Li, X. Chen, D. Shen, F. Wu, R. Pleixats, J. Pan // *Nanoscale*. 2021. V. 13. № 38. P. 15998–16016.
6. B. Zuo, W. Li, X. Wu, S. Wang, Q. Deng, M. Huang // *Chemistry—An Asian Journal*. 2020. V. 15. № 8. P. 1248–1265.
7. Q. Yue, J. Sun, Y. Kang, Y. Deng // *Angewandte Chemie International Edition*. 2020. V. 132. № 37. P. 15936–15949.
8. N. Ž. Knežević, E. Ruiz-Hernández, W. E. Hennink, M. Vallet-Regí // *RSC Advances*. 2013. V. 3. № 25. P. 9584–9593.
9. C. W. Lu, Y. Hung, J. K. Hsiao, M. Yao, T. H. Chung, Y. S. Lin, Y. C. Chen // *Nano Letters*. 2007. V. 7. № 1. P. 149–154.
10. A. Adam, D. Mertz // *Nanomaterials*. 2023. V. 13. № 8. Article 1342.
11. S. K. Vashist // *Journal of Nanomedicine and Nanotechnology*. 2013. V. 4. Article e130.

# К ВОПРОСУ ОБ ИСПОЛЬЗОВАНИИ ТЕПЛОВИЗИОННОЙ КАМЕРЫ ДЛЯ ИЗМЕРЕНИЙ ТЕМПЕРАТУРЫ ПРИ ЭЛЕКТРОИМПУЛЬСНОЙ ОБРАБОТКЕ АЛЮМИНИЕВЫХ СПЛАВОВ

**И.Ш. Валеев, А.Х. Валеева, М.В. Маркушев**

*Институт проблем сверхпластичности металлов РАН, г. Уфа*  
[valeevs@mail.ru](mailto:valeevs@mail.ru)

В основе электроимпульсной обработки (ЭИО) металлических материалов заложен их контактный разогрев в соответствии с законом Джоуля-Ленца. Его отличительными особенностями является нагрев до заданной температуры со скоростью на порядки больше и с выдержкой на порядки меньше, чем при серийных способах термической обработки. В результате, расширение диапазона регулирования всех стадий отжига - нагрева, выдержки и охлаждения, представляет дополнительные возможности управления процессами структурирования обрабатываемого материала, в частности измельчения фаз вплоть до наноразмеров. Последнее наиболее критично для чистых металлов, твердых растворов и низколегированных сплавов с малым содержанием элементов, образующих дисперсные частицы.

Реализация ЭИО имеет ряд трудностей технологического плана. Среди них on-line контроль температуры обрабатываемых заготовок. Эта проблема обусловлена чрезвычайно малым временем термоэлектрического воздействия, вследствие чего достоверное прямое измерение температуры невозможно, преимущественно из-за высокой инерционности регистрирующих устройств. Поэтому температуру нагрева обрабатываемого образца определяли расчетным методом [1-4]. С появлением высокоскоростных инфракрасных термографических камер появилась возможность бесконтактной регистрации термограмм с объектов, подвергаемых ЭИО даже при миллисекундном воздействии импульсами тока высокой плотности [5,6]. При этом немаловажным является то, что такие камеры позволяют регистрировать и отслеживать изменения температуры в режиме реального времени как в определенной точке, так и вдоль поверхности объектов.

Цель работы – провести бесконтактные замеры распределения температуры при ЭИО листовых образцов разной длины из алюминиевого сплава с помощью высокоскоростной тепловизионной камеры и сопоставить их с расчетной оценкой максимальной температуры нагрева.

Прямоугольные пластины из холоднокатаного листа сплава АМг6 (Al-6Mg-0,6Mn) толщиной 1 мм, шириной 11 мм и длиной зоны, подвергаемой ЭИО, от 23 до 92 мм обрабатывали одиночными импульсами тока с интегральной плотностью  $K_j = 0.4 \times 10^4 \text{ A}^2\text{s}/\text{мм}^4$  и длительностью ~100 мкс на магнитно-импульсной установке МИУ-20. Параметры импульса фиксировали с помощью пояса Роговского и запоминающего осциллографа «АКТАКОМ АСК-3107». Для измерений температуры образца использовали высокоскоростную инфракрасную термографическую камеру ТНТ-600. Показания температуры фиксировали на расстоянии 0.5м от поверхности образца, предварительно покрытой черной термостойкой эмалью KUDO с коэффициентом излучения ~ 0.90.

На рисунке 1 представлены термограммы в момент прохождения импульса тока через образцы различной длины, который должен был обеспечить расчетную температуру их нагрева  $T_p = 140 \text{ }^\circ\text{C}$ . Видно, что центральная зона всех образцов нагревалась практически до заданной температуры с разбросом не более  $5 \text{ }^\circ\text{C}$ . При этом распределение температуры по длине обрабатываемой зоны образца с ее увеличением становилось все более неоднородным. Так, при длине зоны 23 мм разница между температурой в центре и у захватов не превышала  $10 \text{ }^\circ\text{C}$ , а при 92 мм достигала  $21 \text{ }^\circ\text{C}$  (Рис. 2). Из этих данных следовало, что при выполнении ЭИО на воздухе тонких плоских образцов необходимо учитывать то, что более короткие образцы претерпевают более равномерный прогрев. Причина такого эффекта заключалась в

следующем. С одной стороны, с увеличением длины образца, увеличивалась его масса и теплоемкость. С другой, основной теплоотвод и потери тепла происходили через холодные захваты-тоководы. В результате более удаленная от захватов центральная зона теряла тепло с меньшей скоростью (Рис. 2), поэтому в ней и фиксировали более высокую температуру сразу после прохождения импульса тока.

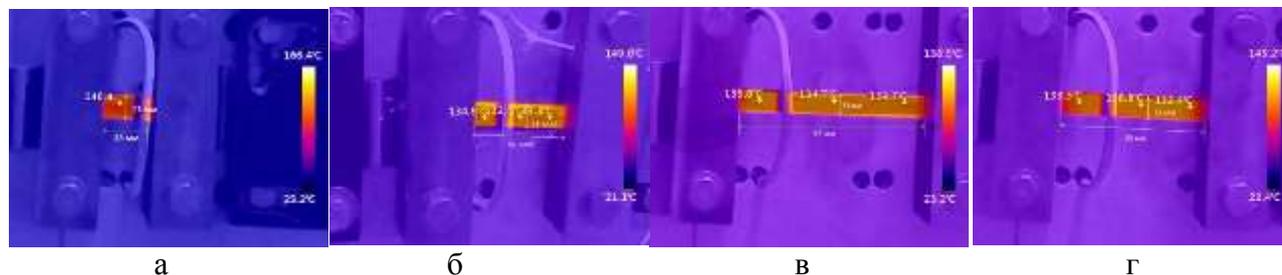


Рис. 1. Термограммы распределения тепловых полей при прохождении импульса с интегральной плотностью тока  $K_j = 0.4 \times 10^4 \text{ A}^2/\text{мм}^4$  и расчетной температурой  $T_p = 140^\circ\text{C}$ . Образцы шириной 11 мм с длиной обрабатываемой зоны 23 (а), 46 (б), 69 (в) и 92 мм (г)

Другим обнаруженным фактом был максимальный разогрев кромок образцов (Рис.1 и 2), в результате чего отмечали превышение их температуры над центральной зоной до  $5^\circ\text{C}$ . Природа этого явления заключалась в поверхностном или скин-эффекте, связанным с тем, что переменный электрический ток неравномерно распределяется по сечению проводника, и его плотность выше у поверхности. В результате, в проводнике с прямоугольным сечением не все линии магнитной индукции замыкаются, и часть выходит за пределы образца [7], приводя к тому, что в момент прохождения импульса на кромках (в местах сопряжения плоскостей) плотность линий больше. Этим и вызван более интенсивный их разогрев.

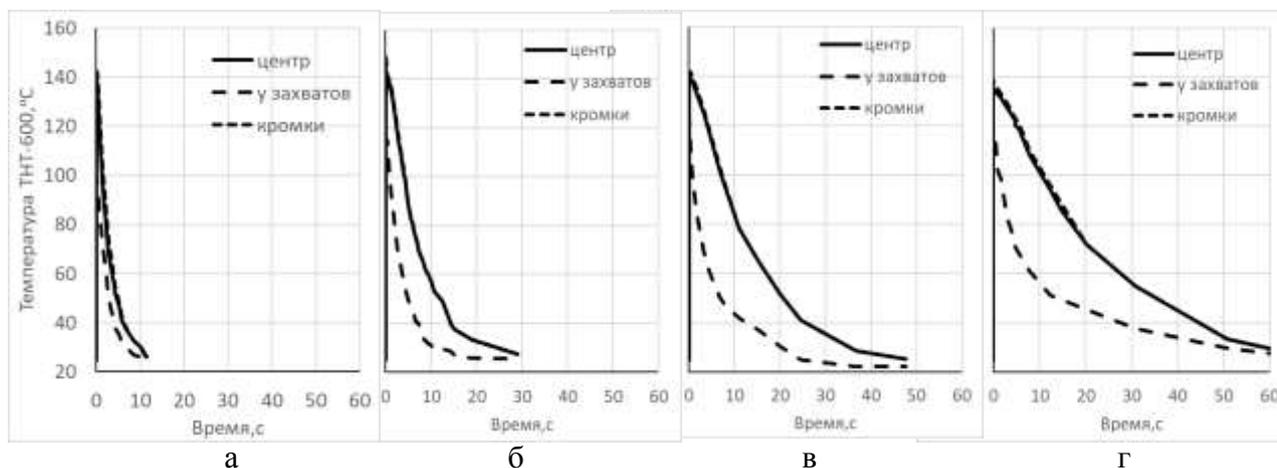


Рис. 2. Кинетика изменений температуры различных зон при ЭИО образцов с длиной обрабатываемой части 23 (а), 46 (б), 69 (в) и 92 мм (г).  $K_j = 0.4 \times 10^4 \text{ A}^2/\text{мм}^4$ ,  $T_p = 140^\circ\text{C}$ .

Полученные данные позволили заключить, что значения расчетной температуры нагрева образцов, составлявшей  $140^\circ\text{C}$ , и температуры, зафиксированной тепловизионной камерой на их поверхности в момент прохождения импульса тока, имеют хорошее согласие. При этом приконтактные с тоководами-захватами области нагревались до меньших температур с разницей с центральной областью, доходившей до  $20^\circ\text{C}$ . Кроме того,

фиксируют разницу в распределении температур в поперечном сечении образцов, вызванной скин-эффектом, которая для выбранных размеров образцов была меньше, и не превышала 5 °С.

Помимо стадии разогрева, тепловизионная камера позволила оценить длительность выдержки при максимальной температуре и кинетику остывания образца (Рис. 2). Обнаружено, что стадия выдержки практически отсутствовала и была соизмерима с длительностью импульса при ЭИО. С момента прекращения действия импульса тока отмечали выравнивание температуры по ширине/сечению образца за счет более быстрого остывания кромок. Как и следовало ожидать, на стадии остывания, наиболее интенсивно теряли тепло приконтактные области образца. При этом доминирующим эффектом на длительность охлаждения образца оказала его масса/длина. Так время остывания до комнатной температуры образца с длиной обрабатываемой зоны 23 мм составило всего 10 с, а с 69 мм - более минуты.

### **Заключение**

С использованием тепловизионной камеры удалось зафиксировать и наглядно представить распределение температурных полей на поверхности тонких пластин разной длины из алюминиевого сплава при обработке однократными импульсами тока высокой плотности с нагревом до температур порядка 150 °С. С помощью камеры удалось подтвердить правильность подхода при расчетном определении максимальной температуры их разогрева. Тепловизионная камера позволила также зафиксировать неравномерный разогрев пластин при прохождении через них ультракоротких импульсов тока, причем как по их длине, так и ширине. Первый был вызван активным оттоком тепла (подстуживанием нагреваемого объекта) через захваты-тоководы комнатной температуры, а второй – скин-эффектом, присущим ЭИО. На основании этих данных сделаны рекомендации по учету геометрии объектов и условий проведения ЭИО. В том числе, для обеспечения наименьшего градиента температур при обработке рекомендовано использовать объекты с наименьшей рабочей длиной и симметричным сечением, а также использовать различные методы контроля тепловых потоков через них, в частности теплоизоляционные покрытия и принудительное охлаждение.

### **Благодарность**

Работа выполнена в рамках государственного задания Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Институт проблем сверхпластичности металлов Российской академии наук». Экспериментальные исследования были выполнены на базе Центра коллективного пользования ИПСМ РАН «Структурные и физико-механические исследования материалов».

### **Литература**

1. T. Konkova, I. Valeev, S. Mironov, A. Korznikov, M.M. Myshlyaev, S.L. Semiatin // *J. Mater. Res.* 2014. V.29. №22. P. 2727-2737. DOI: 10.1557/jmr.2014.299
2. Y. Sheng, Y. Hua, X. Wang, X. Zhao, L. Chen, H. Zhou, J. Wang, C. C. Berndt, W. Li // *Materials*. 2018. V.11. №2. P. 185-210. DOI: 10.3390/ma11020185
3. I.Sh. Valeev, A.Kh. Valeeva, R.R. Ilyasov, O.Sh. Sitdikov, M.V. Markushev // *Lett. Mater.* № 9 (4). 2019. pp. 447-450 DOI: 10.22226/2410-3535-2019-4-447-450
4. H. Knoepfel. *Pulsed High Magnetic Fields*. Amsterdam: North-Holland. 1970. 392 p.
5. D. Medvecká, F. Nový, O. Štalmach, P. Drímalová // *Materials Today: Proceedings*. 2023. DOI: 10.1016/j.matpr.2023.06.214
6. Y. Song, Z. Wang, Y. Yu, W. Wu, Z. Wang, J. Lu, Q. Sun, L. Xie, L. Hua // *Materials & Design*. V. 221. 2022. 110902. DOI: 10.1016/j.matdes.2022.110902.
7. К.С. Демирчян, Л.Р. Нейман, Н.В. Коровкин, В.Л. Чечурин. *Теоретические основы электротехники: В 3-х т. Учебник для вузов*. СПб.: Питер. 2003. 377 с.

## ВЛИЯНИЕ КРАТКОВРЕМЕННОГО ОТЖИГА НА ПРОЧНОСТЬ КРИОКАТАНОГО НИКЕЛЯ

**А.Х. Валеева, И.Ш. Валеев, С.В. Крымский, Е.В. Автократова,  
О.Ш. Ситдииков, М.В. Маркушев**

*Институт проблем сверхпластичности металлов РАН, г. Уфа  
valeevs@mail.ru*

В последние годы активно исследовалась интенсивная пластическая деформация (ИПД) металлов и сплавов при криогенных температурах с целью оценки ее потенциала как промышленного метода получения наноструктурированных катаных полуфабрикатов [1-3]. При этом, помимо традиционных технологических вопросов, связанных с анализом особенностей и режимов деформирования, большое внимание уделялось феноменологии и природе структурирования обрабатываемых материалов, и связанного с ним упрочнения. Вместе с тем, недостаточно изучались вопросы, касающиеся их надежности и долговечности. В частности, стабильности эффекта деформационного упрочнения в предполагаемом температурном диапазоне эксплуатации изделий, в особенности из криодеформированных металлов и низколегированных сплавов.

Цель работы – оценить влияние температуры кратковременного отжига на структуру и прочность чистого никеля, подвергнутого криогенной прокатке (КП) до различных степеней.

Исследования проводили на слитках марки НП2, предварительно осаженных при 850°C со степенью деформации  $\varepsilon \approx 70\%$  и отожженных при 600°C в течение 2 ч. В результате такой обработки никель имел сравнительно однородную, равновесную крупнозернистую структуру с зернами диаметром до 300 мкм. Последующую деформацию листовых заготовок в интервале  $\varepsilon = 30-90\%$  реализовали многопроходной изотермической прокаткой при температуре жидкого азота на лабораторном шестивалковом стане. Пост-деформационный 30 минутный отжиг проводили в печи сопротивления в интервале 250-500°C. Микроструктуру анализировали в плоскости прокатки методом СЭМ-EBSD с использованием микроскопа TESCAN MIRA 3 LMH и программного пакета HKL Channel 5. Микротвердость определяли в центральной части образцов по десяти измерениям на твердоме MVDM 8 «AFFRY».

Обнаружено, что при криопробатке твердость никеля увеличивалась пропорционально степени деформации. Последующий отжиг показал схожесть характера зависимостей твердости от температуры отжига для всех исследованных состояний, подвергнутых различным степеням прокатки (рис. 1). На этих зависимостях можно выделить три температурных интервала. В первом твердость никеля сохраняется практически на уровнях, достигнутых в результате криопробатки, во втором отмечается ее резкое падение, а в третьем она стабилизируется вблизи твердости хорошо отожженного металла. Первый свидетельствует о наличии диапазона температур отжига, в котором деформационное упрочнение никеля сохраняется. Обращает на себя внимание то, что его верхняя граница зависит от степени деформации, в результате чего температура перехода во второй интервал, в котором происходит резкое падение твердости, снижается с увеличением суммарного обжатия при прокатке. Таким образом, показано, что температура начала резкого разупрочнения криокатаного металла при отжиге определяется его строением, и зависит от особенностей деформационной структуры/величины наклепа, характеризуемым степенью/уровнем его дефектности/твердости. Другими словами, чем больше предварительная деформация/нагартовка/твердость металла, тем ниже температура начала его разупрочнения при отжиге. Полученные данные подтвердили известную тенденцию изменения твердости при отжиге наклепанного металла: разупрочнение напрямую зависит от

количества энергии, запасенной при деформации и чем она больше, тем раньше и интенсивнее наступает разупрочнение [4].

В полном соответствии со сказанным, никель, прокатанный до  $\epsilon=30\%$ , демонстрировал наибольшее сопротивление разупрочнению, сохраняя прочность при кратковременных нагревах вплоть до  $400^\circ\text{C}$ . А наиболее интенсивную потерю прочности демонстрировал катаный до  $90\%$  металл.

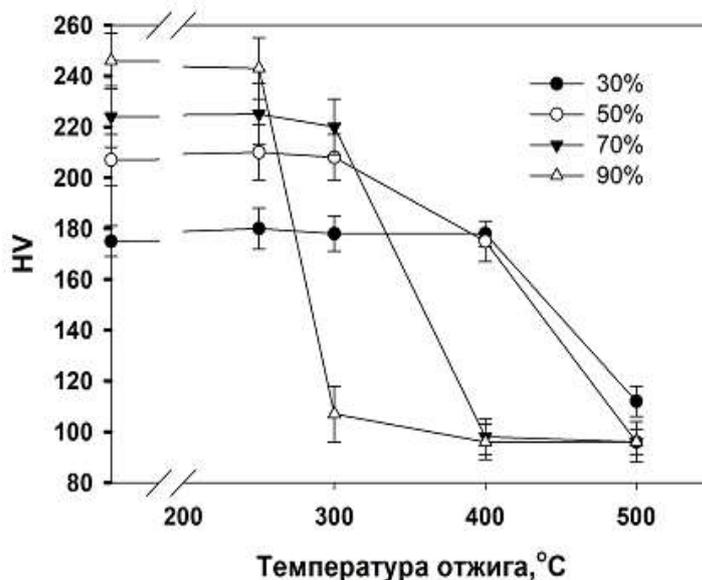


Рис.1. Зависимости микротвердости никеля, криокатаного до различных степеней, от температуры последующего отжига

В работе [2] было показано, что по мере увеличения степени криопротатки никеля, исходно равноосные зерна вытягивались вдоль направления прокатки, и в них формировалась развитая дислокационно-ячеистая субструктура. Одновременно увеличивались внутренние напряжения и уменьшался параметр решетки. А при последующем нагреве импульсом электрического тока [5] активизировались процессы возврата и рекристаллизации деформационной структуры. Схожая по природе картина наблюдалась и при печном отжиге криокатаного никеля (рис. 2 и 3). Так при отжиге при  $400^\circ\text{C}$  никеля после 30% прокатки основным механизмом трансформации его структуры был статический возврат, а в 90% катаном металле - статическая рекристаллизация. При этом последняя сопровождалась формированием двойников, дисперсность которых, как и рекристаллизованных зерен, возрастала со степенью деформации при криопротатке.

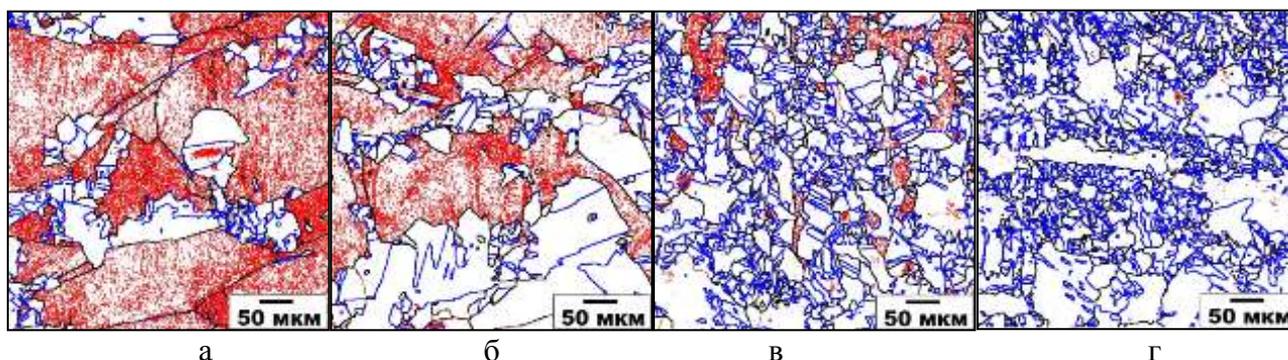


Рис.2. EBSD-карты границ зерен в криокатаном со степенью 30 (а), 50 (б), 70 (в) и 90% (г) никеле после получасового отжига при  $400^\circ\text{C}$ . Красным цветом обозначены малоугловые границы, черным – высокоугловые, синим – двойниковые.

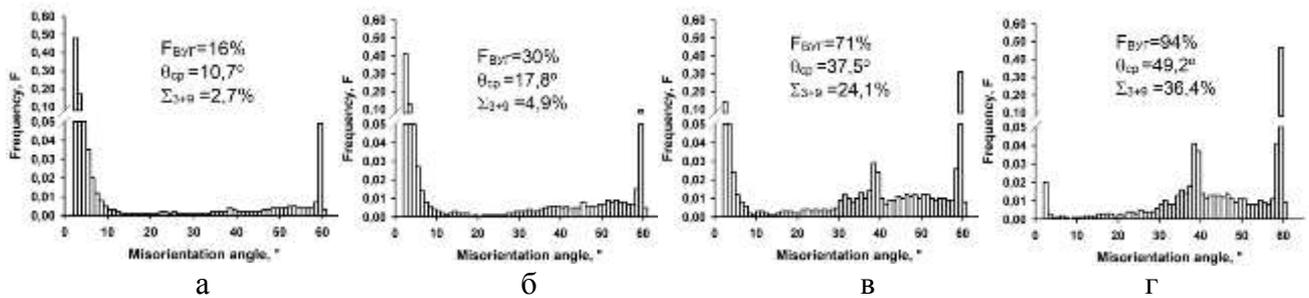


Рис.3. Спектры разориентировки границ после отжига при 400°С криокатаного со степенью 30 (а), 50 (б), 70 (в) и 90% (г) никеля.

По сравнению с никелем, прокатанным до тех же степеней при комнатной температуре [6], падение твердости в результате отжига криокатаного металла регистрировали в более узком температурном интервале.

С учетом характера ранее опубликованных и выявленных в настоящей работе закономерностей, сделано заключение о том, что чем больше дефектность деформационной структуры никеля и уровень внутренних напряжений/твердость, тем сильнее снижается температура начала его статической рекристаллизации при пост-деформационном отжиге.

### Вывод

Установлено, что чем больше степень деформации/нагартовки/твердость никеля при/после криопротатке(и), тем ниже температурный порог потерь деформационного упрочнения при последующем отжиге, что соответствует меньшей термостабильности структуры криокатаного с большими степенями металла.

### Благодарность

Работа выполнена в рамках государственного задания федерального государственного бюджетного учреждения науки «Институт проблем сверхпластичности металлов Российской академии наук». Экспериментальные исследования были выполнены на базе Центра коллективного пользования ИПСМ РАН «Структурные и физико-механические исследования материалов».

### Литература

1. I.Sh. Valeev, A.K. Valeeva, R.R. Ilyasov, E.V. Avtokratova, S.V. Krymskiy, O.S. Sitdikov, M.V. Markushev // Lett. Mater. 2021. № 11(3). P. 351-356. DOI: 10.22226/2410-3535-2021-3-351-356
2. M.V. Markushev, I.S. Valeev, E.V. Avtokratova, R.R. Ilyasov, A.K. Valeeva, S.V. Krimsky, O.S. Sitdikov // Lett. Mater. 2022. № 12(4s). P. 409-413. DOI:10.22226/2410-3535-2022-4-409-413
3. M.V. Markushev, R.R. Ilyasov, S.V. Krymskiy, I.S. Valeev, O.Sh. Sitdikov // Lett. Mater. 2021. № 11(4). P. 491-496. DOI:10.22226/2410-3535-2021-4-491-496
4. F.J. Humphreys, M. Hatherly. Recrystallization and Related Annealing Phenomena, 2nd ed. Amsterdam: Elsevier. 2004, 658 p.
5. M.V. Markushev, I.S. Valeev, E.V. Avtokratova, R.R. Ilyasov, A.K. Valeeva, S.V. Krimsky, O.S. Sitdikov // Lett. Mater. 2023 № 13(2). P. 126-131. DOI: 10.22226/2410-3535-2023-2-126-131
6. I.Sh. Valeev, A.K. Valeeva, R.R. Ilyasov, O.S. Sitdikov, M.V. Markushev // Lett. Mater. 2019. № 9(4). P. 447-450. DOI:10.22226/2410-3535-2019-4-447-450

# ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЗМОВ ФОРМИРОВАНИЯ УЛЬТРАМЕЛКОЗЕРНИСТЫХ СТРУКТУР ДУПЛЕКСНОГО ТИПА ПРИ ДЕФОРМАЦИОННО-ТЕРМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКЕ ЖАРОПРОЧНЫХ СПЛАВОВ НА ОСНОВЕ НИКЕЛЯ

**Валитов В.А., Галиева Э.В., Ганеев А.А.**

*Институт проблем сверхпластичности металлов РАН, г. Уфа*  
[Valitov\\_VA@imsp.ru](mailto:Valitov_VA@imsp.ru)

В настоящей работе обобщены результаты многолетних систематических исследований закономерностей структурообразования при деформационно-термической обработке (ДТО) широкой гаммы деформируемых никелевых сплавов (ЭК61, Inconel 718, ЭИ437, ЭИ698, ЭП742, ЭП962, ЭК79, ЭП975), а также гранульных сплавов (Astroloy, ЭП741НП). Показано, что контролируемое изменение параметров упрочняющей фазы, ее связи с матрицей и режимов деформационно-термической обработки позволяет управлять процессами структурообразования за счет целенаправленного изменения действующих механизмов деформации и рекристаллизации. Выявлены условия, при которых в дисперсионно-твердеющих никелевых сплавах могут развиваться следующие рекристаллизационные процессы:

- ✓ рекристаллизация с образованием структуры матричного типа и последующим выделением частиц по непрерывному механизму;
- ✓ комплексная реакция рекристаллизации и прерывистого выделения упрочняющей фазы;
- ✓ огибание частиц границами рекристаллизованных зерен;
- ✓ формирование субзернистой структуры;
- ✓ рекристаллизация с образованием структур типа микродуплекс, а также ультрамелкозернистой и нанокристаллической структур дуплексного типа в процессе деформационно-термической обработки с постадийным снижением температуры деформации.

Со снижением температуры деформации до более низких гомологических температур, соответствующих теплой и холодной деформации технологическая пластичность крупнозернистых никелевых сплавов резко снижается и обычно не превышает  $\epsilon \leq 30\%$ .

Для накопления больших деформаций, необходимых для формирования зерен соответствующих СМК и НК диапазону, был разработан единый методологический подход, заключающийся в осуществлении многостадийной ДТО объемных и листовых полуфабрикатов. Следуя понятию интенсивной пластической деформации, как деформации, предназначенной для формирования в металлических материалах наноструктуры. Сущность ДТО заключалась в использовании дробной деформации (осадки, всестороннейковки, прокатки или их комбинации) с промежуточными отжигами при температуре деформации. При этом производится последовательное снижение температуры деформации и отжига, начиная от  $0,9 \div 0,8 T_{пл}$  до  $0,6 \div 0,5 T_{пл}$ . В результате такой обработки крупнозернистая структура сначала трансформируется в мелкозернистую структуру типа микродуплекс, затем в ультрамелкозернистую и далее в нанокристаллическую структуру дуплексного типа, т.е. соответственно в структуры типа «субмикродуплекс» и «нанодуплекс». Разработанный методологический подход реализован в ряде способов, научная новизна которых защищена патентами РФ № 2041284, 2119842, 2269585, а также европейским патентом EP № 0 909 339 B1.

Выявлены общие закономерности и особенности механизмов трансформации при низкотемпературной ДТО микродуплексной структуры в субмикродуплексную в никелевых сплавах с различным типом морфологией упрочняющей фазы. Детальный сравнительный

анализ микроструктурных изменений, происходящих в деформируемых никелевых сплавах ЭП975, ЭК79 и гранульном сплаве ЭП741НП, которые упрочняются  $\gamma'$ -фазой на основе интерметаллида  $Ni_3(Al,Ti)$ , показал, что на второй низкотемпературной стадии ДТО микродуплексная структура, во всех случаях преобразуется в УМЗ структуру смешанного типа, которая включает УМЗ составляющую типа субмикродуплекс с размером зерен  $\gamma$ -фазы и некогерентных частиц-зерен  $\gamma'$ -фазы менее 1мкм и крупных частиц-зерен  $\gamma'$ -фазы размером от 1,5 до 5мкм, которые были унаследованы от микродуплексной структуры, образованной ранее на первой высокотемпературной стадии ДТО. Количество и размер крупных частиц-зерен  $\gamma'$ -фазы коррелирует с объемной долей  $\gamma'$ -фазы, которая может выделиться в конкретном сплаве. Наиболее детальные исследования параметров смешанной УМЗ структуры были проведены на сплаве ЭП741НП. В этом сплаве, также, как и в сплаве ЭП975 объемная доля упрочняющей фазы составляет ~55%. Сформированная в этих сплавах УМЗ структура смешанного типа включает УМЗ составляющую типа субмикродуплекс с размером зерен  $\gamma$ -фазы и некогерентных частиц-зерен  $\gamma'$ -фазы размером 0,7-0,95мкм и крупные зерна  $\gamma'$ -фазы размером от 2,9 до 5мкм. Объемная доля таких крупных частиц зерен  $\gamma'$ -фазы не превышает 20-25%. Объемная доля рекристаллизованной УМЗ составляющей субмикродуплексного типа превышает 50%. Очевидно присутствие в структуре исследованных никелевых сплавов никелевого сплава УМЗ составляющей субмикродуплексного типа обеспечивает реализацию эффекта низкотемпературной сверхпластичности, которая проявляется при низких температурах, близких к температурам старения и даже эксплуатации указанных материалов.

Следует отметить, что даже в сплаве ЭК61 с другой морфологией и типом упрочняющей метастабильной  $\gamma''$ -фазы на основе интерметаллида  $Ni_3Nb$ , которая в процессе ДТО преобразуется в термически стабильную  $\delta$ -фазу( $Ni_3Nb$ ) при низкотемпературной ДТО структура микродуплексного типа трансформируется в УМЗ структуру смешанного типа: УМЗ составляющая представляет собой структуру типа субмикродуплекс со средним размером зерен  $\gamma$ -фазы  $0,8\pm 0,2$  мкм и некогерентных частиц  $\delta$ -фазы эллипсоидной формы размером  $0,75\pm 0,15$  мкм (Рисунок 1а). При этом в структуре сплава наблюдали также крупные частицы  $\delta$ -фазы размеров до 1,5 мкм, которые сохранились и являются «наследственными», образованные на высокотемпературной стадии ДТО, в процессе которой была сформирована микродуплексная структура. Оказалось, что даже интенсивная низкотемпературная (750°C) ДТО с использованием схемы всесторонней изотермическойковки, которая может быть отнесена к методам интенсивной пластической деформации, привела только к частичному измельчению отдельных крупных частиц  $\delta$ -фазы до размера менее 1мкм за счет их фрагментации при низкотемпературной ДТО, как это имело место на высокотемпературной стадии ДТО.

Вышеприведенные результаты явились основой для разработки методики прогнозирования конкретных термомеханических режимов получения мелкозернистой структуры типа микродуплекс, а также ультрамелкозернистой и даже нанокристаллической структур дуплексного типа. Это позволило охватить практически весь спектр микроструктурных состояний, которые могут быть получены посредством разработанного способа ДТО в дисперсионно-твердеющих сплавах на никелевой и никельжелезной основе с различным типом упрочняющей фазы.

*Исследования режимов ДТО на формирование УМЗ структур в никелевых сплавах ЭИ437, ЭИ698, ЭП742, ЭП962 и ЭП741НП выполнены в рамках Госзадания ИПСМ РАН 124022900106-9, а в сплаве ЭК61 по стипендии президента РФ.*

# СТРУКТУРА, МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И МЕХАНИЗМЫ УПРОЧНЕНИЯ БЫСТРОЗАКАЛЕННЫХ ЛЕНТ АЛЮМИНИЕВЫХ СПЛАВОВ, КОНСОЛИДИРОВАННЫХ МЕТОДОМ КРУЧЕНИЯ ПОД ДАВЛЕНИЕМ

**В.Н. Варюхин<sup>1</sup>, С.В. Васильев<sup>1,2</sup>, В.М. Ткаченко<sup>1</sup>, Е.А. Свиридова<sup>1,2</sup>, В.И. Ткач<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>*Донецкий физико-технический институт им. А.А. Галкина, Донецк*

<sup>2</sup>*Донбасская национальная академия строительства и архитектуры, Макеевка*  
ksvir@list.ru

Одним из современных перспективных направлений разработки многофункциональных материалов с повышенными комплексами физических свойств является формирование новых структурных состояний с применением комбинаций методов экстремальных внешних воздействий, таких как закалка из жидкого состояния (ЗЖС), интенсивная пластическая деформация (ИПД), криогенная деформация, лазерная и ультразвуковая обработка [1]. Учитывая высокую чувствительность механических свойств к структурным изменениям, такой подход представляется наиболее актуальным для разработки конструкционных материалов и функциональных материалов.

Целью настоящей работы являлось изучение влияния параметров процесса кручения под высоким давлением (КВД) на структуру и механические свойства слоистых материалов, консолидированных из полученных ЗЖС лент сплавов на основе алюминия с аморфной и кристаллической структурами. В экспериментах использовались ленты сплавов  $Al_{95,8}Mn_{3,8}Fe_{0,4}$  (AlMnFe) толщиной  $55 \pm 5$  мкм и  $Al_{86}Ni_9Gd_5$  (AlNiGd) толщиной  $65 \pm 5$  мкм с кристаллической и аморфной структурой соответственно, полученные методом спиннингования расплава, а также фольги чистого Al толщиной 8 мкм. Наряду с анализом влияния ИПД на структуру быстроохлажденных лент, метод КВД использовался в работе также для консолидации лент – получения образцов, состоящих из двух или более слоев одного и того же или различных материалов. Для сравнения консолидированные образцы в форме дисков диаметром 5 мм и толщинами от 80 до 170 мкм получали как по неограниченной, так и по ограниченной схемам КВД под приложенным давлением 2 и 4 ГПа.

Структура изучалась методами сканирующей и просвечивающей электронной микроскопии и рентгенографии, включая полнопрофильный анализ дифракционных максимумов. Прочностные характеристики оценивали по результатам измерения микротвердости ( $H$ ), пластичности ( $\epsilon$ ) определенную методом испытаний на трехточечный изгиб.

Экспериментально установлено, что использованные в работе режимы деформирования приводят к повышению твердости дисков, консолидированных из фольг чистого Al, в 4 раза (от 0,3 до 1,2 ГПа), а дисков, консолидированных из лент сплава AlMnFe примерно в 2,6 раза (от 1,18 до 3,12 ГПа), рис. 1. Для оценки факторов, определяющих повышение твердости деформированных образцов, в работе был использован подход [2], в рамках которого предел текучести поликристаллического сплава определяется как алгебраическая сумма предела текучести базового компонента и вкладов зернограничного, дислокационного, твердорастворного упрочнения и упрочнения частицами второй фазы.

Расчеты вкладов зернограничного и дислокационного механизмов упрочнения для чистого Al, проведенные с использованием параметров тонкой структуры (размеров субзерен и уровня микронапряжений), определенных рентгенографически, показали, что основной вклад в деформационное упрочнение вносит зернограничный механизм, но с повышением степени деформации возрастает доля дислокационного механизма от 10 до 30%. Рассчитанные с использованием эмпирического соотношения  $H \approx 3\sigma_{0,2}$  [3] значения твердости деформированных алюминиевых дисков хорошо согласуются с результатами измерений.

Результаты рентгенографических исследований консолидированных дисков сплава AlMnFe показали, что они имеют структуру пересыщенного твердого раствора, концентрация которого определялась по значениям периода кристаллической решетки. По этой причине в аналогичных расчетах упрочнения было добавлено еще одно слагаемое, учитывающее вклад твердорастворного упрочнения. Количественный анализ показал, что основной вклад в упрочнение быстроохлажденной ленты AlMnFe вносит твердорастворный механизм, а более чем двукратное увеличение твердости консолидированных образцов обусловлено вкладами от зернограничного и дислокационного механизмов. Как видно из результатов, суммированных на рис. 1, хорошее согласие расчетных и экспериментальных данных свидетельствует о возможности применения использованного подхода для анализа механизмов упрочнения деформированных кристаллических сплавов.

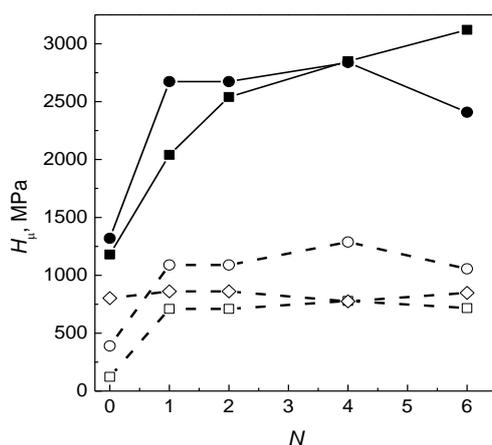


Рис. 1. Экспериментально измеренные (●) и теоретически рассчитанные (■) по вкладам зернограничного (○), дислокационного (□) и твердорастворного (◇) механизмов изменения твердости двухслойных дисков, консолидированных из быстроохлажденных лент сплава AlMnFe, в зависимости от числа оборотов наковальни.

Экспериментально установлено, что твердость дисков, консолидированных из аморфных лент AlNiGd, возрастает от 2,7 до 4,5 ГПа (рис. 2). Учитывая, что в процессе деформации в аморфной фазе этого сплава происходит формирование нанокристаллов чистого Al [4], его упрочнение обусловлено, как наличием бездислокационных нанокристаллов с теоретической твердостью 7,96 ГПа, так и обогащением остаточной аморфной матрицы легирующими элементами [5].

Однако наибольшее упрочнение (до 5.2 ГПа) было достигнуто в консолидированных дисках, состоящих из аморфных и кристаллических лент (рис. 2), в структуре которых при определенных степенях деформации наблюдается вихреподобное перемешивание материалов с различными прочностными характеристиками [4]. Предположительно, этот вклад в упрочнение обусловлен формированием дополнительных механических напряжений в граничных слоях кристаллических лент, создаваемых атомами легирующих элементов, входящими в состав аморфных лент.

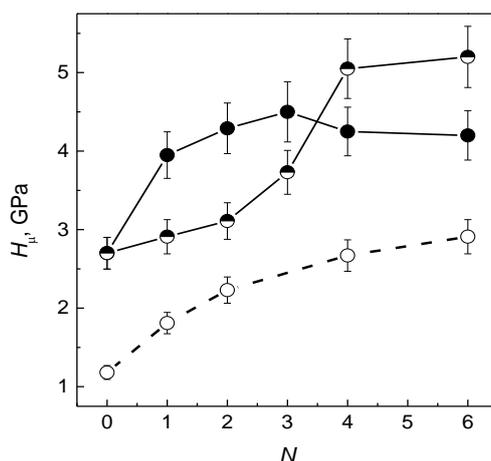


Рис. 2. Средняя твердость консолидированных под давлением 2 ГПа дисков, состоящих из: двух кристаллических лент (светлые символы), двух аморфных лент (темные символы) и их комбинации (двухцветные символы) как функция числа оборотов.

Однако наибольшее упрочнение (до 5.2 ГПа) было достигнуто в консолидированных дисках, состоящих из аморфных и кристаллических лент (рис. 2), в структуре которых при определенных степенях деформации наблюдается вихреподобное перемешивание материалов с различными прочностными характеристиками [4]. Предположительно, этот вклад в упрочнение обусловлен формированием дополнительных механических напряжений в граничных слоях кристаллических лент, создаваемыми атомами легирующих элементов, входящими в состав аморфных лент.

В отличие от термически индуцированной деформационно-индуцированная кристаллизация аморфной фазы не приводит к полному охрупчиванию высокопрочных нанофазных композитов, что обусловлено повышенным содержанием свободного объема, генерируемого в процессе деформирования. Исследования показали, что пластичность консолидированных образцов, содержащих нанокомпозитные структуры, может быть заметно повышена, если в пакеты с аморфными лентами добавляются ленты с кристаллической структурой или фольги чистого Al [6].

#### Литература

1. А.М. Глезер // УФН. 2012. № 5. С. 559–566.
2. Т.С. Орлова, Д.И. Садыков, М.Ю. Мурашкин, В.У. Казыханов, Н.А. Еникеев // ФТТ. 2021. № 10. С. 1572–1584.
3. P. Zhang, S.X. Li, Z.F. Zhang // Mater. Sci. Eng. A. 2011. Vol. 529. P. 62-73.
4. S.V. Vasiliev, A.I. Limanovskii, V.M. Tkachenko, T.V. Tsvetkov, K.A. Svyrydova, V.V. Burkhovetskii, V.N. Sayapin, S.V. Terekhov, V.I. Tkatch // Mater. Today Commun. 2020. Vol. 24. art. 101080.
5. Kim H.S. // Mater. Sci. Eng. A. 2001. Vol. 304–306. P. 327–331.
6. S.V. Vasiliev, A.I. Limanovskii, V.M. Tkachenko, T.V. Tsvetkov, K.A. Svyrydova, V.V. Burkhovetskii, V.I. Tkatch // Mater. Lett. 2022. Vol. 318. art. 132155.

## ТИТАНОВЫЕ СПЛАВЫ ДЛЯ ВЫХЛОПНЫХ СИСТЕМ

Т.А. Лаврова, М.С. Калиенко, М. О. Ледер, А. В. Волков, Е.А. Плаксина,  
В.А. Михайлов, А.С. Гребеньщиков, Е.В. Маркова, Н. П. Волкова

ПАО «Корпорация ВСМПО-АВИСМА»  
[volkova\\_np@vsmpo.ru](mailto:volkova_np@vsmpo.ru)

Сплавы для выхлопных систем являются относительно специфической областью применения титана, так как, с одной стороны, в выхлопных системах требуется повышенная жаростойкость и жаропрочность, а с другой стороны очень жёсткие требования по стоимости, которые обуславливаются областью применения в автомобильной промышленности.

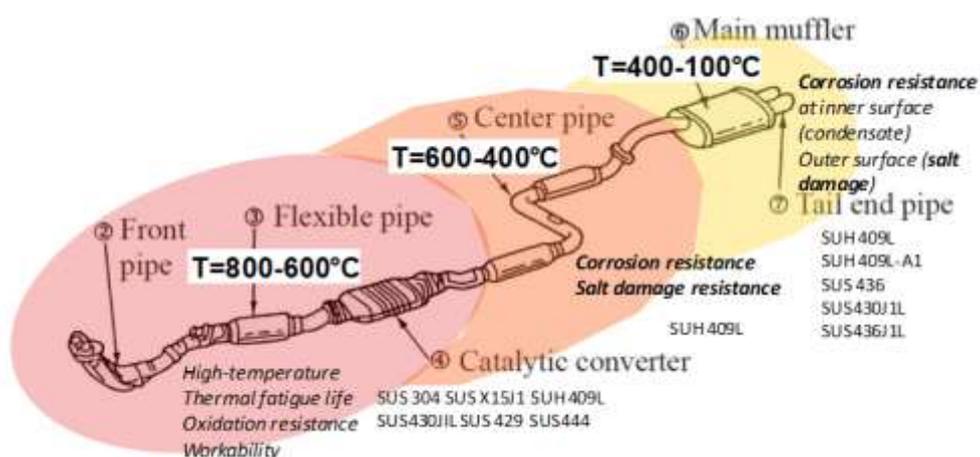


Рис. 1. Схема выхлопной системы [1].

В выхлопных системах материал работает в жестком режиме циклического изменения температуры с вариациями от 800 до 100°C вблизи выпускного коллектора двигателя в условиях воздушной атмосферы, до 600÷100°C в центральной протяженной части коллектора и до 400÷100°C на конечном участке выхлопной системы в условиях воздействия солевой коррозии (рис. 1).

Основная форма выхлопной системы является труба, которая имеет очень сложную форму, что наряду с ограничениями по себестоимости обуславливает необходимость её формовки при комнатной температуре.

Традиционно для выхлопных систем используют нержавеющие стали. Внедрение титановых сплавов интенсивно началось с 2000-х годов.

В 2021 году Корпорацией ВСМПО-АВИСМА была разработана серия сплавов для выхлопных систем, которые, при сохранении отличной формуемости, отличаются повышенной прочностью при комнатной и при повышенных температурах, хорошей стойкостью к окислению и термической стабильностью структуры и механических свойств после длительных эксплуатационных выдержек (рис. 2).

Использование титановых сплавов позволяет снизить вес выхлопной системы до 43% (в 1,7 раз) по сравнению с традиционными нержавеющими сталями, решить проблему коррозионной и солеустойчивости, а также обеспечить отличную формуемость и свариваемость.

Таблица 1. Титановые сплавы для выхлопных систем[2-6]

Alloy	Chemical composition	Designer	Year
Gr2	Commercial Pure		
Grade 37	Ti-1,5Al	Kobe steel	2003
Exhaust XT	Ti-0,45Si-0,5Fe	Timet	2004
1.2ASNEX	Ti-0,6Si-0,5Al-Nb	Kobe steel	2005
	Ti-1Cu-Nb	Nippon steel	2005
	Ti-0,45Si-0,1Fe-0,05Nb-0,1Hf	VDM Metals	2015
<b>VSTE1-E3</b>	<b>VSTE1, VSTE2</b>	<b>VSMPO</b>	<b>2021</b>

При комнатной температуре кратковременная прочность сплавов VSTE2 и VSTE3 выше на 20% по пределу текучести и на 10% по пределу прочности относительно сплава XT. При 700°C этот выигрыш составляет 70 и 60% соответственно.

Стойкость к окислению - важная характеристика для выхлопных сплавов. Толщина газонасыщенного слоя сплавов VSTE1 и VSTE3 сравнима со сплавами ASNEX и XT.

Стабильность структуры новых сплавов подтвердилась данными 100 часовой выдержки при 800°C, и показала хороший уровень в районе десятков мкм размера зерна.

Разработанные сплавы, производимые ВСМПО-АВИСМА, обладают преимуществами по ползучести по сравнению с лучшими ранее разработанными титановыми сплавами для выхлопных систем.

Титановые сплавы не уступают по прочности сталям при температуре до 650°C.

#### Литература

1. Yoshiharu INOUE, Masao KIKUCHI // Present and Future Trends of Stainless Steel for Automotive Exhaust System. NIPPON STEEL TECHNICAL REPORT. 2003. № 88, July, p.62-69.
2. Kosaka, Yogi, Kurt Faller, and Stephen P. Fox // Newly Developed Titanium Alloy Sheets for the Exhaust Systems of Motorcycles and Automobiles. 2004. JOM 56 (11), p.32-34.
3. Yashiki Takashi, and Yamamoto Kenji // Development of titanium alloy for exhaust systems of automobiles." Journal of Japan Institute of Light Metals. 2005. 55 (11), p.592-98.
4. Otsuka, Hiroaki, Kazuhiro Takahashi, Yoshiaki Itami, Hideki Fujii, and Kiyonori Tokuno. n.d. // Formability of Newly Developed High-Performance Titanium Alloys for Automotive Exhaust Systems. Ti-2007 Science and Technology, p.251-254.
5. Otsuka, Hiroaki, Hideki Fujii, Kazuhiro Takahashi, and Mitsuo Ishii. n.d. // Development of High-Formability Titanium Alloys for Automobile Exhaust Systems. Ti-2007 Science and Technology, p.1391-1394.
6. Kosaka, Yoji, Stephen P Fox, and Kurt Faller. n.d. // Properties of TIMETAL Exhaust XT Developed for Automotive/ Motorcycle Exhaust Applications. Ti-2007 Science and Technology, p.251-254.
7. Ishimaru, Eiichiro, Naoto Ono, and Akihiko Takahashi // Effect of Material Properties and Forming Conditions on Formability of High-Purity Ferritic Stainless Steel. 2010. № 99. p. 26-32

# ДИНАМИКА ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ТОНКИХ МЕЛКОЗЕРНИСТЫХ ПЛЕНОК SmS В ПРОЦЕССЕ ФАЗОВЫХ ПЕРЕХОДОВ МЕТАЛЛ-ПОЛУПРОВОДНИК

**И.С. Волчков<sup>1,\*</sup>, Е.Б. Баскаков<sup>1</sup>, Д.Р. Хайретдинова<sup>1,2</sup>, В.М. Каневский<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>Курчатовский комплекс кристаллографии и фотоники Национального исследовательского центра “Курчатовский институт”, 119333, Россия, г. Москва, Ленинский проспект, 59

<sup>2</sup>Национальный исследовательский технологический университет МИСИС, 119049, Россия, г. Москва, Ленинский проспект, 4

\*[volch2862@gmail.com](mailto:volch2862@gmail.com)

Термоэлектрические материалы могут обратимо преобразовывать тепло в возобновляемую электроэнергию без внешнего источника питания, что является эффективным решением возникающих проявлений энергетического кризиса.

Одним из перспективных материалов для данных применений является SmS, который в настоящее время, показывает средние стабильные значения  $ZT \sim 1.0-1.2$  [2]. Однако SmS имеет высокие известные значения  $S$ , обладает термовольтаическим эффектом [3], а также показанными как в литературе [2], так и в настоящей работе, возможностями по увеличению величин коэффициента Зеебека ( $S$ ), за счет изменения соотношения Sm:S. Кроме того, изоструктурный обратимый фазовый переход, из полупроводникового состояния с низкой  $\sigma$  и высокими значениями  $S$  в металлическое состояние с высокой  $\sigma$  и низкими значениями  $S$ , осуществляемый под давлением, позволяет создавать градиентные структуры на основе SmS. Все это определяют перспективность его дальнейших исследований и применимости в качестве термоэлектрического материала.

SmS характеризуется высокой термостабильностью, значительными значениями термоэлектродвижущей силы (термоЭДС)  $S \approx 170-350 \mu\text{В/К}$  [4] и электропроводностью ( $\sigma$ ) ( $\sim 500 \text{ Ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$  при температуре  $T=300 \text{ К}$ ). SmS — халькогенидный материал, существующий в двух возможных состояниях: металлическом («золотом») M-SmS и полупроводниковом («синем» или «черном») S-SmS. Переход между этими состояниями является изоструктурным (NaCl–NaCl) скачкообразным переходом и происходит при достижении критической концентрации электронов в зоне проводимости [5]. Свойства SmS значительно отличаются в зависимости от фазового состояния. Так, в S-SmS (низкотемпературной) наблюдается уменьшение значений термоЭДС с увеличением температуры [5]. В высокотемпературной M-SmS термоЭДС мала, и присутствует незначительное увеличение значений термоЭДС с ростом температуры [5]. Удельное электросопротивление может изменяться с  $\sim 10^6 \text{ Ом}\cdot\text{см}$  S-SmS, до  $10^4 \text{ Ом}\cdot\text{см}$  для M-SmS. Все это определяет интерес к созданию градиентных структур, обладающих преимуществами как полупроводникового, так и металлического состояния.

В связи с этим, целью работы было исследование изменения термоэлектрических свойств тонких пленок SmS в динамике фазовых переходов полупроводник-металл, индуцированного давлением, и в металл-полупроводник, индуцированного температурным воздействием.

Образцы в настоящей работе - тонкие плёнки SmS, нанесенные на керамическую подложку ситалла марки СТ-50. Тонкие пленки SmS получали методом магнетронного распыления мишени из поликристаллического SmS (с соотношением исходных компонентов Sm:S = 1.3:1), на установке вакуумного напыления ВУП-5. Перевод приповерхностного слоя образца тонкой пленки SmS из полупроводникового состояния в металлическое состояние осуществлялся механической полировкой.

Выращенные тонкие пленки SmS были охарактеризованы методами растровой электронной микроскопии (РЭМ), энерго-дисперсионной спектроскопии (ЭДС) на РЭМ JSM-6000Plus (Jeol), а также измерялись их термоэлектрические свойства до и после перевода

приповерхностного слоя образца в металлическое состояние, а также, многократно, после этапов нагрева. Термоэлектрические свойства исследовались с использованием автоматизированной установки для измерения термоэлектрических свойств в нанопленках СТН 300.600.3Omega (НПК «СпецТехНаука»). Фазовый состав образцов тонких пленок SmS определяли методом рентгенофазового анализа (РФА) на порошковом рентгеновском дифрактометре X'Pert Pro MPD (Panalytical). Съемка производилась в геометрии по Бреггу-Брэнтану, при комнатной температуре с использованием медного излучения ( $\text{Cu } K\alpha=0.154 \text{ nm}$ ). Диапазон углов  $2\theta = 20-60$ ;  $U = 40 \text{ кВ}$ ,  $I = 40 \text{ мА}$ .

По результатам РЭМ было определено, что у тонких пленок SmS отличается морфология по площади, а также, что они неоднородны по элементному составу. РФА (рисунок 1) проводился в области стехиометрии пленки, с незначительным захватом области с градиентом Sm. В исходной пленке присутствуют полупроводниковая фаза SmS (S-SmS). Незначительное содержание металлической фазы (M-SmS) в исходной пленке связано с особенностями метода распыления тонких пленок SmS.

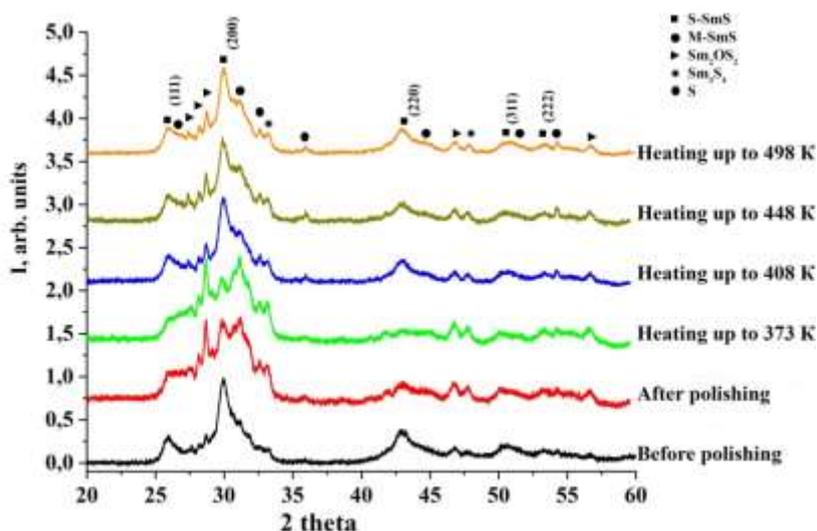


Рис. 1. Рентгенограммы образца тонкой пленки SmS, до полировки, и после термических воздействий.

Результаты РФА показывают, что в ходе полировки происходит переход приповерхностного слоя пленки SmS в M-SmS, при этом часть образца остается в полупроводниковом состоянии. При этом РФА-исследования, проведенные на тонкой пленке SmS после нагрева до 408 K, уже показали уменьшение интенсивности пика M-SmS и увеличение интенсивности пиков S-SmS. Это позволяет говорить о произошедшем фазовом переходе металл-полупроводник, либо на этапе нагрева до 408 K, либо на этапе охлаждения образца с 408 K. Рентгенограммы образца после нагрева до 448 K и 498 K уже показывают превалирование фазы S-SmS, хотя пики фазы M-SmS остаются.

Результаты измерений термоэлектрических характеристик (Рисунок 2) также позволяют говорить о наличии фазовых переходов: сначала переход полупроводник – металл в результате полировки, затем переход металл – полупроводник после нагрева до 408 K.

Последующие этапы нагрева образца до 448 K и 498 K (рисунок 2, d, e) показывают изменение направления генерации термоЭДС с сохранением общей динамики изменения термоЭДС при росте температуры – рост в прямом направлении при увеличении температуры и падение в обратном направлении. Изменение направления генерации термоЭДС происходит ввиду фазового перехода металл-полупроводник. Сохранение динамики термоЭДС с ростом температуры происходит ввиду увеличения градиента носителей заряда, происходящего из-за реализации скачкообразного увеличения концентрации электронов проводимости при повышении температуры за счет перехода  $\text{Sm}^{2+}$  в  $\text{Sm}^{3+}$ .

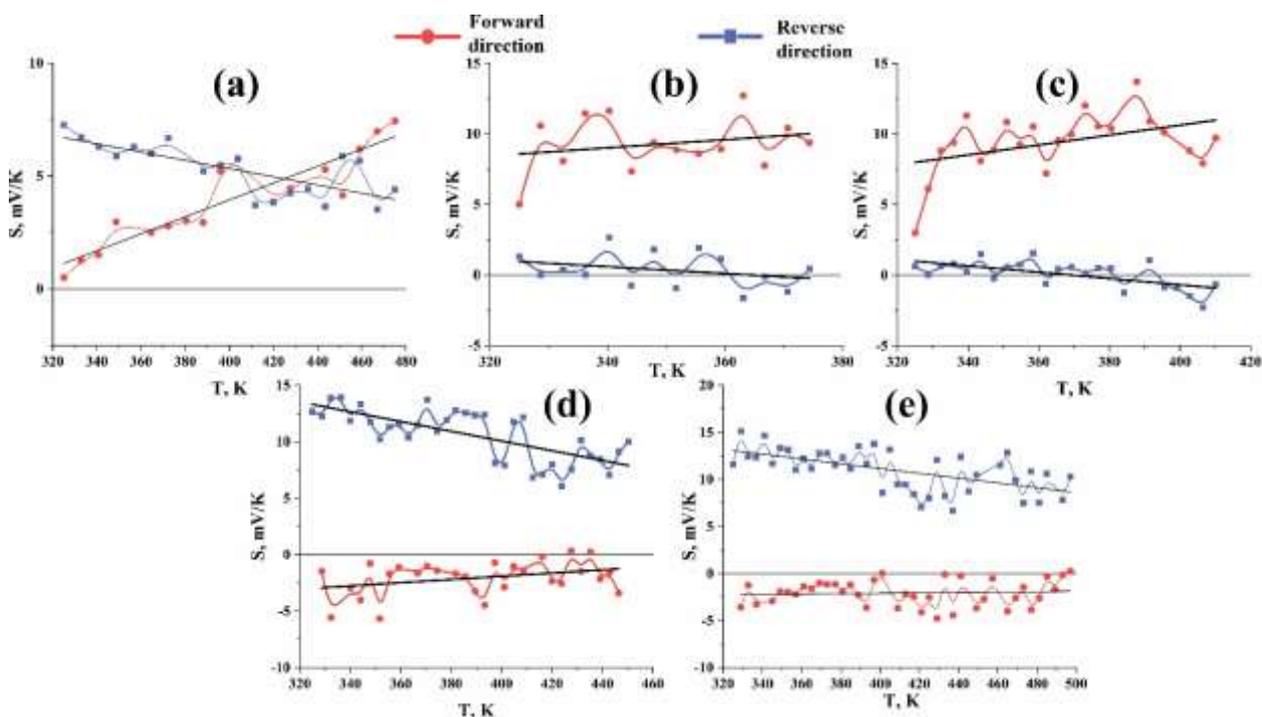


Рис. 2. Зависимости коэффициента Зеебека  $S(T)$  при градиенте температуры и измерениях в прямом (красные точки) и обратном (синие точки) направлениях. а – нагрев до 473 К исходного образца; б – нагрев до 373 К образца тонкой пленки после полировки; с – нагрев до 408 К; д – нагрев до 448 К; е – нагрев до 498 К.

В результате, в работе были проведены исследования динамики изменения фазового состава, а также термоэлектрических свойств тонких пленок SmS, при повышении температуры после фазового перехода металл-полупроводник и полупроводник-металл.

Из результатов измерения термоэлектрических свойств можно сделать вывод, что термоэлектрические свойства тонких пленок SmS зависят от имеющегося градиента Sm по объему пленки. При этом заранее заданный градиент Sm определяет общую динамику термоэлектрических свойств. Полученные методом РФА результаты, а также результаты измерения термоЭДС от температуры, говорят о фазовом переходе полупроводник-металл приповерхностного слоя тонких пленок SmS, происходящем в результате полировки. Далее наблюдается обратный фазовый переход металл-полупроводник, происходящий при охлаждении образца с 408 К до 273 К, в интервале температур 408-373 К. Определено, что как в случае перехода полупроводник-металл, индуцируемом приложенным давлением, так и в случае обратного перехода металл-полупроводник при охлаждении образца, наблюдается анизотропия термоэлектрических свойств. Причем анизотропия изменяет свое направление в зависимости от фазового состояния.

Полученные результаты позволяют говорить о возможности получения тонких пленок SmS с заданным градиентом  $Sm^{2+}/Sm^{+3}$ , и, соответственно, с заданными и прогнозируемыми термоэлектрическими свойствами, перспективными для применения в качестве термоэлектродгенераторов.

Работа проведена в рамках выполнения государственного задания НИЦ «Курчатовский институт».

#### Литература

1. X.L. Shi, J. Zou, Z.G. Chen // Chemical reviews. 2020. V. 120(15). P.7399-7515.
2. H. Liao et al. // Advanced Energy Materials. 2023. V. 13(12). P.2203519.
3. В.И. Стрелов и др. // Кристаллография. 2019. Т. 64(2). С.281-284.
4. O.V. Andreev et al. // Eurasian Chem.-Technol. J. 2016. V. 18. P. 55.
5. В.В. Каминский, С.М. Соловьёв // Физика твердого тела, 2001. Т. 43(3). С.423-426.

# ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ЗЕРНОГРАНИЧНОЙ СЕГРЕГАЦИИ В СПЛАВАХ СИСТЕМЫ V-Ti-Cr НА ДИФФУЗИОННЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ГРАНИЦ ЗЕРЕН ОБЩЕГО ТИПА

**А.В. Вязьмин, А.Г. Липницкий, В.Н. Савельев, В.Н. Максименко, Д.О. Полетаев**

*Белгородский государственный национальный исследовательский университет, г. Белгород, Россия*

alexandr.vyazmin@yandex.ru

Границы зерен (ГЗ) являются одним из важнейших дефектов поликристаллов сплавов и оказывают существенное влияние на механические и функциональные свойства материалов. Вместе с этим в сплавах имеет место явление сегрегации, заключающиеся в неравномерном распределении примесей и легирующих элементов по объёму, и концентрирующихся преимущественно на дефектах структуры. Сегрегации по ГЗ в сплавах оказывают различное влияние на диффузионные характеристики границ зерен, а также на когезионную прочность и подвижность границ зерен, что в свою очередь отражается на свойствах материалов [1].

Изучение влияния сегрегации на характеристики ГЗ является сложной экспериментальной задачей, но разрешимой в рамках методов атомистического моделирования. Среди методов атомистического моделирования, используемых для изучения зернограничной сегрегации, стоит отметить метод теории функционала электронной плотности (ТФП) и комбинированный метод Монте-Карло, и Молекулярная Динамика (МК+МД). Метод ТФП, основанный на решении уравнений Кона-Шэма, имеет высокую вычислительную сложность, и используется для относительно небольших расчетных ячеек, включающих порядка сотен атомов, что не позволяет рассматривать само явление сегрегации на ГЗ общего типа. Метод МК+МД позволяет рассматривать системы, состоящие из десятков тысяч атомов, что является критичным, для получения достоверных результатов расчетов характеристик протяженных дефектов, таких как ГЗ общего типа, изучения явления сегрегации и установления диффузионных характеристик.

В настоящем докладе представлены результаты МК+МД моделирования зернограничной сегрегации в сплавах V-Ti-Cr, а также показано влияние сегрегации на диффузионные характеристики ГЗ общего типа с учетом сегрегации в сравнении с диффузионными характеристиками ГЗ общего типа в чистом ванадии.

В работе рассмотрены модельные образцы твердых растворов V95Ti05, V95Cr05, V90Ti05Cr05, где числа обозначают концентрацию элементов в ат.%. Каждый образец содержал две ГЗ и имел наибольший размер перпендикулярно плоскости ГЗ в направлении оси z. Размеры модельных образцов составляли 63 x 63 x 190 Å в трех ортогональных направлениях. Общее число атомов в каждом образце составило 57657. Для установления характеристик и особенностей сегрегации на ГЗ общего типа в модельных образцах бинарных твердых растворов Ti и Cr в ванадии, было проведено МК+МД моделирование NPT ансамбля. Один шаг МК включал попытки переставить 350 пар атомов согласно алгоритму Метрополиса. Каждый МК шаг сопровождался 400 шагами МД. Моделирование МК+МД проводилось при температурах 1300 и 1500К и нулевом давлении. Для контроля температуры использовался термостат Нозе-Гувера [2], для поддержания давления баростат Берендсена [3]. Моделирование продолжалось в течении 3000 МК+МД шагов. Для задания межатомных взаимодействий использовались межатомные потенциалы, построенные в рамках метода N-body [4] В полученных модельных образцах после МК+МД моделирования были рассчитаны концентрации элементов в области ГЗ и в области зерен, результаты представлены в таблице 1.

Таблица 1. Концентрации элементов в модельных образцах твердых растворов Ti и Cr в ванадии содержащих ГЗ общего типа, после моделирования методом МК+МД.

Модельный образец	Область	Концентрация, ат. % (T = 1300K)		Концентрация, ат. % (T = 1500K)	
		Ti	Cr	Ti	Cr
V95Cr05	Зерна	3.9		4.0	
	ГЗ	12.7		10.9	
V95Ti05	Зерна	4.0		4.1	
	ГЗ	13.0		10.9	
V90Ti05Cr05		Ti	Cr	Ti	Cr
	Зерна	4.0	4.0	4.1	4.4
	ГЗ	11.6	11.6	11.0	9.8

Из данных в таблице 1 видно, что концентрации легирующих элементов в модельных образцах бинарных твердых растворов после МК+МД моделирования в области ГЗ превышают изначальные средние концентрации 5 ат. % в образцах. При этом значения концентрации в объеме зерен несколько снижаются в сравнении с исходными средними значениями из-за высокой плотности ГЗ в модельном образце. Такое отличие обусловлено явлением сегрегации, движущей силой которой является уменьшение свободной энергии Гиббса системы. С уменьшением температуры от 1500 до 1300К наблюдается увеличение зернограничной сегрегации в согласии с общеизвестными представлениями. Интересно отметить, что сегрегация на ГЗ общего типа в трехкомпонентном сплаве V90Ti05Cr05, при температуре 1300К, является совместной, о чем свидетельствуют равные концентрации 11.6% хрома и 11.6% титана в области границы зерна. Увеличение температуры до 1500К приводит к уменьшению концентраций титана и хрома до значений 11 ат. % и 9.8 ат. % соответственно.

Для определения коэффициентов диффузии по ГЗ общего типа, и изучения влияния сегрегации, в твердых растворах Ti и Cr в ванадии использован метод, изложенный в работе [5]. Согласно этому методу, мы рассчитали зависимости суммы квадратов диффузионных смещений атомов  $\zeta$  от времени моделирования  $t$ , результаты представлены на рисунке 1. Для получения диффузионных смещений атомов в рассмотренных сплавах было проведено МД моделирование в NPT ансамбле при температурах 1300 и 1500К, и нулевом давлении. Для контроля температуры и давления использовались термостат Ноэ-Гувера [2] и баростат Берендсена [3]. Общее время одного расчета МД составило 4 нс с шагом по времени 2 фс. Атомные конфигурации записывались каждые 40 пс.

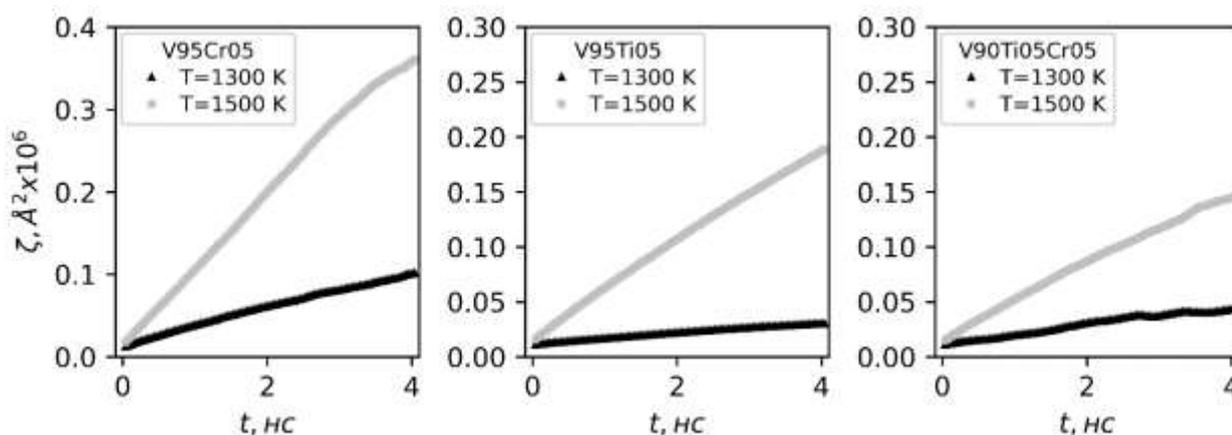


Рис. 1. Зависимости суммы квадратов диффузионных смещений атомов  $\zeta$  от времени моделирования  $t$ , для модельных образцов твердых растворов Cr и Ti в ОЦК решетке ванадия.

Как видно из графиков на рисунке 1, зависимости суммы квадратов диффузионных смещений атомов от времени моделирования, для твердых растворов Cr и Ti в ванадии, имеют преимущественно линейный характер, что указывает на стационарность процесса диффузии. На основе полученных зависимостей суммы квадратов диффузионных смещений атомов от времени моделирования, представленных на рисунке 1, было рассчитано произведение коэффициента зернограницной диффузии на эффективную толщину границы зерна  $D_{GB}\delta$ . Результаты расчетов представлены на рисунке 2, в сопоставлении с результатами расчетов величины  $D_{GB}\delta$  для чистого ванадия [5]

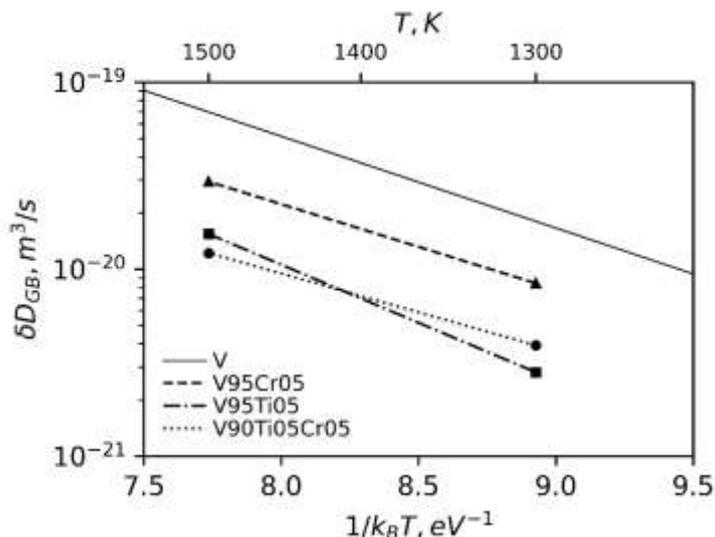


Рис. 2. Температурные зависимости произведения  $D_{GB}\delta$  для модельных образцов сплавов Cr и Ti в ванадии, и чистого ванадия [5].

Ограниченный набор температур позволяет сделать только качественные выводы о влиянии сегрегации на ЗГ диффузию в рассмотренных сплавах. Как видно из рисунка 2, рассчитанные температурные зависимости коэффициенты зернограницной диффузии модельных образцов твердых растворов Cr и Ti в ванадии, после сегрегации, демонстрируют снижение величины произведения  $D_{GB}\delta$  относительно чистого ОЦК ванадия. Это объясняется усилением химической связи, которая приводит как к сегрегации, так и затрудняет диффузионные смещения атомов.

*Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда, грант № 22-72-10026.*

#### Литература

1. Lejcek P. Grain boundary segregation in metals. – Springer Science & Business Media, 2010. – Т. 136.
2. Nosé S. A molecular dynamics method for simulations in the canonical ensemble //Molecular physics. – 1984. – Т. 52. – №. 2. – С. 255-268.
3. Berendsen H. J. C. et al. Molecular dynamics with coupling to an external bath //The Journal of chemical physics. – 1984. – Т. 81. – №. 8. – С. 3684-3690.
4. Lipnitskii A. G., Saveliev V. N. Development of n-body expansion interatomic potentials and its application for V //Computational Materials Science. – 2016. – Т. 121. – С. 67-78.
5. Vyazmin A. V. et al. Molecular dynamics simulation of diffusion along general high-angle grain boundaries in copper and vanadium //Letters on materials. – 2023. – Т. 13. – №. 4. – С. 450-455.

# ТЕРМИЧЕСКАЯ ОБРАБОТКА ТВЕРДОФАЗНЫХ СОЕДИНЕНИЙ СПЛАВОВ ЭП975 И ЭК79: МИКРОСТРУКТУРА И МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

**Р. Р. Габбасов<sup>1,3</sup>, Э.В. Галиева<sup>1</sup>, Е.Ю. Классман<sup>1</sup>, В.А. Валитов<sup>1,2</sup>**

<sup>1</sup>*Институт проблем сверхпластичности металлов РАН, Уфа*

<sup>2</sup>*Уфимский университет науки и технологий, Уфа*

<sup>3</sup>*Уфимский государственный нефтяной технический университет, Уфа, Россия*

[awesome.radim@yandex.ru](mailto:awesome.radim@yandex.ru)

Жаропрочные никелевые сплавы применяются в металлургической, нефтехимической промышленности, но особенно широко используются при изготовлении деталей газотурбинных и ракетных двигателей для аэрокосмической техники [1]. Для увеличения эффективности двигателя, а также снижения его веса перспективным является использование сварных соединений. Одним из перспективных способов получения твердофазных соединений является сварка давлением (СД) в условиях сверхпластичности [2].

Настоящая работа посвящена исследованию влияния термической обработки на микроструктуру и механические свойства твердофазных соединений ЭП975//ЭК79, полученных сваркой давлением.

Материалами для исследований были выбраны деформируемые жаропрочные никелевые сплавы ЭП975 и ЭК79. В исходном состоянии оба сплава имели мелкозернистую структуру типа микродуплекс, состоящую из зерен матричной  $\gamma$ -фазы и некогерентных частиц  $\gamma'$ -фазы. Эксперименты по сварке давлением проводились при температурах 1000°C, 1050°C, 1100°C. Термическая обработка включала в себя закалку с температуры 1130°C и двухступенчатое старение при температурах 850°C и 780°C.

После проведения сварки давлением с последующей термической обработкой получены качественные твердофазные соединения. Установлено, что в термическая обработка приводит к тому, что в сплаве ЭК79 средний размер зерен увеличивается с 84 мкм до 127 мкм, при этом при каждой температуре сварки происходит растворение относительно крупных частиц  $\gamma'$ -фазы с последующим выделением в виде дисперсных частиц (<0,1 мкм) в теле зерен  $\gamma$ -фазы. Микроструктура сплава ЭП975 как во всем интервале температур сварки, так и после термической обработки сохраняется мелкозернистой, объемная доля относительно крупных зерен  $\gamma'$ -фазы незначительно уменьшается.

Энергодисперсионный анализ зоны соединения показал, что в процессе сварки давлением в интервале температур 1000°C – 1100°C и последующей термической обработки, формируются диффузионные зоны ширина которых изменяется с 46 мкм до 54 мкм, при этом наблюдается диффузия W и Al из сплава ЭП975 в сплав ЭК79 и встречная диффузия Cr.

Прочность сварных соединений оценивалась по результатам механических испытаний на растяжение при комнатной температуре. Было установлено, что прочность твердофазных соединений после сварки давлением в интервале температур 1000°C – 1100°C и последующей термической обработки составляет 0,88-0,96 от прочности сплава ЭК79.

*Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 22-79-00271.*

## Литература

1. Логунов А.В. Жаропрочные никелевые сплавы для лопаток и дисков газовых турбин. Москва, ООО «Издательский дом «Газотурбинные технологии», 2017. 854 с.
2. R.R. Gabbasov, E.V. Galieva, E.Y. Klassman, V.A. Valitov. Effect of pressure welding temperature on the microstructure and mechanical properties of solid-state joints of wrought nickel-based EK79 and EP975 superalloys // Письма о материалах. 2024. Т. 14. № 2. С. 155-160.

# МИКРОСТРУКТУРА СПЛАВА $Ni_{48}Mn_{38}In_{14}$ , ПОДВЕРГНУТОГО ВСЕСТОРОННЕЙ ИЗОТЕРМИЧЕСКОЙ КОВКЕ

**Р.Ю. Гайфуллин<sup>1</sup>, И.С. Савушкин<sup>2</sup>, К.К. Кирилюк<sup>2</sup>, Д.Д. Афоничев<sup>1</sup>, М.И. Нагимов<sup>1</sup>,  
И.И. Мусабилов<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>*Институт проблем сверхпластичности металлов РАН, Уфа*

<sup>2</sup>*Уфимский университет науки и технологий, Уфа*  
[gaifullin\\_1998@bk.ru](mailto:gaifullin_1998@bk.ru)

Сплавы Гейслера на основе системы Ni-Mn привлекают широкое внимание исследователей благодаря наличию ферромагнитного эффекта памяти формы (ФЭПФ) [1], магнитокалорического эффекта (МКЭ) [2] и др. Наиболее актуальным является магнитокалорический эффект как наиболее перспективный с точки зрения практического применения сплавов в качестве твердотельного хладагента в магнитных рефрижераторах. Но основным препятствием для практической реализации таких установок является очень низкая механическая прочность сплавов Гейслера. При термоциклировании в интервале температур мартенситного превращения под действием напряжений образец сплава разрушается. Известно, что повышение механических свойств материала наиболее эффективно достигается за счет деформационно-термической обработки (ДТО). Однако в случае со сплавами Гейслера необходимо учитывать, что обработка может значительно уменьшить величину функциональных эффектов из-за изменения зеренной микроструктуры и уменьшения среднего размера зерна. Ранее авторами уже было показано значительное увеличение циклической прочности сплава системы Ni-Mn-Ga-Si [3].

В данной работе представлены результаты исследования микроструктуры в сплаве Гейслера  $Ni_{48}Mn_{38}In_{14}$  в исходном состоянии и после ДТО методом всесторонней изотермическойковки (ВИК) по двум схемам:

- 1) 4 этапа осадки при 750°C;
- 2) 2 этапа осадки при 750°C + 2 этапа осадки при 700°C.

Показано, что структура сплава  $Ni_{48}Mn_{38}In_{14}$  в исходном состоянии при комнатной температуре характеризуется неравновесным состоянием. Кроме основной матричной фазы присутствует значительное количество вторичной фазы, обогащенной углеродом, в виде цепочки, лежащей по границе и в теле зерен. В среднем размер зерен составляет около 100-200 мкм. В результате ДТО методом ВИК по двум схемам деформации исходная микроструктура трансформируется в мелкозернистую структуру с размером зерен около 20-30 мкм. Вторичная фаза при этом приобретает форму частиц толщиной 2 мкм и длиной до 20 мкм.

## Литература

1. R. Chulist, E. Pagounis, P. Czaja, N. Schell, H.-G. Brokmeier. Adv. Eng. Mater., 23, 2100131 (2021). DOI:10.1002/adem.202100131
2. Yu.S. Koshkidko, E.T. Dilmieva, A.P. Kamantsev, J. Cwik, K. Rogacki, A.V. Mashirov, V.V. Khovaylo, C. Salazar Mejia, M.A. Zagrebin, V.V. Sokolovskiy, V.D. Buchelnikov, P. Ari-Gur, P. Bhale, V.G. Shavrov, V.V. Koledov. J. Alloys and Comp., 904, 164051 (2022). DOI:10.1016/j.jallcom. 2022.164051.
3. Musabirov I.I., Safarov I.M., Galeyev R.M., Afonichev D.D., Gaifullin R.Y., Kalashnikov V.S., Dilmieva E.T., Koledov V.V., Taskaev S.V., Mulyukov R.R. Trans. Indian. Inst. Met. 74, 2481 (2021). DOI:10.1007/s12666-021-02349

# ТВЕРДОФАЗНАЯ СВАРКА ИНТЕРМЕТАЛЛИДНОГО СПЛАВА НА ОСНОВЕ Ni<sub>3</sub>Al С ЖАРОПРОЧНЫМ НИКЕЛЕВЫМ СПЛАВОМ

Э. В. Галиева<sup>1</sup>, Е.Ю. Классман<sup>1</sup>, В.А. Валитов<sup>1,2</sup>, Р.Р. Габбасов<sup>1,3</sup>, А. А. Тагирова<sup>1</sup>,  
Е. М. Степухов<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Институт проблем сверхпластичности металлов РАН, Уфа

<sup>2</sup>Уфимский университет науки и технологий, Уфа

<sup>3</sup>Уфимский государственный нефтяной технический университет, Уфа, Россия

[galieva\\_elvina\\_v@mail.ru](mailto:galieva_elvina_v@mail.ru)

В настоящее время в научной литературе имеется множество работ, посвященных исследованию получения качественных твердофазных соединений интерметаллидных сплавов на основе Ni<sub>3</sub>Al с жаропрочными никелевыми сплавами. Одним из наиболее перспективных способов формирования твердофазного соединения является метод сварки давлением с использованием сверхпластической деформации. В данной работе проведены исследования микроструктуры и механических свойств твердофазных соединений литого интерметаллидного сплава ВКНА-25 на основе Ni<sub>3</sub>Al с порошковым жаропрочным никелевым сплавом ЭП741НП, полученных сваркой давлением.

Материалами для исследования являлись порошковый жаропрочный никелевый сплав ЭП741НП с мелкозернистой микроструктурой, представляющей собой матричные зерна  $\gamma$ -фазы размером 5-7 мкм, в теле которых выделены упрочняющие частицы  $\gamma'$ -фазы. Также в структуре присутствовали крупные, порядка 5-6 мкм, частицы  $\gamma'$ -фазы, распределенные равномерно. Другой материал – монокристаллический интерметаллидный сплав ВКНА-25, микроструктура которого представляла собой естественный эвтектический композит: дендриты - эвтектика  $\gamma+\gamma'$ -фазы, между которыми располагалась крупная междендритная  $\gamma'$ -фаза. Сварку давлением выполняли в условиях сверхпластичности сплава ЭП741НП на цилиндрических образцах диаметром 16 мм и высотой 16-20 мм в вакууме ( $P=5\cdot 10^{-2}$  Па) при температуре 1125°C. Термическая обработка включала закалку с температуры 1200°C и последующее старение при 950°C.

По результатам исследований было установлено, что вся деформация локализована в менее прочном жаропрочном сплаве ЭП741НП. Деформация сплава ВКНА-25 минимальна и не превышала 1 %. Как в процессе сварки давлением, так и в процессе термической обработки под воздействием температуры происходит диффузии легирующих элементов. Следует отметить, что сплав ЭП741НП является более легированным по сравнению с интерметаллидным сплавом. Поэтому наблюдается диффузия Co и W из сплава ЭП741НП в интерметаллидный сплав, при этом также происходит встречная диффузия Al и Ni. Ширина диффузионной зоны составляет 10-15 мкм, а после термической обработки расширяется более чем в 2 раза. Микроструктура сплава ЭП741НП сохранилась мелкозернистой дуплексного типа, после термической обработки преобразовалась в крупнозернистую. Микроструктура сплава ВКНА-25 стабильна, после термической обработки выявляются лишь небольшие изменения: незначительное утолщение прослоек  $\gamma$ -фазы, в которой выделены дисперсные частицы  $\gamma'$ -фазы.

## **Благодарности**

*Работа выполнена в рамках Гранта РБ молодым ученым (Грант РБ 2023-2024, Соглашение №1 от 14 августа 2023 г.).*

# О ВЛИЯНИИ ТЕМПЕРАТУРЫ ПРИ КОМПАКТИРОВАНИИ НА ПРОЧНОСТЬ УГЛЕАЛЮМИНИЕВОГО КОМПОЗИТА

С.Н. Галышев

*Институт физики твердого тела имени Ю.А. Осипьяна РАН, Черноголовка*  
galyshew@ya.ru

Настоящая работа является продолжением цикла статей [1-3] посвященных новому двухстадийному процессу создания композита с алюминиевой матрицей, армированной углеродным волокном. В докладе представлены результаты по исследованию влияния температуры при компактировании на прочность углеалюминиевого композита. В качестве исходного материала была использована углеалюминиевая проволока с прочностью около 1300 МПа. Получение объемного образца производилось путем горячего прессования (компактирования) в открытой пресс-форме стопки вышеупомянутых проволок. Поскольку температура при компактировании имеет, пожалуй, наибольший эффект, в сравнении с другими параметрами, её влиянию было уделено особое внимание.

Увеличение температуры приводит к сокращению доли матрицы свободной от волокна, которое происходит за счет выдавливания расплава матрицы по торцам прессформы. По мере увеличения температуры от 640 до 670 °С толщина образца уменьшается с примерно 2,5 до 1,5 мм. Дальнейший рост температуры не приводит к изменениям толщины образца.

Зависимость прочности от температуры компактирования имеет максимум. В диапазоне температур от 640 до 670 °С происходит рост прочности примерно от 640 до 1050 МПа. Дальнейшее увеличение температуры до 690 °С приводит к снижению прочности примерно до 500 МПа. Следует отметить, что отдельные образцы, полученные в диапазоне температур компактирования 665-675 °С, имели прочность значительно выше усредненной. Наибольшая величина прочности, полученная при этом режиме, была равна 1320 МПа.

Исследована микроструктура композита, полученного при разных температурах. Выявлено влияние температуры на особенности границы между матрицей и волокном, которые оказывают существенное влияние на прочность композита. Произведен анализ характера разрушения композита, полученного при разных температурах. Поверхности разрушения образцов, полученных при температуре компактирования до 670 °С, включительно, выглядят довольно развитыми. Увеличение температуры приводит к сокращению рельефа поверхности разрушения.

Произведено сравнение механических свойств (прочность при растяжении, модуль упругости, трещиностойкость) полученных образцов углеалюминиевого композита со свойствами алюминиевого сплава В96. Показало, что композиту превосходит лидера алюминиевых сплавов В96 по удельным механическим свойствам. Удельная прочность углеалюминия равна  $250 \cdot 10^3 \text{ м}^2/\text{с}^2$ , что сопоставимо с удельной прочностью стали. Удельный модуль упругости углеалюминия равен  $95 \cdot 10^6 \text{ м}^2/\text{с}^2$ , что сопоставимо с удельным модулем сапфира.

## Литература

1. S. Galyshev, V. Orlov, B. Atanov, E. Kolyvanov, O. Averichev, T. Akopdzhanyan. // Metals. 2021. №11(12). С. 2057(1-11)
2. S. Galyshev, B. Atanov, // Metals. 2022, №12. С. 1753.
3. B.I. Atanov, S.N. Galyshev, N.G. Zaripov, U.S. Shayakhmetov, A.R. Khamidullin // Lett. Mater. 2023. №13(2) С. 115-120

# ВЛИЯНИЕ ПРЕДВАРИТЕЛЬНОЙ ДЕФОРМАЦИИ И ТЕРМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ В ДВУХФАЗНОЙ ( $\gamma+\gamma'$ )-ОБЛАСТИ НА МИКРОСТРУКТУРУ И МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ГРАНУЛЬНОГО СПЛАВА ЭП741НП

Ганеев А.А.\*, Валитов В.А., Мухтаров Ш.Х., Имаев В.М.

*Институт проблем сверхпластичности металлов РАН, Уфа*

\*artem@imsp.ru

В настоящей работе изучено влияние небольшой предварительной деформации ( $\epsilon=6$  и  $12\%$ ) в двухфазной ( $\gamma+\gamma'$ )-области перед обработкой на твердый раствор и старением на микроструктуру и механические свойства гранульного сплава ЭП741НП. Целью экспериментов было получение зубчатых границ зерен для повышения сопротивления ползучести и снижения скорости роста трещин. Для измельчения микроструктуры материал после ГИП-обработки сначала подвергался штамповке в двухфазной ( $\gamma+\gamma'$ )-области. Затем для формирования зубчатых границ зерен применялся один из трёх вариантов обработки. Первый включал обработку на твердый раствор выше температуры растворения  $\gamma'$ -фазы с медленным  $90^\circ\text{C}/\text{час}$  охлаждением и старением. Второй и третий варианты отличались тем, что после обработки на твердый раствор заготовки подвергали предварительной деформации в двухфазной ( $\gamma+\gamma'$ )-области на  $6\%$  и  $12\%$  с последующим охлаждением на воздухе и старением. В результате были получены три микроструктурных состояния.

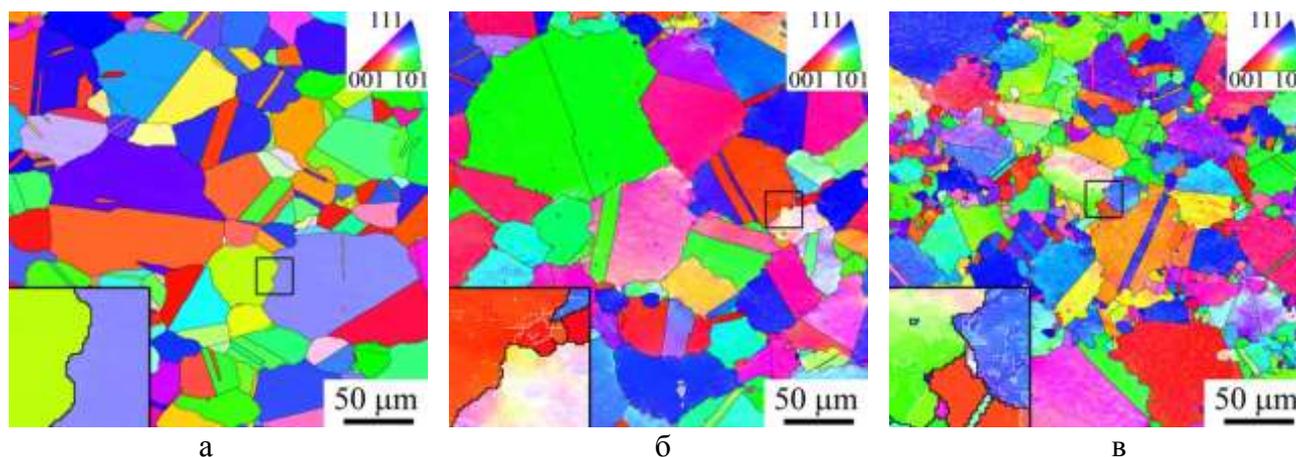


Рис. 1. Карты EBSD (IPF) полученные для сплава ЭП741НП в состоянии 1,(а) 2,(б) 3,(в). В углах представлены увеличенные области и показывающие случайно выбранные зубчатые границы зерен

Установлено, что с увеличением предварительной деформации от  $0$  до  $12\%$  увеличивалась степень зубчатости границ зерен, плотность дислокационной субструктуры, доля рекристаллизованных зерен и объемная доля первичной  $\gamma'$ -фазы. Исследование механических свойств полученных микроструктурных состояний показало, что предварительная деформация на  $6\%$  обеспечивала более высокое сопротивление ползучести и несколько более высокую ударную вязкость по сравнению с недеформированным состоянием и состоянием, деформированным до  $12\%$ . Это связано с положительным влиянием зубчатых границ зерен и умеренной субструктуры, тогда как предварительная деформация до  $12\%$  приводила к образованию мелких рекристаллизованных  $\gamma$ -зерен, выраженной субструктуры и более высокой объемной доли первичной  $\gamma'$ -фазы, что способствовало снижению сопротивления ползучести и ударной вязкости.

# НАНОИНДЕНТИРОВАНИЕ КАК МЕТОД ХАРАКТЕРИЗАЦИИ МАТЕРИАЛА ПОСЛЕ КРУЧЕНИЯ ПОД ВЫСОКИМ ДАВЛЕНИЕМ НА ПРИМЕРЕ ДВУХКОМПОНЕНТНЫХ СПЛАВОВ НА ОСНОВЕ ТИТАНА

А.С. Горнакова

*Институт физики твердого тела имени Ю.А. Осипьяна РАН, Черноголовка, Россия*  
alenas@issp.ac.ru

Легирование титана различными добавками позволяет получать сравнительно легкие сплавы, обладающие разнообразными наборами характеристик, которые позволяют использовать их в широком диапазоне условий эксплуатации. Область использования титановых сплавов постоянно расширяется, а их номенклатура и объемы производства растут. При этом применение ряда легирующих добавок приводит к повышению стоимости титановых сплавов. Поэтому необходимо разрабатывать титановые сплавы, в которых используются доступные и дешевые добавки, которые обеспечивают приемлемый уровень их эксплуатационных характеристик. В качестве одной из таких добавок рассматривается железо, которое значительно дешевле других добавок и добывается в больших количествах. Это стимулирует интенсивные исследования титановых сплавов, содержащих добавки железа, и, в частности, бинарных сплавов Ti–Fe. Разнообразие возможных фаз, их сочетаний и морфологии, получаемое с помощью термических и термомеханических обработок, делает сплавы Ti–Fe перспективными для применения в широком спектре областей, от элементов конструкций до биомедицинских изделий, что связано с широким диапазоном механических характеристик этих сплавов, их высокой коррозионной стойкостью и хорошей биосовместимостью, благодаря сохранению при закалке метастабильной  $\beta$ -фазы.

В нашей работе исследовались титановые сплавы, подвергнутые кручению при высоком давлении (КВД), это одна из методик интенсивной пластической деформации, а для исследования механических характеристик материала было выбрано наноиндентирование. Методика наноиндентирования позволяет провести неразрушающие образцы измерения нанотвердости и рассчитать модули Юнга. Современное наноиндентирование позволяет изучать закономерности механического поведения различных материалов в нанобласти, а также может заменить материал- и трудоемкие стандартные методы, что даст возможность повторно исследовать образцы.

Были исследованы двухкомпонентные титановые сплавы Ti–0.5вес.%Fe, Ti–2вес.%Fe, Ti–6вес.%Fe и Ti–9вес.%Fe, выплавленные в виде цилиндрических слитков диаметром  $2R=10$  мм, методом левитационного плавления в атмосфере чистого аргона. Для приготовления сплавов была использована стружка титана марки ТИ-1 (йодидный титан 99.98%) и железа (99.97%). От слитков были отрезаны шайбы толщиной 0.7 мм. Запаянные образцы отжигались в вакуумированных кварцевых ампулах. Отжижки проводились в различных областях фазовой диаграммы Ti–Fe при температурах: 800°C 7 ч. (Ti–0.5вес.%Fe), 470°C 673 ч., 615°C 270 ч., 950°C 270 ч. (Ti–2вес.%Fe), 580°C 840 ч., 670°C 1230 ч., 850°C 148 ч. (Ti–6вес.%Fe) и 470°C 673 ч. (Ti–9вес.%Fe), после отжига образцы закаливали в воде. Отожженные образцы подвергали КВД обработке в камере с наковальнями Бриджмена при комнатной температуре: 5 оборотов плунжера под давлением 7 ГПа при скорости вращения 1 об/мин.

Первая статья [1] была посвящена исследованию влияния предварительного отжига, проведенного в разных областях фазовой диаграммы Ti–Fe: ( $\alpha$ Ti)+TiFe при температуре 470°C, ( $\alpha$ Ti)+ ( $\beta$ Ti) при 615°C, и ( $\beta$ Ti) при 950°C, с последующей закалкой в воде на фазовый состав, содержание железа в фазах, размер зерен фаз, а также на нанотвердость и модуль Юнга сплава Ti–2вес.% Fe после КВД.

После КВД все образцы содержали  $\alpha$ ,  $\beta$  и  $\omega$ -фазы близкого состава. При этом, в образцах наблюдались радиальные зависимости объемных долей фаз, средних размеров

зерен фаз, а также нанотвердости ( $H$ ) и модуля Юнга ( $E$ ) (Рис. 1). Проведенное наноиндентирование показало различие величин твердости и модуля Юнга образцов, отожженных при разных температурах, и их зависимость от радиальной координаты области индентирования.

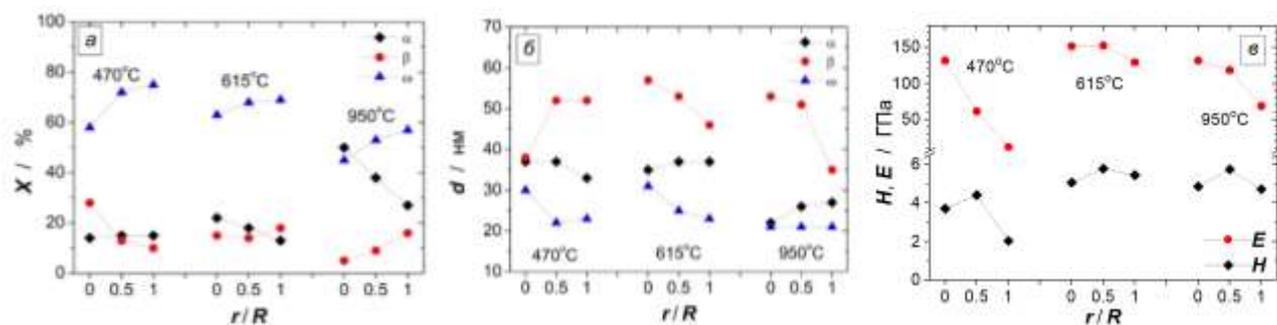


Рис. 1. Зависимости (а) объемных долей фаз, (б) среднего размера зерен фаз и (в) нанотвердости ( $H$ ) и модуля Юнга ( $E$ ) от радиальной координаты  $r/R$  для всех образцов сплава после КВД. Величины ошибок меньше размера точек. Штриховые прямые связывают точки, соответствующие одной и той же температуре отжига [1].

Вторая статья [2] была посвящена исследованию влияния предварительного отжига и доли второй компоненты на фазовый состав и механические свойства сплавов Ti–Fe (0.5 / 6 / 9 вес.% Fe). На образцах после предварительного отжига и КВД обработки было проведено наноиндентирование и построены зависимости  $H$ ,  $E$  от доли  $\alpha$ ,  $\beta$  и  $\omega$ -фаз (Рис. 2). Значения  $H$ ,  $E$  были взяты относящиеся к середине радиусов образцов. Так как зависимости на Рис. 2 имеют линейный вид, мы решили проверить насколько сильная корреляция между значениями  $H$ ,  $E$  и долями  $\alpha$ ,  $\beta$  и  $\omega$  фаз. По форме все наши зависимости мы рассматриваем как прямолинейные. По направлению корреляционной связи: положительная/прямая (Рис. 2в), отрицательная/обратная (Рис. 2б) и отсутствует связь (Рис. 2а).

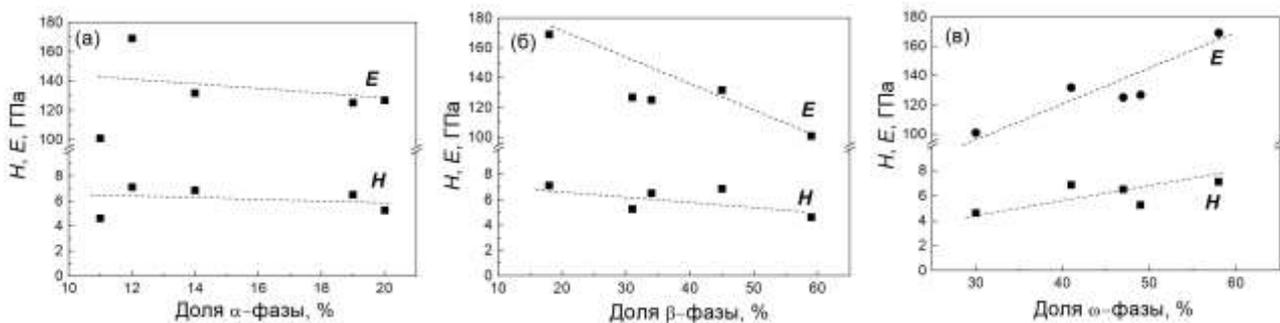


Рис. 2. Зависимости значений  $H$  и  $E$  от доли: (а)  $\alpha$ , (б)  $\beta$  и (в)  $\omega$  фаз в сплавах Ti–Fe [2].

На Рис. 2а обе зависимости  $E$  и  $H$  близки к нулю  $-0.097$  и  $-0.028$ , соответственно. Отсутствие корреляции и разброс экспериментальных точек между значениями нанотвердости / модулем Юнга и долей  $\alpha$ -фазы, свидетельствует об отсутствии связи между исследуемыми параметрами. Для  $\beta$ -фазы зависимости  $E$  и  $H$  имеют коэффициенты корреляции равные  $-0.881/-0.0623$  (Рис. 2б), а для  $\omega$ -фазы  $E$  и  $H$  они равны  $0.898/0.660$  (Рис. 2в). По шкале Чеддока для качественной оценки показателей силы связи характеристик, полученные нами значения, относят к высоким показателям. Слабый разброс экспериментальных точек так же говорит о высокой связи параметров. Причем связь  $H$  от  $\beta$  и  $\omega$ -фаз «заметная», для  $E$  «высокая».

#### Выводы:

1. В сплаве Ti–2вес.%Fe была отмечена зависимость объемной доли  $\alpha$ ,  $\beta$  и  $\omega$ -фаз, среднего размера зерен фаз, а также  $H$  и  $E$  от радиальной координаты  $r/R$ .
2. Была отмечена связь модуля Юнга и доли  $\omega$ -фазы, чем выше доля  $\omega$ -фазы, тем ниже модуль Юнга.
3. Было показано, что основное влияние на фазовые превращения и механические свойства в сплавах титан-железо после КВД оказывает доля железа.
4. Сплавы Ti–0.5вес.%Fe и Ti–9вес.%Fe дают крайнее поведение по нанотвердости и модулю Юнга, чем больше доля железа в сплаве, тем выше значения нанотвердости и модуля Юнга.
5. Отдельно хотелось бы отметить высокие значения показателей силы связи между модулем Юнга и долями  $\beta$  и  $\omega$ -фаз.

*Выражаю глубокую благодарность своим соавторам!*

*Тезисы были написаны на основе двух поданных в печать статей:*

[1] А.С. Горнакова, С.И. Прокофьев, Н.С. Афоникова, А.И. Тюрин, А.Р. Кильмаметов, А.В. Корнева, Б.Б. Страумал. Радиальные зависимости фазового состава, нанотвердости и модуля Юнга для сплава Ti–2 вес.% Fe после кручения под высоким давлением. Мезомеханика 2024, принята в печать.

[2] Alena S. Gornakova, Boris B. Straumal, Alexander I. Tyurin, Natalia S. Afonikova, Askar R. Kilmametov, Alexander V. Druzhinin, Aleksey N. Nekrasov, Gregory S. Davdian, Luong V. Duong. The determining influence of the phase composition on the mechanical properties of Ti–Fe alloys after high-pressure torsion. Materials 2024, направлена в печать.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 24-22-00222,  
<https://rscf.ru/project/24-22-00222/>»

## УПРОЧНЕНИЕ ВЫСОЭНТРОПИЙНОГО СПЛАВА CrCoMnFeNi ЧАСТИЦАМИ НА ОСНОВЕ ОКСИДА ЦИРКОНИЯ

А.С. Горнакова<sup>1</sup>, Б.Б. Страумал<sup>1</sup>, А.Р. Кильмаметов<sup>2</sup>, А.В. Корнева<sup>3</sup>, Н.С. Афоникова<sup>1</sup>,  
А.В. Дружинин<sup>1</sup>, В.И. Орлов<sup>1</sup>, Г.С. Давдян<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Институт физики твердого тела имени Ю.А. Осипьяна РАН, Черноголовка, Россия

<sup>2</sup>Лаборатория технологических исследований и материаловедения, Вильтанез, Франция

<sup>3</sup>Научно-исследовательский институт материалов для агротехнологий, хлопководства, семеноводства и агротехнологий, Салар, Узбекистан

[alenahas@issp.ac.ru](mailto:alenahas@issp.ac.ru)

Высокоэнтропийный сплав (ВЭС) Кантера Fe<sub>20</sub>Cr<sub>20</sub>Mn<sub>20</sub>Ni<sub>20</sub>Co<sub>20</sub> рассматривается как один из перспективных материалов для покрытий. Оказалось, что прочность и пластичность однофазного гранецентрированного кубического ВЭС CoCrFeMnNi при комнатных и повышенных температурах недостаточны, чтобы конкурировать со сплавами из нержавеющей стали или сплавами на основе титана и никеля. Одной из наиболее распространенных стратегий легирования сплава CoCrFeMnNi для повышения прочности является дисперсионное упрочнение на основе оксидных, нитридных или карбидных частиц [1-3] внутри металлического зерна, которые препятствуют движению дислокаций.

В данной работе мы исследовали ВЭС Кантера CoCrFeMnNi с добавлением 1 вес.% циркония. Цирконий образует в сплаве оксиды и не растворяется в матрице. На Рисунке 1а приведена СЭМ микрофотография сплава в исходном состоянии, после выплавки методом левитационного плавления в вакууме в атмосфере аргона. По результатам рентгенофазового анализа (Рисунок 1б) было показано, что исследуемый материал является однофазным – ГЦК твердый раствор на основе никеля с параметром решетки  $a = 0,3597$  нм. Результаты химического анализа распределение элементов в матрице (серый цвет) и в частицах (белый) приведены в Таблице 1.

Далее исходный образец был подвергнут кручению под высоким давлением (КВД) при комнатной температуре: 5 оборотов плунжера под давлением 6 ГПа при скорости вращения 1 оборот в минуту, в установке типа наковальни Бриджмена с использованием компьютерного управления производства W. Klement GmbH, Ланг, Австрия. После КВД толщина образца составляла 0.35 мм.

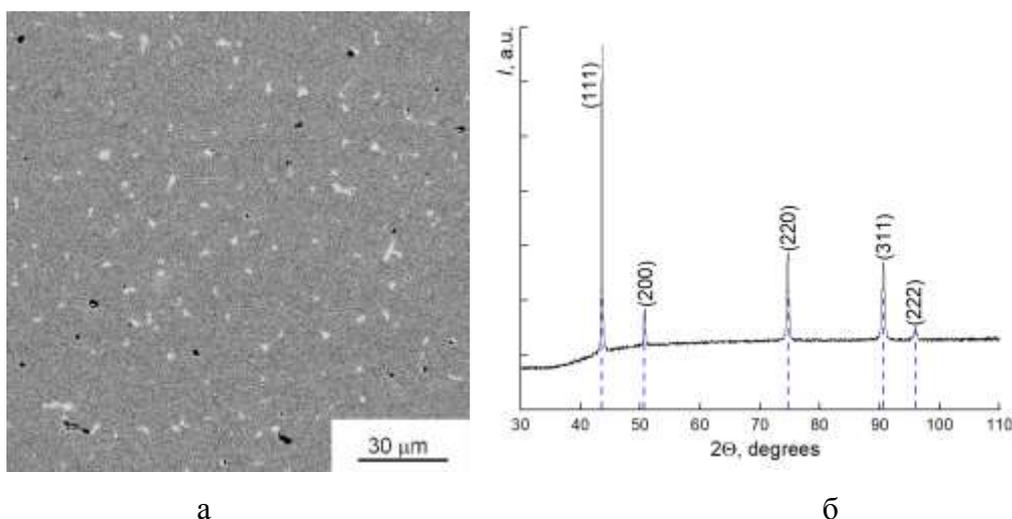


Рис. 1. (а) СЭМ изображение микроструктуры исходного сплава CrMnFeCoNiZr и (б) дифрактограмма сплава.

Таблица 1. Компонентный состав серых и светлых областей, в вес. %.

	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Zr
Светлые области	7,3±0,4	22,65±0,7	8,4±0,5	14,5±0,7	32,2±1,0	14,8±1,1
Серые области	20,4±0,6	15,0±0,6	22,1±0,7	23,2±0,9	19,3±0,8	0,0±0,0
<b>Средние значения</b>	<b>19,1 ± 0,6</b>	<b>18,1 ± 0,6</b>	<b>19,7 ± 0,7</b>	<b>21,5 ± 0,8</b>	<b>20,7 ± 0,8</b>	<b>0,9±0,6</b>

Была проведена серия отжигов сплава при температурах: 500°C (192 час.), 750°C (24 час.) и 1000°C (5 час.). Показано, что сплав является термически устойчивым, его микроструктура, фазовый состав и параметр решетки не изменяются. Однако, с температурой отжига изменяется средний размер частиц.

После КВД обработки микроструктура сплава и фазовый состав образца не изменились по сравнению с исходным. Что говорит не только о термической устойчивости структуры, но и том, что интенсивная пластическая деформация не смогла разрушить/растворить частицы обогащенные оксидом циркония.

Была измерена микротвердость материала, ее значения слабо изменяются в зависимости от термообработки, небольшое увеличение твердости до 172 HV происходит после отжига при 750°C (Рисунок 2). В то же время микротвердость образца, подвергнутого КВД обработки в 3 раза выше и равно 527 HV (на середине радиуса образца).

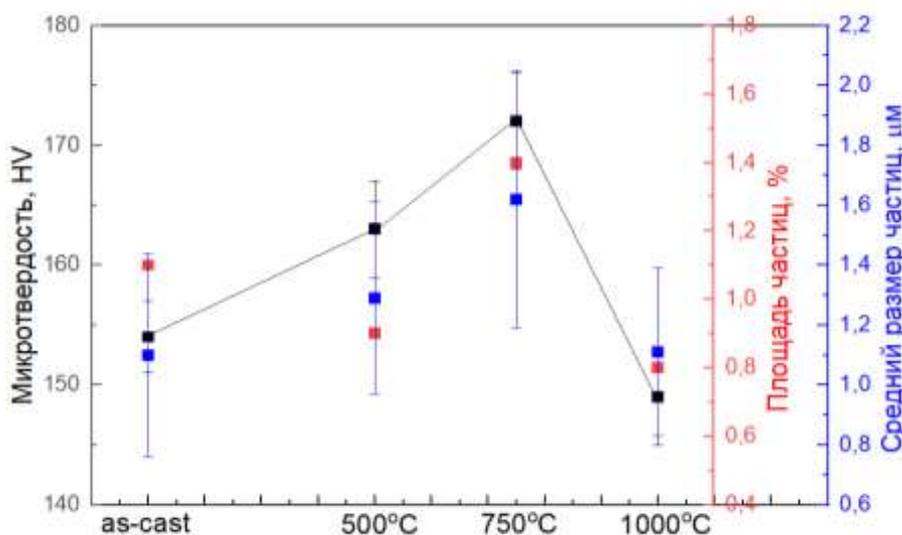


Рисунок 2. Зависимости микротвердости (черные квадраты), среднего размера частиц (синие квадраты) и доли площади частиц от общей площади (красные квадраты) для сплава CrMnFeCoNiZr образцов в исходном состоянии и после отжига при: 500°C, 750°C и 1000°C.

Проведенные испытания на трехточечный изгиб показали рост значения модуля Юнга с увеличением температуры отжига с 50 до 160 МПа. Условный предел прочности имеет минимум, равный 376 МПа, на отожженном образце при 750°C (Таблица 2).

В результате испытаний на трехточечный изгиб исходный и отожженные образцы демонстрируют типичное пластическое поведение, даже при деформациях более 10%. КВД обработка приводит к хрупко-пластическому поведению материала. При деформации до 4% материал ведет себя как пластичный, после чего хрупко разрушается. При этом условный предел текучести  $\sigma_{0,2}$  увеличивается более чем в 7 раз.

Таблица 2. Значения модуля упругости ( $E$ ) и условного предела текучести ( $\sigma_{0.2}$ ) для сплава CrMnFeCoNiZr до и после термообработки обработки и после КВД обработки.

$T, ^\circ\text{C}$	$E, \text{ГПа}$	$\sigma_{0.2}, \text{МПа}$	Микротвердость, НV
500	112±3	391±1	163±4
750	97±5	376±29	172±4
1000	159±4	416±7	149±4
исходный	56±6	418±28	154±3
Исходный +КВД	156±2	2870±42	527±3

#### Выводы:

1. Сплав Кантера CrMnFeCoNi, упрочненный оксидами на основе циркония, показал стабильную термическую устойчивость, его фазовый состав и параметры решетки не изменились. При этом была обнаружена корреляция между микротвердостью, средним размером частиц и их долей в образце.

2. Термообработка сплава позволяет, существенно не изменяя микротвердость и условный предел текучести, варьировать модуль упругости материала.

3. КВД обработка сплава CrMnFeCoNi привела к значительному росту таких параметров как микротвердость и условный предел упругости.

#### Литература

- [1] C. Nagarjuna, A. Sharma, K. Lee, S.-J. Hong, B. Ahn. Microstructure, mechanical and tribological properties of oxide dispersion strengthened CoCrFeMnNi high-entropy alloys fabricated by powder metallurgy // Journal of materials research and technology 2023, Vol. 22, P. 1708-1722.
- [2] S. Lee, D. Chatain, C. H. Liebscher, G. Dehm. Structure and hardness of in situ synthesized nano-oxide strengthened CoCrFeNi high entropy alloy thin films. Scripta Materialia 2021, Vol. 203, P. 114044.
- [3] H. Wu, S. Zhang, Z.Y. Wang, C.H. Zhang, H.T. Chen, J. Chen. New studies on wear and corrosion behavior of laser cladding FeNiCoCrMox high entropy alloy coating: The role of Mo // International Journal of Refractory Metals and Hard Materials 2022, Vol. 102, P. 105721.

*Работа частично выполнена в рамках государственного задания ИФТТ РАН.*

# ВЛИЯНИЕ ПОДЛОЖКИ НА ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТЕМПЕРАТУРОПРОВОДНОСТИ НАНОКОМПОЗИТНЫХ ПОКРЫТИЙ Fe-ZrO<sub>2</sub>

А.А. Гребенников, Н.А. Касаткин, К.С. Габриельс, О.В. Стогней

Воронежский государственный технический университет, Воронеж  
anton18885@yandex.ru

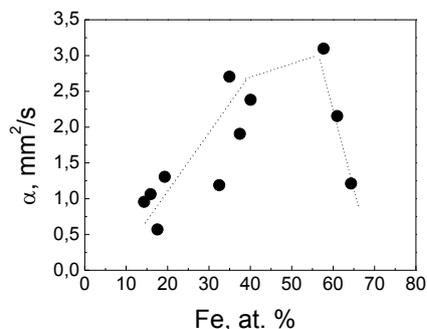


Рис. 1. Концентрационная зависимость температуропроводности композитных покрытий Fe-ZrO<sub>2</sub>, нанесенных на Al подложки толщиной 2,9 мм

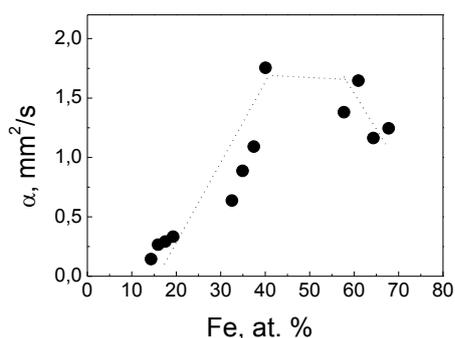


Рис. 2. Концентрационная зависимость температуропроводности композитных покрытий Fe-ZrO<sub>2</sub>, нанесенных на Al подложки толщиной 0,1 мм

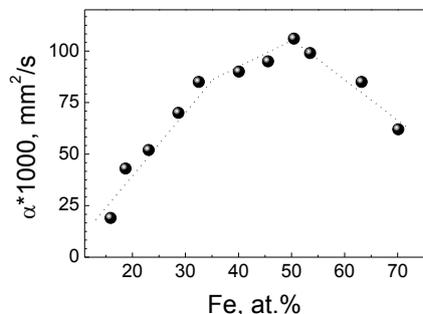


Рис. 3. Концентрационная зависимость температуропроводности композитных покрытий Fe-ZrO<sub>2</sub>, нанесенных на ситалловые подложки

Температуропроводность ( $\alpha$ ) диэлектрических материалов обусловлена движением фононов. Введение в материал дефектов, способствующих эффективному рассеянию фононов, должно приводить к снижению температуропроводности среды. В рамках этой концепции исследована зависимость температуропроводности нанокompозитных покрытий Fe-ZrO<sub>2</sub> от концентрации металлической фазы, определяющей морфологические особенности композитов.

Исследование температуропроводности покрытий Fe-ZrO<sub>2</sub> осуществлялось методом лазерной вспышки. Объекты исследования представляли собой тонкие покрытия (10 – 18 мкм), нанесенные на подложки, изготовленные из алюминия толщиной 2,9 мм и 0,1 мм, а также изготовленные из ситалла толщиной 0,6 мм. Изучено влияние толщины и материала подложки (фактически – её теплопроводности) на которой находится исследуемое покрытие, на абсолютное значение  $\alpha$ . Установлено, что для исследованных образцов толщиной 10 – 18 мкм абсолютные значения  $\alpha$  зависят от вида подложки (рис. 1-3). Минимальный разброс экспериментально полученных значений наблюдается в том случае когда применялись ситалловые подложки со значительно меньшей теплопроводностью по сравнению с подложками, изготовленными из алюминия. При этом, характер концентрационной зависимости  $\alpha$  не зависит от вида подложек. Наблюдается максимум  $\alpha$  в концентрационной области композитов, близкой к порогу перколяции равному 35-40 ат. % Fe. Полученные результаты рассматриваются с точки зрения влияния морфологии на механизмы теплопереноса в композитной среде.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФ № 23-29-00176.

## НОВЫЕ ДАННЫЕ ОБ ЭФФЕКТЕ ПРОСКАЛЬЗЫВАНИЯ ПРИ ИПДК И О ВОЗДЕЙСТВИИ АККУМУЛИРУЮЩЕЙ ИПДК

Д.В. Гундеров<sup>1,2</sup>, Асфандияров Р.Н.<sup>1,2</sup>, Шарафутдинов А.В.<sup>2</sup>, С.Д. Гундерова<sup>2</sup>,  
А.А. Чуракова<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Институт физики молекул и кристаллов УФИЦ РАН, Уфа, Россия

<sup>2</sup>Уфимский Университет Науки и Технологий, Уфа, Россия

dimagun@mail.ru

**Аннотация.** Представлены новые данные об эффекте «проскальзывания», наблюдаемом при интенсивной пластической деформации кручением (ИПДК). Показано, что нарастание проскальзывания при ИПДК медных образцов ростом числа оборотов ( $n$ ) можно объяснить уменьшением высоты образца  $h$  из-за вытекания материала образца из под бойков с увеличением  $n$ . Авторами развивается ранее предложенный ими новый метод деформационной обработки – «Аккумуляционная Интенсивная Пластическая Деформация Кручением (АК ИПДК)», обеспечивающий достижение высоких степеней деформации на металлах и сплавах. В докладе представлены результаты воздействия АК ИПДК на ряд металлических материалов.

Метод интенсивной пластической деформации кручением (ИПДК, он же кручение под высоким давлением) является наиболее эффективным методом достижения высоких степеней деформаций и, соответственно, измельчения структуры до нанокристаллического состояния в металлических материалах [1,2]. Однако известно, что при ИПДК твердых и деформационно-упрочняемых материалов возможно так называемое «проскальзывание» наковальни по поверхности образца, и реальная сдвиговая деформация  $\gamma_{уст}$  не соответствует расчетной, предсказываемой общепринятой формулой  $\gamma = 2\pi nR/h$  (1) [1].

Уже около 20 лет ведутся исследования влияния ИПДК на образцы аморфных сплавов – объемных металлических стекол (ОМС), для которых характерен предел текучести выше 1500 МПа. Установлено, что структура ОМС после ИПДК существенно меняется, возрастает свободный объем, изменяется степень порядка и т.д. [2] Однако во всех работах, где оценивалась реально достигаемая деформация кручением  $\gamma_{уст}$  при ИПДК ОМС, показано, что  $\gamma_{уст}$  значительно (на порядки) ниже ожидаемой из-за «тотального» проскальзывания [3-6].

Для определения реально достигаемой  $\gamma_{уст}$  авторы последние 4 года используют метод совместного ИПДК двух половинок [6-8], при котором подготовленный для деформации образец в виде диска разрезается на две половины, которые вместе укладываются на бойки и далее совместно подвергаются ИПДК с заданным числом оборотов. Реальную степень деформации сдвига  $\gamma_{уст}$  можно оценить как  $\gamma_{уст} = x/h$  (2), где  $x$  – смещение верхней и нижней поверхности половинок,  $h$  – толщина образца. Проскальзывание  $\Lambda$  можно оценить по формуле  $\Lambda = (\gamma_t - \gamma_{уст})/\gamma_t \cdot 100\%$  (3) где  $\gamma_t$  – теоретически ожидаемая деформация.

При ИПДК таких материалов, как титан, сталь Fe-0,1% C, сплав Zr-1% Nb, сплав Ti18Zr15Nb, было выявлено следующее [16-18]: образцы этих материалов на начальных стадиях ИПДК получали некоторую степень деформации кручением, но значительное проскальзывание наблюдается уже на первом обороте ИПДК. В случае, если образцы предварительно подвергались ИПДК с  $n > 1$  или с  $n > 5$ , то при дальнейшем увеличении числа оборотов ИПДК проскальзывание становится «тотальным» [7,8]. Однако, несмотря на наблюдаемое проскальзывание, структура исследованных металлов и сплавов измельчалась до нанокристаллической [7,8], также как это наблюдалось в работах других авторов по ИПДК аналогичных материалов. В [6] предложена модель, объясняющая накопление деформации в образце при ИПДК твердых материалов, несмотря на проскальзывание, – за счет наклона плоскости верхнего и нижнего бойков на малый угол (около  $0.1^\circ$ ) и перетекания материала

образца из зоны очага деформации под бойками при их вращении в совокупности с высоким приложенным давлением.

Исследования на относительно «мягком» материале – меди показали, что при ИПДК (на бойках  $\varnothing 20$  мм с канавкой глубиной  $h 0,8$  мм с числом оборотов  $n = 0,25$ , проскальзывание  $\Lambda$  незначительно, после предварительного ИПДК с  $n = 5$   $\Lambda$  составило 60 %, а после предварительного ИПДК  $n = 10$  проскальзывание составило  $\Lambda = 85$  %. Но после предварительного ИПДК  $n = 10$  на бойках с канавкой  $h = 0,8$  мм при последующем ИПДК  $n = 0,25$  на бойках с канавкой  $h = 0,4$  мм проскальзывание снова незначительно. Нарастание проскальзывания при ИПДК с ростом  $n$  объясняется постепенным уменьшением высоты образца  $h_0$  (объем материала в очаге деформации) под бойками, и при какой-то величине  $n$  высота  $h_0$  становится меньше критической, в результате чего проскальзывание становится «тотальным». Но при переходе на бойки меньшей глубины (0,4 мм)  $h_0$  достаточной для осуществления деформации кручением

Также в этой области исследований авторами развивается ранее предложенный новый метод – аккумулярующая интенсивная пластическая деформация кручением (АК ИПДК) [8] для достижения высоких степеней деформации на твердых материалах, включая ОМС. При схеме аккумулярующей ИПДК образец в виде диска подвергается нескольким циклам деформации по схеме (рис. 1): «ИПДК  $n=1$  оборот наковален → резка образца на части → осадка сложенных в стопку частей на бойках и последующее ИПДК с  $n=1$ » (либо другим числом оборотов наковален). Такие циклы могут повторяться несколько раз. В результате материал получает значительную суммарную деформацию осадкой и кручением, поскольку в процессе осадки с кручением сложенные на боек части образца имеют общую высоту заведомо больше критической, и консолидированный образец получает значительную степень деформации как осадкой, так и кручением. На последнем этапе стопка сегментов, подвергается ИПДК с большим количеством оборотов ( $n \geq 3$ ) за счет чего происходит консолидация образца в монолитный диск.

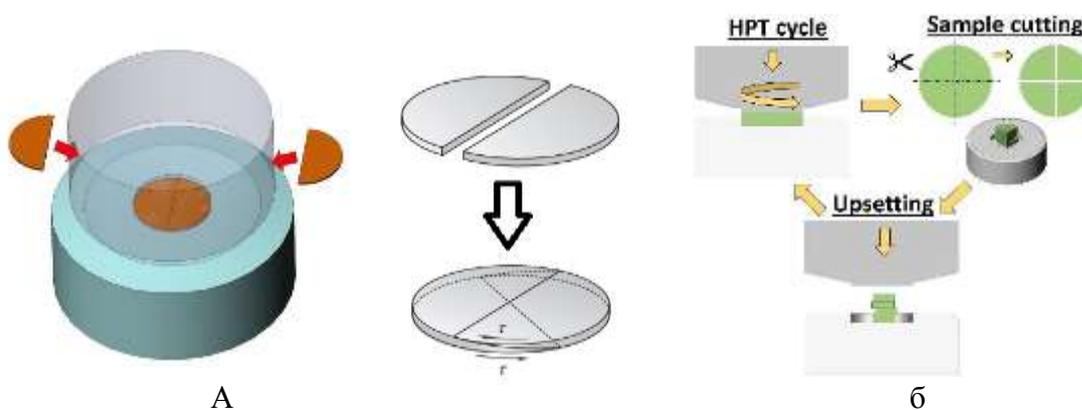


Рис 1 а) Схема совместного ИПДК двух половинок для определения реально достигаемой деформации  $\gamma_{уст}$  б) схема аккумулярующей ИПДК [2]

Полученные данные однозначно свидетельствуют о том, что структура материалов, не склонных к динамической рекристаллизации, в результате АК ИПДК трансформируется значительно сильнее, чем при обычном ИПДК с аналогичным числом оборотов.

Обработке методами ИПДК и АК ИПДК по различным режимам были подвергнуты ряд металлов и сплавов. Полученные данные РСА и ПЭМ однозначно свидетельствуют о более сильном измельчении структуры материалов в результате АК ИПДК в сравнении с традиционным ИПДК.

Работа поддержана проектом РФФИ № 22-19-00347.

## Литература

1. Valiev, R.Z.; Zhilyaev, A.P.; Langdon, T.G. Bulk Nanostructured Materials: Fundamentals and Applications. In *Bulk Nanostructured Materials*; John Wiley & Sons, Inc.: Hoboken, NJ, USA, 2013.
2. Kaveh Edalati et al Severe plastic deformation for producing Super functional ul-trafine-grained and heterostructured materials: An interdisciplinary review JAL-COM174667 2024 <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2024.174667>
3. Adachi, N.; Todaka, Y.; Yokoyama, Y.; Umemoto, M. Cause of hardening and softening in the bulk glassy alloy Zr50Cu40Al10 after high-pressure torsion. *Mater. Sci. Eng. A* 2015, 627, 171–181
4. Z. Kovács, E. Schafler, P. Szommer, Á. Révész // *Journal of Alloys and Compounds*.2014. 593. pp. 207–212.
5. W. Dmowski, Y. Yokoyama, A. Chuang, Y. Ren, M. Umemoto, K. Tsuchiya, A. Inoue, T. Egami // *Acta Materialia*. 2010. 58.
6. D V Gunderov, Vas V Astanin, A V Sharafutdinov and Jatin Bhatt Slippage during high-pressure torsion processing of Vitreloy 105 bulk metallic glass *Journal of Physics: Conference Series*: 1967 (2021) 012062 doi:10.1088/1742-6596/1967/1/012062
7. Gunderov, D., Asfandiyarov, R., Titov, V., Gunderova, S., Astanin, Some Slippage Issues in High-Pressure Torsion Using Cu and Ti Samples as an Example *V. Materials*, 2023, 16(1), 162 <https://doi.org/10.3390/ma160101621>.
8. Gunderov, D.V.; Asfandiyarov, R.N.; Astanin, V.V.; Sharafutdinov, A.V. Slippage during High-Pressure Torion: Accumulative High-Pressure Torsion—Overview of the Latest Results. *Metals* 2023, 13, 1340. <https://doi.org/10.3390/met13081340>

## ВЛИЯНИЕ АВС ПРЕССОВАНИЯ ПРИ 573 К НА МАРТЕНСИТНЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ И НЕУПРУГИЕ СВОЙСТВА СПЛАВА $Ti_{49,8}Ni_{50,2}$

А.А. Гусаренко<sup>1</sup>, А.И. Лотков<sup>1</sup>, В.Н. Гришков<sup>1</sup>, Д.Ю. Жапова<sup>1</sup>, Н.Н. Реснина<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Институт физики прочности и материаловедения СО РАН, Томск

<sup>2</sup>Санкт-Петербургский Государственный Университет, Санкт-Петербург

[aag@ispms.ru](mailto:aag@ispms.ru)

Сплавы на основе TiNi являются яркими представителями интеллектуальных материалов. Они обладают довольно высокой прочностью и пластичностью, хорошей коррозионной стойкостью и биосовместимостью. Кроме того, сплавы на основе TiNi проявляют важные функциональные свойства, такие как эффекты сверхэластичности и памяти формы (ЭПФ). В основе этих эффектов лежат термоупругие мартенситные превращения:  $B2 \rightarrow B19'$ ,  $B2 \rightarrow R \rightarrow B19'$  и  $B2 \rightarrow R$ , где B2 - это высокотемпературная кубическая фаза, с дальним порядком по типу CsCl, а B19' и R - мартенситные фазы с моноклинной и ромбоэдрической структурами, соответственно [1, 2]. Благодаря сочетанию уникальных физико-механических и функциональных свойств, сплавы на основе TiNi находят применение в разных областях медицины и техники. В настоящее время актуальной задачей является повышение прочностных характеристик двойных сплавов на основе TiNi без изменения химического состава для их применения в миниатюрных силовых и исполнительных устройствах. При этом сплавы должны обладать приемлемой пластичностью, и проявлять высокие функциональные свойства. Измельчение среднего размера зёрен-субзёрен методами интенсивной пластической деформации (ИПД) является одним из эффективных методов повышения физико-механических свойств металлических материалов, в том числе и сплавов на основе TiNi [3, 4].

Цель данной работы: исследовать влияние авс прессования при 573 К на температуры и последовательность мартенситных превращений и неупругие свойства образцов двойного сплава на основе TiNi.

В качестве материала исследования был выбран сплав  $Ti_{49,8}Ni_{50,2}$  (ат. %). Задание интенсивных пластических деформаций проводили методомковки с переменной осидеформирования (авс прессования). Метод авс прессования основан на повторении циклов сжатия образцов в трёх взаимно перпендикулярных направлениях. Каждый цикл авс прессования включал в себя три акта сжатия. Из заготовок сплава ( $\varnothing$  20 мм и высотой 25 мм) с помощью одного цикла авс прессования при 1073 К были получены исходные образцы. Они представляли собой куб со сторонами  $\sim$  20 мм. Авс прессование исходных образцов проводили следующим образом. Образцы помещали в пресс-форму, затем выдерживали в печи при 573 К в течение 10 минут и затем пресс-форму с образцом помещали на гидравлический пресс ДГ 2432А (600 т) и проводили их сжатие со скоростью 0,16 – 0,18 с<sup>-1</sup>. Понижение температуры образцов не превышало 10 К. Образцам были заданы следующие истинные деформации  $\epsilon$ : 1,84, 3,60, 5,40, 7,43. Исследование температур и последовательности мартенситных превращений (МП) проводили методами температурной зависимости электросопротивления и дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК). Исследования накопления и возврата неупругой деформации проводили при кручении образцов в изотермических (295 К) циклах «нагружение-разгрузка» с последующим нагревом разгруженных образцов.

Установлено, что в образцах как до, так и после авс прессования прямое МП реализуется в последовательности:  $B2 \rightarrow R \rightarrow B19'$ , а обратное:  $B19' \rightarrow B2$ . Показано, что после авс прессования до  $\epsilon = 1,84$  температура начала МП из B2 фазы в R фазу ( $T_{Rs}$ ) составляет  $70 \pm 1^\circ C$ , а температура конца МП в фазу B19' ( $M_K$ ) составляет  $-15 \pm 1^\circ C$ . При увеличении  $\epsilon$  до 7,43 температуры  $T_{Rs}$  и  $M_K$  практически не изменяются и составляют  $67 \pm 1^\circ C$  и  $-15 \pm 1^\circ C$ , соответственно. Температуры начала и конца обратного МП ( $A_H$  и  $A_K$ , соответственно) также

изменяются слабо в зависимости от  $\epsilon$ . После задания образцам  $\epsilon = 1,84$  температуры начала и конца обратного МП составили  $36 \pm 1^\circ\text{C}$  и  $71 \pm 1^\circ\text{C}$ , соответственно; при  $\epsilon = 7,43$   $A_H$  составила  $38 \pm 1^\circ\text{C}$ , а  $A_K$  составила  $68 \pm 1^\circ\text{C}$ . На рис. 1 приведены калориметрические кривые, полученные для образцов сплава после абс прессования с  $\epsilon = 1,84$  и  $\epsilon = 7,43$ .

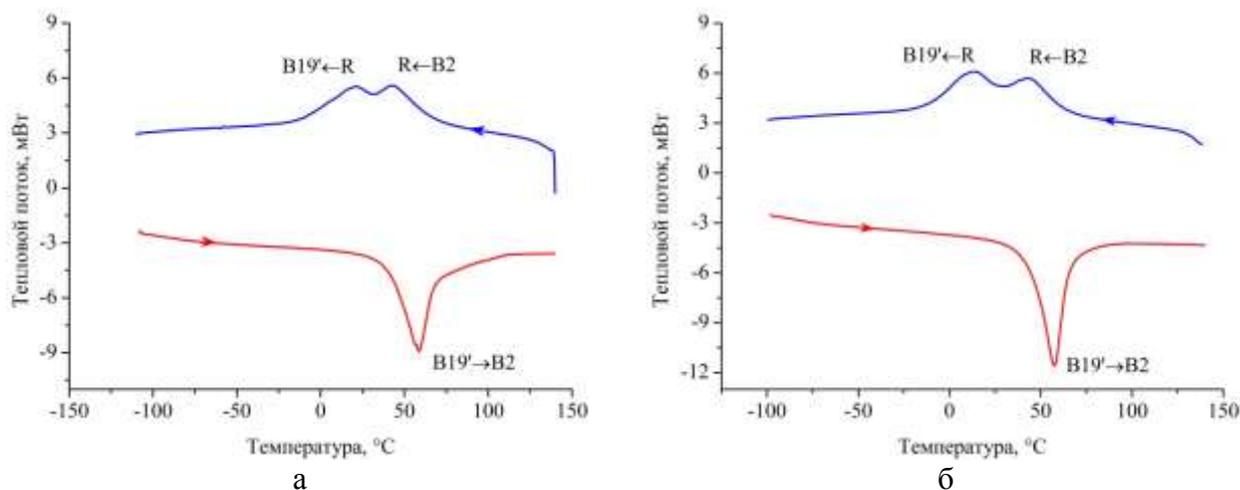


Рис. 1. Калориметрические кривые охлаждения (синие) и нагрева (красные) образцов сплава  $\text{Ti}_{49,8}\text{Ni}_{50,2}$  с  $\epsilon = 1,84$  (а) и  $\epsilon = 7,43$  (б)

Установлено, что после абс прессования при 573 К, образцы сплава  $\text{Ti}_{49,8}\text{Ni}_{50,2}$ , сохраняют неупругие свойства. Величины эффектов сверхэластичности ( $\gamma_{\text{СВ}}$ ) и памяти формы ( $\gamma_{\text{ЭПФ}}$ ), а также суммарной неупругой деформации ( $\gamma_{\text{СНД}}$ ), независимо от величины заданной истинной деформации  $\epsilon$ , составляют:  $\gamma_{\text{СВ}} \sim 2\%$ ,  $\gamma_{\text{ЭПФ}} \sim 6 \div 7\%$  и  $\gamma_{\text{СНД}} \sim 8 \div 9\%$ . При этом величина заданной пластической деформации ( $\gamma_{\text{ПЛ}}$ ) не превышает  $0,1\%$ . Отметим, что значения неупругих свойств образцов после абс прессования сопоставимы с их значениями для исходных крупнозернистых образцов. Обнаружено, что максимальные величины  $\gamma_{\text{СНД}}$  (18-19%) в образцах до и после абс прессования достигаются в условиях задания пластической деформации  $\gamma_{\text{ПЛ}} \sim 16-22\%$ .

Используя представления об эквивалентных деформациях при разных схемах нагружения (истинная деформация, в частности, по Мизесу) был проведён перерасчёт деформации кручения в эквивалентные деформации растяжения по алгоритму, представленному в [5]. Обнаружено, что максимальные значения суммарной неупругой деформации всех исследуемых образцов превышают кристаллографический ресурс мартенситной деформации (КРМД) двойных сплавов на основе  $\text{TiNi}$  на 5-7%. Превышение КРМД в образцах сплава может быть связано с активным образованием обратимых двойников в процессе пластической деформации.

*Работа выполнена в рамках государственного задания ИФПМ СО РАН, тема номер FWRW – 2021 – 0004.*

#### Литература

1. В.Н. Хачин, В.Г. Пушин, В.В. Кондратьев. Никелид титана: Структура и свойства. М.: Наука, 1992. 160 с.
2. K. Otsuka, X. Ren // Progress in Materials Science. 2005. V.50. P.511-678.
3. R.Z. Valiev, Y. Estrin, Z. Horita, T.G. Langdon, M.J. Zehetbauer, Y. Zhu // JOM. 2016. V. 68. P. 1216–1226.
4. Y. Estrin, A. Vinogradov // Acta Materialia. 2013. V. 61. P. 782–817.
5. V.N. Grishkov, A.I. Lotkov, A.A. Baturin [et al.] // AIP Conference Proceedings. 2015. V.1683. P.020067.

# ЭНЕРГОДИСПЕРСИОННЫЙ АНАЛИЗ МЕТАЛЛОМАТРИЧНЫХ КОМПОЗИТОВ, ПОЛУЧЕННЫХ ИЗ МНОГОСЛОЙНЫХ ПЛАСТИН МЕДИ И АЛЮМИНИЯ

Даниленко В.Н., Л.У. Киеккужина, Н.Ю. Пархимович

*Институт проблем сверхпластичности металлов РАН, Уфа*  
[vdan@anrb.ru](mailto:vdan@anrb.ru)

Деформация кручением под высоким давлением (КВД) позволяет получать материалы с уникальными свойствами [1]. Деформация КВД разнородных металлов позволяет получать металломатричные композиты [2-4]. В большинстве работ для получения металломатричных композитов используют трехслойные стопки пластин из разнородных металлов [2,3], реже используют пятислойные стопки [2-4]. Появились работы, где используют стопки из более 20 разнородных пластин [5,6]. Увеличение количества разнородных пластин в стопке для деформации КВД позволяет получать более однородную микроструктуру и менять фазовый состав получаемых композитов. Целью данной работы является изучение фазового состава металломатричных композитов, получаемых при кручении под высоким давлением одиннадцати слойной стопки чередующихся пластин меди и алюминия

Пластины технической чистых алюминия и меди толщиной 0,2 мм и размерами 7×7 мм были уложены с послойным чередованием слоев двумя способами: 6Cu-5Al и 6Al-5Cu. Образцы деформировали кручением под давлением 6 ГПа, на 5 оборотов со скоростью 1об/мин. Деформацию проводили при комнатной температуре в неограниченных условиях (бойки без канавки) [1]. Образцы исследовали на растровом электронном микроскопе Tescan Vega 3 SBH с приставкой для энергодисперсионного анализа (ЭДА). В зонах центра, середины радиуса и края исследованных образцов определяли химический состав в точках, расположенных на линии через каждые 2.5 мкм.

Энергодисперсионный анализ в исследованных зонах образца 6Cu-5Al показал наличие меди и следующих интерметаллидных фаз:  $Al_4Cu_9$ ,  $Al_3Cu_2$ ,  $AlCu_4$ ,  $Al_2Cu$ . В образце 6Al-5Cu в исследованных зонах обнаружены алюминий и следующие интерметаллидные фазы:  $AlCu$ ,  $Al_4Cu_9$ ,  $Al_9Cu_{11}$ ,  $Al_3Cu_2$ ,  $Al_2Cu_3$ . Медь была обнаружена только в зоне центра.

Энергодисперсионный анализ исследованных многослойных образцов показал, что фазовый состав, при прочих равных условиях, зависит от способа укладки пластин меди и алюминия.

## Литература

1. A.P. Zhilyaev, T.G. Langdon // *Progress in Material Science*. 2008. V.53. P. 893-979.
2. В.Н. Даниленко, С.Н. Галышев, Р.Р. Мулюков // *Перспективные материалы*. 2009.Т. 7. С. 94–97.
3. M. Kawasaki, T.G.Langdon // *Acta Physica Polonica A*. 2018. V. 134(3). P. 615-623.
4. P. Bazarnik, A. Bartkowska, Y Huang, K. Szlęzak, B. Adamczyk-Cieślak, J. Sort, T.G. Langdon // *Materials Science and Engineering A*. 2022. V.833. P.142549.
5. N. Ibrahim, M. Peterlechner, F. Emeis, M. Wegner, S. V. Divinski, G. Wilde // *Materials Science & Engineering A*. 2017. V. 685. P. 19-30.
6. 5. R. Kulagin, Y. Beygelzimer, Yu. Ivanisenko, A. Mazilkin, B. Straumal, H. Hahn. // *Materials Letters*. 2018. V. 222. P. 172-175.

# ВЛИЯНИЕ СТЕПЕНИ ОКИСЛЕНИЯ НА МАГНИТОСОПРОТИВЛЕНИЕ И ЭЛЕКТРОПЕРЕНОС В НАНОГРАНУЛИРОВАННЫХ КОМПОЗИТАХ Fe-ZrO<sub>2</sub>

А.М. Дерябин, Н.А. Касаткин, О.В. Стогней, А.В. Ситников

Воронежский государственный технический университет, Воронеж  
andrey.derabin@gmail.com

Исследовано влияние кислорода на магниторезистивный эффект и механизмы электропереноса в нанокompозитах Fe<sub>x</sub>(ZrO<sub>2</sub>)<sub>100-x</sub> с разным соотношением металлической и диэлектрической фаз. Объекты исследования (композитные образцы Fe<sub>x</sub>(ZrO<sub>2</sub>)<sub>100-x</sub>) получены ионно-лучевым распылением составных мишеней. Исследовано пять партий образцов, полученных в разных газовых средах. Первая партия образцов получена в чистом аргоне, последующие четыре – в смешанной газовой среде (Ar+O<sub>2</sub>), причём, парциальное давление кислорода последовательно увеличивалось. Концентрация элементов в полученных композитах определялась методом электронно-зондового рентгеноспектрального микроанализа. В качестве параметра, отражающего степень избыточности кислорода в образце, использовалось отношение измеренной концентрации кислорода к концентрации циркония (C<sub>Oxy</sub>/C<sub>Zr</sub>). Для стехиометричного диоксида циркония это отношение равно двум (C<sub>Oxy</sub>/C<sub>Zr</sub> = 2), при отклонении состава от стехиометрии (недостаток или избыток кислорода) отношение меняется. В полученных партиях композитов среднее отношение концентраций C<sub>Oxy</sub>/C<sub>Zr</sub> последовательно возрастает: 1.75, 2.5, 4.28, 5.3 и 6.38.

Установлено, что в композитах Fe<sub>x</sub>(ZrO<sub>n</sub>)<sub>100-x</sub> первой партии для которой концентрация кислорода меньше стехиометричной (C<sub>Oxy</sub>/C<sub>Zr</sub> = 1.75) магниторезистивный эффект полностью отсутствует. Для всех остальных партий композитов магнитосопротивление (МС) наблюдается в доперколяционной области. При этом максимальное значение МС зависит от количества «избыточного» кислорода (см. рис.1). Предполагается, что это связано с дефектностью диэлектрической (ZrO<sub>2</sub>) матрицы композитов и «прыжковой» проводимостью через неё, не зависящей от магнитного поля. На основе анализа температурных зависимостей электросопротивления композитов в интервале 77 – 300 К определена плотность электронных состояний на уровне Ферми (g(E<sub>F</sub>)), задействованных в прыжковой проводимости (рис. 2): увеличение концентрации кислорода в композитах приводит к уменьшению значений g(E<sub>F</sub>). Это приводит к росту вклада спин-зависимого туннелирования, являющегося причиной возникновения МС.

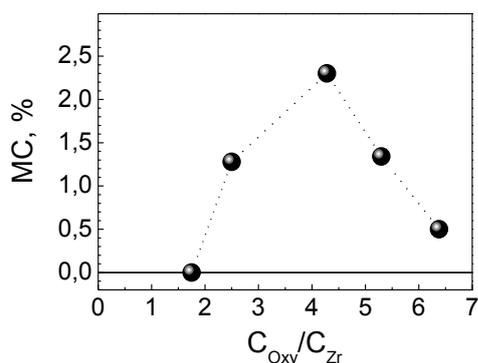


Рис. 1. Зависимость максимального значения магниторезистивного эффекта в композитах Fe<sub>x</sub>(ZrO<sub>2</sub>)<sub>100-x</sub> от отношения концентраций кислорода и циркония

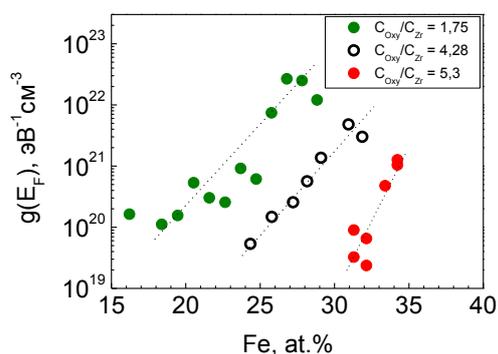


Рис. 2. Концентрационная зависимость плотности электронных состояний на уровне Ферми в композитах Fe<sub>x</sub>(ZrO<sub>2</sub>)<sub>100-x</sub> при разном содержании кислорода

Уменьшение МС при C<sub>Oxy</sub>/C<sub>Zr</sub> > 4.28 связано окислением наногранул Fe, что подтверждается рентгеноструктурными исследованиями.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФ № 23-29-00176.

# ДОБАВКИ ДЛЯ УЛУЧШЕНИЯ СВОЙСТВ ПРОЗРАЧНОЙ КЕРАМИКИ НА ОСНОВЕ АЛЮМОМАГНИЕВОЙ ШПИНЕЛИ

Ф. Хуан, Д.Е. Девлина, И.Н. Шевченко, В.Д. Пайгин

*Национальный исследовательский Томский политехнический университет, Томск*  
[ded5@tpu.ru](mailto:ded5@tpu.ru)

Оптически прозрачные керамические материалы (ОПКМ) находят широкое применение в различных отраслях промышленности, в том числе в оптическом приборостроении, лазерной и светодиодной технике. ОПКМ обладают рядом преимуществ по сравнению со стеклами: устойчивость к воздействию агрессивных и химических сред, а также пропускание электромагнитного излучения в широком диапазоне длин волн [1].

Одним из перспективных материалов для изготовления ОПКМ является алюмомагниева шпинель (АМШ,  $MgAl_2O_4$ ). АМШ обладает высокой твердостью (16 ГПа [2]), прозрачна в диапазоне длин волн от 200 нм до 5500 нм [1]. Получить керамику на основе алюмомагниева шпинели с заданными характеристиками можно путем варьирования технологического режима ее изготовления (температура спекания, скорость нагрева, время выдержки на максимальной температуре, давление прессования) и введению различных добавок в состав исходного материала на основе  $MgAl_2O_4$  [1, 2]

Изготовление прозрачной керамики на основе АМШ традиционными методами прессования с последующим свободным спеканием весьма проблематично, поэтому для её изготовления применяют методы, совмещающие одновременное компрессионное и термическое воздействие, такие как горячее прессование, горячее изостатическое прессование и электроимпульсное плазменное спекание (ЭИПС). Перспективной является метод ЭИПС. Данный метод позволяет сократить продолжительность спекания и получить материал с равномерным распределением плотности во всем объеме консолидируемого материала [2].

Для получения АМШ-керамики с заданными характеристиками методом ЭИПС применяются различные добавки, в том числе спекающие [2] и армирующие [3].

Использование спекающих добавок, таких как LiF [4],  $MgF_2$  [5],  $V_2O_5$  [6] позволяет достичь более эффективного уплотнения, благодаря образованию жидкой фазы спекающей добавки в процессе ЭИПС при температуре ниже, чем температура плавления АМШ. В работе [2] также показано, что атомы соединений спекающих добавок встраиваются в решетку шпинели и способствуют образованию избыточных кислородных вакансий, что приводит к усиленной диффузии анионов и уплотнению АМШ-керамики.

Помимо этого, введение спекающей добавки LiF позволяет снизить углеродное загрязнение материала и повысить прозрачность керамики. В процессе нагрева соединение LiF разлагается на ионы. F<sup>-</sup> вступает в реакцию с углеродом, образуя газообразную фазу C-F, которая может быть легко удалена из установки ЭИПС [7].

Армирующие добавки используются для повышения механических характеристик (трещиностойкости) АМШ-керамики. В работе [3] показано успешное применение наночастиц  $Si_3N_4$  для создания композита на основе алюмомагниева шпинели с высокой трещиностойкостью и сохранением оптической прозрачности благодаря близким значениям преломления матричного материала и добавки. Также перспективной армирующей добавкой могут стать нановолокна  $Al_2O_3$ . В работе [8] показано их успешное применения для создания композита на основе  $ZrO_2$ , однако применение нановолокон  $Al_2O_3$  для армирования АМШ-керамики в литературе не упоминается.

В данной работе представлены результаты исследования прозрачной керамики на основе алюмомагниева шпинели, изготовленной методом электроимпульсного плазменного спекания с использованием армирующих или спекающих добавок.

*Работа выполнена при поддержке проекта РНФ № 23-73-01241 на оборудовании ЦКП НОИЦ НМНТ ТПУ.*

#### Литература

1. W. Ming, Z. Jiang, G. Luo, Y. Xu, W. He, Z. Xie, D. Shen, L. Li // *Nanomaterials*. 2022. № 12. P. 1491.
2. M. Sokol, B. Ratzker, S. Kalabukhov, M.P. Dariel, E. Galun, N. Frage // *Advanced Materials*. 2018. № 30. P. 1706283.
3. A.H. Nassajpour-Esfahani, R. Emadi, A. Alhaji, A. Bahrami, M.R. Haftbaradaran-Esfahani // *Journal of Alloys and Compounds*. 2020. № 830. P. 154588.
4. G. Villalobos, J. Sanghera, I. Aggarwal // *Journal of the American Ceramic Society*. 2010. № 88. P. 1321–1322.
5. S. Li, S.-Y. Zhao, T.-N. Ye, X.-Y. Wu, K.-X. Wang, X. Wei, J.-S. Chen. // *Journal of Composites and Biodegradable Polymers*. 2017. № 5. P. 17–25.
6. K. Tsukuma // *Journal of the Ceramic Society of Japan*. 2006. № 114. P. 802–806.
7. S. Meir, S. Kalabukhov, N. Froumin, M.P. Dariel, N. Frage // *Journal of the American Ceramic Society*. 2009 № 92. P. 358-364.
8. А.А. Леонов, Е.В. Абдульменова, М.П. Калашников, Ц. Ли // *Вопросы материаловедения*. 2020. № 4. С. 132-143.

# ВЛИЯНИЕ ДЛИТЕЛЬНОСТИ ИМПУЛЬСОВ ТОКА ВЫСОКОЙ ПЛОТНОСТИ НА ПЛАСТИЧЕСКУЮ ДЕФОРМАЦИЮ МЕДНЫХ И АЛЮМИНИЕВЫХ ПРОВОЛОК

**С.В. Дмитриев<sup>1</sup>, А.Ю. Моркина<sup>1,2</sup>, Д.В. Таров<sup>2</sup>, П.С. Татаринов<sup>3</sup>, В.П. Татаринов<sup>3</sup>,  
Ю.В. Бебихов<sup>3</sup>, А.С. Семенов<sup>3</sup>**

<sup>1</sup>*Институт проблем сверхпластичности металлов РАН, Уфа*

<sup>2</sup>*Уфимский университет науки и технологий, Уфа*

<sup>3</sup>*Политехнический институт (филиал) в г. Мирный, Северо-Восточный федеральный университет, г. Мирный*  
dmitriev.sergey.v@gmail.com

Электропластический эффект (ЭЭ) в металлах, впервые обнаруженный Троицким [1], состоит в повышении пластичности металла при пропускании импульсного тока высокой плотности, при этом нагрев за счёт выделения джоулева тепла может быть весьма незначительным. ЭЭ может с успехом применяться в различных технологиях обработки металлов давлением, приводя к снижению уровня нагрузок на металл, повышению его пластичности, снижению износа инструмента и общих энергозатрат. Этим обусловлен постоянно растущий интерес к изучению ЭЭ, несмотря на существование достаточно обширной литературы по данному вопросу. Обзор последних достижений в изучении ЭЭ и его применении можно найти в работах [2,3]. С целью уточнения физической природы ЭЭ ведутся работы с использованием экспериментальных подходов и методов компьютерного моделирования [4].

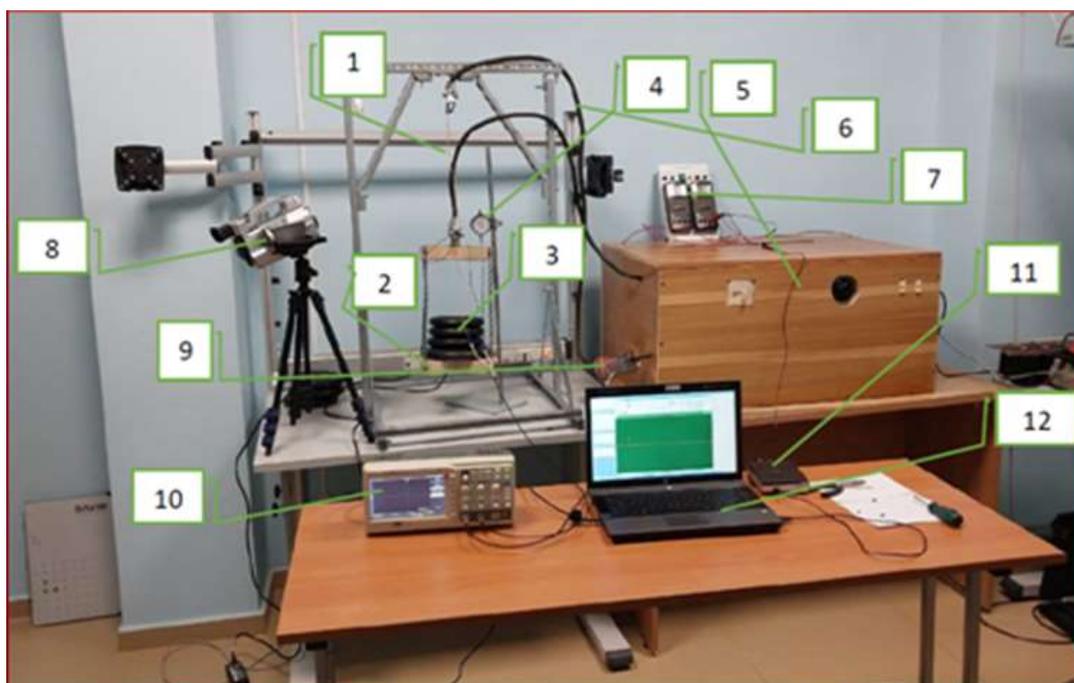


Рис. 1. Фотография экспериментальной установки для исследования ЭЭ

В нашей недавней работе [5] было показано, что повторяющиеся импульсы тока, при фиксированном растягивающем напряжении, приводят к уменьшению приращения пластической деформации медного провода от импульса к импульсу. Объясняется данный эффект тем, что джоулево тепло, выделяющееся преимущественно на дефектах, в том числе на дислокациях, повышает подвижность последних, помогая им преодолевать потенциальный рельеф Пайерлса-Набарро и отрываться от стопоров. Средний нагрев кристаллической решетки оказывается малым, поскольку в бездефектных участках тепло

практически не выделяется. С каждым последующим импульсом всё большее число дислокаций достигает границ зёрен, более сильных стопоров, или выходит на поверхность образца. Плотность подвижных дислокаций при этом уменьшается, что и приводит к снижению прироста пластической деформации.

Эксперименты проводились на установке, представленной на Рис. 1. Проволочный образец (1) нагружается подвеской (2), несущей грузы различной массы (3). Деформация образца контролируется циферблатным микрометром (4). Образец (1) подключен к электрическому блоку (5) с помощью проводников (6) большого сечения. Напряжение на батарее конденсаторов электрического блока (5) контролируется цифровым вольтметром (7). Температура образца контролируется пирометром (8). Ток через образец регистрируется трансформатором тока (9), заключенным в экран, отклик которого подается на канал 1 цифрового осциллографа АКИП-4115/3А (10). Падение напряжения на образце подается через делитель на канал 2 того же осциллографа. Изменение напряжения на батарее конденсаторов с течением времени по мере их разряда через образец регистрируется с помощью USB-приставки осциллографа (11), подключенной к портативному персональному компьютеру (12).

В докладе будет представлено продолжение данного исследования по двум направлениям. Во-первых, будут представлены результаты исследования влияния длительности импульса тока при повышении его мощности так, чтобы сохранить тот же уровень выделения джоулева тепла. Если окажется, что с уменьшением длительности и повышением мощности тока ЭЭ будет проявляться ярче при том же тепловыделении, это будет говорить в пользу дислокационной природы данного эффекта при неоднородном выделении тепла преимущественно на дефектах. Во-вторых, помимо медных проволок будут исследованы алюминиевые. Это интересно сделать потому, что данные металлы имеют соответственно низкую и высокую энергию дефекта упаковки. Микроструктурные исследования показали весьма высокую плотность двойников в исследуемых медных образцах и их практически полное отсутствие в алюминиевых. Если ЭЭ в обоих металлах будет протекать качественно схожим образом, это будет свидетельствовать об отсутствии вклада двойников и, следовательно, подтверждать, что основным механизмом реализации ЭЭ является повышение подвижности дислокаций за счет выделяющегося на них тепла.

Полученные результаты свидетельствуют в пользу неоднородного выделения джоулева тепла на дислокациях, что стимулирует их движение при незначительном общем разогреве образцов. Это следует из того факта, что ЭЭ усиливается при сокращении длительности импульсов и увеличении их мощности при фиксированном среднем тепловыделении, а также отсутствием вклада двойников в ЭЭ, поскольку результаты для меди и алюминия оказались качественно схожими. В последующих работах помимо ЭЭ будет изучено залечивание макротрещин импульсами тока высокой плотности [6].

#### Литература

1. О.А. Troitskii // JETP Letters. 1969. №1. P. 18-22.
2. V. Stolyarov, A. Misochenko // Materials. 2023. V. 16. Art. no. 6270.
3. Д.У. Абдуллина, Ю.В. Бебихов, П.С. Татаринов, С.В. Дмитриев // Фундаментальные проблемы современного материаловедения. 2023. Т. 20. № 4. С. 469-483.
4. B.J. Ruszkiewicz, T. Grimm, I. Ragai, L. Mears, J.T. Roth // Journal of Manufacturing Science and Engineering. 2017. V. 11. Art. no. 139.
5. S.V. Dmitriev, A.Y. Morkina, D.V. Tarov, G.R. Khalikova, D.U. Abdullina, P.S. Tatarinov, V.P. Tatarinov, A.S. Semenov, O.B. Naimark, A.V. Khokhlov, V.V. Stolyarov // Spectrum of Mechanical Engineering and Operational Research. 2024. V. 1(1). P. 27-43.
6. В.А. Брызгалов, А.Ю. Моркина, Д.У. Абдуллина, А.С. Семенов, П.С. Татаринов, И.А. Якушев, Ю.В. Бебихов, К.В. Кукуджанов, Е.А. Корзникова, С.В. Дмитриев. 2024. Materials. Technologies. Design, V. 6(2). P. 38-58.

## СВОЙСТВА ДЕФОРМИРОВАННЫХ СПЛАВОВ СИСТЕМЫ Mg-Y-Gd-Sm-Zr

Е.А. Лукьянова, И.Е. Тарыгина, Т.В. Добаткина, О.В. Рыбальченко, Н.С. Мартыненко, М.М. Морозов, В.А. Андреев, С.В. Добаткин

*Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, Москва*  
helenelukyanova@gmail.com

Использование в качестве легирующих элементов различных редкоземельных металлов (РЗМ) позволило значительно повысить уровень механических свойств магниевых сплавов [1]. К наиболее перспективным и высокопрочным сплавам относятся сплавы системы Mg-Y-Gd-Zr, в которых общее содержание РЗМ может достигать 13% (здесь и далее масс. %). Эти сплавы могут быть усовершенствованы добавками других элементов, которые эффективно влияют на прочностные свойства, режимы термической обработки и снижают стоимость изделий из них. Одним из таких элементов можно рассматривать самарий, который также относится к РЗМ, но менее дорог, чем иттрий и гадолиний. Небольшая добавка самария (до 3%) к сплавам Mg-Y-Gd-Zr позволяют снизить общее количество дорогостоящих РЗМ и сократить продолжительность упрочняющей термообработки старением [2]. Кроме того, известно, что различные методы деформации способствуют значительному улучшению комплекса свойств материалов.

В работе исследованы микроструктура и механические свойства сплавов Mg-3Y-4Gd-0,5Sm-0,3Zr и Mg-3,5Y-5Gd-1Sm-0,3Zr, подвергнутых деформации методом ротационнойковки. Содержание РЗМ в сплавах выбиралось в пределах их общей максимальной совместной растворимости в магниевом твердом растворе [3]. Сплавы плавил в электрической печи сопротивления в железных тиглях под флюсом ВИ-2. Полученные слитки гомогенизировали при температуре 515 °С в течение 6 часов с последующим охлаждением на воздухе. При этом практически происходила закалка сплавов с получением пересыщенного твердого раствора. Ковку предварительно нагретых до ~460 °С заготовок диаметром 19 мм проводили на ротационно-ковочной машине РКМ модели 2129.02 в несколько проходов с получением прутков диаметром 9 мм. Общая степень деформации при этом составила ~77%. Возможность деформированных сплавов упрочняться за счет распада пересыщенного магниевое твердого раствора изучали методами измерения твердости и удельного сопротивления в процессе изотермического старения при 200 °С общей продолжительностью до 128 ч. Механические свойства сплавов определяли непосредственно после ротационнойковки, а также после дополнительного упрочняющего старения деформированных образцов.

В микроструктуре литых сплавов помимо светлого магниевое твердого раствора присутствовала неравновесная фаза  $Mg_{24}(Y,Gd,Sm)_5$  эвтектического типа темно-серого цвета [3], а также дисперсные черные кристаллы  $\alpha Zr$ -фазы. Фаза магния с РЗМ полностью растворялась во обоих сплавах в процессе гомогенизации перед ротационнойковкой. При этом в гомогенизированном состоянии размер зерна магниевое твердого раствора составлял ~50 мкм. Ротационнаяковка привела к измельчению зеренной структуры в ~2 раза. Микроструктура деформированных сплавов состояла из рекристаллизованных зерен магниевое твердого раствора размером ~25 мкм, в которых также присутствовали двойники деформации.

Повышение твердости в процессе старения при 200 °С показало, что после ротационнойковки сплавы могут дополнительно упрочняться. Изменение кривых твердости в зависимости от продолжительности нагрева для обоих сплавов характеризовалось двустадийностью. На первой стадии твердость практически не менялась или менялась слабо, а затем наблюдался её значительный рост. Однако начало заметного повышения твердости и её значения для сплавов с разным содержанием РЗМ отличалось. Для сплава Mg-3Y-4Gd-0,5Sm-0,3Zr повышение твердости начиналось после 8 ч выдержки, он упрочнялся в меньшей степени и более плавно, не достигая максимума даже при наибольшей выдержке в

128 ч. Твердость сплава Mg-3,5Y-5Gd-1Sm-0,3Zr имела более высокие значения, начало стадии возрастания твердости наблюдалось уже после 1 ч, сплав упрочнялся в большей степени, а после старения в течение 64 ч достигался максимум. Именно эта выдержка была выбрана для определения механических свойств сплавов в состаренном состоянии.

Удельное электросопротивление обоих сплавов от продолжительности старения снижалось, свидетельствуя о происходящем распаде магниевого твердого раствора с выделением метастабильных фаз, несмотря на то, что видимых структурных изменений после старения в оптическом микроскопе обнаружено не было, очевидно из-за их малых размеров. Ранее проведенные исследования сплавов Mg-Y-Gd-Sm-Zr [2], показали, что упрочнение при старении при 200°C обусловлено образованием в структуре метастабильной базоцентрированной орторомбической фазы  $\beta'$ , когерентно связанной с магниевой матрицей.

На рис. 1 представлены результаты испытаний на механические свойства, проведенные при комнатной температуре, для сплавов непосредственно после ротационнойковки, а также дополнительного упрочняющего старения при 200 °C в течение 64 ч. В общем сплавы Mg-Y-Gd-Sm-Zr как после ротационнойковки, так и последующего старения показали высокий для магниевых сплавов уровень механических свойств. Оба сплава после ротационнойковки имеют близкие прочностные и пластические характеристики, однако в состаренном состоянии их механические свойства отличались. Так, менее легированный сплав упрочнился в меньшей степени, чем более богатый РЗМ сплав, сохранив свою пластичность на том же уровне. Старение же деформированного сплава Mg-3,5Y-5Gd-1Sm-0,3Zr обеспечило значительное повышение прочности, превышающее 450 МПа с небольшим снижением пластичности.

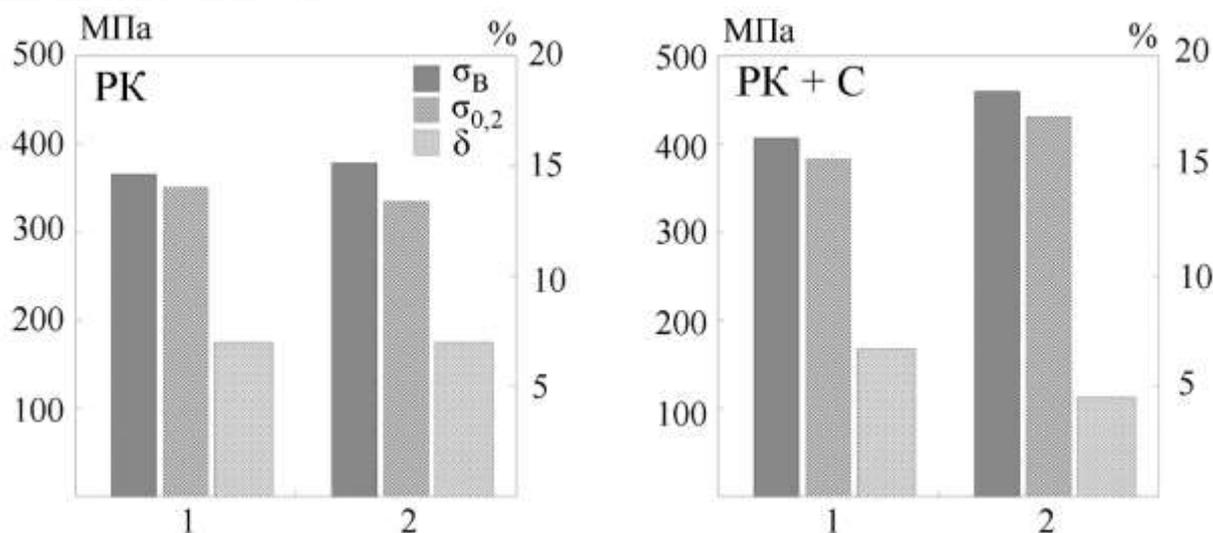


Рис. 1. Механические свойства сплавов Mg-3Y-4Gd-0,5Sm-0,3Zr (1) и Mg-3,5Y-5Gd-1Sm-0,3Zr (2) после ротационнойковки (ПК) и последующего старения при 200 °C в течение 64 ч (ПК+С).

#### Литература

1. L.L. Rokhlin. Magnesium alloys containing rare earth metals: structure and properties – Ser. Advances in Metallic Alloys Publ. CRC Press. 2003. V.3 (February 20). 256 p.
2. E. Lukyanova, N. Martynenko, O. Rybalchenko, T. Dobatkina, I. Tarytina, N. Tabachkova, G. Rybalchenko, N. Andreeva, S. Dobatkin // Crystals. 2023. V.13. Is.10. Art. 1443.
3. Е.А. Лукьянова, Л.Л. Рохлин, Т.В. Добаткина, И.Г. Королькова // Металлы. 2012. № 4. С.85–89.

Работа выполнена в соответствии с государственным заданием № 075-00320-24-00.

## ВЛИЯНИЕ ТЕРМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ НА МОРФОЛОГИЮ ДИСПЕРСНЫХ ЧАСТИЦ В СПЛАВЕ СИСТЕМЫ Mg-Zn-Ca

Е. В. Воробьёв, Д. Т. Мифтахов, А. И. Гареев, Г. С. Дьяконов

Уфимский университет науки и технологий, Уфа  
dgr84@mail.ru

Сплавы на основе магния в настоящее время рассматриваются как перспективный материал для биомедицинского применения. Магниевого сплавы обладают низкой плотностью, механическими свойствами, близкими к свойствам кости, и такими привлекательными свойствами, такие как биосовместимость, биологическая активность и остеоинтеграция [1, 2]. Магниевого сплавы, по сравнению с другими металлическими материалам, также обладают уникальным свойством, которое проявляется в постепенном растворении, когда процесс заживления завершен [3]. Для применения в области ортопедии и травматологии были предложены различные компонентные составы сплавов на основе магния [4]. Сплавы системы Mg-Zn-Ca вызвали большой интерес, поскольку Zn и Ca являются биосовместимыми элементами и участвуют в регенерации костных тканей. Особое внимание было обращено на механические характеристики сплавов данной системы. Было установлено, что вторичные фазы и микроструктура, формирующаяся в процессе термической и деформационной обработки, может существенно влиять на комплекс механических характеристик и коррозионные свойства сплавов системы Mg-Zn-Ca.

В настоящей работе проведено исследование морфологии и состав вторичных фаз в сплаве Mg-1Zn-0,15Ca после термической обработки. Для исследования эволюции структуры и вторичных фаз были использованы современные методы просвечивающей и сканирующей электронной микроскопии. По результатам энергодисперсионного анализа (EDX) было проанализировано изменение компонентного состава матрицы и вторичных фаз после термической обработки сплава. С применением методик HAADF (high-angle annular dark-field) и спектроскопии характеристических потерь энергии электронов (electron energy loss spectroscopy, EELS) были исследованы дисперсные частицы, которые состояли из Zn- и Ca-обогащённых частей.

Было показано, что в результате гомогенизационного отжига при  $T=450^{\circ}\text{C}$  с различной длительностью выдержки происходит перераспределение легирующих компонентов Zn и Ca внутри зерен. Установлено, что проведение термической обработки способствует растворению крупных частиц кальция, которые расположены на границах зерен и характерны для литого состояния. Частицы цинка, изменяют свою форму с округлой в литом состоянии на вытянутую или игольчатую в состоянии после термической обработки. Показано, что посредством термической обработки, в результате которой происходит перераспределение легирующих компонентов и изменение формы дисперсных частиц, возможно достижение повышенной прочности и пластичности сплава.

*Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского научного фонда, грант № 23-79-00074. <https://rscf.ru/project/23-79-00074/>.*

### Литература

1. W. Li, S. Guan, J. Chen, J. Hu, S. Chen, L. Wang, S. Zhu // *Materials Characterization*. 2011. 62(12). P. 1158-1165. <https://doi.org/10.1016/j.matchar.2011.07.005>.
2. M. Ali, M.A. Hussein, N. Al-Aqeeli, // *Journal of Alloys and Compounds*. 2019. 792. 1162-1190
3. G. Song, S. Song. A possible biodegradable magnesium implant material // *Advanced Engineering Materials*. 2007. 9. P. 298–302.
4. Z. Dewei, W. Frank, L. Faqiang, W. Jiali, L. Junlei, Q Ling // *Biomaterials*. 2017. 112. P. 287–302.

## ПРОИЗВОДСТВО ЛИСТОВ ИЗ ТИТАНОВОГО СПЛАВА МАРКИ ВТ6 С УЛЬТРАМЕЛКОЗЕРНИСТОЙ СТРУКТУРОЙ ТОЛЩИНОЙ 0,5 ММ

В.А. Ермаков И.С. Гаврилова

ПАО «Корпорация ВСППО-АВИСМА»  
ermakov\_va@vsmppp-avisma.ru

На ПАО «Корпорация ВСППО-АВИСМА» поставлена задача освоить производство листов сплава ВТ6 толщиной 0,5 мм на соответствие требованиям ТУ 1825-712-07510017-2016 со свойством сверхпластичности.

Данный материал является весьма перспективным для изготовления изделий сложного профиля с высокими эксплуатационными свойствами. Используя метод диффузионной сварки/сверхпластической формовки возможно изготовление полых лопаток для использования в силовых установках газоперекачивающих станций, рабочих и направляющих лопаток турбомашин для тепловых и атомных электростанций, рабочих лопаток двигателя и компрессора современных авиационных двигателей.

Для получения данных листов заказан слиток с тройным вакуумно-дуговым переплавом, затем применялась сложная схемаковки с двойной перерекристаллизацией. Далее проводилась механическая обработка и шоопирование сляба. В прокатном цехе данный металл обрабатывался многостадийной прокаткой в  $\alpha+\beta$  области. Для выявления внутренних дефектов в подкате при толщине 44,0 мм проведен УЗК-контроль. Ключевой операцией является закалка металла в воду в подкате. Она применяется для получения структуры с равноосными  $\beta$ -зернами, состоящими из мартенситной  $\alpha'$ -фазы игольчатой морфологии, которая в дальнейшем необходима для значительного измельчения зерна. Далее идет этап изотермической прокатки в пакете вдоль оси предыдущей прокатки, а затем 2-ой этап изотермической прокатки поперек оси для уменьшения анизотропии свойств. После этого происходит отжиг в пакете. Заключительными этапами является крип-правка листов для получения требуемой планшетности листов и операция шлифования.

### Литература

Н.В. Лопатин, Г.С. Дьяконов, С.В. Жеребцов, Г.А. Салищев Исследование и разработка технологий получения листов из титановых сплавов с улучшенными физикомеханическими свойствами для функционального и конструкционного применения // БелГУ, 2010, с. 73.

## ВЛИЯНИЕ ВСЕСТОРОННЕЙ ИЗОТЕРМИЧЕСКОЙ КОВКИ НА СОПРОТИВЛЕНИЕ КОРРОЗИИ СПЛАВА 1570С

**Р.Р. Загитов, О.Ш. Ситдиков, Е.В. Автокротова, М.В. Маркушев**

*Институт проблем сверхпластичности металлов РАН, г.Уфа  
zagitov-rinat@mail.ru*

Исследовали сопротивление коррозии по потере массы при 48-часовой выдержке в 1М растворе HCl сплава 1570С после одно- и двухступенчатого гомогенизирующего отжига и последующей всесторонней изотермическойковки (ВИК), проводимой при 325°С до суммарной степени деформации  $\epsilon=12$ , а затем с понижением температуры в диапазоне 325-175°С до  $\epsilon=24$ .

Структура слитка после одноступенчатого отжига (360°С, 6 часов) состояла из крупных равноосных зерен размером 25 мкм, в теле которых находились дисперсные выделения  $Al_3(ScZr)$  диаметром 5-10 нм и плотностью распределения  $1 \times 10^4$  шт/мкм<sup>3</sup>. В результате двухступенчатого отжига (360°С, 6 часов + 520°С, 1 час) размеры зерен и алюминидов увеличились в 1,1 и 2 раза, соответственно, в то время как плотность последних уменьшалась до  $5 \times 10^3$  шт/мкм<sup>3</sup>.

В [1] было показано, что сплав после двухступенчатой гомогенизации демонстрировал более высокую коррозионную стойкость. Этот факт был объяснен тем, что после одноступенчатого отжига фазовое равновесие не достигалось и все еще сохранялось неоднородное распределение легирующих элементов, присущее литой структуре, в частности, магния ( $\beta$ -фазы). Как следствие, в сплаве оставались гальванические пары, ускоряющие коррозионные процессы. А двухстадийный отжиг обеспечивал завершение гомогенизации, что выражалось в замедлении коррозии (табл. 1).

Таблица 1. Параметры микроструктуры и коррозионной стойкости сплава 1570С

Состояние:	Размер зерна, мкм	Угол разориентировки границ, град.	Доля ВУГ, %	Массовый показатель коррозии, г/(м <sup>2</sup> ·ч)	Ист.
Слиток I ст.	25	40	90	15,2	[1]
Слиток II ст.	27	41	92	4,1	
Слиток I ст. + ВИК 325°С	2,4	36	85	6,6	-
Слиток II ст + ВИК 325°С	2,5	37	87	1,3	
Слиток I ст. + ВИК 175°С	1,0	34	79	12,2	
Слиток II ст + ВИК 175°С	1,5	27	63	16,5	

Оценка коррозионной стойкости сплава показала, что ВИК при 325°С благоприятно сказалась на сопротивлении коррозии обоих состояний слитка (табл. 1). Это было связано с тем, что большая пластическая деформация при высокой температуре приводила к

измельчению зерен и формированию однородной и равновесной ультрамелкозернистой структуры (рис. 1 а, табл. 1). Кроме того, температура деформации была выше температуры сольвуса (~250°C), что способствовало растворению неравновесных фаз, в том числе частиц богатой магнием  $\beta$ -фазы, присутствовавших в материале после первой ступени гомогенизации (рис. 1 б). В слитке, гомогенизированном по двухступенчатому режиму, оба указанных фактора способствовали более сильному повышению коррозионной стойкости сплава. О последнем наглядно свидетельствует вид прокорродировавших образцов (рис. 2 а,б).

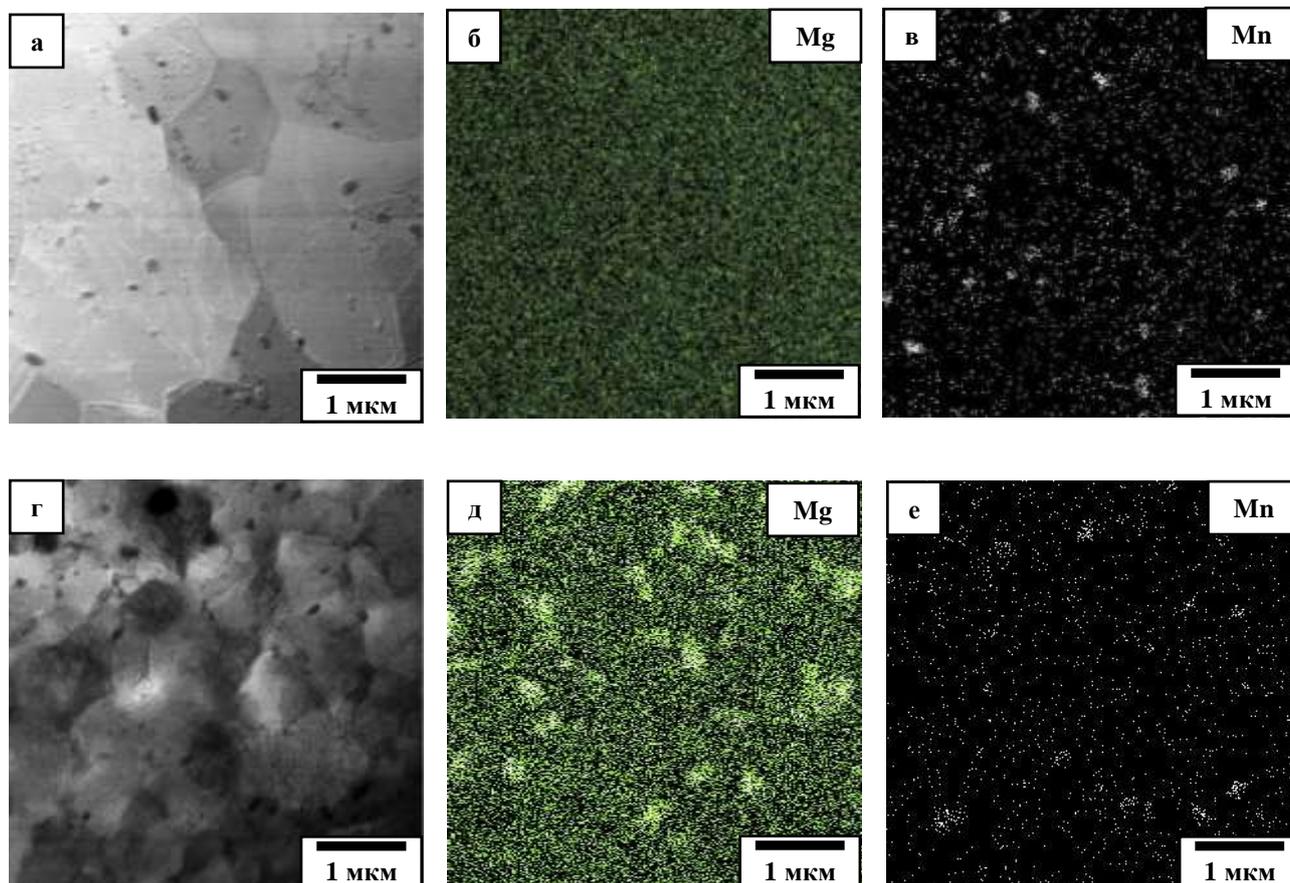


Рис. 1. Структура сплава 1570С, подвергнутого ВИК при 325°C (а-в); и 175°C (г-е) в состоянии после одноступенчатого отжига. Просвечивающая электронная микроскопия (а,г) и энергодисперсионный анализ (б,в,д,е)

Дальнейшая ковка со снижением температуры до 175°C привела к формированию более дисперсной, но менее равновесной (суб)зернистой структуры, с размером зерна ~1 мкм. Материал с такой структурой демонстрировал более сильное коррозионное поражение, чем с равновесной структурой после первой «горячей» ступени ВИК. При этом коррозионная стойкость обоих состояний слитка снизилась примерно одинаково, и ее параметры достигли значений, характерных для исходного, подвергнутого одноступенчатой гомогенизации материала (табл. 1, рис. 2 в,г). При этом коррозионная стойкость сплава после одноступенчатой гомогенизации и полного цикла ВИК была даже немного выше, чем после ВИК по тому же режиму, но с предварительной двухступенчатой гомогенизацией.

Ускорение коррозии при понижении температуры ВИК было связано с тем, что сплав приобретал более дефектную структуру, облегчавшую его коррозионное поражение. Однако, доминирующим фактором было то, что ковка завершалась при температурах ниже сольвуса и сопровождалась распадом алюминиевого твердого

раствора с выделением  $\beta$ -фазы на границах зерен, в отличие от сплава после ВИК при температурах выше сольвуса, в котором распад не проходил (рис. 1 б,д). При этом содержание магния в твердом растворе после двухступенчатой гомогенизации было выше, чем после одноступенчатой. В результате, сопротивление коррозии было ниже в сплаве после полного цикла ВИК, в процессе которой выделялось больше магния.

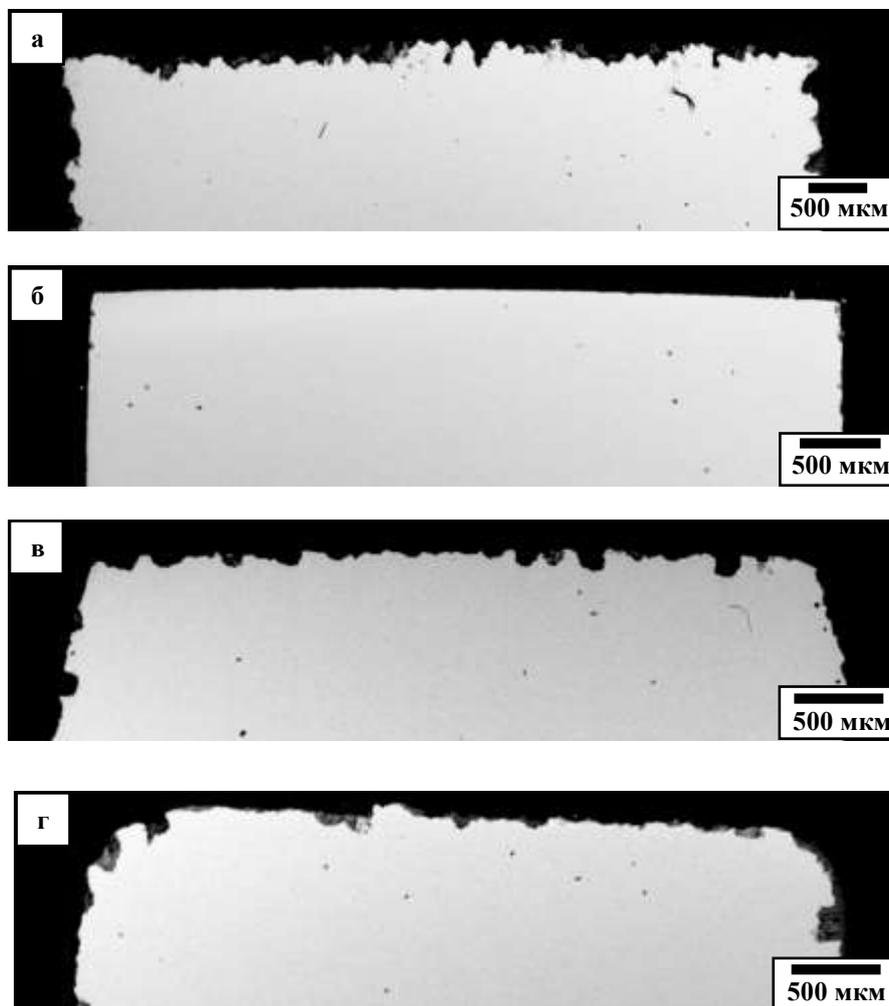


Рис. 2 Вид поперечных сечений прокорродировавших образцов из сплава 1570С после одно- (а,в) и двухступенчатого (б,г) отжига и ВИК при 325°С (а,б) и 175°С (в,г)

Сделан вывод о том, что вне зависимости от режимов гомогенизации слитка сплава 1570С, высокотемпературная ВИК является высокоэффективной обработкой с целью повышения сопротивления коррозии. При этом контролирующими поведением сплава факторами являются однородная и равновесная ультрамелкозернистая структура с минимальной долей частиц избыточной  $\beta$ -фазы.

#### Благодарности

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в соответствии с государственным заданием ИПСМ РАН.

#### Литература

1. E.V. Avtokratova, O.Sh. Sitdikov, R.R. Zagitov, M.V. Markushev // Lett. Mater. 2022. № 12(4s). P. 388-393. <https://doi.org/10.22226/2410-3535-2022-4-388-393>.

# ВЛИЯНИЕ ГОРЯЧЕЙ ШТАМПОВКИ НА ФОРМИРОВАНИЕ МЕЛКОЗЕРНИСТОЙ СТРУКТУРЫ И МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ГРАНУЛИРУЕМОГО ЖАРОПРОЧНОГО СПЛАВА НА НИКЕЛЕВОЙ ОСНОВЕ

**Р.И. Зайнуллин, Ш.Х. Мухтаров, В.М. Имаев**

*Институт проблем сверхпластичности металлов РАН, Уфа*  
[zayn.rishat@imsp.ru](mailto:zayn.rishat@imsp.ru)

Повышение энергоэффективности газотурбинных двигателей (ГТД) зависит от разработки новых современных материалов с улучшенными механическими свойствами. В частности, возрастают требования к жаропрочным сплавам на никелевой основе, которые широко используются для изготовления деталей двигателей, таких как диски турбин ГТД [1]. Поэтому для удовлетворения растущих потребностей разрабатываются новые высоколегированные сплавы на никелевой основе и технологии их производства. Традиционно гранулируемые сплавы считаются недеформируемыми, однако для улучшения комплекса механических свойств дисковых гранулируемых никелевых сплавов может быть применена деформационная обработка [2,3].

Настоящая работа посвящена разработке условий горячей деформационной и термической обработок, обеспечивающих формирование однородной и мелкозернистой ( $d_{\gamma} \leq 10$  мкм) микроструктуры, свободной от исходных порошковых границ с вредными выделениями, в российском никелевом жаропрочном сплаве ВВ751П (Ni-10(Al, Ti, Nb)-34,5(Co, Cr, Mo, W, V, Hf)-0,057(C,B)(масс.%)). Этот сплав был разработан в качестве материала для дисков, который может рассматриваться и для нового российского ГТД ПД-35. Исходный материал поставлялся в состоянии после горячего изостатического прессования (ГИП). Средний размер  $\gamma$  зерен в исходном ГИП состоянии составлял  $d_{\gamma} \approx 30$  мкм, объемная доля фазы  $\gamma'$  ( $\text{Ni}_3(\text{Al}, \text{Ti}, \text{Nb})$ ) составляла около 65%. Первичная  $\gamma'$  фаза располагалась вдоль границ  $\gamma$  зерен, дисперсная вторичная  $\gamma'$  фаза внутри  $\gamma$  зерен. Заготовки из ГИП сплава подверглись одноосному изотермическому сжатию при различных условиях температуры/скорости деформации с последующей термообработкой. Микроструктурные исследования показали, что в процессе горячего сжатия происходит непрерывная динамическая рекристаллизация. По результатам испытаний на сжатие была разработана технология деформационной обработки, обеспечивающая формирование однородной мелкозернистой структуры со средним размером  $\gamma$  зерен менее 10 мкм. Горячая обработка включала изотермическую или квазиизотермическую деформацию с последующей термообработкой. Были получены заготовки с мелкозернистой микроструктурой. Из деформированного и термически обработанного материала были изготовлены образцы и проведены испытания на растяжение и длительную прочность. Прочностные характеристики деформированного сплава оказались выше, чем в состоянии ГИП и термической обработки при комнатной температуре и 650°C. В деформированном и термически обработанном состоянии сплав показал значительно лучшую пластичность как при комнатной, так и при повышенной температуре (14-17% против 4-12%). Длительная прочность после деформации и термообработки оказалась выше, чем в состоянии ГИП+термообработка.

## Литература

1. R.C. Reed. The superalloys: Fundamentals and Applications. Cambridge University Press (2006) 372 p.
2. Е.И. Разуваев, М.В. Бубнов, М.М. Бакрадзе, С.А. Сидоров // Авиационные материалы и технологии. 2016. №S1 (43). С. 80-86.
3. R. Athey, J. Moore // SAE Technical Paper 751047. 1975. P. 16.

# СИНТЕЗ ТОНКИХ ПЛЁНОК ТИТАНА МЕТОДОМ МАГНЕТРОННОГО РАСПЫЛЕНИЯ В РАЗРЯДЕ С МАЛЫМ АНОДОМ С ПОСЛЕДУЮЩИМ ОТЖИГОМ В АЗОТНОЙ И КИСЛОРОДОСОДЕРЖАЩЕЙ АТМОСФЕРЕ.

**О.В. Зайцев<sup>1,2</sup>, Т.И. Гареев<sup>1,2</sup>, О.А. Нерушев<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>*Институт Теплофизики им. С.С. Кутателадзе СО РАН, Новосибирск*

<sup>2</sup>*Новосибирский государственный университет, Новосибирск*

[o.zaitsev@g.nsu.ru](mailto:o.zaitsev@g.nsu.ru)

Титаносодержащие покрытия широко используются в различных областях в качестве защитных покрытий, также они используются в микроэлектронике, в солнечной энергетике, в различных оптических системах. Одним из наиболее развитых методов создания покрытий из титана является магнетронное распыление – эмиссия катодного материала путём бомбардировки ионами из газового разряда. Магнетронное распыление позволяет создавать покрытия с высокой степенью однородности и хорошей адгезией к подложке, а большое количество варьируемых параметров позволяет получать покрытия с заданными характеристиками. Классический метод магнетронного распыления может быть улучшен путём добавления дополнительных электродов, благодаря чему появляется возможность расширить диапазон свойств получаемых покрытий и производить более точный контроль характеристик синтезируемых материалов.

В данной работе, стандартная магнетронная установка была дополнена точечным электродом, на который подавалось положительное, относительно стенок камеры, напряжение (рис. 1). Перед синтезом покрытий были произведены измерения ВАХ разряда, для установления влияния напряжения на малом аноде на режим работы магнетрона. Были получены две группы образцов, распылением титановой мишени в атмосфере аргона, синтезированные с положительным напряжением на аноде и без него. После синтеза часть образцов обеих групп была отожжена в азотной и кислородосодержащей атмосфере. Полученные покрытия были проанализированы методами сканирующей электронной микроскопии, рентгенофазового анализа, спектрофотометрии и резистометрии. По результатам исследований у образцов были определены: толщина, размер зерна, фазовый состав, размер области когерентного рассеяния, прозрачность, ширина запрещённой зоны и сопротивление.

Анализ полученных результатов показал, что группа образцов, синтезированных с анодом, имеет меньший размер ОКР, большую толщину, а также образцы этой группы показывали меньшее изменение толщины после отжига, по сравнению с образцами, синтезированными без использования анода. Полученные результаты ВАХ показали, что анод не оказал значительного влияния на режим работы магнетрона в стандартном диапазоне давлений, однако использование анода позволяло уменьшить минимальное давление поджига, что позволяет проводить распыление при более низких давлениях. Экспериментальное исследование позволяет сделать вывод о том, что малый анод позволяет эффективно влиять на ионный ток к подложке – один из ключевых параметров, сказывающийся на свойствах плёнок [1]. Уменьшение ионного тока уменьшает плотность плёнок, что мы и наблюдаем в эксперименте.

Так же в работе исследование азотирования плёнок, по результатам которого сделан вывод, что нитридная фаза в образцах появляется только при температуре отжига 950°C. В то же время, образцы, отожжённые в азоте при 700°C показали наличие только оксидной фазы, однако по структуре они отличались от плёнок, отожжённых в кислородосодержащей среде: так на снимках СЭМ поперечного среза видно, что образцы отожжённые в азоте имеют слоистую структуру с тремя чётко выраженными слоями, в то время как образцы, отожжённые в кислородосодержащей среде имели однородную структуру с столбчатыми

образованиями по всей толщине плёнки. Данный эффект может быть связан с различиями в процессе рекристаллизации плёнок.

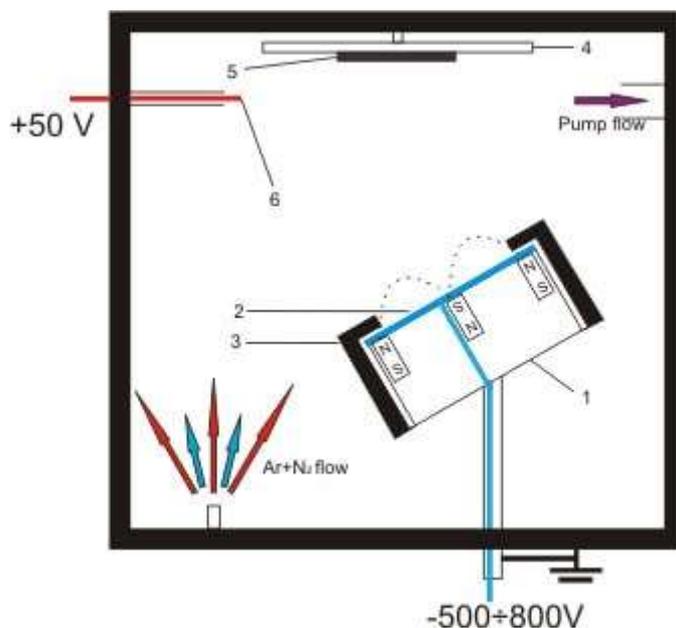


Рис. 1. Схема установки: 1 – магнетрон, 2 – катод-мишень, 3 – кольцевой анод, 4 – подложкодержатель, 5 – подложки, 6 – малый анод

#### Литература

1. Greene J. E. et al. Development of preferred orientation in polycrystalline TiN layers grown by ultrahigh vacuum reactive magnetron sputtering //Applied physics letters. – 1995. – Т. 67. – №. 20. – С. 2928-2930.
2. Huang T. et al. Ion behavior impact on ITO thin film fabrication via DC magnetron sputtering with external anode //Vacuum. – 2024. – Т. 221. – С. 112848.
3. Sakhapov S. Z. Parameters of magnetron sputtering gas discharge plasma with a small anode //Journal of Physics: Conference Series. – IOP Publishing, 2019. – Т. 1382. – №. 1. – С. 012168.
4. Sakhapov S. Z., Fedoseev A. V., Sukhinin G. I. Influence of magnetron sputtering on composition of spherical gas discharge plasma //Journal of Physics: Conference Series. – IOP Publishing, 2018. – Т. 1105. – №. 1. – С. 012111.

#### Благодарности

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (грант № 23-29-10130, <https://rscf.ru/project/23-29-10130>), и соглашения Министерства науки и инновационной политики Новосибирской области (соглашение № р-62).

## ОСОБЕННОСТИ СТРУКТУРНО-ФАЗОВЫХ СВОЙСТВ НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ Fe-Pt, Co-Pt И Ni-Pt

Ю.А. Захаров<sup>1</sup>, В.М. Пугачев<sup>1,2</sup>, Н.С. Захаров<sup>1</sup>, И.Н. Тихонова<sup>1</sup>, А.Н. Попова<sup>1</sup>,  
Д.М. Руссаков<sup>2</sup>, В.Г. Додонов<sup>1,2</sup>, Д.Г. Якубик<sup>1</sup>, Л.Р. Садыкова<sup>1</sup>, Е.С. Паршкова<sup>1</sup>,  
И.П. Просвири<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Федеральный исследовательский центр угля и углехимии СО РАН, г. Кемерово

<sup>2</sup>Кемеровский государственный университет, г. Кемерово

<sup>3</sup>Институт катализа СО РАН, г. Новосибирск

2metil4@gmail.com

Доклад обобщает полученные результаты в последние 2–3 года объединенным коллективом сотрудников ФИЦ УУХ СО РАН, КемГУ и ИК СО РАН при изучении структурно-фазовых свойств и морфологии частиц биметаллических наносплавов Pt-(Fe, Co, Ni) преимущественно в области составов, богатых Pt, в том числе обнаруженные нетривиальные их особенности.

Актуальность рассмотрения связана с решением известной в материаловедении нанополиметаллических систем фундаментальной задачей выяснения характера и причин существенных различий структурно-фазовых характеристик, обобщенных в виде диаграмм фазовых состояний (ДФС) объектов этого класса по сравнению с фазовыми диаграммами (ФД) их в равновесных (макросостояниях), а также с уникальностью магнитных, магнитооптических свойств этих систем, сформированных в виде высокоупорядоченных интерметаллидов (ИМ) с составами вблизи экваторных и высокоупорядоченной структурой L1<sub>0</sub>, что в свою очередь приводит к уникальности расчетных (ожидаемых) характеристик. Известная проблема (интрига) состоит, однако, в том, что, несмотря на усилия многих коллективов, экспериментально достигнутый уровень этих характеристик (коэрцитивность – 80–90 кЭ при намагниченности насыщения примерно 120 эме/г [1]) достигнут лишь примерно на 50% [2]. Причины этого – в своеобразии морфологии частиц объектов, их структурно-фазовых свойств и характера фазовых трансформаций при нагревании, приводящих в итоге к формированию целевых ИМ.

В работе методами рентгеновской дифрактометрии (РФА, РСА, в том числе *in situ* при повышенных температурах, с прецизионным определением параметров решетки регистрируемых фаз моделированием рефлексов функцией Пирсон VII при учете  $\alpha_1$ ,  $\alpha_2$ -дублетности излучения и выполненным в итоге на основе этого определением составов фаз), а также методом МУРР, с привлечением полученных результатов СИ-дифрактометрии, результатов ПЭМ, РЭМ и микродифракции электронов, термического анализа в сочетании с методами дифференциальной сканирующей калориметрией и масс-спектрометрией газообразных продуктов, с дополнительным привлечением полученных данных адсорбиметрии и термопрограммированного окисления образцов, в сочетании с итогами расчёта стабильности нанокластеров с различной структурой методом молекулярной динамики рассмотрены вопросы синтеза и выявлены особенности свойств наноструктурированных биметаллических взаимных систем Fe-Pt, Co-Pt и Ni-Pt. Установлен ряд нетривиальных особенностей морфологии, структурно-фазовых свойств нанобиметаллов и их трансформаций при их нагревании.

Основные:

- радиальное непостоянство составов дифракционно регистрируемых фаз ГЦК-твердых растворов общего характера;
- наличие чрезвычайно дисперсных (размер около 1 нм), практически чисто Pt-ядер, центральных областей НК в виде ГЦК-ТР с составами, близкими к заложенным при синтезе и узкие, обогащенные Fe, Co приповерхностные области НК;

- предложена модель формирования НК ГЦК-ТР, основанная на учете высоких различий окислительно-восстановительных потенциалов (ОВП) компонент наносплавов, известном эффекте быстрого уменьшения работы выхода электрона на начальных этапах опережающего формирования Pt-ядер и последствий этого; показано наличие верхних границ растворимости Fe, Co, Ni в Pt при синтезе систем;
- установлено формирование рентгенодифракционно нерегистрируемых фаз (РДНФ) нескольких видов, в т.ч. относительно обогащенных 3d-металлами;
- показано протекание при нагревании систем процессов двух видов: частичная гомогенизация составов НК (область примерно 350 °С) и фазовая трансформация НК ГЦК-ТР с образованием все более богатой с ростом температуры Pt фазы и относительно обогащенных 3d-металлами фаз нестехиометричных ИМ  $MPt_3$ .

В итоге обсуждается предложенная на основе полученного комплекса данных обобщенная схема формирования фазовых состояний при получении и нагревании наноструктурированных (Fe, Co, Ni)-Pt, в том числе схем формирования практически актуальных ИМ с тетрагональной структурой  $L1_0$ .

Исследование выполнено на оборудовании ЦКП ФИЦ УУХ СО РАН за счет гранта Российского научного фонда № 23-13-00356, <https://rscf.ru/project/23-13-00356>.

#### Литература

1. A. Chrobak // *Materials*. 2022. V. 15. №. 19. P. 6506.
2. S. B. Dalavi, R. N. Panda // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 2017. V. 428. P. 306–31.

# НЕЛИНЕЙНАЯ СУПРАТРАНСМИССИЯ В МОДЕЛЯХ КРИСТАЛЛОВ С РЕАЛИСТИЧНЫМИ ПОТЕНЦИАЛАМИ

**П.В. Захаров<sup>1</sup>, А.С. Кочкин<sup>2</sup>, А.С. Нарсеев<sup>1</sup>, В.И. Баранов<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого, Санкт-Петербург

<sup>2</sup>Алтайский государственный университет, Барнаул

[zakharovpvl@rambler.ru](mailto:zakharovpvl@rambler.ru)

Дискретные системы могут поддерживать широкий спектр различных локализованных состояний. Ярким примером дискретной структуры являются кристаллические решетки различного состава. Структура кристалла определяет многие его свойства, в том числе дисперсионные. От геометрии решетки, соотношения масс компонент сплава, степени нелинейности связей зависит характер поддерживаемых системой частот собственных колебаний.

В данной работе мы рассматриваем связь эффекта нелинейной супратрансмиссии [1] с свойствами кристалла стехиометрии  $A_3B$  [2, 3], а также параметрами внешнего воздействия. Данный эффект заключается в передаче энергии системе осциллирующим внешним воздействием на частотах, не поддерживаемых системой.

Стоит выделить два способа проявления нелинейной супратрансмиссии. Один заключается в формировании уединенных волн путем накопления энергии в близи области воздействия. Второй заключается в последовательном возбуждении высокоамплитудных колебаний решетки в виде кластеров дискретных бризеров. Нами рассчитаны пороговые параметры, при которых возникает данный эффект в обоих случаях. Показаны возможные сценарии эволюции возникающих возбуждений в системе. Для уединенных волн рассмотрено уравнение, описывающее энергетический профиль возмущения, получены его параметры для различных начальных условий.

*Исследование выполнено при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках программы стратегического академического лидерства «Приоритет 2030» (Договор 075-15-2024-201 от 06.02.2024)*

## Литература

1. F. Geniet, J. Leon // Physical Review Letters. — 2002. — Vol. 89, 13. — 134102.
2. P.V. Zakharov, M.D. Starostenkov, I.S. Lucenko, A.S. Kochkin // Journal of Physics: Conference Series. — 2020. — Vol. 1697, No. 1. — P. 012076.
3. P.V. Zakharov // Computer Research and Modeling. — 2023, — vol. 15, 3, — 599–617 P.

## ФОРМИРОВАНИЕ РОМБОЭДРИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ В АЛЮМИНИЕВОМ СПЛАВЕ 6061 ПОСЛЕ РКУП

Н.В. Землякова

*Институт проблем машиностроения РАН, г. Нижний Новгород*  
[serti222@yandex.ru](mailto:serti222@yandex.ru)

В работе методами сканирующей электронной микроскопии изучены микроструктура сплава 6061 системы Al - Mg - Si - Cu после одного и четырех проходов равноканального углового прессования по маршруту  $Vc$  при температуре 120°C. Показано, что упрочнение сплав 6061 получает после 4 проходов РКУП за счет измельчения размера зерна и формирования структуры в форме ромбов с диагональю 4 мкм и микрополос сдвига, расположенных по периметру ромба шириной до 1 мкм. Структура образована при множественном пересечении по касательной микрополос сдвига под углом 50 градусов. Представлено распределение фазы  $Mg_2Si$ . Показано, что после четырех проходов РКУП фаза  $Mg_2Si$  распределена в поперечном сечении образца неравномерно.

Алюминиевые сплавы 6 серии широко применяют в промышленности, так как обладают хорошим комплексом технологических свойств. Сплав АД 33 (6061) относится сплавам системы Al - Mg - Si - Cu и применяется для деталей средней прочности ( $\sigma_b = 270$  МПа), от которых требуется удовлетворительная коррозионная стойкость во влажной воздушной и морской средах (лопасти вертолетов, барабаны колес гидросамолетов). Упрочнение сплава полагают после закалки, например, с температуры горячего прессования и последующего старения. В работе была использована термомеханическая обработка, при которой выделяются зоны Гинье – Престона, происходит возврат с уменьшением вакансий, ускоряется диффузия, упрощается скольжение, поэтому упрочнение может достигаться раньше, одновременно может проходить полигонизация. На сегодняшний день хорошо известно, что упрочнение сплава достигает своего максимума уже после 2 проходов РКУП. Считают, после 4 проходов РКУ получают ультрамелкозернистую структуру. Однако, как правило, изучение структуры сплава проводится только на уровне субзерен. Цель работы изучить влияние сдвиговой деформации при РКУП на упрочнении сплава 6061 за счет появления ромбоэдрической структуры.

Для исследования был получен прутки диаметром 10 мм сплава АД33 (6061) после прессования и одного и четырех проходов РКУП по маршруту  $Vc$  при температуре 120°C. Химический состав сплава АД33 ГОСТ 4784 – 97: Al – остальное, Si (0,4 – 0,8%), Fe (0,7 %), Cu (0,15 – 0,40%), Mn (0,15%), Mg (0,80 – 1,2%), Cr (0,04%), Zn (0,25%), Ti (0,15%), другие элементы.

Изучение микроструктуры сплава после 1 и 4 проходов проводили на СЭМ TESCAN Vega - II. На приставке СЭМ - Oxford Instruments INCA Energy 250 проводился количественный микроанализ с распределением по секущей химических элементов. Шлифы для исследования микроструктуры вырезали в поперечном направлении, шлифовали, полировали и травили в селективном травителе.

Результаты проведенных исследований представлены на рис. 1 и рис. 2. На рис.1 представлена СЭМ микроструктура сплава после 1 и 4 проходов РКУП. На рис. 2 показано распределение химических элементов по линии.

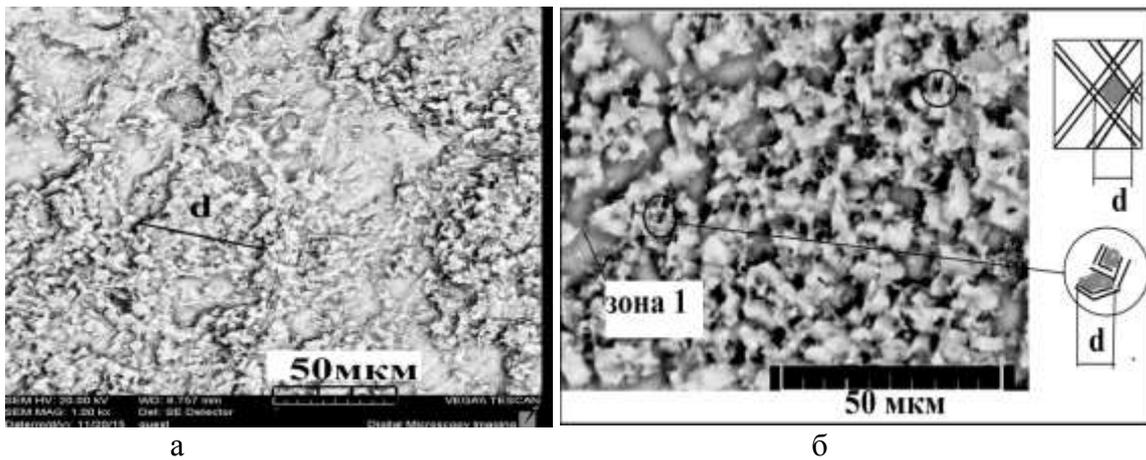


Рис. 1. Микроструктура сплава 6061 после 1 и 4 проходов РКУП.

После 1 прохода РКУП на микроструктуре (СЭМ) видно, что исходные зерна вытянуты вдоль направления деформирования, их размер составил 50x85 мкм (рис.1,а).

После 4 проходов РКУП представлен негатив СЭМ микроструктуры сплава (рис. 1,б) в виде ромбов с белой окантовкой (справа показана схема) и участки темно-серого цвета овальной формы (зона 1).

Структура в форме ромбов формируется в сплаве при пересечении микрополос с разным количеством дефектов при сдвиговой деформации под углом 50 градусов. Полученную микроструктуру можно отнести к композиту, состоящему из правильных ромбов (в объеме - ромбоэдров) с диагоналями  $d = 4$  мкм, которые окружены переходными микрополосами с повышенным количеством дефектов шириной 1 мкм (рис. 1.б). Похожая структура была получена после 4 проходов РКУП на меди М 1 и 3,5 оборота ИПДК в железо - никелевом сплаве и в аустенитной стали [1,2,3].

Данные количественного элементного анализа распределения химических элементов по секущей, наложенные на микроструктуру после 4 проходов РКУП, представлены на (рис.2).

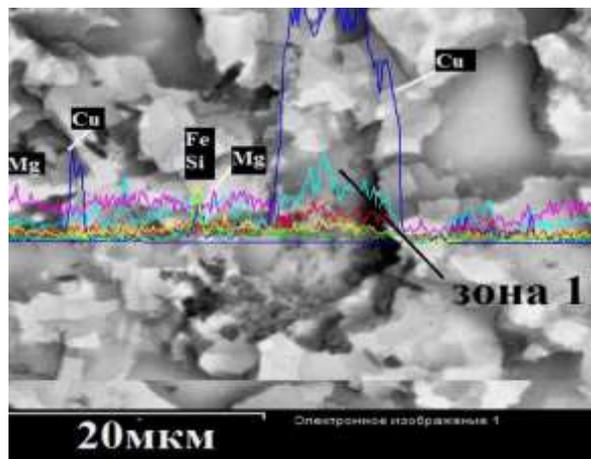


Рис.2. Анализ элементного состава сплава 6061 по секущей после 4 проходов РКУП.

Количественный элементный анализ сплава после четырех проходов показал: на участке общей длиной в 45 мкм наличие двух зон. На зоне, протяженностью 35 мкм отношение  $Mg/Si > 1,73$ , - это значит, что выделяется упрочняющая фаза  $Mg_2Si$ . На длине 10 мкм имеет место зона 1, в которой отношение  $Mg/Si \leq 1,73$ , в которой фаза  $Mg_2Si$  имеет значительно меньше выделений. Считается, что небольшая добавка меди (в среднем - 0,25 %) полностью находится в твердом растворе, а примесь железа допускается в количествах (до 0,7 %) и образует фазу  $FeSiAl$ .

Также видно, что распределение магния и кремния изменяются волнообразно. Замерим расстояние между пиками Mg с Si - L, которое изменяется в среднем от 4 мкм до 6 мкм. Такой же размер имеют ромбы, образованные после четырех проходов РКУП. Таким образом, учитывая, что в микрополосах деформации содержится повышенное количество дефектов в виде дислокаций, можно предполагать, что максимум Mg и Si находится в микрополосах сдвига, а минимум – в центре ромбов.

### Выводы

Из полученных экспериментальных данных, следует, что упрочняющий эффект в сплаве 6061 можно получить после 4 проходов РКУП при температуре 120°C не только за счет старения, как следует из литературных данных [4-6], когда выпадает упрочняющая фаза, но и за счет измельчения структуры, полученной при множественном скольжении при максимальных касательных напряжений от сдвиговой деформации после РКУП [7]. Представлена возможность получения композитной структуры в форме ромбоэдров с диагональю 4 мкм и высокоугловыми границами [3]. Зона с повышенным содержанием меди хуже поддается сдвиговой деформации, поэтому ромбы в ней обнаружены не были.

Ориентировочное время на 1 проход РКУП в прессе 1 час, следовательно, общее время составит 4 - 5 часов. В результате сокращается время термообработки изделий.

Автор выражает благодарность Разову Евгению Николаевичу за помощь в проведении работ на сканирующем электронном микроскопе.

Работа выполнена в рамках государственного задания ИПФ РАН на выполнение фундаментальных научных исследований на 2024 – 2026 гг. по теме № НИОКТР 1023032800130-3-2.3.2. (FFUF-2021-0031).

### Литература

1. Утяшев Ф.З. Современные методы интенсивной пластической деформации. Уфа. 2008. 313 с.
2. Землякова Н.В., Рогачев С.О. // Проблемы прочности и пластичности. 2021. Т. 83. № 2. С. 220-226.
3. Дисс. к.т.н. Рыбальченко О.В. Влияние интенсивной пластической деформации на структуру, механические и служебные свойства стали 08X18H10T. Москва. 2014. 167с.
4. Бер Л.Б. // Технология легких сплавов. 2013. №4. С. 66 – 76.
5. Каблов Е.Н., Лукина Е.А. // Технология легких сплавов. 2016. № 3. С. 1 - 16.
6. Паитова О. В., Бобрук Е. В., Шашерина С. А., Скотникова М. А. // Изв. вузов. Приборостроение. 2020. Т. 63. № 6. С. 569-576. DOI: 10.17586/0021-3454-2020-63-6-569-576.
7. Теплякова Л.А., Беспалова И.В., Лычагин Д.В. // Физическая мезомеханика, 2006. 9. 5. с.77 - 84.

# РАЗВИТИЕ ИНТЕРМЕТАЛЛИДНЫХ $\gamma$ -TiAl СПЛАВОВ: ЛЕГИРОВАНИЕ, ТЕХНОЛОГИИ ИЗГОТОВЛЕНИЯ И СВОЙСТВА ДЛЯ ПРИМЕНЕНИЯ В ПЕРСПЕКТИВНЫХ АВИАЦИОННЫХ ДВИГАТЕЛЯХ

**В.М. Имаев, Д.М. Трофимов, Р.М. Имаев**

*Институт проблем сверхпластичности металлов РАН, Уфа*  
vimayev@mail.ru

За последние 30-40 лет интерметаллидные сплавы на основе упорядоченных твердых растворов с высокой энергией упорядочения постепенно перешли из категории хрупких материалов, считающихся технологически почти неприменимыми, в категорию полноценных конструкционных материалов с постепенно расширяющейся областью применения. В частности, сказанное в полной мере относится к алюминидам титана на основе фазы  $\gamma$ -TiAl (сверхструктура  $L1_0$ ).  $\gamma$ -TiAl сплавы, благодаря сочетанию легкости, высокой жаропрочности и жаростойкости, являются чрезвычайно перспективными для применения в авиационных двигателях и в целом в энергетических установках широкого профиля вместо традиционных жаропрочных никелевых сплавов.

Первое применение  $\gamma$ -TiAl сплавы нашли в 1999 году в качестве материала турбокомпрессорных колес, получаемых с помощью литья, а позже выхлопных клапанов для гоночных автомобилей, изготавливаемых с использованием высокотемпературной экструзии. К настоящему времени  $\gamma$ -TiAl сплавы усилиями западных компаний нашли также применение в качестве материала лопаток турбины низкого давления (ТНД) в ГТД. Из сплава Ti-(47-48)Al-2Nb-2Cr (ат. %) (48-2-2) с помощью литья и механической обработки изготавливаются лопатки последних двух ступеней ТНД для эксплуатации при температурах до 650-700°C в серийных двигателях GE9x и LEAP (General Electric, США). Коммерческие полеты самолетов с лопатками из сплава 48-2-2 начались в 2012 году. Для двигателя PW1100GTF (Pratt & Whitney, США), начиная с 2016 года, лопатки ТНД последней ступени начали изготавливать из TNM-сплава состава Ti-(43-43.5)Al-4Nb-1Mo-0.1B (ат. %) с температурой эксплуатации до 750°C, используя изотермическую штамповку при 1150-1200°C с последующей термической, механической и электрохимической обработкой. Однако легирование Mo, являющимся сильным  $\beta$ -стабилизатором, ведет к образованию в TNM-сплаве стабильной  $\beta(\beta_0)$ -фазы – упорядоченной ОЦК фазы на основе Ti, разупорядочивающейся при 1175-1225°C, вызывающей нежелательные фазовые превращения при потенциальных температурах эксплуатации и снижающей жаропрочность и жаростойкость сплава. Это ограничивает применение лопаток ТНД из TNM-сплава до 750°C.

С учетом недостатков TNM-сплава, в ИПСМ РАН был разработан и запатентован TNZ-сплав состава Ti-(43.5-44.5)Al-6(Nb,Zr,Hf)-0.15B (ат. %). Механические испытания, испытания на сопротивление окислению и последующие микроструктурные исследования показали, что легирование 6 ат. % (Nb,Zr,Hf) вместо 5 ат. % (Nb,Mo) (в случае «летающего» TNM-сплава) позволяет избежать образования  $\beta(\beta_0)$ -фазы и связанной с этой фазой термической нестабильности структуры сплава. Кроме того, было обнаружено, что легирование Zr и Hf ведет к снижению несоответствия параметров решеток интерметаллидных фаз  $\gamma$ -TiAl и  $\alpha_2$ -Ti<sub>3</sub>Al, что повышает стабильность пластинчатой  $\gamma+\alpha_2$  структуры, способствуя повышению сопротивления ползучести. Показано, что легирование 6 ат. % (Nb,Zr,Hf) вместо 5 ат. % (Nb,Mo) обеспечило существенное повышение жаропрочности (сопротивления ползучести) и жаростойкости (сопротивления окислению) сплава. В докладе будут рассмотрены вопросы легирования, микроструктурного контроля, механических свойств и жаростойкости TNZ-сплава в сравнении с «летающим» TNM-сплавом и другими перспективными  $\gamma$ -TiAl сплавами.

На основе проведенных исследований можно заключить, что разработанный TNZ-сплав превосходит «летающие» инженерные  $\gamma$ -TiAl сплавы и может использоваться в качестве материала лопаток ТНД с рабочей температурой до 800°C в перспективных ГТД.

## ОПТИМИЗАЦИЯ ПРОЦЕССА НАСЫЩЕНИЯ ТВЁРДЫХ ГЕТЕРОГЕННЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ МЕТАЛЛИЧЕСКИМИ НАНОЧАСТИЦАМИ

**Исаева И.Ю.<sup>1</sup>, Остаева Г.Ю.<sup>1</sup>, Моренко И.В.<sup>1</sup>, Грушина В.В.<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>Московский автомобильно-дорожный государственный технический университет (МАДИ), Москва, Ленинградский проспект 64

<sup>2</sup>ООО «Химия XXI век», Москва, проезд Энтузиастов, 19, стр. 13  
irina-razumova-xim@yandex.ru

В работе рассмотрены варианты насыщения модифицированного цеолита (носитель) наночастицами меди и никеля. Методом химического синтеза из водных растворов солей с помощью трет-бутиламин-борана (ТБАБ) в первом варианте и глюкозы во втором, были получены наночастицы меди и никеля. Для стабилизации размеров и роста наночастиц меди и никеля при синтезе с использованием ТБАБ использовали поли-N-винилпирролидон (ПВП). Полученные золи наносили на предварительно подготовленный синтетический цеолит NaX. Насыщенный золевый цеолит просушивали на воздухе, после чего прокаливали в муфельном шкафу при режиме со скоростью 5°С/мин до 450 °С с последующей выдержкой в течение 4 часов.

Стадии насыщения и отжига повторяли трижды. По завершении каждой стадии проводили исследования микроструктуры и анализ состава поверхностного слоя полученного катализатора с помощью сканирующего электронного микроскопа (СЭМ), оснащенного системой энергодисперсионного рентгеновского микроанализа (ЭРМ). Сравнение прироста массовой доли Cu и Ni на каждой из стадий показало, что при циклическом нанесении золя и отжиге фиксируется прирост частиц в обоих рассматриваемых вариантах. Однако, исследование образцов цеолита, насыщенного частицами, полученными в результате восстановления трет-бутиламин-бораном в присутствии ПВП, показало прирост частиц Cu и Ni на поверхности в среднем в 23 и 2 раза, соответственно. В тоже время, образцы цеолита с нанесёнными наночастицами Cu и Ni синтезированными с использованием глюкозы в качестве восстановителя, показали прирост частиц на поверхности в 30 и 6 раз соответственно. В обоих вариантах такой результат был достигнут после двух этапов отжига и нанесения. Исследование образцов после третьей итерации и отжига не выявило значительного прироста частиц на поверхности носителя в обоих вариантах.

Восстановление частиц металла ТБАБ в присутствии полимерной цепи относится к псевдоматричным методам получения золя. Возможности этого метода ограничены емкостью полимерной цепи, растворимостью полимера и восстановителя, вследствие чего максимальная концентрация наночастиц металла в конечном золе невелика. Устойчивость таких золей во времени тоже весьма ограничена, поскольку взаимодействие между наночастицей металла и полимерной цепью осуществляется через образование водородных связей между полимерной матрицей и поверхностью наночастицы. Такое взаимодействие обратимо. Разрушение связей приводит к окислению частиц, их агрегации и седиментации золя.

В то же время восстановление металлов глюкозой приводит к образованию золей, устойчивость которых обусловлена концентрационными эффектами. Поскольку растворимость глюкозы много выше растворимости полимеров, в золях, полученных восстановлением глюкозой, образованные наночастицы находятся в растворе восстановителя, который препятствует их окислению. Агрегация наночастиц и их седиментация так же замедляются за счет концентрационных эффектов. Это позволяет получать золи металлов с большей концентрацией наночастиц, а отсутствие полимерной матрицы позволяет снизить стерические затруднения при насыщении цеолита золевом. Как следствие, в случае золя меди долю металла в золе удалось увеличить на треть. В случае с золевом никеля – в три раза.

Значительное увеличение концентрации наночастиц металла на второй стадии насыщения цеолита золе объясняется тем, что нанесенные на сита в ходе первой итерации частицы становятся первичными центрами кристаллизации (координации) для частиц металла в ходе повторной итерации. Этому также способствует проведение стадии прокаливания, которая позволяет удалить полимерную матрицу (органический компонент золя) и открыть поверхность наночастиц металла, что позволяет в разы увеличить площадь рабочей поверхности конечного катализатора.

Исследование образцов методом СЭМ показало, что лишь малое количество частиц сформировали агрегаты, а их распределение по поверхности катализатора равномерное.

Полученные данные показывают эффективность выбранного режима насыщения поверхности катализатора, а также возможность влияния на концентрацию наночастиц на поверхности катализатора за счёт варьирования восстановителя на предварительном этапе синтеза наночастиц меди и никеля.

## ВЛИЯНИЕ СТРУКТУРНОГО СОСТОЯНИЯ СПЛАВА Ti49.0Ni51.0 НА КОРРОЗИОННУЮ СТОЙКОСТЬ В БИОЛОГИЧЕСКИХ СРЕДАХ

Э.И. Исхакова<sup>1,2</sup>, А.А. Чуракова<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup> *Институт физики молекул и кристаллов – обособленное структурное подразделение Уфимского федерального исследовательского центра Российской академии наук, Россия, 450075, Уфа, Проспект Октября, 71*

<sup>2</sup> *Уфимский университет науки и технологий, Россия, 450076, Уфа, ул. Заки Валиди, 32  
elmira.iskhakova.74@mail.ru*

Материалы с эффектом памяти формы (ЭПФ) активно используются в медицине как материалы, внедряемые в организм для длительного функционирования [1-2]. В настоящее время ведутся исследования по улучшению свойств никелида титана, включая коррозионную стойкость [3] и биосовместимость, поскольку из-за коррозионного разрушения материала возможно негативное влияние (токсичное, канцерогенное) нерастворимых соединений никеля на организм человека. Нитинол – это сплав с памятью формы, который характеризуется способностью восстанавливаться после значительной деформации и возвращаться к предварительно подготовленной форме при нагревании выше температуры превращения [4]. Он широко используется в ортодонтическом лечении, стентировании и ортопедической хирургии [5], поскольку имеет превосходную механическую совместимость с живыми тканями [6]. Исследования коррозионной стойкости проводились на сплаве Ti<sub>49,0</sub>Ni<sub>51,0</sub> с B2 структурой (ОЦК решетка типа CsCl). Для получения крупнозернистой структуры проводили закалку сплава в воду с последующими отжигами в течение 430 °С 1 час и 10 часов при температуре старения. Ультрамелкозернистая структура была получена с помощью равноканального углового прессования с последующими отжигами при температуре 430°С 1 час и 10 часов (температура соответствует температуре старения). Далее образцы были погружены на 30 суток в коррозионные растворы, имитирующие биологическую среду организма: 0,9% NaCl, раствор Рингера, раствор Хэнкса. Согласно полученным данным по скорости коррозии, в крупнозернистом состоянии наиболее коррозионностойким является сплав в растворе Хэнкса, наименее – в растворе Рингера. В ультрамелкозернистом состоянии наибольшая потеря массы наблюдается в растворе Хэнкса, а в Растворе NaCl и Рингера наблюдается или прирост, или масса остается неизменной. Анализ поверхности образца сплава Ti<sub>49,0</sub>Ni<sub>51,0</sub> до и после коррозионных испытаний показал, что во всех образцах и во всех растворах коррозия протекает с образованием питтингов и образованием различных продуктов коррозии. Анализ рельефа поверхности сплава с помощью атомно-силового микроскопа показал то, что на поверхности сплава образуются кристаллы солей. Также были определены параметры рельефа поверхности, которые в среднем варьируются от 2 до 7 мкм. На фазовый состав сплава коррозионные испытания не повлияли. Определены продукты коррозии методами энергодисперсионного анализа на РЭМ и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС). Данные исследования показали образование на поверхности оксидной пленки TiO<sub>2</sub> и продуктов коррозии в виде кристаллов солей, соответствующих составам коррозионных сред, которые зависят от состава раствора и других факторов. Анализ коррозионно-механических свойств методом измерения микротвердости показал, что в крупнозернистом состоянии микротвердость снижается, вследствие протекания коррозионных процессов. Изменение микротвердости в результате коррозионных испытаний в образцах, выдержанных в растворе Рингера меньше, по сравнению с растворами NaCl и Хэнкса. В ультрамелкозернистом состоянии микротвердость остается практически неизменной.

Благодарность: Работа выполнена при поддержке проекта РФФ №22-73-00289, <https://rscf.ru/project/22-73-00289/> в молодежной лаборатории «Комбинированные поверхностные и объемные методы обработки функциональных и конструкционных материалов».

#### Литература

1. Berger-Gorbet, M., Broxup, B., Rivard, C., & Yahia, L. (1996). Biocompatibility testing of NiTi screws using immunohistochemistry on sections containing metallic implants. *Journal of Biomedical Materials Research*, 32(2), 243-248.
2. Wever DJ, Elstrodt JA, Veldhuizen AG, et al. Scoliosis correction with shape-memory metal: results of an experimental study. *Eur Spine J* 2002 11:100-106
3. А. А. Чуракова, Э. М. Каюмова коррозионное поведение и анализ поверхности сплава TiNi с большим содержанием Ni // *Наноиндустрия*, Том 16, № 3–4, 2023
4. Sanders JO, Sanders AE, More R, et al. A preliminary investigation of shape memory alloys in the surgical correction of scoliosis. *Spine (Phila Pa 1976)* 1993 18:1640-6.
5. T. Duerig, A. Pelton, D. Stöckel, An overview of nitinol medical applications, *Mater. Sci. Eng. A* 273 (1999) 149–160.
6. C. Veiga, J.P. Davim, A.J.R. Loureiro, Properties and applications of titanium alloys: a brief review, *Rev. Adv. Mater. Sci.* 32 (2012) 14–34.

## ФОНОННАЯ ТЕПЛОПРОВОДНОСТЬ МЕДНО-ГРАФЕНОВЫХ КОМПОЗИТОВ

**А.М. Казаков<sup>1,2</sup>, Г.Ф. Корзникова<sup>2</sup>, Е.А. Корзникова<sup>1,2</sup>**

<sup>1</sup>Уфимский университет науки и технологий, Уфа

<sup>2</sup>Институт проблем сверхпластичности металлов РАН, Уфа  
ezabfarm@mail.ru

Медно-графеновые композиты представляют собой материалы, которые сочетают в себе свойства меди и графена, обеспечивая уникальные электрические и тепловые характеристики. В перенос тепловой энергии важный вклад вносит не только электронная теплопроводность, но и фононная. Графен обладает высокой теплопроводностью благодаря своей кристаллической структуре и высоким скоростям фононов, а также фононы в графене могут перемещаться с минимальным рассеянием, что обеспечивает эффективный перенос тепла. Несмотря на то, что основной вклад в перенос энергии в чистой меди вносит именно электронная проводимость, фононный вклад тоже является важным параметром для изучения, поскольку графеновые включения могут способствовать улучшению теплопроводности композита за счет эффективного переноса фононов. В данной работе представлены результаты молекулярно-динамического моделирования по оценке фононной проводимости медно-графеновых композитов в зависимости от их архитектуры.

Моделирование было проведено с использованием бесплатного пакета для молекулярной динамики LAMMPS [1], а для визуализации результатов использовалась программа OVITO [2]. Для взаимодействия атомов меди был использован EAM потенциал [3], для взаимодействия атомов углерода – потенциал AIREBO [4], а для взаимодействия атомов меди с атомами графена – потенциал Морзе, интегрированный в программный комплекс. На рис. 1 показаны рассмотренные медно-графеновые композиты.

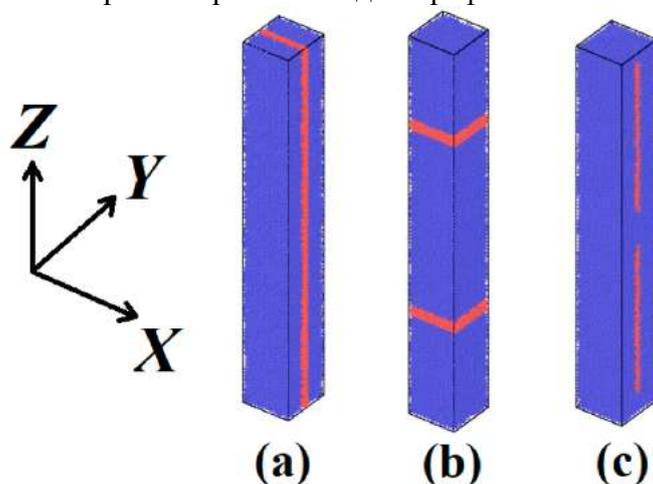


Рис. 1. Архитектура медно-графеновых композитов

Результаты моделирования показали, что фононная проводимость композита уменьшается, если графеновые слои длиной 8 и 15 нм ограничены медной матрицей. Когда графеновые слои не ограничены атомами меди, было обнаружено увеличение фононной проводимости всего медно-графенового композита. Когда графеновые слои расположены поперек линии переноса тепло, то проводимость в данном случае полностью отсутствует. В табл. 1 представлены результаты моделирования с вычисленным значением фононной проводимости для всех случаев.

Таблица 1. Вычисленные значение коэффициента фононной проводимости  $\kappa_p$

$\kappa_p, \text{W}/(\text{m}^*\text{K})$					
Количество слоев графена	Чистая медь	Бесконечные слои графена вдоль оси Z	Бесконечные слои графена перпендикулярно оси Z	Графеновые слои длиной 15 нм	Графеновые слои длиной 8 нм
1	380	414.2	2.51	205.9	272.6
2		654.6	2.18	179.1	246.8
3		803.3	1.53	163.6	240.8

Полученные результаты свидетельствуют о том, что очень важно учитывать архитектуру композита при его проектировании, а также оценивать вклад не только электронной проводимости, но и фононной.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского Научного Фонда (грант № 23-29-00863).

#### Литература

1. S. Plimpton. *Journal of Computational Physics*. 1995. V. 117, pp. 1–19.
2. A. Stukowski. *Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering*. 2010. V. 18, p. 015012.
3. X. Zhou, H. Wadley, R. Johnson, et al. *Acta Materialia*. 2001. V. 49, pp. 4005–4015.
4. S.J. Stuart, A.B. Tutein, J.A. Harrison. *Journal of Chemical Physics*. 2000. V. 112, pp. 6472–6486.

# ДИНАМИЧЕСКИЕ УПРУГИЕ СВОЙСТВА И МЕЖФАЗНОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ В СПЛАВАХ Mg–Zn–Y

**Д.А. Калганов<sup>1,2</sup>, М.В. Дорогов<sup>1</sup>, М.В. Розаева<sup>1</sup>, В.В. Каминский<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>Университет ИТМО, Санкт-Петербург

<sup>2</sup>Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург

[kalganov@itmo.ru](mailto:kalganov@itmo.ru)

Широко известны работы, направленные на улучшение конструкционных свойств (прочность, трещино- и коррозионная стойкость) материалов на основе магния [1, 2]. В гексагональной решётке  $\alpha$ -Mg основной механизм изменения дислокационной пластичности основан на увеличении критических напряжений сдвига в базальных и призматических плоскостях за счёт внедрения в них атомов легирующих добавок [3, 4]. Металлические сплавы в системе Mg-Zn-RE, (RE – редкоземельный элемент), как правило, представляют сложную систему, поведение которой сильно зависит от распределения зёрен отдельных фаз и сегрегаций. Исследование вклада структурных свойств компонентов такого сплава в интегральные характеристики материала имеет важное прикладное и фундаментальное значение в областях материаловедения и механики твёрдого тела.

В работе исследованы сплавы в системе Mg-Zn-Y, полученные литьём из расплава и подвергнутые дополнительно термообработке (старению). В составе исследуемых сплавов наблюдались кристаллиты твёрдых растворов магния и пластинчатые зёрна наноструктурированных фаз LPSO [3,4] (Рис. 1 (а)). Для исследования динамических упругих и пластичных свойств образцов использовался метод составного пьезоэлектрического осциллятора (Рис. 1 (б)).

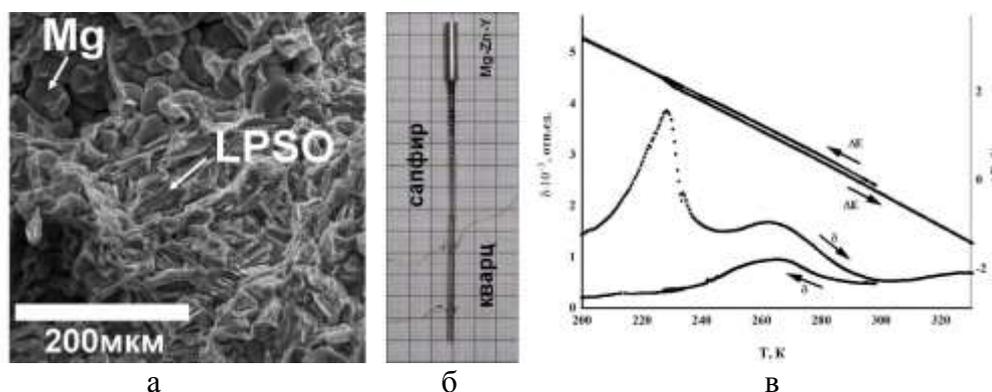


Рис. 1. Микроструктура исследуемых сплавов (а), внешний вид составного осциллятора с образцом (б) и температурные зависимости внутреннего трения и дефекта упругости (в)

Исследование показало наличие эффектов релаксации механических напряжений, связанных с взаимодействием дислокаций в исследуемых сплавах, в большой степени зависящих от времени термообработки (Рис. 1 (в)).

## Литература

1. К.И. Портной, А.А. Лебедев. Магниеые сплавы. Свойства и технология. Справочник. М.: Металлургиздат, 1952. 736 с.
2. В.А. Дуюнова, И.Ю. Мухина, З.П. Уридия, А.А. Леонов, Н.В. Трофимов // *Металлургия машиностроения*. 2021. № 6. С. 16-21.
3. M. Suzuki, T. Kimura, J. Koike, K. Maruyama // *Scripta Materialia*. 2003. № 8. Т. 48. С. 997-1002.
4. V.V. Kaminskii, E. Abe, Y. Kawamura, L.M. Dorogin, A.E. Romanov // *Reviews on Advanced Materials and Technologies*. 2022. № 2. Т. 4. С. 15-31.

# ИССЛЕДОВАНИЕ ВНУТРЕННЕГО ТРЕНИЯ ПРИ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОМ ОТЖИГЕ УЛЬТРАМЕКОЗЕРНИСТОГО АЛЮМИНИЯ

Д.И. Садыков<sup>1</sup>, Т.С. Орлова<sup>1</sup>, Д.А. Калганов<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург

<sup>2</sup>Университет ИТМО, Санкт-Петербург

[kalganov@itmo.ru](mailto:kalganov@itmo.ru)

Сплавы на основе алюминия, благодаря их малому весу, высокой прочности и электропроводности, активно применяются и остаются перспективными для новых областей электроэнергетики [1], авиационного и автомобилестроения [2]. Внутреннее трение, соответствующее затуханию колебаний в материале на различных частотах, является одним из наиболее информативных структурозависимых свойств для таких материалов [3]. Особенности структуры металлических сплавов, обработанных интенсивной пластической деформацией, широко исследуются, в том числе, с помощью акустических (ультразвуковых) измерений [4]. Эти исследования при различных амплитудах колебаний и температурах позволяют определить влияние дефектной структуры на упругие и пластические свойства материала.

В работе исследован технически чистый алюминий (Al 99.5 wt.%), в котором методом интенсивной пластической деформации кручением (ИПДК) сформирована ультрамелкозернистая структура [5]. Обработка ИПДК проводилась при комнатной температуре с использованием прессы Walter Klement GmbH НРТ-07, давления 6 GPa и 10 оборотов. В полученном материале степень истинной деформации составила  $\epsilon \approx 6.6$  типичный размер зёрен  $\approx 810$  нм. Для последующих исследований методом испытаний на разрыв вырезались образцы стандартных форм (Рис. 1 – (а), (б)). В этих же образцах проводили исследования внутреннего трения. При помощи составного пьезоэлектрического вибратора определено затухание колебаний в диапазоне температур 110 К ÷ 473 К при скорости охлаждения и нагрева образца 2 К/мин. (Рис. 1 – (в)).

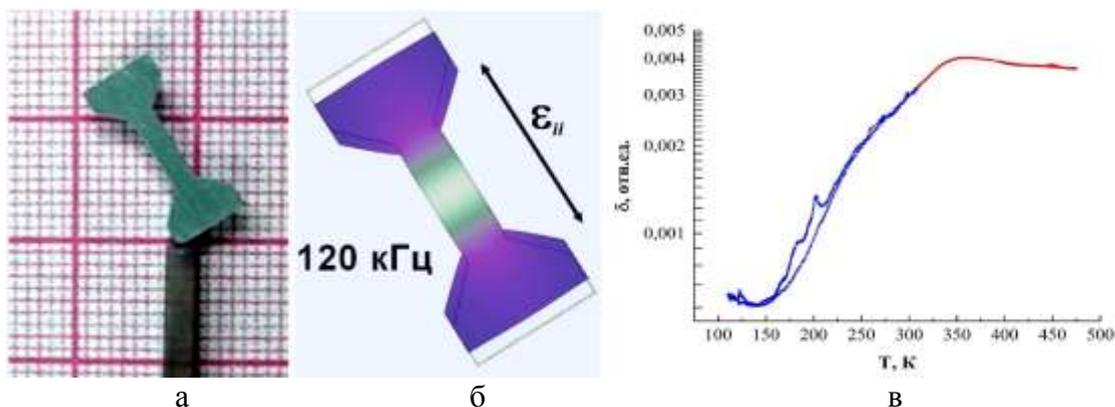


Рис. 1. Внешний вид образцов (а), модель деформации образца при свободных колебаниях (б) и температурные зависимости внутреннего трения (в)

Исходя из полученных данных абсолютная величина внутреннего трения в исследуемых образцах уменьшается после нагрева до 473 К. Также нагрев приводит к значительному уменьшению релаксационных процессов, связанных с взаимодействием дислокаций в диапазоне температур 180÷200 К.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 22-19-00292, <https://rscf.ru/project/22-19-00292/>.

#### Литература

1. M.Y. Murashkin, D.I. Sadykov, A.M. Mavlyutov, D.K. Magomedova, V.U. Kazykhanov // *Journal of Physics: Conference Series*. 2022. – Т. 2231. – №. 1. – С. 012005.
2. T. Sun, P. Franciosa, M. Sokolov, D. Ceglarek // *Procedia CIRP*. – 2020. – Т. 94. – С. 565-570.
3. A.G. Mochugovskiy, A.V. Mikhaylovskaya, M.Y. Zadorognyy, I.S. // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2021. – Т. 856. – С. 157455.
4. В.И. Бетехтин, Ю.Р. Колобов, М.В. Нарыкова, Б.К. Кардашев, Е.В. Голосов, А.Г. // *Журнал технической физики*. – 2011. – Т. 81. – №. 11. – С. 58-63.
5. А.М. Мавлютов, Т.А. Латынина, М.Ю. Мурашкин, Р.З. Валиев, Т.С. Орлова // *Физика твердого тела*. – 2017. – Т. 59. – №. 10. – С. 1949-1955

# КОНКУРЕНЦИЯ МЕЖДУ ОБРАЗОВАНИЕМ И РАСПАДОМ ТВЁРДОГО РАСТВОРА В СПЛАВАХ Al–Mg ПРИ КРУЧЕНИИ ПОД ВЫСОКИМ ДАВЛЕНИЕМ

**О.К. Камынина, Б.Б. Страумал, О.А. Когтенкова**

*Институт физики твёрдого тела им. Ю.А. Осипьяна РАН, Черноголовка, Россия*  
[kok@issp.ac.ru](mailto:kok@issp.ac.ru)

При интенсивной пластической деформации (ИПД) твёрдых растворов одновременно происходят два процесса: во-первых, распад твердого раствора с выделением частиц второй фазы; во-вторых, растворение имеющихся частиц второй фазы в твёрдом растворе. Эти два процесса конкурируют между собой. На определённом этапе ИПД наступает стационарное состояние. В данном состоянии распад твёрдого раствора и растворение частиц второй фазы приходят в динамическое равновесие. В результате в растворе формируется стационарная концентрация  $c_{ss}$  второго компонента. Эту концентрацию можно найти на фазовой диаграмме, на линии предела растворимости второго компонента в твёрдом растворе при некоторой температуре  $T_{eff}$ , которую принято называть эффективной температурой. Ранее, на сплавах меди, нами было показано, что величина  $T_{eff}$  различается в зависимости от растворённых в меди компонентов [1-3]. Величина  $T_{eff}$  тем выше, чем выше энтальпия активации объёмной диффузии  $H_D$  второго компонента, что связано с активационным характером массопереноса при ИПД [3].

В данной работе мы изучили влияние кручения под высоким давлением (КВД) на структуру сплава Al–10 масс. % Mg. В образце, отожжённом при температуре 420°C КВД приводит к заметному распаду твёрдого раствора. В образце, отожжённом при температуре 300°C уменьшение концентрации при КВД тоже происходит, но оно меньше, чем в первом случае. И наконец, в образце, отожжённом при температуре 200°C изменение концентрации в твёрдом растворе практически не происходит. Это означает, что в сплавах Al–Mg  $c_{ss} = 3 \pm 0.3$  масс. % Mg. Сравнение с литературными данными для равноканального углового прессования (РКУП) сплавов Al–Mg дают примерно такую же величину  $c_{ss}$ . На основании этого можно сделать вывод, что эффективная температура  $T_{eff}$  сплавов Al–Mg близка к 200°C.

Как известно, при ИПД происходит сильное уменьшение размера зерен. При этом возникают новые границы зерен (ГЗ) с большой удельной площадью. На ГЗ может наблюдаться сегрегация второго компонента. Для формирования этих сегрегаций нужны атомы второго компонента. Если в образце есть частицы второй фазы, то они поставляют эти атомы. Если же частиц второй фазы нет, а есть только твёрдый раствор, то атомы второго компонента уходят из твёрдого раствора в сегрегации на новые границы. Тогда наблюдаемая с помощью рентгеновской дифракции концентрация в твёрдом растворе падает. Этот процесс нужно учитывать при определении  $c_{ss}$  и  $T_{eff}$ .

*Авторы благодарят Министерство науки и высшего образования Российской Федерации за финансовую поддержку в рамках проекта 13.2251.21.0252*

## Литература

1. Б.Б. Страумал, Ю.Д. Заворотнев, Г.С. Давдян // Физика и техника высоких давлений. 2022. Т. 32. № 4. С. 5-29.
2. B.B. Straumal, O.A. Kogtenkova, A.A. Mazilkin, A.R. Kilmametov, V. Baretzky, A. Korneva, P. Zieba // International Journal of Materials Research. 2019. Т. 110. № 7. С. 608-613.
3. B.B. Straumal, A.R. Kilmametov, A. Korneva, A.A. Mazilkin, P.B. Straumal, P. Zięba, V. Baretzky // Journal of Alloys and Compounds. 2017. Т. 707. С. 20-26.

# НАНОПОРОШКИ КАК ПЕРСПЕКТИВНЫЙ МАТЕРИАЛ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ МОДИФИЦИРОВАННЫХ В ХИМИЧЕСКОМ ОТНОШЕНИИ АТОМОВ

**М.П. Кашенко<sup>1,2</sup>, Н.М. Кашенко<sup>1</sup>**

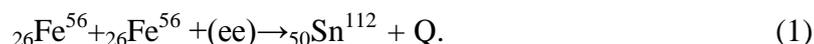
<sup>1</sup>Уральский федеральный университет имени Б.Н. Ельцина, Екатеринбург

<sup>2</sup>Уральский государственный лесотехнический университет, Екатеринбург  
nad.kashenko@yandex.ru

В настоящее время реализованы многочисленные реакции холодного ядерного синтеза. Физически прозрачным представляется механизм, обобщающий идеологию мюонного катализа, при котором ядра сближаются до критических расстояний за счет притяжения к отрицательному заряду, локализованному в межъядерной области [1]. В качестве простой модели для локализованного отрицательного заряда является «КК-активатор» - совокупность электронных (е<sup>-</sup>)-пар (с антипараллельными спинами), расположенными на орбите в форме окружности. Связь электронов в паре может реализоваться за счет диполь – дипольного магнитного взаимодействия (при расстояниях порядка комптоновской длины волны электрона), либо за счет контактного взаимодействия (при расстояниях порядка фемтометра), описываемого адронной механикой, обобщающей квантовую механику [2]. Заметим, что эффективное сближение электронов до требуемых расстояний возможно при туннелировании электронов через кулоновский барьер уже для относительных кинетических энергий электронов порядка десяти электрон-вольт [1, 3]. Но такие энергии вполне достижимы при электронных потоках в разреженных средах. Например, при электрических разрядах в воде (с явным образованием пара) наблюдаются реакции синтеза элементов.

Оценки показывают, что ожидаемые массы (е<sup>-</sup>) - пар могут лежать в диапазоне от нескольких сотых до нескольких десятых долей атомной единицы массы (ае<sup>м</sup>). Поэтому при квазиклассическом описании их движения понятия траекторий и орбит вполне приемлемы. Атомы, имеющие в электронных оболочках (е<sup>-</sup>) – пары, должны иметь повышенные массы. Представляется естественным обнаружение подобных атомов, например, для всех изотопов титана [4]. Соответствующие спектры масс представлены на рис. 1. Наиболее отчетливо виден «пичок» для основного изотопа Ti-48.

Достаточно подробно спектр масс изотопов титана и их оксидов обсуждается в [5]. В частности, важен вывод о том, что второй «пичок» в спектре масс изотопа Ti-46 относится к атомам, содержащим две (е<sup>-</sup>) – пары, что объясняет отсутствие оксида титана для таких атомов. Таким образом, имеются аргументы, свидетельствующие в пользу сделанного в [1] заключения о модификации химических свойств атомов, содержащих в электронных оболочках (е<sup>-</sup>) – пары. Ясно, что обогащение электронных оболочек атомов компактными массивными (е<sup>-</sup>) - парами, расположенными на глубоких орбитах вблизи ядер, должно сопровождаться увеличением вероятности синтеза массивных ядер, связанного с поглощением (е<sup>-</sup>) - пар. Например, при экзотермическом (с выделением энергии Q) синтезе олова из железа,



Следовательно, модифицированные атомы не только способствуют синтезу массивных элементов в ходе реакций холодного ядерного синтеза, возможность которых не рассматривалась в ядерной физике (так как не учитывалась возможность образования (е<sup>-</sup>) - пар), но и являются «топливом» для получения энергии в реакторах холодного ядерного синтеза. Значит, имеются и дополнительные (к известным) варианты генерации энергии.

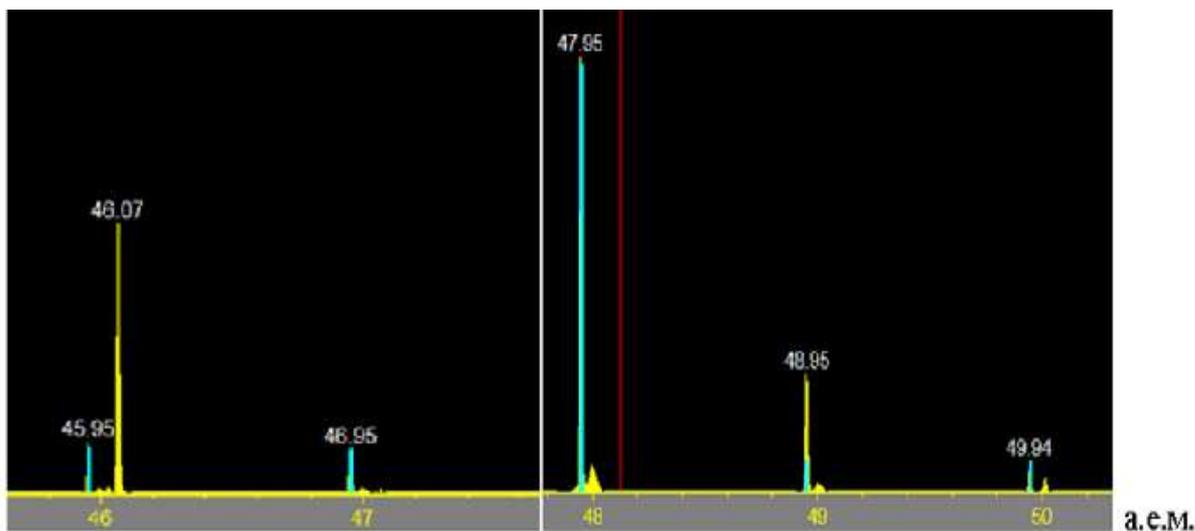


Рис. 1. Массы пяти стабильных изотопов титана (масса 46.07 а.е.м. к изотопам титана не относится).

Процесс обогащения атомов (е $\epsilon$ ) – парами должен интенсифицироваться при обработке электронными потоками (сравнительно невысоких энергий) исходного сырья в виде нанопорошка, поскольку, как очевидно, отношение поверхности к объему нарастает обратно пропорционально размеру порошинок. Разумеется, подбор энергий электронов может существенно зависеть от химической природы исходных атомов, поскольку время подготовки «топлива» должно превышать время «погружения» массивных (е $\epsilon$ ) - пар, возникающих на периферии атомных оболочек, на глубокие околоядерные орбиты.

Полезно иметь в виду, что помимо синтеза одних массивных ядер из других (типа (1)) реален и простейший вариант синтеза в рамках концепции квазинейтронов [1, 6].

Отметим, наконец, что разработка технологии получения модифицированных атомов существенно скажется на развитии всех направлений физического материаловедения.

#### Литература

1. М.П. Кащенко, Н.М. Кащенко. Низкотемпературный ядерный синтез: введение в проблему и ее концептуальное решение. Екатеринбург: УГЛТУ. 2022. 180 с.
2. R.M. Santilli, Foundations of Hadronic Chemistry. With Applications to New Clean Energies and Fuels. Boston-Dordrecht-London: Kluwer Academic Publishers. 2001. 554 p.
3. М.П. Кащенко, Н.М. Кащенко // Письма о материалах 2020. № 10(3). С. 266–271.
4. М.П. Кащенко, М.А. Коваленко, В.И. Печорский, А.И. Купряжкин, Н.М. Кащенко. В кн.: Пархомов А.Г., редактор. Материалы 27 Российской конференции «Проблемы холодной трансмутации ядер химических элементов и шаровой молнии». (3-7 октября 2022 года), г. Москва. Москва: ИНЛИС; 2023. С. 159-165.
5. М.Р. Kashchenko, M. A. Kovalenko, V. I. Pechorsky, N. Kashchenko // Preprint. <https://www.researchgate.net/publication/380324916>. 2024. DOI: 10.13140/RG.2.2.36243.08488.
6. М.Р. Kashchenko, M. A. Kovalenko, V. I. Pechorsky, A. Ya. Kupryazhkin, N. M. Kashchenko // J. Condensed Matter Nucl. Sci. 2024. V. 38. P. 89 – 95.

# ДИНАМИЧЕСКИЙ МЕХАНИЗМ БОКОВОГО РОСТА КРИСТАЛЛОВ МАРТЕНСИТА С ГАБИТУСАМИ {110}

**Н.М. Кашенко<sup>1</sup>, М.П. Кашенко<sup>1,2</sup>, В.Г. Чащина<sup>1,2</sup>**

<sup>1</sup>Уральский федеральный университет имени Б.Н. Ельцина, Екатеринбург

<sup>2</sup>Уральский государственный лесотехнический университет, Екатеринбург  
nad.kashenko@yandex.ru

Мартенситное превращение (МП) в настоящее время рассматривается в качестве основного динамического процесса реализации полиморфных превращений. Важнейшей особенностью МП является его кооперативный (бездиффузионный) характер. Классическим примером является  $\gamma$ - $\alpha$  МП в сплавах на основе железа, при котором высокотемпературная  $\gamma$  – фаза (аустенит), имеющая гранецентрированную кубическую решетку (ГЦК), переходит при охлаждении в  $\alpha$  – фазу (мартенсит), имеющий объемноцентрированную кубическую (ОЦК) или тетрагональную (ОЦТ) решетку [1]. Принципиальную роль играет установление сверхзвуковой скорости роста кристаллов  $\alpha$  – мартенсита. Это позволяет предложить [2-4], динамическую теорию МП, в которой ключевую роль в образовании мартенситного кристалла играет управляющий волновой процесс (УВП).

Как известно [1], кооперативный характер перестройки отражается во взаимно однозначном соответствии между макроскопическими морфологическими признаками (габитусные плоскости, межфазные ориентационные соотношения и макросдвиг). В рамках динамической теории МП наиболее просто и наглядно описывается габитусная плоскость, которая «заметается» линией пересечения пары фронтов волновых пучков продольных либо квазипродольных волн, несущих деформации растяжения ( $\varepsilon_1 > 0$ ) и сжатия ( $\varepsilon_2 < 0$ ) в ортогональных направлениях  $\xi_1$  и  $\xi_2$ . Это относительно длинноволновые компоненты ( $l$  – волны) в составе УВП. За тонкую двойниковую структуру отвечают более коротковолновые ( $s$  – волны) в составе УВП.

Существенно также, что МП протекают как фазовые превращения I рода. Гетерогенный механизм старта роста кристалла при температуре  $M_s$  связан с возникновением начального возбужденного состояния (НВС) в упругом поле дислокационного центра зарождения (ДЦЗ) ниже температуры  $T_0$  фазового равновесия ( $M_s < T_0$ ). Геометрическая форма НВС близка к вытянутому вдоль оси  $\xi_3$  прямоугольному параллелепипеду, построенному на собственных векторах  $\xi_1$ ,  $\xi_2$  и  $\xi_3$  тензора деформаций упругого поля ДЦЗ в области локализации НВС. Скачок атомов к новым положениям равновесия сопровождается выделением энергии преимущественно в виде колебаний, порождающих УВП, причем УВП наследует информацию об упругом поле ДЦЗ. Так, скорости  $v_{1,2}$  (и соответствующие волновые векторы)  $l$  - волн в простейшем варианте коллинеарны  $\xi_1$  и  $\xi_2$ , что позволяет легко находить ориентацию  $\mathbf{N}$  нормали к габитусной плоскости:

$$\mathbf{N} \parallel \mathbf{n}_{2\pm} \propto \mathbf{n}_1, \quad |\mathbf{n}_{1,2}| = 1, \quad \propto = v_2/v_1, \quad \mathbf{n}_1 = \xi_1, \quad \mathbf{n}_2 = \xi_2, \quad (1)$$

где  $\mathbf{n}_1$ ,  $\mathbf{n}_2$  – единичные волновые нормали пары  $l$  – волн, имеющих скорости  $v_1$ ,  $v_2$ .

Метастабильная устойчивость аустенита позволяет рассчитывать ориентацию габитуса, используя лишь упругие модули исходной  $\gamma$  – фазы уже на начальной стадии, когда УВП несет только пороговую деформацию, на два-три порядка меньшую финальных деформаций.

Изложенная идеология описания пластинчатой формы кристалла схематически отражена на рис. 1.

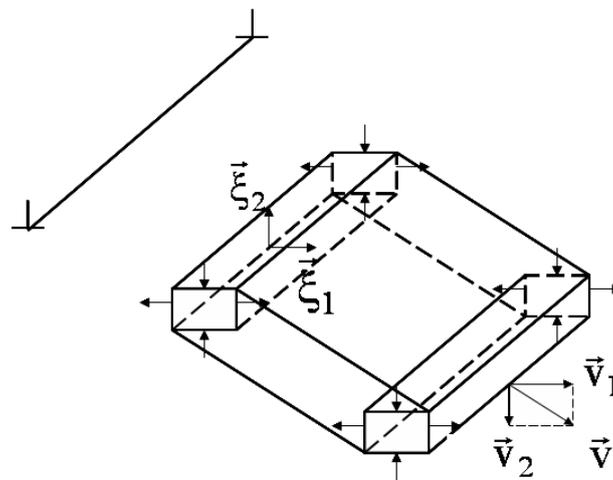


Рис.1. Волновая схема формирования прообраза мартенситной пластины. Отрезок прямой, ограниченный символами  $\perp$ , относится к сегменту дислокационной петли.

В частности, видно, что НВС так же, как и линия пересечения волновых фронтов, распространяется со скоростью  $\mathbf{v} = \mathbf{v}_1 + \mathbf{v}_2$ , заметая пластинообразную область.

Следует отметить, что  $\gamma$ - $\alpha$  МП обладает ярко выраженными признаками фазового перехода I рода и для этого варианта МП не характерен боковой рост возникших кристаллов. Тогда как для превращений в сплавах с эффектом памяти формы (ЭПФ), типично не только образование новых кристаллов при температурах ниже  $T_0$  (как в случае  $\gamma$ - $\alpha$  МП), но и подрастание возникших ранее. Это наверняка обусловлено меньшими пороговыми значениями деформаций для старта МП в таких сплавах. Несмотря на то, что в сплавах с ЭПФ наблюдаются и варианты медленного (при визуальной фиксации) и даже термоупругого роста, представления динамической теории приводят к вполне удовлетворительному описанию [5] наблюдаемых особенностей МП. Данное обстоятельство свидетельствует в пользу картины быстрых скачкообразных подрастаний граней кристалла чередующихся с длительными паузами.

В [6] применительно к поверхностному мартенситу с габитусами близкими  $\{112\}$  впервые было предложено трактовать с тех же динамических позиций подрастание любой из граней возникшего кристалла, сопоставляя каждой грани кристалла дислокационную петлю, обрамляющую данную грань. Такие петли можно рассматривать как новые ДЦЗ\*, полагая, что вектор Бюргерса  $\mathbf{b}^*$  коллинеарен направлению макросдвига образовавшегося кристалла.

В данной работе продемонстрирована эффективность подхода [6] для бокового роста кристаллов с габитусами из семейства  $\{110\}$ , наблюдаемых в ряде сплавов с ЭПФ (сплавы In-Tl, сплавы  $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{50}$ , сплавы Гейслера). Анализ [7] показал, что морфология кристаллов описывается при включении в состав чисто продольных волн (как  $\ell$ , так и  $s$  - типов), распространяющихся вдоль осей симметрии 4-го порядка. Такой высокосимметричный вариант позволяет продвинуться при динамическом описании морфологических особенностей в большей степени, чем в случае габитусов общего типа, поскольку отношение пороговых деформаций  $k = \varepsilon_1 / |\varepsilon_2| \approx \alpha^2 = 1$ , и формула (1) предельно упрощается.

Считается, что ОЦК кристаллическая решетка исходной фазы упорядочена по типу В2 и имеет место В2-L1<sub>0</sub> МП аналогичное ОЦК - ГЦК (ГЦТ) (для краткости α-γ МП) превращению с бейновским типом деформации. Удельное изменение объема δ при МП отрицательно. Значит, упругое поле дислокационной петли, обрамляющей габитусную плоскость кристалла, должно способствовать возникновению НВС в упруго деформированной области аустенита при δ < 0.

Минимальные векторы Бюргера дислокаций исходной фазы (в единицах параметра решетки *a*) совпадают с <100>. Тогда, согласно [8], габитусы {110} связаны с прямолинейными участками дислокационных петель с направлениями Λ вдоль <001> и векторами Бюргера вдоль <010> (или <110>), ортогональными Λ. Используется набор упругих модулей (в единицах 10<sup>11</sup> дин / см<sup>2</sup>) C<sub>44</sub> = 10.3, C<sub>L</sub> = 25, C' = 0.445, явно отражающий низкое значение модуля C', типичное для сплавов с ЭПФ. Макросдвиг в кристалле с габитусом (110), как показывает расчет, коллинеарен [110].

В качестве ДЦЗ\* выбирается дислокационная петля, обрамляющая габитус (110), с сегментами Λ<sub>1</sub> || [001] и Λ<sub>2</sub> || [110] при векторе Бюргера b\* || [110]. Расчет упругого поля ДЦЗ\*, показал, что волновой нормали N || [110] к поверхности слоя, параллельного габитусу, соответствуют углы в окрестностях θ ≤ 0°, θ ≥ -180°, принадлежащих областям максимума сдвиговой деформации S и удовлетворяющих условию δ < 0 (угол θ отсчитывается от плоскости дислокационной петли). Причем ось НВС\* коллинеарна Λ<sub>1</sub>.

Полезно иметь в виду, что коротковолновые смещения вдоль осей симметрии 4 порядка обусловлены минимумом скоростей (для продольных волн) и поэтому естественно включаются в состав УВП в качестве s - волн. По той же причине следует ожидать, что именно смещения вдоль <100> направлений будут превалировать при описании МП в мелких и ультрамелких зернах. Предельным вариантом реализации МП в зернах с диаметрами порядка десяти нанометров, как отмечалось в [2], является превращение зерна как целого. Конечно, при переходе к мелким зернам следует учитывать закон дисперсии s-волн, что принципиально важно при описании вырожденной дислокационной структуры [7] и образования дислокаций превращения [9].

#### Литература

1. Г.В. Курдюмов, Л.М. Утевский, Р.И. Энтин. Превращения в железе и стали. М.: Наука. 1977. 238 с.
2. М.П. Кащенко Волновая модель роста мартенсита при γ-α превращении в сплавах на основе железа. М. - Ижевск: НИЦ «Регулярная и хаотическая динамика», ИИКТ. 2010. 280 с.
3. М.П. Кащенко, В.Г. Чащина // УФН. 2011. Т. 181. № 4. С. 345 - 364.
4. М.П. Кащенко, В.Г. Чащина // Письма о материалах. 2014. Т. 4. № 4. С. 307 - 314.
5. M. Kashchenko, V. Chashchina. Materials Science Foundations: Proceedings. 2015. Т. 81-82. P. 3-10.
6. N. M. Kashchenko // Russian Physics Journal. 2024. DOI: 10.1007/s11182-024-03201-5
7. M.P. Kashchenko, N.M. Kashchenko, V.G. Chashchina // Letters on materials. 2018. Vol. 8. №. 4. P. 424–429.
8. M.P. Kashchenko, N.M. Kashchenko, V.G. Chashchina. The Fourth International Conference: Shape Memory Alloys (SMA 2021) IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering 1213 (2022) 012006. IOP Publishing doi:10.1088/1757-899X/1213/1/012006
9. М.П. Кащенко, Н.М. Кащенко, В.Г. Чащина // ФТТ. 2019. Т. 61. № 12. С. 2274–2279.

# ВЛИЯНИЕ ХОЛОДНОЙ ПРОКАТКИ НА МИКРОСТРУКТУРУ И МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ВЫСОКОАЗОТИСТОЙ АУСТЕНИТНОЙ СТАЛИ

**Ким А.В.<sup>1</sup>, Полехина Н.А.<sup>2</sup>, Аккузин С.А.<sup>2</sup>, Литовченко И.Ю.<sup>1,2</sup>**

<sup>1</sup>*Национальный Исследовательский Томский государственный университет, Томск*

<sup>2</sup>*Институт физики прочности и материаловедения СО РАН, Томск*

kim.a.v@stud.tsu.ru

Аустенитные стали легируют азотом для повышения прочностных свойств и стабильности аустенита в сравнении с традиционными хромоникелевыми аустенитными сталями [1]. Применение термомеханических обработок на высокоазотистых аустенитных сталях позволяет сочетать преимущества твердорастворного, зернограницного (за счет измельчения зеренной структуры), субструктурного и дисперсионного упрочнения. В настоящей работе исследовано влияние холодной прокатки на микроструктуру и механические свойства высокоазотистой аустенитной стали.

В качестве материала для исследования была выбрана сталь ВНС-53-Ш (08Х21Г11АН6). Исходное состояние ( $\approx 100\%$  аустенит) было получено закалкой в воду от  $T = 1100\text{ }^\circ\text{C}$  с выдержкой 1 час. Пластическая деформация осуществлялась прокаткой при комнатной температуре со степенью деформации 20 и 60%.

Микроструктуру стали после деформации исследовали методами просвечивающей и растровой электронной микроскопии с использованием дифракции обратно-рассеянных электронов. Механические свойства изучали в условиях испытаний на растяжение при  $20\text{ }^\circ\text{C}$ .

Микроструктура стали ВНС-53-Ш в закаленном состоянии представлена равноосными аустенитными зёрнами (со средним размером зерна  $42,4\text{ }\mu\text{m}$ ), в которых наблюдаются планарные дислокационные субструктуры и дефекты упаковки [2]. Холодная пластическая деформация прокаткой приводит к измельчению зеренной структуры стали (средний размер зерна уменьшается до 3-х раз). Исходно равноосные зёрна вытягиваются в направлении прокатки. После деформации 20 % в зеренной структуре стали начинают формироваться пакеты микро- и нанодвойников деформации по нескольким системам двойникования. Увеличение степени деформации до 60 % приводит к повышению плотности пакетов микродвойников. Внутри зерен плотность дислокаций достигает  $10^{11}\text{ см}^{-2}$ . В микродвойниковой структуре обнаружены полосы локализации деформации. Распространение таких полос приводит к фрагментации микродвойниковой структуры с формированием множества разориентированных фрагментов субмикроразориентированного масштаба с мало- и высокоугловыми границами разориентации. В областях полос локализации деформации плотность дислокаций может достигать  $10^{12}\text{ см}^{-2}$ .

Особенности зеренной структуры и субструктуры высокоазотистой стали, сформированные в условиях прокатки, обеспечивают повышение прочностных и снижение пластических свойств. Предел текучести возрастает до 799 МПа и до 917 МПа для деформации 20 и 60%, соответственно (при исходном значении 523 МПа). Удлинение до разрушения уменьшается до 22,6 и 8,2 %, соответственно (при исходном значении 38,9%). Обсуждаются возможности управления зеренной и субзеренной структурой высокоазотистой аустенитной стали ВНС-53-Ш в условиях термомеханических обработок.

Работа выполнена в рамках государственного задания ИФПМ СО РАН, тема номер FWRW-2021-0008.

## Литература

1. V. G. Gavrilyuk, H. Berns. High nitrogen steels: structure, properties, manufacture, applications. Springer Science & Business Media. 1999. – 378 p.
2. A. V. Kim, S. A. Akkuzin, I. Yu. Litovchenko, N. A. Polekhina, and D. S. Kushnereva // Russian Physics Journal. 2023. Vol. 66, № 4. P. 398-403.

## ИССЛЕДОВАНИЕ МИКРОСТРУКТУРЫ И ФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ СПЛАВА ГЕЙСЛЕРА $\text{Ni}_{54}\text{Mn}_{22}\text{Ga}_{24}$ , ЛЕГИРОВАННОГО УГЛЕРОДОМ

**К.К. Кирилюк<sup>1</sup>, А.Р. Нуруллина<sup>1</sup>, Д.Д. Афоничев<sup>2</sup>, Р.Ю. Гайфуллин<sup>2</sup>,  
И.И. Мусабилов<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>*Уфимский университет науки и технологий, Уфа*

<sup>2</sup>*Институт проблем сверхпластичности металлов РАН, Уфа*  
[kirkonst2002@mail.ru](mailto:kirkonst2002@mail.ru)

В настоящее время исследования материалов с различными “полезными” функциональными свойствами стали достаточно актуальны. Одними из множества соединений с несколькими функциональными эффектами являются сплавы Гейслера. Эластокалорический эффект, ферромагнитный эффект памяти формы [1] и магнитокалорический эффект открывают возможность применения сплавов данного семейства в авиакосмической промышленности, медицине, а также позволяют создавать с использованием вышеописанных сплавов различные микромеханизмы, микроактюаторы и даже магнитные холодильники.

В данной работе приведены результаты исследования микроструктуры, элементного состава и температур мартенситного и магнитного фазовых превращений сплава Гейслера системы Ni-Mn-Ga, легированного углеродом.

Исследование микроструктуры сплава после комбинированной выплавки показывает, что структура сплава имеет двухфазное состояние (Рис.1). В режиме ориентационного контраста наблюдается образование вторичной фазы в виде частиц вдоль границы зерен. При этом в теле зерен наблюдается появление мартенситных пластин. Это говорит о том, что мартенситное превращение протекает при температурах выше комнатных. Общий анализ показывает, что зёрненная структура является равноосной с размером зерен порядка 100 мкм. Также было проведено исследование характеристических температур мартенситного фазового превращения. Исходя из данных, можно сделать вывод о том, что температуры мартенситного превращения плохо различимы из-за наложения на них температуры Кюри. Для более точного определения температур мартенситного и магнитного фазовых превращений необходимо выполнить анализ магнитного превращения с помощью записи кривой намагниченности образца на вибрационном магнитометре.

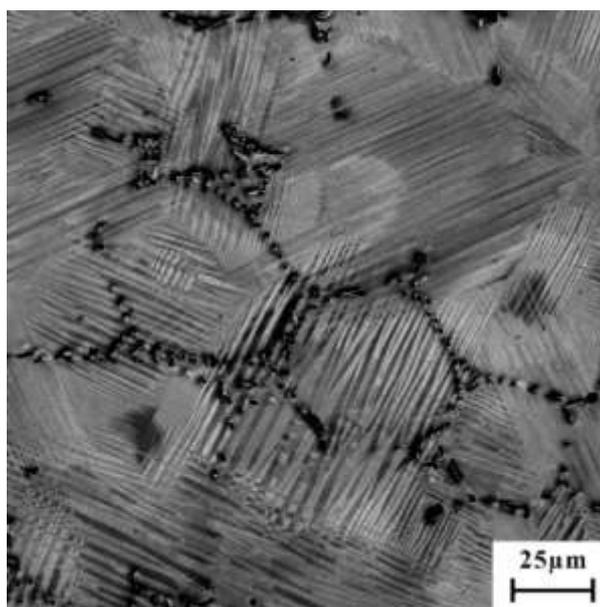


Рис.1. Микроструктура сплава  $\text{Ni}_{54}\text{Mn}_{22}\text{Ga}_{24}$  в исходном состоянии.

Таким образом, можно сделать выводы о том, что в результате дополнительной вакуумно-индукционной переплавки в образце сформировалась двухфазная структура. В структуре наблюдаются равноосные зерна размером порядка 100 мкм, окруженные вторичными фазами, обогащенными углеродом. Анализ мартенситного превращения методом дифференциально-сканирующей калориметрии показывает размытые характеристические точки мартенситного превращения.

*Работа выполнена в рамках государственного задания ИПСМ РАН.*

#### Литература

1. V.V. Kokorin, V.A. Chernenko. // The martensitic transformation in a ferromagnetic Heusler alloy // *Physica Metallurgica et Metallographica*. 1989. Ч. 68. №. 6. С. 111-115.

# ВЛИЯНИЕ РАЗМЕРА ЗЕРНА НА МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТИТАНОВОГО СПЛАВА VT22

**Классман Е.Ю., Лутфуллин Р.Я.**

*Институт проблем сверхпластичности металлов РАН, г. Уфа*  
[klassman@mail.ru](mailto:klassman@mail.ru)

Титановый сплав VT22 (аналог зарубежного сплава Ti-55531) - высокопрочный сплав с повышенными усталостными характеристиками, широко используемый для изготовления крупногабаритных изделий в аэрокосмической области. Сплав VT22 эффективно упрочняется в результате термической обработки, включающей закалку на воздухе и последующее старение. Однако требования к материалам, используемым в авиакосмической технике, продолжают возрастать, поэтому существует необходимость дальнейшего повышения удельной прочности сплава VT22 при сохранении пластичности. В то же время, для более широкого внедрения металлических материалов в промышленности существует необходимость расширения номенклатуры исходных промышленных полуфабрикатов, в частности, за счет изготовления листов плоской прокаткой.

В качестве альтернативного способа повысить прочностные характеристики можно использовать комбинацию методов, совмещая деформационное измельчение структуры ( $\epsilon \leq 2$ ) с проведением упрочняющей термической обработки. Так, в работе [1] показано, что в результате радиально-сдвиговой прокатки с последующим старением в сплаве VT22 формируется зеренно-субзеренная ( $\alpha + \beta$ )-структура, средний размер элементов которой составляет 0,23 мкм, а прочностные характеристики сплава при комнатной температуре увеличиваются на ~40 % по сравнению с исходным промышленным сплавом.

Несмотря на большое число работ в этой области до настоящего времени остаются мало изученными особенности измельчения зерен методами ИПД в высоколегированных титановых сплавах переходного класса, а также эффективность упрочняющей термической обработки в зависимости от параметров зеренной структуры, что обеспечивало бы повышение их механических характеристик.

В связи с этим, в настоящей работе проведены исследования влияния плоской прокатки и последующего старения на структуру и механические свойства на примере титанового сплава VT22 (Ti-5Al-5Mo-5V-1Cr-1Fe).

В качестве исходного полуфабриката для исследования использовали горячекатаные прутки промышленного титанового сплава VT22 диаметром 55 мм. Элементный состав сплава соответствовал ГОСТ 19807-9. Сплав VT22 в исходном состоянии был обработан по двум вариантам. Первый включал теплую прокатку при температуре 850°C и последующую упрочняющую термическую обработку со старением при температуре 560°C, в течении 4 часов. Второй вариант включал изотермическую прокатку при температуре 700°C и последующую упрочняющую термическую обработку по тому же режиму.

Было установлено, что только за счет измельчения зерна достигается прирост прочности на 15-23%; последующая упрочняющая термическая обработка позволяет повысить прочность на 35-43% по сравнению с исходным состоянием.

Размер исходного зерна перед упрочняющей термической обработкой непосредственно влияет на объемную долю и дисперсность выделяющейся при старении  $\alpha$ -фазы. Чем меньше размер зерна, тем она дисперснее с большим объемным содержанием.

## Литература

1. Грабовецкая Г.П., Мишин И.П., Найденкин Е.В. и др. // Физическая мезомеханика 2024. Т. 27, №1, С. 117–129

# ВЛИЯНИЕ КОЭФФИЦИЕНТА АСИММЕТРИИ ЦИКЛА НАГРУЖЕНИЯ НА ФОРМИРОВАНИЕ ПЛАСТИЧЕСКИХ ЗОН У ВЕРШИНЫ УСТАЛОСТНОЙ ТРЕЩИНЫ, ЛОКАЛЬНОЕ НАПРЯЖЕННОЕ СОСТОЯНИЕ И ПРОЧНОСТЬ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ

Г.В. Клевцов<sup>1</sup>, О.А. Фролова<sup>2</sup>, Н.А. Клевцова<sup>1</sup>, Р.З. Валиев<sup>3</sup>, И.Н. Пигалева<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Тольяттинский государственный университет, Тольятти

<sup>2</sup> Оренбургский государственный университет, Оренбург

<sup>3</sup> Уфимский университет науки и технологий, Уфа

Klevtsov11948@mail.ru

**Введение.** Усталостная прочность материалов, в том числе и нового класса наноструктурированных материалов с ультрамелкозернистой (УМЗ) структурой, полученной, например, путем равноканального углового прессования (РКУП), в значительной степени зависит от условий нагружения: коэффициента асимметрии цикла нагружения  $R$  ( $R = \sigma_{\min}/\sigma_{\max}$ ), схемы нагружения, а также локального напряженного состояния материала у вершины трещины. Однако на сегодняшний день наиболее слабо изучено локальное напряженное состояние материала при циклическом нагружении и влияние коэффициента  $R$  на долговечность изделий при сжимающих циклах нагружения.

Согласно положению механики разрушения, наиболее объективную информацию о локальном напряженном состоянии материала в момент разрушения дает анализ размеров и формы пластических зон, образующихся у вершины трещины. В работах [1, 2] предложен единый критерий оценки локального напряженного состояния материала при различных видах нагружения (статическом, ударном, циклическом) как отношение максимальной глубины пластической зоны под поверхностью изломов  $h_{\max}$  к толщине образца или детали  $t$ , т.е.  $h_{\max}/t$ . Если разрушение произошло в условиях ПД, то  $h_{\max}/t < 10^{-2}$ ; если в условиях ПН, то  $h_{\max}/t > 10^{-1}$ ; если в переходной области ПД $\leftrightarrow$ ПН, то  $10^{-2} \leq h_{\max}/t \leq 10^{-1}$  [1, 2]. На рисунке 1 показана связь критерия  $h_{\max}/t$  с отношением  $t/(K_{\max}/\sigma_{0,2})^2$  при циклическом нагружении материалов с ОЦК, ГЦК и ГПУ решеткой [2].

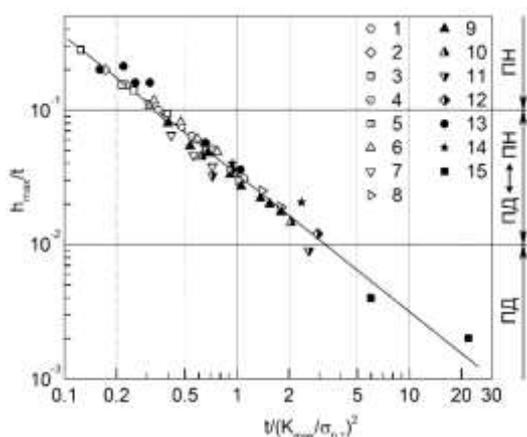


Рис. 1. Связь критерия  $h_{\max}/t$  с отношением  $t/(K_{\max}/\sigma_{0,2})^2$  при циклическом нагружении материалов с ОЦК (9, 13, 15), ГЦК (1-8, 10-12), и ГПУ (14) решеткой [2].

КЗ материалы: 1- Д16 ( $t=10^{-2}$  м;  $R=0.1$ ;  $\Delta P=\text{const}$ ;  $T=20$  °С); 2- Д16 ( $t=10^{-2}$  м;  $R=0.3$ ;  $\Delta P=\text{const}$ ;  $T=20$  °С); 3- Д16 ( $t=10^{-2}$  м;  $R=0.5$ ;  $\Delta P=\text{const}$ ;  $T=20$  °С); 4- Д16 ( $t=10^{-2}$  м;  $R=0.1$ ;  $P_{\max}=\text{const}$ ;  $T=20$  °С); 5- Д16 ( $t=10^{-2}$  м;  $R=0.5$ ;  $P_{\max}=\text{const}$ ;  $T=20$  °С); 6- Д16 ( $t=1.5 \cdot 10^{-2}$  м;  $R=0.5$ ;  $T=20$  °С); 7- Д16 ( $t=3 \cdot 10^{-2}$  м;  $R=0.5$ ;  $T=20$  °С); 8- Д16 ( $t=5 \cdot 10^{-2}$  м;  $R=0.5$ ;  $T=20$  °С); 9- сталь 20 ( $t=2 \cdot 10^{-2}$  м;  $R=0.5$ ;  $T=20$  °С); 10- 07X13H4AG20 ( $t=2 \cdot 10^{-2}$  м;  $R=0.5$ ;  $T=20$  °С); 11- 07X13H4AG20 ( $t=2 \cdot 10^{-2}$  м;  $R=0.5$ ;  $T=-80$  °С); 12- 07X13H4AG20 ( $t=2 \cdot 10^{-2}$  м;  $R=0.5$ ;  $T=-196$  °С); 13- сталь 45 ( $t=1.2 \cdot 10^{-2}$  м;  $R=0$ ;  $T=20$  °С).

УМЗ материалы: 14- Mg6Al ( $t=10^{-2}$  м;  $R=0.1$ ;  $\Delta P=\text{const}$ ;  $T=20$  °С); 15- сталь 45 ( $t=10^{-2}$  м;  $R=0.1$ ;  $\Delta P=\text{const}$ ;  $T=20$  °С).

Целью настоящей работы является установление влияния коэффициента асимметрии циклов нагружения  $R$ , включая и случай сжимающих циклов нагружения, на кинетику формирования пластических зон у вершины трещины, локальное напряженное состояние и усталостную прочность металлических материалов.

**Материалы и методики исследования.** В качестве исследуемых материалов были использованы материалы с ГЦК решеткой: алюминиевые сплавы АК6 и Д16, аустенитные стали 03Х13АГ19, 07Х13Н4АГ20, 110Г13Л; материалы с ОЦК решеткой: углеродистые стали 20 и 45, материал с ГПУ решеткой: магниевый сплав Mg6Al. Материалы исследовали в крупнозернистом (КЗ) состоянии; отдельные материалы в УМЗ состоянии. Усталостные испытания образцов толщиной  $1,2 \cdot 10^{-2}$  м из сплава АК6 проводили с помощью возбудителя перемещений ВП 20-00.00.00; испытания образцов толщиной  $10^{-2}$  м из стали 45 и сплава Mg6Al проводили по схеме трехточечного изгиба; образцов различной толщины из сталей 20, 03Х13АГ19, 07Х13Н4АГ20, 110Г13Л и сплава Д16 – по схеме внецентренного растяжения на установках Zwick, Instron 8802, ДСО-150 при различных значениях R. Все усталостные испытания образцов были проведены, согласно рекомендациям РД 50-345-82. Оценку локального напряженного состояния материалов у вершины усталостной трещины проводили по критерию  $h_{\max}/t$ . Для определения глубины пластических зон под поверхностью изломов использовали метод послойного стравливания излома с последующим рентгенографированием его поверхности [1, 2].

**Результаты исследования.** Согласно теоретической модели Райса, при циклическом нагружении металлических материалов у вершины усталостной трещины образуются две пластические зоны: монотонная ( $h_y$ ), связанная с максимальными растягивающими напряжениями и циклическая ( $h_{yh}$ ), связанная с обратной пластической деформацией. На рисунке 2 а показана схема формирования пластических зон у вершины усталостной трещины при полностью растягивающих циклах нагружения ( $1 > R > 0$ ).

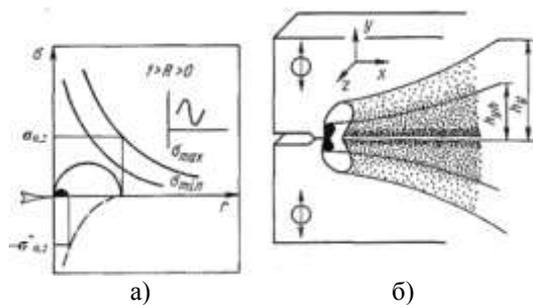


Рис. 2. Схема образования пластических зон у вершины усталостной трещины (а) и под поверхностью излома (б) при растягивающих циклах нагружения ( $1 > R > 0$ ).

Монотонная зона  $h_y$  (светлое поле); циклическая зона  $h_{yh}$  (темное поле).  $\sigma_{0.2}^*$  - предел текучести материала при сжатии

Аналогичным образом формируются монотонная и циклическая пластические зоны при отнулевом ( $R=0$ ), преимущественно растягивающих ( $-1 < R < 0$ ), симметричном ( $R= -1$ ), преимущественно сжимающих ( $-1 > R > -\infty$ ), отнулевого сжимающего ( $R= -\infty$ ) и полностью сжимающих циклов нагружения ( $1 < R$ ). Исходя из рассмотренных схем, можно представить обобщенные схемы образования пластических зон у вершины усталостной трещины в зависимости от коэффициента асимметрии цикла нагружения R. На рисунке 3 представлены такие схемы для случая  $\Delta P = \text{const}$ ; и  $P_{\max} = \text{const}$  ( $P_{\min} = \text{const}$ ).

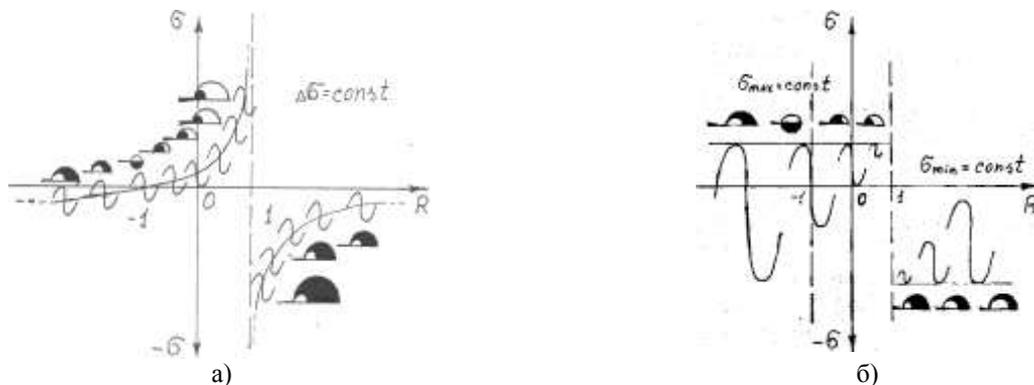


Рис. 3. Схемы образования пластических зон у вершины усталостной трещины в зависимости от R для случая  $\Delta P = \text{const}$  (а) и  $P_{\max} = \text{const}$  ( $P_{\min} = \text{const}$ ) (б). Пластические зоны, образующиеся при растягивающих напряжениях, указаны светлым полем, а зоны, образующиеся при напряжениях сжатия - темным полем

В процессе роста усталостной трещины локальное напряженное состояние материала у вершины трещины смещается в сторону плоского напряженного состояния (ПН). В случае растягивающих циклов нагружения с увеличением коэффициента асимметрии цикла нагружения  $R$  локальное напряженное состояние материала у вершины трещины при  $\Delta P = \text{const}$  смещается в сторону плоского напряженного состояния (ПН), а при  $P_{\text{max}} = \text{const}$  – остается постоянным. При сжимающих циклах нагружения с увеличением коэффициента  $R$  локальное напряженное состояние материала у вершины трещины смещается в сторону плоской деформации (ПД).

Рассмотрим влияние коэффициента асимметрии цикла нагружения  $R$  в широком диапазоне значений от  $-\infty$  до  $\infty$  на усталостную долговечность образцов из алюминиевого сплава АК6 и стали 110Г13Л (рис. 4 а). На рисунке 4 б представлена соответствующая схема.

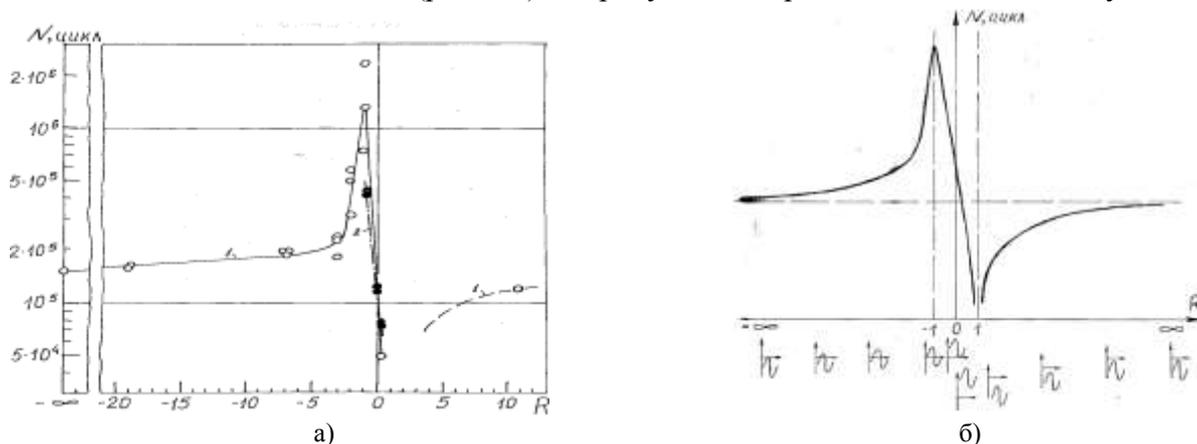


Рис. 4. Зависимость усталостной долговечности образцов  $N$  из сплава АК6 (1) (светлые точки) и стали 110Г13Л (2) (темные точки) от коэффициента асимметрии цикла нагружения  $R$  (а) и схема влияния коэффициента  $R$  на усталостную долговечность образцов  $N$  (б)

Из рисунка 4 следует, что максимальная усталостная долговечность образцов имеет место при  $R = -1$ ; минимальная усталостная долговечность – при  $R \rightarrow 1$ , когда в образцах максимальное напряжение цикла при полностью растягивающих циклах нагружения и минимальное напряжение цикла при полностью сжимающих циклах нагружения (последний случай на рисунке 4 а отмечен пунктиром) достигают максимальных отклонений от нулевого значения. При  $R \rightarrow -\infty$  или  $R \rightarrow \infty$  долговечность образцов принимает промежуточные от вышеуказанных значения.

**Выводы.** 1. При оценке локального напряженного состояния материала у вершины усталостной трещины по критерию  $h_{\text{max}}/t$  в случае преимущественно сжимающих ( $-1 > R > -\infty$ ), отнулевого сжимающего ( $R = -\infty$ ) и полностью сжимающих ( $1 < R$ ) циклов нагружения за максимальную глубину пластической зоны под поверхностью изломов  $h_{\text{max}}$  следует принимать циклическую зону (зону сжатия)  $h_{\text{yh}}$ .

2. Увеличение сжимающих напряжений у вершины усталостной трещины, обусловленное изменением коэффициента асимметрии цикла нагружения  $R$ , оказывает на усталостную долговечность образцов такое же влияние, как и увеличение растягивающих напряжений, т.е. снижает усталостную долговечность.

3. Максимальная усталостная долговечность образцов имеет место при  $R = -1$ ; минимальная усталостная долговечность образцов – при  $R \rightarrow 1$ . При  $R \rightarrow -\infty$  или  $R \rightarrow \infty$  долговечность образцов принимает промежуточные от вышеуказанных значения.

#### Литература

1. Клевцов Г.В., Ботвина Л.Р., Клевцова Н.А., Лимарь Л.В. Фрактодиагностика разрушения металлических материалов и конструкций. - М.: МИСиС, 2007.- 264 с.
2. G.V. Klevtsov, R.Z. Valiev, N.A. Klevtsova, A.M. Glezer, I.N. Pigaleva. Local State of Stress of the Material at the Crack Tip for Various Types of Loading. Russian Metallurgy (Metally), 2021, No. 10, pp. 1177–1182. DOI: 10.1134/S0036029521100165

# ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ И СТРУКТУРЫ МЕТАЛЛА МЕТОДОМ РЕЗОНАНСНОЙ АКУСТИЧЕСКОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

К.Д. Козин<sup>2</sup>, Ю.М. Юмагузин<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Институт проблем сверхпластичности металлов РАН

<sup>2</sup>Уфимский университет науки и технологий

[kozin-kostya@bk.ru](mailto:kozin-kostya@bk.ru)

Для исследования упругих свойств твердых тел в динамическом режиме широкое распространение получила резонансная акустическая спектроскопия (РАС). Метод основан на анализе спектра резонансных частот образца, изготовленного из исследуемого материала. Наиболее просто анализировать экспериментальные результаты, если образец имеет форму цилиндра, длина которого существенно больше его радиуса. Положения максимумов амплитуды вынужденных колебаний образца определяют резонансные частоты, по которым можно определить скорость звука в образце, а ширина резонансной кривой связана коэффициентом затухания [1].

Несмотря на то, что экспериментальная установка для реализации метод РАС проста и не требует дорогостоящего оборудования, метод обеспечивает высокую точность измерений. Это вызывает его широкое применение при исследовании различных физических явлений, таких, например, как изучение внутреннего трения и фазовых переходов, измерение упругих констант [2]. Наиболее просто с помощью этого метода измеряются модуль Юнга  $E$  и модуль сдвига  $G$ .

Схема измерительной установки приведена на рис.1. Образец с приложенными пьезоэлектрическими элементами (п/э), один из которых является излучателем, второй приемником, помещен в специальную экранированную измерительную ячейку.

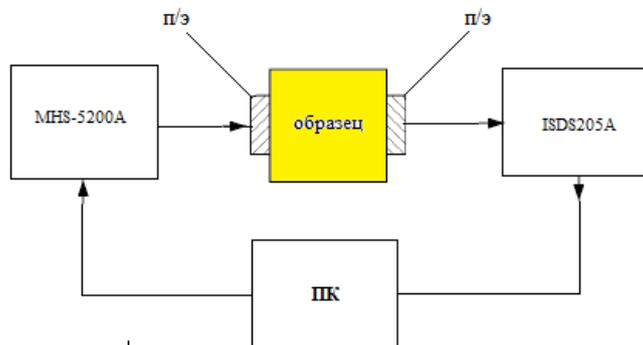


Рис. 1. Блок-схема измерительной установки

В качестве задающего генератора использовался многофункциональный генератор MHS-5200A, управляемый ПК. Сигнал регистрировался анализатором спектра ISDS205A. Устройства, генератор и анализатор соединены к ПК через USB порты.

В результате проведения исследований были получены следующие результаты:

- При регистрации резонанса продольных волн в образцах были наблюдаемы кроме основных гармоник, побочные резонансы связанные поперечной волной и интерференцией отраженных волн.
- Количество резонансных максимумов зависит от формы образцов.
- По частоте резонанса были определены скорости продольных волн для алюминия, меди и стали. Экспериментальные значения скоростей показали хорошее совпадение с табличными данными.
- Расчет модуля упругости по экспериментальным значениям продольной скорости для этих материалов также имели хорошее соответствие.

Результаты вычисления по экспериментальным данным для образцов представлены в таблице:

Образец	$C_{\text{эксп}}$ , м/с	$C_{\text{таб}}$ , м/с	$E_{\text{эксп}}$ , ГПа	$E_{\text{таб}}$ , ГПа
<i>Алюминий</i>	6250	6230	105	107
<i>Медь</i>	4860	4740	200	199
<i>Сталь</i>	5760	5700	260	270

По экспериментальным данным затухания ультразвуковых волн в образцах установлено следующее:

а) поскольку длина звуковых волн намного больше структурных особенностей поликристаллических металлов (зерен) затухание идет в основном за счет поглощения интенсивности волн, а не рассеяния.

б) коэффициент затухания связан с физическими свойствами образцов (вязкостью и теплопроводностью):  $K_{Al} = 682$ ;  $K_{Cu} = 282,6$ ;  $K_x = 125,6$ .

#### Литература.

1. Труэлл Р., Эльбаум Ч., Чик Б. Ультразвуковые методы в физике твердого тела. М.: Мир, 1972.
2. В. В. Акимов, Н. А. Иванов. Прикладная механика и техническая физика. 2002. Т. 43, № 2

# ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕПЛОПРОВОДНОСТИ ГРАФИНОВ МЕТОДОМ МОЛЕКУЛЯРНОЙ ДИНАМИКИ

**В.В. Колесников<sup>1,2</sup>, Р.Т. Мурзаев<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>Уфимский университет науки и технологии, Уфа, Россия

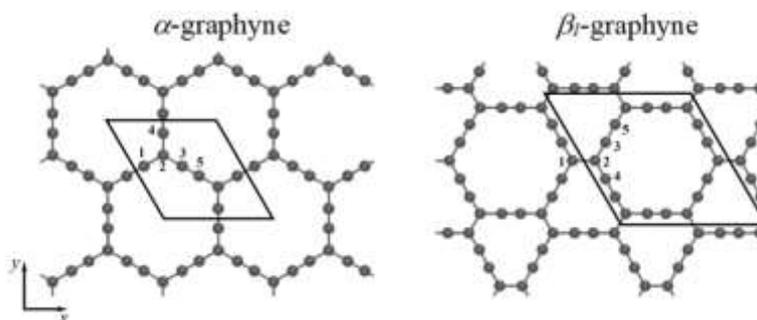
<sup>2</sup>Институт проблем сверхпластичности металлов, Уфа, Россия  
slavakolesnikov140@yandex.ru

Двумерные материалы, такие как графин, привлекают пристальное внимание исследователей благодаря их выдающимся механическим и физическим характеристикам [1-2]. Графин, состоящий из монослоя атомов углерода с особой гибридизацией связей ( $sp$ - и  $sp^2$ -) и уникальной кристаллической структурой, представляет большой интерес для разработки инновационных электронных устройств. В данной работе была проведена оценка теплопроводности графина с помощью метода молекулярной динамики.

Рассчитаны коэффициенты теплопроводности для пяти конфигураций графина ( $\alpha$ ,  $\beta_1$ ,  $\beta_2$ ,  $\gamma_1$  и  $\gamma_2$ ) и сопоставлены со значениями для графена. Для расчёта коэффициентов теплопроводности выбраны размеры структур:  $L_x \approx 400 \text{ \AA}$ ,  $L_y = 100 \text{ \AA}$ ,  $L_z = 100 \text{ \AA}$ . Размер ячейки моделирования по нормали к слою графина выбран так, чтобы он во много раз превышал толщину графина. Все расчеты проводятся с использованием программного пакета LAMMPS и межатомного потенциала AIREBO. Расчеты выполнены с использованием NVE-ансамбля.

Расчёт коэффициентов теплопроводности был выполнен методом Ланжевена, который основан на описании динамики систем, подверженных случайным колебаниям [3]. Уравнение Ланжевена моделирует эволюцию переменных системы, включая как детерминированные, так и стохастические параметры.

Результаты расчётов показали, что коэффициент теплопроводности альфа-графина в 5 раз меньше коэффициента теплопроводности графена. Понижение коэффициента теплопроводности связано с тем что плотность атомов углерода в графине меньше чем в графене. Исследование теплопроводности является важным для дальнейшего применения графинов в электронных устройствах.



Пример структуры графинов

*Выполнено при финансовой поддержке госзадания ИПСМ РАН.*

## Список литературы

1. M. Xue, H. Qiu, and W. Guo. Exceptionally fast water desalination at complete salt rejection by pristine graphyne monolayers. *Nanotechnology* // 2013. - V. 24 - P. 505.
2. Hirsch, The era of carbon allotropes *Nature Mater* // 2010. - V. 9 - P. 868-871.
3. Liu, C. D. Reddy, J. Jiang, J. A. Baimova, S. V. Dmitriev, A. A. Nazarov, and K. Zhou. Morphology and in-plane thermal conductivity of hybrid graphene sheets // *Applied Physics Letters*. 2012.- V. 21 - P. 211-909.

# ХАРАКТЕРИЗАЦИЯ МАГНЕТРОННЫХ НАНОПЛЕНОК ИЗ $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$ – $n$ - И $\text{Bi}_{0.5}\text{Te}_3\text{Sb}_{1.5}$ – $p$ -ПРОВОДИМОСТИ

А.И. Колпаков, А.П. Кузьменко, К.А. Матарыкин

Юго-Западный государственный университет, Курск  
[artem.kolpakov.96@mail.ru](mailto:artem.kolpakov.96@mail.ru)

## Аннотация

В данной работе представлены результаты исследования структуры магнетронных пленок (МНП) из теллурида висмута  $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$  ( $n$ -проводимости) и  $\text{Bi}_{0.5}\text{Te}_3\text{Sb}_{1.5}$  ( $p$ -проводимости), осажденных на подложку из монокристаллического кремния (100). Для исследования морфологии, элементного и фазового состава поверхности МНП использовались сканирующая электронная (СЭМ) и атомно-силовая микроскопия (АСМ). На их основе была определена шероховатость МНП, проанализирован гранулометрический состав и рассчитана фрактальная размерность ( $D$ ), равная 2.5, указывающая на его трехмерную структуру.

**Ключевые слова:** высокочастотное магнетронное распыление, сканирующий электронный микроскоп, нанопленки теллурида висмута с  $n$ - и  $p$ -проводимости.

В связи с увеличением выбросов парниковых газов при производстве электроэнергии и их воздействием на окружающую среду, а также большими потерями тепла (более 60%), прямое преобразование тепла в энергию является серьезной задачей. Благодаря своим превосходным свойствам, теллурид висмута ( $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ ) стал перспективным материалом для термоэлектрических элементов особенно при нанокристаллизации [1] и структурировании [2]. Его термоэлектрическая добротность приемлема при комнатной температуре:  $ZT = S^2\sigma T / k \sim 0.63$  [3], а также коэффициент мощности  $PF = S^2\sigma$ , используемый в качестве альтернативы  $ZT$  для оценки производительности. Здесь  $S$  – коэффициент Зеебека (мВ/К),  $\sigma$  – электропроводность (См/м),  $k$  – теплопроводность (Вт/м×К).

Термоэлектрические характеристики сильно зависят от физического размера кристаллитов. Пороговый размер, определяемый длиной пробега фотонов, влияет на теплопроводность. Размер же кристалла регулирует электропроводность [4]. Эти обстоятельства обусловили цель настоящей работы. Получение и характеристика нанопленочных структур теллурида висмута с противоположными типами проводимости, наносимых высокочастотным магнетронным распылением (ВЧ МР) из мишеней  $\text{Bi}_{0.5}\text{Te}_3\text{Sb}_{1.5}$  ( $p$ -проводимость) и  $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$  ( $n$ -проводимость), изготовленных методом горячего прессования в центре коллективного пользования научно-исследовательского университета «БелГУ».

Исследуемые пленки наносились на подложку из кремния (100). ВЧ МР проводилось на малогабаритной вакуумной установке МВУ ТМ-МАГНА Т с типовым магнетронным генератором высоких частот – 13.56 МГц (НИИТМ). Пленочные структуры формировались в течение 3600 с при мощности распыления 50 Вт. Такой режим был выбран на основе анализа зарубежных изданий [5].

Для определения распределения элементного состава и обнаружения включений на поверхности образцов использовался СЭМ (JEOL JSM LV6610) с энергодисперсионным рентгеновским анализатором (Oxford Instruments X-Max Silicon Drift Detector 150 mm<sup>2</sup>). На рис. 1 и 2 представлены типичные СЭМ-изображения, иллюстрирующие карту элементного состава на поверхности МНП из  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  различного типа проводимости (рис. 1 –  $p$ -проводимости, рис. 2 –  $n$ -проводимости). Видно, что элементы распределены однородно, а соединения стехиометричны.

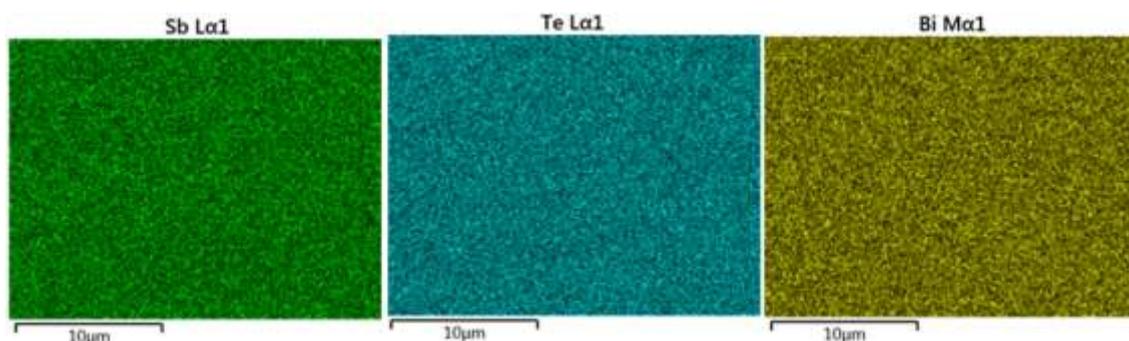


Рис. 1. Поэлементное картирование поверхности пленки  $\text{Bi}_{0.5}\text{Te}_3\text{Sb}_{1.5}$  ( $p$ -проводимость)

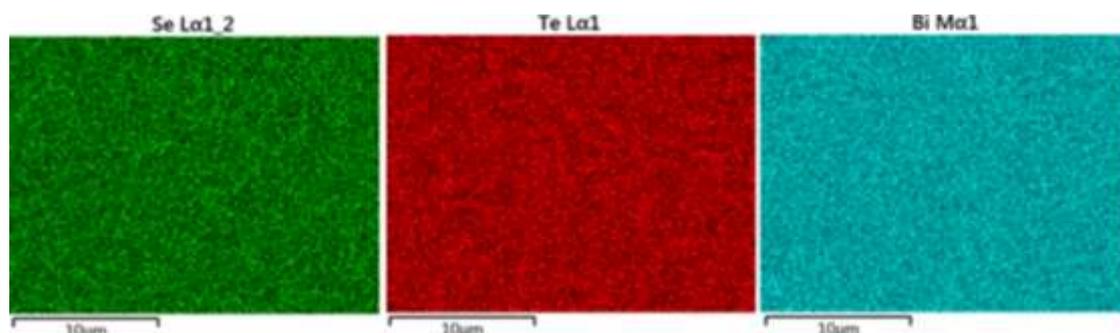
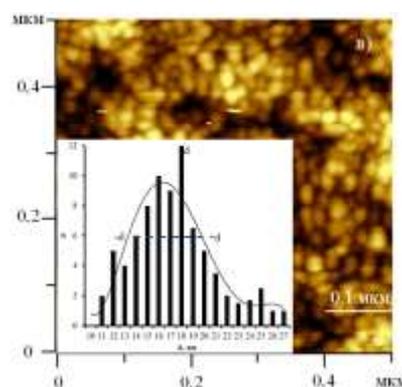
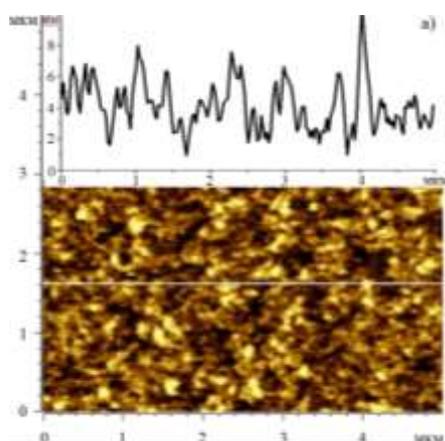


Рис. 2. Поэлементное картирование поверхности пленки  $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$  ( $n$ -проводимость)

Морфология поверхностей, полученных МНП, изучена на АСМ (AIST-NT SmartSPM, с разрешением по  $Z$ -координате 30 пм). Типичные изображения показаны на рис. 3 а – б, свидетельствовали о низком уровне шероховатости, что отвечало критерию качества. Изменение высоты согласно профилограмме на вставках к рис. 3 а – б лежало в пределах 8.5 нм для  $p$ -типа проводимости и 6,5 нм для  $n$ -типа. Расчетные величины шероховатости составили:

$R_a = 1.31$  нм – для  $p$ -типа,  $R_a = 1.04$  нм – для  $n$ -типа. Гранулометрические анализы по АСМ изображениям в масштабе ( $0.5 \times 0.5$  мкм<sup>2</sup>) для МНП из  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  разной проводимости (с максимальной величиной латерального размера  $d_n$  и  $d_p$ ) представлены на рис. 3, в и г. Интервал изменений ( $d_{cp} \pm \Delta d$ ) для исследуемых нанопленок лежал:  $d_n = 18 \pm 2.5$  нм и  $d_p = 18 \pm 3$  нм. На гистограммах измеренные распределения латеральных размеров фитированны логнормальной зависимостью. Характерный размер частиц в полученных МНП изменялся от 11 нм до 27 нм.



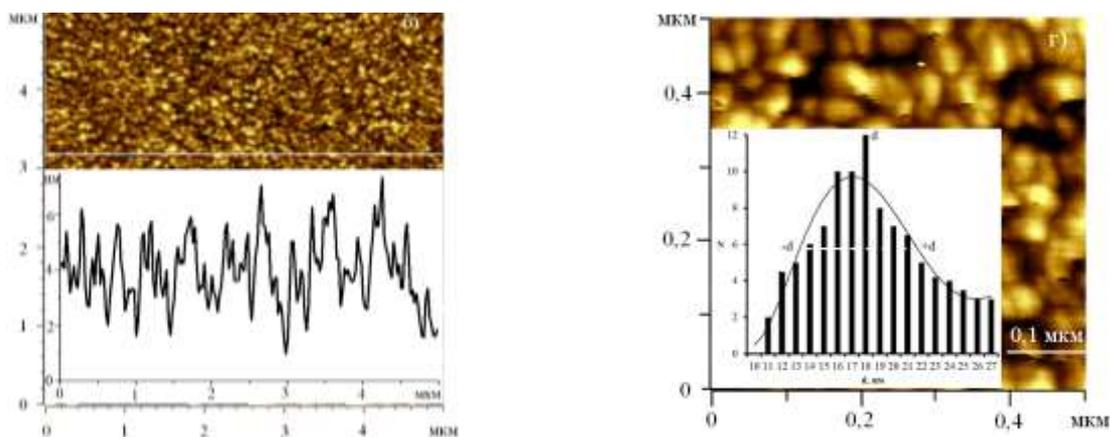


Рис. 3. АСМ изображения магнетронных нанопленок из  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ : а)  $n$ -типа проводимости; б)  $p$ -типа проводимости с профилограммой;  $0.5 \times 0.5 \text{ мкм}^2$  с данными гранулометрического анализа в)  $n$ -типа проводимости; г)  $p$ -типа проводимости

Методом подсчета кубов (программа Gwyddion) была рассчитана фрактальная размерность ( $D$ ) по АСМ-изображениям МНП. Все значения  $D$  удовлетворяли условию  $D > 2$ , что свидетельствовало о трехмерности их структуры.

Таким образом, получены нанопленки  $\text{Bi}_{0.5}\text{Te}_3\text{Sb}_{1.5}$  ( $p$ -проводимость) и  $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$  ( $n$ -проводимость) методом высокочастотного магнетронного распыления в инертной среде (аргон). Проведена их комплексная характеристика по элементному, фазовому и структурному составам. Анализ СЭМ-изображений указывал на их равномерное распределение по латеральному размеру  $d_n = 18 \pm 2.5 \text{ нм}$  и  $d_p = 18 \pm 3 \text{ нм}$ .

Исследование выполнено при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ (г/з 2020 № 0851–2020–0035), в рамках реализации программы стратегического академического лидерства “Приоритет–2030” (Соглашение № 075–15–2021–1213).

#### Литература

1. Н. Abe, М. Takashiri, S. Hara et al. // Applied thermal engineering. 2024. № 248. P. 123258.
2. Y. Hosokawa, K. Tomita, M. Takashiri // Scientific reports. 2019. V. 9. P. 10790.
3. O.N. Ivanov, M.N. Yaprntsev, A.E. Vasil'ev et al. // Glass and Ceramics. 2022. V. 79. № 5-6. P. 180-184.
4. В.А. Кульбачинский // Российские нанотехнологии. 2019. Т.14. № 7-8. С. 30-42.
5. H. Shang, C. Dun, Y. Denge et al. // Journal of materials chemistry a. 2020. P. 1-32.

# РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ МЕТОДА НЕПРЯМОГО ПОЛУЧЕНИЯ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ ИЗДЕЛИЙ СИСТЕМЫ Co-Ni-Al С ПРИМЕНЕНИЕМ ЭКСТРУЗИОННОЙ 3D-ПЕЧАТИ ИЗ МЕТАЛЛОПОЛИМЕРНОЙ ПАСТЫ

Г.А. Конов<sup>1\*</sup>, А.К. Мазеева<sup>1</sup>, Д.М. Масайло<sup>1</sup>, А.А. Попович<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого, Санкт-Петербург, Россия.

\*071133gleb@mail.ru

Аддитивные технологии (АТ) на сегодняшний день – это одна из самых активно развивающихся отраслей машиностроения и металлургии. Большое количество исследований позволяют уже на данный момент получать ответственные детали для энергетического машиностроения, судостроения, аэрокосмической промышленности, медицинских применений и других областей промышленности [1–4]. Магнитные материалы считаются функциональными и в качестве отдельной конструкции встречаются нечасто, однако с развитием АТ и с активным исследованием их возможностей использования к различным типам узлов появилась целая группа работ, посвященных их применению для изготовления деталей электротехники, в частности, роторов сложной формы [5–10] из различных электротехнических и магнитных материалов.

Существует более 50 типов 3D-печати, основанных на различных принципах. Из них наиболее часто используемыми для изготовления изделий из металлических материалов являются технологии прямого подвода материала и энергии (Directed energy deposition, DED) и синтеза на подложке (Power Bed Fusion, PBF) с использованием лазера или электронного луча. Однако такие технологии, как моделирование методом наплавления филамента (Fused Deposition Modeling, FDM) и роботизированное литье (Direct Ink Writing, DIW), где используются полимерное связующее и металлический наполнитель, также могут применяться для производства металлических изделий. Они более доступны и позволяют быстро и с минимальными затратами изготавливать разнообразные конструкции. Для данной работы был выбран метод экструзии на основе DIW как перспективный для получения функциональных изделий из металлических магнитных материалов.

В данной работе представлены результаты разработки металлополимерной композиции (МПК) в виде пасты, пригодной для 3D-печати методом экструзии, а также параметров печати и постобработки напечатанных изделий. На рис.1 показана схема реализации метода непрямого получения металлических изделий из магнитотвердого сплава системы Co-Ni-Al. Данная схема состоит из: механического легирования из элементных порошков, подготовки МПК, дегазации для уменьшения содержания пузырьков газа в пасте и 3D печати прототипа изделия, так называемой грин-модели, который в дальнейшем будет подвергаться постобработке для получения металлического магнитного изделия с минимальным количеством пор.

Выбор сплавов на основе системы Ni-Co-Al для данной работы обусловлен его перспективностью применения в умных конструкциях, в частности, приводов с малым временем отклика, за счет проявления магнитоуправляемого эффекта памяти формы. Такие сплавы также могут использоваться в магнитных системах, где требуется обеспечение повышенных рабочих температур магнитов на их основе, при этом в их составе отсутствуют редкоземельные элементы, а сырье для их производства является более доступным, при этом возможно варьировать магнитными свойствами путем изменения соотношения элементов.

Для изготовления металлополимерной пасты использовали порошок системы Co-Ni-Al, полученный методом механического легирования из элементных порошков, и водорастворимое полимерное связующее с различными концентрациями. Порошки

смешивали в соотношении, соответствующему сплаву  $\text{Co}_{37}\text{Ni}_{36}\text{Al}_{27}$ . Паста изготавливалась путем перемешиванием полученных порошков и карбоксиметилцеллюлозы с последующим добавлением дистиллированной воды. Дальнейшим этапом было варьирование соотношений компонентов МПК и для получения необходимой вязкости и технологичности пасты.



Рис. 1. Схема реализации метода непрямого получения металлических изделий системы Co-Ni-Al с применением экструзионной 3D-печати из металлополимерной пасты

В процессе исследования было установлено, что важными аспектами, влияющими на стабильность непрерывной подачи МПК являются текучесть пасты, в связи с чем были предприняты меры по уменьшению содержания газа в пасте путем дегазации в вакуумном смесителе, а также ее предварительному уплотнению

В ходе экспериментальной работы был определен качественный критерий для оценки технологичности МПК на основе порошка системы Ni-Co-Al. Было также показано, что существует диапазон концентраций, при котором вязкость и технологичность имеют оптимальные значения.

Исследование режимов печати показало, что основными параметрами, влияющими на качество изготавливаемых образцов, являются поток подаваемого материала и подогрев платформы после печати. За счет их варьирования были изготовлены однослойные и многослойные металлополимерные образцы на основе порошка  $\text{Co}_{37}\text{Ni}_{36}\text{Al}_{27}$  без трещин и других видимых дефектов.

В ходе работы были определены оптимальные параметры для процессов постобработки грин-модели. Исходя из изучения скорости испарения влаги, для сушки был определен режим, при котором она занимает минимальное количество времени при отсутствии образования новых различных дефектов, таких как поры, трещины и т.п. Также были выявлены наиболее приемлемые режимы для процессов удаления связующего и спекания. Для них были установлены оптимальные значения температур, времени выдержки, скорости нагрева, а также среда, позволяющие получить компактные металлические образцы с минимальной пористостью.

#### Благодарность

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (грант № 23-13-00305)

#### Литература

1. Herzog D. et al. Additive manufacturing of metals // Acta Mater. Elsevier Ltd, - 2016. - Vol. 117. - P. 371–392.
2. DebRoy T. et al. Additive manufacturing of metallic components – Process, structure and properties // Prog. Mater. Sci. - 2018. - Vol. 92. - P. 112–224.
3. Saeidi K. et al. Austenitic stainless steel strengthened by the in situ formation of oxide

- nanoinclusions // RSC Adv. - 2015. - Vol. 5, № 27. - P. 20747–20750.
4. Revilla-León M., Özcan M. Additive Manufacturing Technologies Used for 3D Metal Printing in Dentistry // Curr. Oral Heal. Reports. Current Oral Health Reports, - 2017. - Vol. 4, № 3. - P. 201–208.
  5. Naseer M.U. et al. A review on Additive Manufacturing Possibilities for Electrical Machines // Energies. - 2021. № 14. - P. 1940.
  6. Pham T., Kwon P., Foster S. Additive manufacturing and topology optimization of magnetic materials for electrical machines—a review // Energies. - 2021. - Vol. 14, № 2. - P. 1–24.
  7. Wrobel R., Mecrow B. A Comprehensive Review of Additive Manufacturing in Construction of Electrical Machines // IEEE Trans. Energy Convers. IEEE, - 2020. - Vol. 35, № 2. - P. 1054–1064.
  8. Yan Y. et al. Additive Manufacturing of Magnetic Components for Heterogeneous Integration // Proc. - Electron. Components Technol. Conf. IEEE, - 2017. - P. 324–330.
  9. Selema A., Ibrahim M.N., Sergeant P. Metal Additive Manufacturing for Electrical Machines: Technology Review and Latest Advancements // Energies. - 2022. - Vol. 15, № 3. - P. 1–18.
  10. Zhang Z.Y. et al. Characteristic comparison of transversally laminated anisotropic synchronous reluctance motor fabrication based on 2D lamination and 3D printing // 2015 18th Int. Conf. Electr. Mach. Syst. ICEMS 2015. - 2016. - P. 894–897.

# ЭНТРОПИЯ СМЕШЕНИЯ И ДЕФЕКТЫ В КРИСТАЛЛИЧЕСКОМ И СТЕКЛООБРАЗНОМ ВЫСОКОЭНТРОПИЙНОМ СПЛАВЕ FeNiCrCoCu

**Р.А. Кончаков<sup>1</sup>, А.С. Макаров<sup>1</sup>, Н.П. Кобелев<sup>2</sup>, В.А. Хоник<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>*Воронежский государственный педагогический университет, Воронеж, Россия*

<sup>2</sup>*Институт физики твердого тела РАН, Черноголовка, Россия*

konchakov.roman@gmail.com

В последние годы все больше растет интерес к высокоэнтропийным сплавам (ВЭС). Понятие «высокоэнтропийный сплав» основано на расчете энтропии смешения  $S_{mix} = -R \sum_i c_i \ln c_i$ , где  $c_i$  - концентрации компонентов сплава,  $R$  - газовая постоянная [1].

Высокоэнтропийными называют сплавы, для которых  $S_{mix} > 1.5R$ . ВЭС имеют специфические механические, транспортные, электрические и магнитные свойства, их тепловые свойства чрезвычайно чувствительны к малым изменениям энтропии смешения. Например, изменение  $S_{mix}$  на величину  $0.02R$  приводит к значительному (в 1.5–2 раза) изменению ширины области переохлажденной жидкости и интервала плавления [2]. Возникает естественный вопрос о роли энтропии в формировании свойств ВЭС в кристаллическом и стеклообразном состояниях.

В стекле имеются наноразмерные области, отличающиеся, в сравнении с окружающей аморфной матрицей, избыточной энергией, пониженным сопротивлением сдвиговым перестройкам и низкочастотными особенностями спектра колебательной плотности состояний. Такие области называют дефектами стеклообразного состояния. Современные представления о структуре и происхождении дефектов в стеклах чрезвычайно разнообразны. Например, дефектами в стекле называют свободный объем, зоны сдвиговой трансформации, дефекты течения, жидкоподобные области, динамические неоднородности, области неаффинных смещений, струноподобные солитоны, квазиточечные дефекты, упругие диполи [3] и т.д.

Модель упругих диполей выглядит перспективной, так как позволяет сопоставить характеристики дефектов в стекле и соответствующем материнском кристалле, где таковыми являются межузельные дефекты в гантельной конфигурации, а также построить гипотезу о происхождении дефектов в стекле, основанную на кластеризации межузельных гантелей, возникающих в процессе плавления кристалла. Можно предположить, что более подробное изучение подсистемы дефектов в кристалле окажется полезным для понимания особенностей стекол, в том числе высокоэнтропийных.

Нами ставилась задача расчета характеристик дефектов в кристаллическом и стеклообразном состояниях и установлении корреляции этих характеристик с энтропией смешения  $S_{mix}$ . Какие-либо подобные исследования нам не известны. В качестве модели нами были выбраны сплавы системы FeNiCrCoCu, так как в области высокоэнтропийных состояний (т.е. при  $S_{mix} > 1.5$ ) кристаллы этой системы имеют устойчивую однофазную структуру в виде деформированной ГЦК-решетки. Детали методики расчетов методами классической молекулярной динамики и статики в пакете LAMMPS описаны в работе [4]. Модули сдвига вычислялись при нулевой температуре как отношение изменения механических напряжений к соответствующим малым деформациям модельной системы. Дипольный тензор  $P_{ij}$  упругих диполей (межузельных дефектов) определялся как производная тензора механических напряжений по числу дефектов в единице объема при постоянной величине деформации [3,4]. Концентрации дефектов в стеклах оценивалась двумя способами. Концентрация  $c_g$  вычислялась на основе межузельной теории, а

концентрация  $c_d$  вычислялась на основе анализа распределения максимальных девиаторных компонент дипольных тензоров всех атомов стекла [4].

На рис. 1 показана зависимость модулей сдвига  $G$  кристаллов и стекол от концентрации железа в сплаве. На этом же рисунке показано изменение энтропии смешения  $S_{mix}$  при варьировании химического состава. Видно, что с изменением химического состава модуль сдвига кристаллов монотонно меняется, при этом бóльшие значения модуля сдвига наблюдаются в области более высоких значений энтропии смешения. Модуль сдвига стекла меняется не так сильно, но в среднем монотонно растет с ростом концентрации железа.

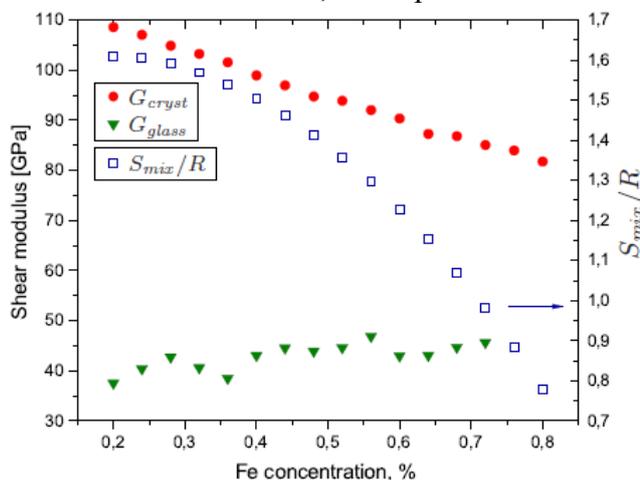


Рис.1. Модули сдвига монокристаллов и стекол системы FeNiCrCoCu (слева) и энтропия смешения (справа) в зависимости от концентрации железа в сплаве.

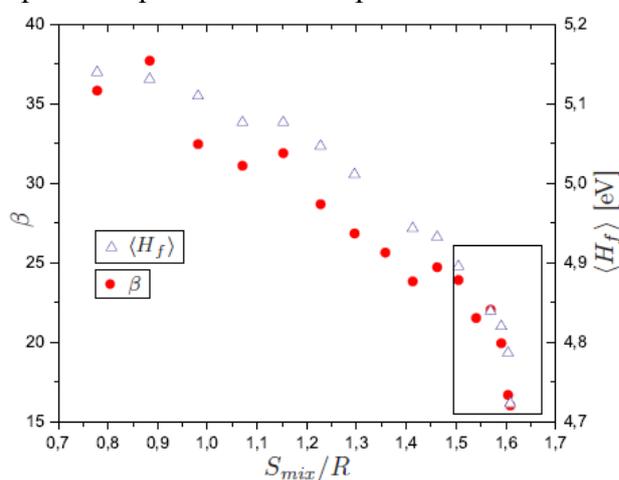


Рис.2. Средняя энтальпия формирования (справа) и сдвиговая восприимчивость (слева) межзельных дефектов в монокристаллах системы FeNiCrCoCu и в зависимости от энтропии смешения.

На рис. 2 показана зависимость средней энтальпии формирования межзельных дефектов  $\langle H_f \rangle$  от энтропии смешения. Во всех случаях величина  $\langle H_f \rangle$  более высокая по сравнению с таковой для отдельных компонентов, т.е. сплавы системы FeNiCrCoCu могут обладать хорошей радиационной устойчивостью. При этом более интенсивное изменение энтальпии формирования межзельных дефектов происходит в интервале высокоэнтропийных состояний (при  $S_{mix} > 1.5$ ), эта область выделена прямоугольником. На том же рис. 2 показана зависимость сдвиговой восприимчивости  $\beta$  межзельных дефектов от энтропии смешения. Видно, что рост  $S_{mix}$  приводит к монотонному изменению сдвиговой восприимчивости. Как и в случае энтальпии формирования, более сильное изменение  $\beta$  происходит в высокоэнтропийной области.

На рис. 3 показано сравнение оценок концентрации дефектов  $c_g$  и  $c_d$  стекол, рассчитанных на основе межзельной теории и из анализа распределений девиаторных компонент дипольных тензоров, соответственно [4]. Видно, что значения концентрации дефектов в обоих случаях достаточно разумные и качественно согласуются, особенно в высокоэнтропийной области, выделенной прямоугольником.

На рис. 4 приведены зависимости нормированных средних девиаторных компонент дипольных тензоров от энтропии смешения для дефектов в монокристаллах и стеклах. Нормировка делалась на значения соответствующих величин в состоянии с наибольшей энтропией смешения (т.е. при равенстве концентраций всех компонентов). Видно, что с ростом  $S_{mix}$  обе величины убывают. Как и для предыдущих характеристик дефектов, более интенсивное снижение происходит в высокоэнтропийной области, выделенной прямоугольником.

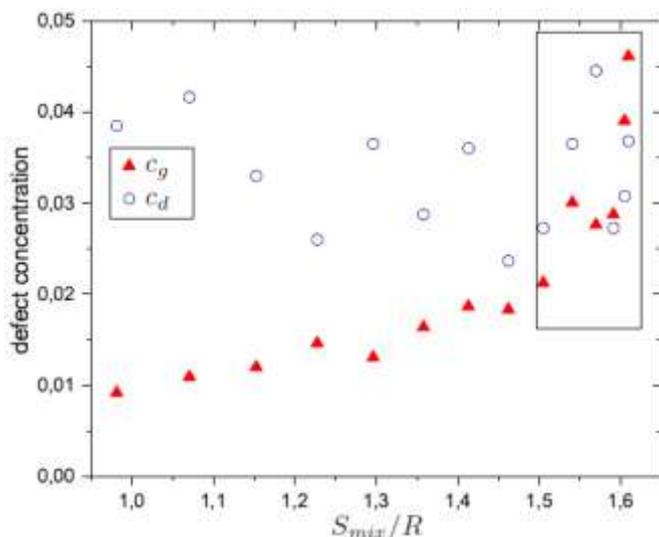


Рис.3. Концентрации дефектов в стеклах системы FeNiCrCoCu.

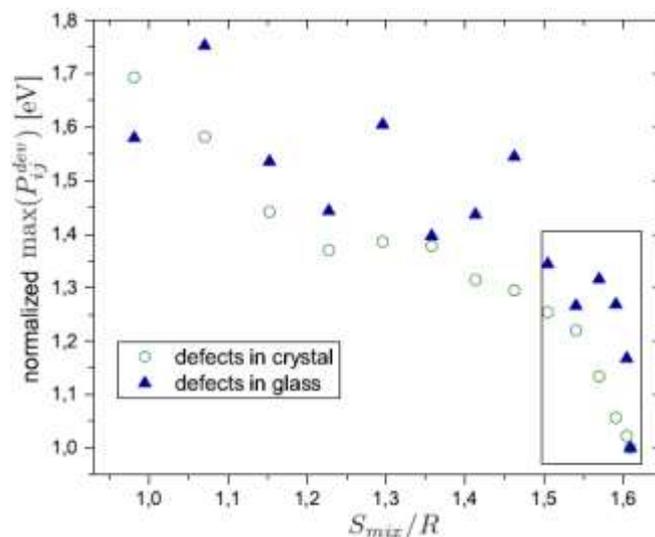


Рис.4. Нормированные средние значения девиаторных компонент дипольных тензоров дефектов в монокристаллах и стеклах системы FeNiCrCoCu в зависимости от энтропии смешения.

В итоге для 16-ти металлических сплавов системы FeNiCrCoCu, различающихся энтропией смешения, были рассчитаны средние энтальпии формирования межузельных дефектов в кристалле, их сдвиговые восприимчивости и девиаторные компоненты дипольных тензоров. Установлено, что с ростом энтропии смешения эти характеристики монотонно убывают, при этом убывание в области высокоэнтропийных состояний происходит быстрее. Для стекол того же состава были рассчитаны средние девиаторные компоненты дипольных тензоров подсистемы дефектов. Установлено, что с ростом энтропии смешения эти компоненты, как и в кристалле, монотонно убывают. Характеристики дефектов, как в кристаллическом, так и в стеклообразном состояниях, коррелируют с энтропией смешения. Выполнена оценка концентрации дефектов в стеклах, основанная на анализе распределений девиаторных компонент дипольных тензоров атомов. Показано, что при этом получают разумные величины концентрации дефектов, согласующиеся с соответствующими оценками на основе межузельной теории. Полученные результаты могут оказаться полезными для понимания роли энтропии смешения в формировании специфических свойств высокоэнтропийных сплавов в кристаллическом и стеклообразном состояниях.

#### Литература

1. Ye Y.F. High-entropy alloy: challenges and prospects / Y. F. Ye, Q. Wang, J. Lu, C.T. Liu, Y. Yang // *Materials Today* 2016, v. 19, p. 349.
2. Uporov S.A. Glass-forming ability, structure and magnetocaloric effect in Gd-Sc-Co-Ni-Al bulk metallic glasses / S.A. Uporov, R.E. Ryltsev, V.A. Bykov, N. S. Uporova, S.Kh. Estemirova, N.M. Chtchelkatchev // *Journal of Alloys and Compounds* 2021, v. 854, p. 157170.
3. Кончаков Р.А. Упругие диполи в кристаллических и стеклообразных алюминии и высокоэнтропийном сплаве Fe<sub>20</sub>Ni<sub>20</sub>Cr<sub>20</sub>Co<sub>20</sub>Cu<sub>20</sub> / Р. А. Кончаков, А. С. Макаров, А. С. Аронин, Н. П. Кобелев, В.А. Хоник // *Письма в ЖЭТФ* 2022, т. 115(5), с. 308.
4. Кончаков Р.А. Характеристики дефектов и энтропия смешения в высокоэнтропийных сплавах системы FeNiCrCoCu / Р.А. Кончаков, А.С. Макаров, Н.П. Кобелев, В.А. Хоник // *ЖЭТФ* 2024, т. 165, с. 367–373.

Работа поддержана Российским научным фондом в рамках проекта № 23-12-00162.

# ТВЁРДОФАЗНОЕ ПОЛУЧЕНИЕ МНОГОСЛОЙНЫХ Nb- И Mo-КОМПОЗИТНЫХ МАТЕРИАЛОВ С ИНТЕРМЕТАЛЛИЧЕСКИМ УПРОЧНЕНИЕМ И ЖАРОСТОЙКИМИ НАНОАЛМАНЫМИ (Cr-C)-ПОКРЫТИЯМИ ПОВЕРХНОСТИ

**В. П. Коржов<sup>1</sup>, В. М. Кийко<sup>1</sup>, И. С. Желтякова<sup>1</sup>, Т. С. Строганова<sup>1</sup>, В. Петков<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>Институт физики твёрдого тела РАН, 142432 Черногоровка, РФ.

<sup>2</sup>Институт металловедения, оборудования и технологий с гидро- и аэродинамическим центром Болгарской АН, 1574 София, Болгария

korzhov@issp.ac.ru

Жаростойкость конструкционных материалов из ниобия и молибдена традиционно достигалась легированием элементами, которые образовывали на поверхности изделий устойчивые защитные покрытия. Эффективными покрытиями считаются используемые в работе наноалмазные (Cr-C)-покрытия из силицидов тех же тугоплавких металлов – ниобия и молибдена.

В настоящей работе объектами жаростойких покрытий были жаропрочные многослойные композиты со структурами тонких Nb- или Mo-слоёв, чередующихся с ещё более тонкими слоями интерметаллических соединений этих металлов с алюминием  $Nb_3Al$  и  $Mo_3Al$ . «Более тонкими» вследствие того, что  $Me_3Al$ -слои ( $Me - Nb$  и  $Mo$ ) формировались в  $Me/Al$ -композитах при диффузионной сварке из Al-прослоек толщиной 5 мкм. Хрупкие «по природе» слои интерметаллидов, находясь в «пластичном окружении», придавали композитам с деформируемыми, или пластичными, матрицами прочность при комнатной и, тем более, при повышенных и высоких температурах.

Композиты получали по твердофазной технологии диффузионной сваркой многослойных пакетов под давлением 8,5 МПа при 1300°C в течение лишь 15 мин. Пакеты ~40 мм × 55 мм и толщиной  $t \sim 5$  мм (рис. 1) собирали из Mo- или Nb-фольг толщиной 40–50 мкм и Al-фольг толщиной 9 мкм. Режим сварки пакетов: давление – 8,5 МПа, температура – 1300°C, время – 15 мин. Следовательно реально исследования относятся к многослойным Nb/Al- и Mo/Al- композитам с нанесенными на них электрохимическим способом жаростойким Cr-покрытиями с карбидными наночастицами из композит-образующих элементов.

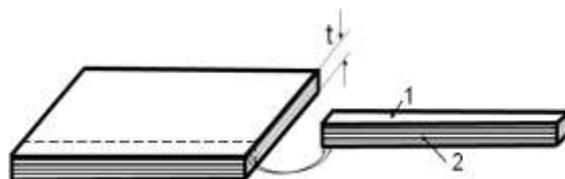


Рис. 1. Пакет из Nb- или Mo-фольг и вырезанный из него стержень квадратного сечения [ $t$  – толщина пакета, 1 и 2 – соответственно верхняя (гладкая) и боковая (многослойная) поверхности стержня]

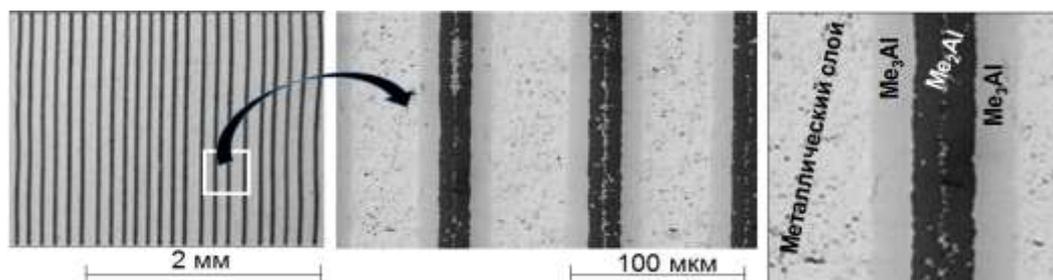


Рис. 2. Данные растровой электронной микроскопии. Многослойная структура плоских композитов при малом и большом увеличении после сварки при 1300°C под давлением:  $Me - Mo$  или  $Nb$

После сварки многослойная структура пакетов состояла из металлических слоёв и 3-слойных диффузионных зон  $Me_3Al/Me_2Al/Me_3Al$ , где:  $Me$  –  $Mo$  или  $Nb$  (рис. 2). Достаточно было сварки в течение 15-ти минут, чтобы сформироваться в композите 3-слойной диффузионной зоны из двух слоёв  $Me_3Al$  и одного слоя  $Me_2Al$ . После более продолжительной сварки или, вследствие нагрева композита до более высоких температур, 3-слойные зоны трансформировались в слои со структурой только из соединения  $Me_3Al$  ( $Me$  –  $Nb$  или  $Mo$ ) с температурой плавления более  $2000^\circ C$ .

Так как при сварке пакеты отделялись от пуансонов прокладками из термически расширенного графита (ТРГ), то поверхности пакетов покрывались тонкими карбидными слоями  $NbC$  или  $MoC$  с характерным рельефом (рис. 3). Из таких многослойных пластин для последующих исследований нарезали  $Mo/Al$ - и  $Nb/Al$ -стержни квадратного сечения (рис. 4).

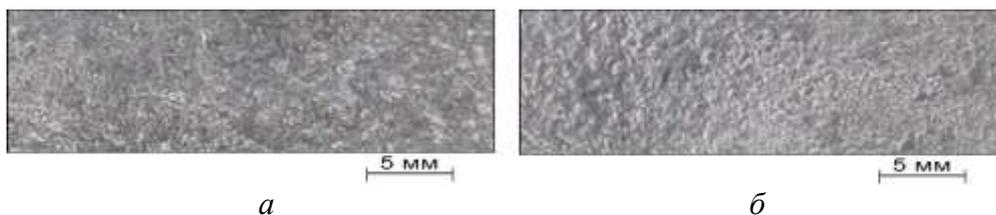


Рис. 3. Микроструктура поверхности композитов  $Nb/Al$  (а) и  $Mo/Al$  (б) с покрытиями  $NbC$  и  $MoC$  после сварки при  $1300^\circ C$  в течение 30 мин под давлением  $\sim 1$  МПа

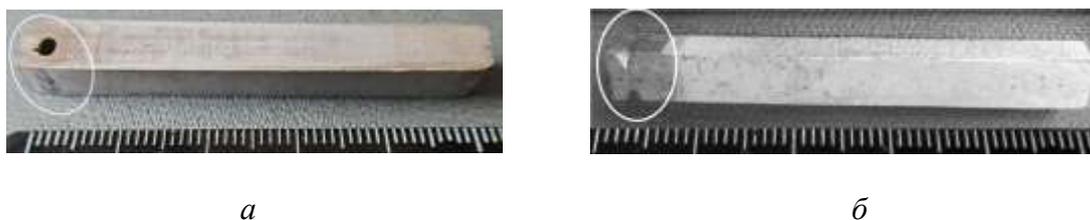


Рис. 4.  $Mo/Al$ - (а) и  $Nb/Al$ -стержни (б), подготовленные к нанесению покрытий

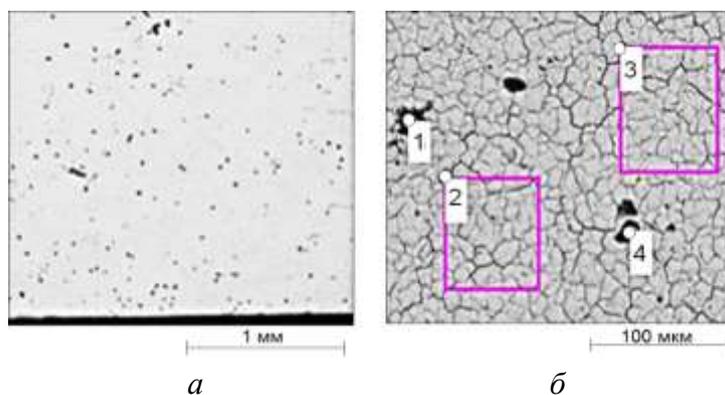


Рис. 5. Макро- и микроструктура  $Cr$ -нано алмазного покрытия на  $Mo$ -границе  $Mo/Al$ -композитного стержня при малом (а) и большом (б) увеличении: 1 и 4 – анализ включений с  $Cr$ , 2 и 3 – площадки рентгено-спектрального анализа

При подготовке стержней для нанесения на их поверхности покрытий выбирали способ подключения их в электрическую цепь, для чего в торцах стержней проделывали сквозное отверстие или паз (см. рис. 4, а и б). В итоге был выбран паз.

Последующий анализ показал, что покрытие состояло на 97 ат. % из хрома, остальное – кислород (рис. 5, б; 2- и 3-площадки). Тёмные включения имели состав тоже с преобладанием хрома: 25,8–68,3  $Cr$ , 3,6–4,5  $Al$ ; 2,6–7,4  $Si$  и 14,4–45,1 ат. %  $O_2$ . Молибден, как металл подложки, не обнаруживался ни в одном из спектров на уровне сотых долей процента, что положительно характеризовало покрытие.

Обратимся к покрытиям на одной из двух граней Мо-стержня с многослойными структурами Мо/Мо<sub>3</sub>Al/Мо/.../Мо, ортогональных рассмотренным поверхностям.

На рис. 6,а кроме поверхности с Cr-покрытием, присутствовали кажущиеся непокрытыми участки Мо-фольг, хотя соседние с ними торцы из химического соединения Мо<sub>3</sub>Al явно смотрятся с несущими на себе защитные покрытия. До их нанесения поверхность состояла из чередовавшихся тонких Мо- и ещё более тонких Мо<sub>3</sub>Al-слоёв. На рисунке они, хоть и обозначены, как Мо<sub>3</sub>Al, но, в отличие от Мо-слоя, явно содержали на себе хромовое покрытие. Как и должно быть, они были заметно тоньше Мо-слоёв потому, что толщина Al-слоя, из которого они образовались, была больше 9 мкм – исходной толщины Al-фольг.

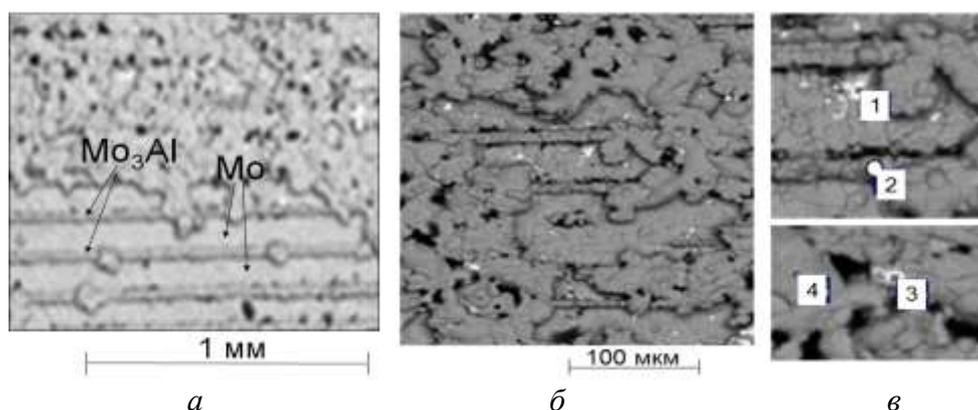


Рис. 6. Макро- и микроструктуры Cr–нано алмазного покрытия на многослойной грани Мо/Al-стержня при малом (а) и большом (б, в) увеличениях: 1, 2, 3 и 4 – «точки» локального РС-анализа

Микроструктура покрытия поверхности стержня показана на рис. 6, б. Как было уже замечено, покрытие на его слоистой поверхности могло быть остаться ещё не полностью завершённым, так как нередко обнаруживались светлые точечные включения, которые могут «свидетельствовать» о присутствии молибдена (см. анализы 1 и 3). Хорошо видны покрытия на торцах слоёв интерметаллического соединения Мо<sub>3</sub>Al, образовавшегося в результате диффузионной сварки. Этому соответствует анализ 2.

Численные результаты анализа (см. рис. 6, в) показали, что молибден лишь локально присутствовал в светлых точечных образованиях 1 и 3: до 61 ат. %, остальное – были Cr, Al и O<sub>2</sub>. Средние концентрации элементов по спектрам 2 (на слое Мо<sub>3</sub>Al) и 4 (на Мо-слое) были на 100% из хрома и кислорода – 98,3 Cr; 1,6 O<sub>2</sub>; 0,07 Мо и 0,03 ат. % Al.

И в заключение – о наноалмазных частицах в покрытии. Наночастицы – это «продукт» в большей степени неметаллического происхождения. Поэтому электронный луч «видит» их в виде тёмных точечных включений (см., например, рис. 5, а и б) в покрытии на поверхности композита, которые как-то влияют на его качество.

# ЖАРОСТОЙКОСТЬ МНОГОСЛОЙНЫХ Nb- И Mo-КОМПОЗИТОВ С ИНТЕРМЕТАЛЛИЧЕСКИМ УПРОЧНЕНИЕМ И (Cr-C)-ПОКРЫТИЯМИ

**В. П. Коржов<sup>1</sup>, В. М. Кийко<sup>1</sup>, И. С. Желтякова<sup>1</sup>, Т. С. Строганова<sup>1</sup>, В. Петков<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>Институт физики твердого тела РАН, 142432 Черноголовка, РФ.

<sup>2</sup>Институт металловедения, оборудования и технологий с гидро- и аэродинамическим центром Болгарской АН, 1574 София, Болгария  
korzhov@issp.ac.ru

Хромовые электролитические покрытия на металлах известны своей жаростойкостью. Введение в них алмазоподобных наноразмерных частиц должно было ещё больше её повысить.

Стержни, вырезанные из многослойных пластин, проходили тщательную подготовку поверхности. Её шлифовали (1), обрабатывали в органическом растворителе (1), в кислотно-щелочном растворе перекиси водорода со специальной добавкой (2) и затем в смеси кислот HNO<sub>3</sub>, HF и H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> (3) и только после этого подвешивали к катоду и погружали в электролит. Покрываемые поверхности Nb- и Mo-стержней перед травлением обрабатывали 30%-раствором Готовили два электролита. Первый был стандартным для Cr с отношением хромового ангидрида и серной кислоты 100:1. Второй электролит содержал нано алмазные частицы, полученные детонационным синтезом. Его готовили в виде водной суспензии с концентрацией нано-частиц ~10%.

Результаты испытаний на жаростойкость Mo/Al- и Nb/Al-компози́тов стержневой конфигурации с покрытиями представлены на рис. 1. Так как взаимодействие молибдена с атмосферой в печи происходило с образованием летучих соединений, то возникавшая при испытаниях на поверхности стержня окалина q удалялась сама. При 800°C Mo/Al-композит с покрытием простоял весь отведенный ему период времени, не изменяя веса. Но, при 1000°C он стал терять вес уже с первых минут нагрева (рис. 1, кривая 2). В итоге же это привело к «выгоранию» стержня, но не покрытия.

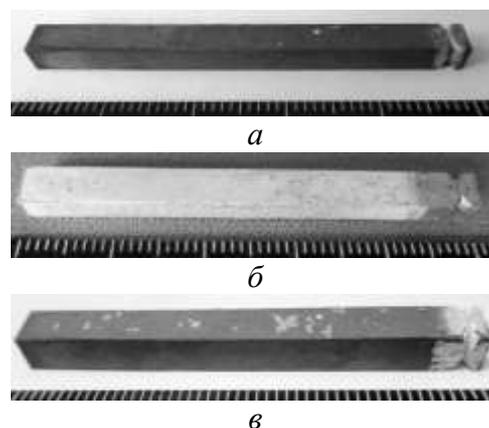
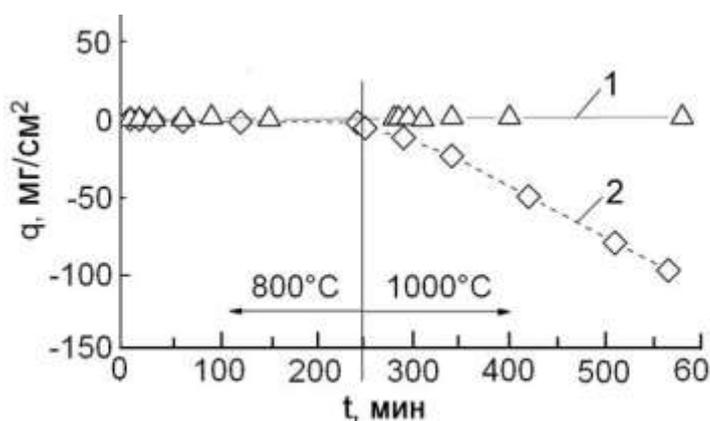


Рис. 1. Удельные изменения массы Nb/Al- (1) и Mo/Al-стержней (2) с покрытиями в зависимости от времени выдержки на воздухе при 800°C, 4 ч и при 1000°C, 6 ч

Рис. 2. Композит Nb/Al: до испытаний (а), после нагрева на воздухе при 800°C в течение 90 мин (б) и при 800°C, 280 мин + 1000°C, 300 мин (в)

Испытания на жаростойкость проводили в воздушной атмосфере печи с нагревателями из сплава Fe-Cr-Al. Удельную характеристику жаростойкости q рассчитывали по формуле:

$$q = (m_1 - m_2)/S,$$

где:  $m_1$  и  $m_2$  – массы композитов с покрытием после и до опытов,  $S$  – площадь поверхности образца до испытаний. Массу определяли взвешиванием, жаростойкость – используя один

образец при нарастающем времени его выдержки в печи. Результаты испытаний на жаростойкость Mo/Al- и Nb/Al-композитов стержневой конфигурации с покрытиями представлены на рис. 1.

Значительно лучше прошёл испытания Nb/Al-стержень с покрытием. Его испытания на жаростойкость показаны на том же рисунке и представляют собой прямую линию 1. Взвешивание стержней проводили без окалины. Если же  $q(t)$  – горизонтальная, то нет и окалины, так как нет взаимодействия испытуемого образца с атмосферой (1).

Показано (рис. 2), что Nb/Al-стержень после испытаний пребыванием при 1000°C полностью сохранил свою геометрическую форму. В том числе, никак не нарушилась и его концевая выемка, сделанная под провод для подключения стержня в электрическую цепь нанесения покрытия. Изменился, став тёмным, только цвет покрытия. После 800°C покрытие стало полностью чёрного цвета, а после 1000°C на нём проявились светлые пятна (рис. 2, в).

Особое объяснение требуется в отношении покрытия на композите Mo/Al (см. рис. 3). Поэтапный критический осмотр Mo/Al-композита показал, что его эрозия началась и продолжилась от левого торца, имевшего «под электропровод», в отличие от Nb/Al-композита, технологическое отверстие вместо выемки с плохим или отсутствующим покрытием, потому что правый торец Mo/Al-стержня оставался целым в процессе всего времени испытания (см. рис. 3, г). Отсюда наиболее вероятный вывод, что, не будь отверстия, многослойный Mo/Al-стержень прошёл бы испытания нагревом на воздухе не хуже, чем Nb-стержень.

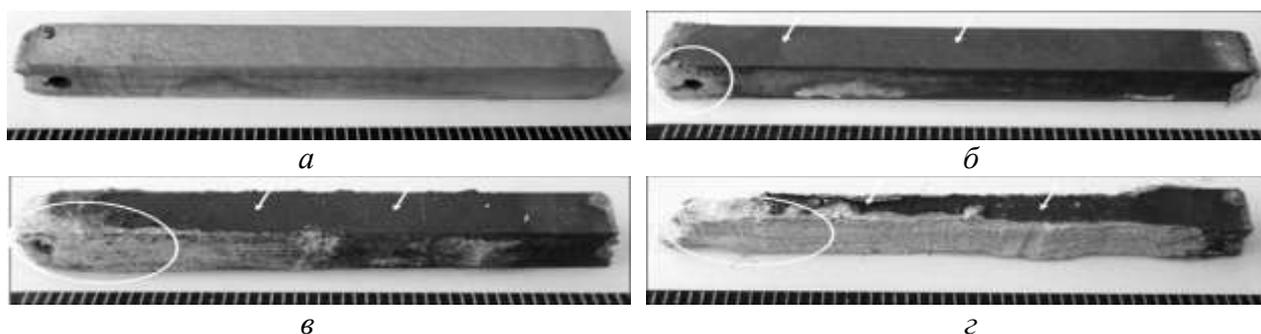


Рис. 3. Композит Mo/Al до испытаний (а), после нагрева на воздухе 800°C в течение 60 мин (б), 800°C, 242 мин + 1000°C, 30 мин (в) и 800°C, 242 мин + 1000°C, 60 мин (г).

Стрелками показано защитное покрытие, нетронутое температурной коррозией

Прослеживается последовательность событий, показывающая, что коррозия Mo-композита началась от его левого торца с отверстием. В конечном итоге покрытие, потеряв опору, начало само разрушаться.

Поверхность черного цвета (см. рис. 3, г) – это оставшееся после испытаний защитное покрытие на ещё уцелевшем верхнем Mo-слое. Боковые слои защитного покрытия, бывшие на многослойных поверхностях Mo/Mo<sub>3</sub>Al и потерявшие в течение испытаний свою опору, поломались и рассыпались.

Испытания на жаростойкость были в воздушной атмосфере печи с нагревателями из сплава Fe–Cr–Al. Удельную характеристику жаростойкости  $q$  рассчитывали по формуле:  $q = (m_1 - m_2)/S$ , где:  $m_1$  и  $m_2$  – массы композитов с покрытием после и до опытов,  $S$  – площадь поверхности образца до испытаний. Массу определяли взвешиванием, жаростойкость – используя один образец при нарастающем времени его выдержки в печи. Результаты испытаний на жаростойкость Mo/Al- и Nb/Al-композитов стержневой конфигурации с покрытиями представлены на рис. 1.

Так как взаимодействие Mo с атмосферой в печи происходило с образованием летучих соединений, то окалина на стержнях удалялась самопроизвольно. При 800°C Mo/Al-композит с покрытием простоял весь отведенный ему период времени, не изменяя веса. Но, при 1000°C он начал терять вес уже с первых минут нагрева (см. рис. 1, кривая 2), что

привело к «выгоранию» самого композитного стержня, но, как будет показано далее, не покрытия.

Изменение внешнего вида Nb/Al- и Mo/Al-композитов в процессе испытаний показаны соответственно на рис. 2 и 3. Видно, что Nb/Nb<sub>3</sub>Al- стержень со слоистой структурой из Nb- и Nb<sub>3</sub>Al-слоёв, покрытый жаростойким Cr-нано алмазным покрытием, удовлетворительно прошёл испытания на жаростойкость. Суммарное время испытаний составило 10 ч, из них 6 ч пришлось на температуру 1000°C.

Показано (рис. 2), что Nb/Al-стержень после испытаний пребыванием при 1000°C полностью сохранил свою геометрическую форму. В том числе, никак не нарушилась и его концевая выемка, проделанная под провод для подключения стержня в электрическую цепь нанесения покрытия. Изменился, став тёмным, только цвет покрытия. После 800°C покрытие стало полностью чёрного цвета, а после 1000°C на нём проявились светлые пятна (рис. 2, в). Взвешивание стержней проводили без окалина. Если же  $q(t)$  – горизонтальная, то нет и окалина, так как нет взаимодействия испытуемого образца с атмосферой (1).

## МИКРОСТРУКТУРА И МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МЕДНОГО МАТРИЧНОГО КОМПОЗИТА АРМИРОВАННОГО ГРАФЕНОМ

**Г.Ф. Корзникова<sup>1</sup>, Г.Р. Халикова<sup>1</sup>, А.Ф. Алетдинов<sup>1</sup>, А. М. Казаков<sup>1,2</sup>, Е.А. Корзникова<sup>1,2</sup>**

<sup>1</sup>*Институт проблем сверхпластичности металлов РАН, Уфа*

<sup>2</sup>*Уфимский университет науки и технологий, Уфа*

*gfkorznikova@gmail.com*

Технический прогресс в современной электронике приводит к миниатюризации высокопроизводительных электронных устройств для повышения доступности и удобства пользователя. Такие интеллектуальные устройства требуют эффективного рассеивания тепла и высокой проводимости, чтобы избежать преждевременных сбоев, что сложно из-за ограничений компактной конструкции. При разработке материалов с высокой энергетической эффективностью во многих случаях требуется одновременно высокая электропроводность и высокая механическая прочность. Среди всех металлов медь занимает второе место по электро- и теплопроводности после серебра. Однако чистая медь имеет низкую прочность и твердость. Прочность зависит от микроструктуры и химического состава, и наиболее известными подходами к упрочнению металлов являются легирование, измельчение зерна и деформационная обработка. Однако в процессе легирования, как за счет образования твердого раствора, так и за счет упрочнения второй дисперсной фазы, электропроводность снижается. Например, легирование чистой медью позволяет увеличить предел текучести в два-три раза, но электропроводность медных сплавов составляет лишь половину от чистой меди или даже ниже. Упрочнение измельчения зерна и деформационное упрочнение, по существу, заключаются в ограничении распространения и перемещения решеточных дислокаций, являющихся носителями пластической деформации. Фактически все эти подходы основаны на модуляции микроструктуры путем введения в металлы таких дефектов, как границы зерен, дислокации, межфазные границы, атомы растворенных веществ и вторые фазы, чтобы затруднить движение дислокаций. В то же время такие дефекты увеличивают рассеяние проводящих электронов и уменьшают длину свободного пробега электронов, увеличивая тем самым удельное электросопротивление металла. Таким образом для создания высокопрочного и высокопроводящего металла необходимо сформировать подходящую микроструктуру, в которой движения дислокаций эффективно блокируются и в то же время рассеяние проводящих электронов сводится к минимуму. Известно, что двойниковые границы представляют собой особый вид когерентной границы, включающий атомные плоскости по обе стороны границы, расположенные зеркально-симметрично, способные блокировать движение дислокаций подобно обычным большеугловым границам зерен и усиливать механическую прочность материала, при этом электрическое сопротивление таких когерентных границ примерно на порядок ниже, чем у обычных большеугловых границ зерен. Образцы высокопрочной медной фольги с нанодвойниками были успешно изготовлены исследователями методом импульсного электроосаждения. Однако толщина таких фольг не превышает 20 мкм, что резко ограничивает их применение. Одним из способов изготовления объемных металломатричных композитов является интенсивная пластическая деформация кручением (ИПДК) под высоким давлением. В работе продемонстрировано развитие этого перспективного направления, и применение его для получения металломатричного композита армированного графеном путем компактирования тонких фольг меди, покрытых монослоем графена. Представлены данные анализа микроструктуры и механических свойств.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект № 23-29-00863.

## МОЛЕКУЛЯРНО-ДИНАМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ДИСПЕРСИОННОГО УПРОЧНЕНИЯ ИНТЕРМЕТАЛЛИДНЫМИ ФАЗАМИ В ВОЛЬФРАМЕ

**Е.А. Корзникова<sup>1,2,3</sup>, А.М. Казаков<sup>1,2</sup>, Ю.Р. Шарапова<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>*Уфимский университет науки и технологий, Уфа*

<sup>2</sup>*Институт проблем сверхпластичности металлов РАН, Уфа*

<sup>3</sup>*Академия Наук Республики Башкортостан, Уфа*

*elena.a.korznikova@gmail.com*

В металлургии для обеспечения высокой прочности конструкционных материалов применяются различные методы упрочнения, такие как упрочнение твердым раствором, дислокационное упрочнение и фазовые превращения. Одним из наиболее эффективных способов является дисперсионное упрочнение, при котором осажденные фазы, часто представляющие собой интерметаллиды, некогерентные с основной матрицей, создают значительное сопротивление движению дислокаций. Это приводит к значительному упрочнению материала. Однако выделение дисперсных частиц может привести к нежелательному охрупчиванию, что представляет риск при эксплуатации материалов в экстремальных условиях.

Вольфрам широко используется в условиях облучения и других экстремальных воздействий. Под воздействием радиации в вольфраме образуются различные дефекты, включая поры, дислокационные петли и твердые дисперсные фазы. Взаимодействие дислокаций с этими дефектами остается недостаточно изученным, что подчеркивает важность и необходимость дальнейших исследований в этой области.

В данной работе исследуется влияние температуры, формы и размера различных интерметаллидных фаз системы W-Re (ОЦК, сигма, хи и ГПУ) на механические свойства вольфрама с помощью метода классической молекулярной динамики. Этот метод уже не раз успешно применялся при исследовании различных условий воздействия на кристаллическую решетку – от армирования углеродными нанотрубками [1] до изучения краудионов [2].

Были рассмотрены цилиндрические и сферические фазы, когерентные и некогерентные по отношению к матрице вольфрама. К когерентным фазам относятся сферические и цилиндрические частицы ОЦК фазы, полученные путем замены атомов вольфрама на атомы рения в соотношении 50 и 75%. Сигма-фаза представляет собой сверхструктуру  $L1_0$  на основе ГЦК решетки со стехиометрией WRe. Хи-фаза является сверхструктурой  $L1_2$  на основе ОЦК решетки со стехиометрией WRe<sub>3</sub>. ГПУ фаза полностью состоит из атомов рения.

Анализ результатов показал, что ОЦК фаза слабо препятствует движению дислокаций, но увеличение содержания рения в частице повышает упрочнение больше, чем увеличение размера частицы. Введение сигма-фазы в матрицу вольфрама вызывает образование большого количества дислокаций несоответствия вокруг частиц, что способствует упрочнению. Эти дислокации делают сигма-фазу самым прочным препятствием для краевой дислокации. Краевая дислокация преодолевает сферическую сигма-фазу по механизму Орована, в отличие от других фаз, которые она перерезает.

Хотя хи- и ГПУ фазы также некогерентны основной матрице вольфрама, вокруг них образуется меньше дислокаций несоответствия. Их вклад в упрочнение определяется формой, размером и содержанием рения. Увеличение размера частиц и содержания рения в интерметаллиде повышает критическое напряжение сдвига, поэтому ГПУ фаза несколько прочнее хи-фазы. Для перерезания цилиндрического дефекта требуется большее напряжение, чем для сферического, из-за тепловых флуктуаций атомов и смещения линии движения дислокации от экватора сферической фазы.

Полученные результаты улучшают понимание механического поведения радиационно-облученного вольфрама, что ценно для проектирования и эксплуатации термоядерных реакторов.

Исследование выполнено при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках государственного задания Уфимского университета науки и технологий (№ 075- 03-2024-123/1) молодежной исследовательской лаборатории “Металлы и сплавы в условиях экстремальных воздействий”.

#### Литература

1. Янковская У.И., Захаров П.В. Устойчивость к нагреву кристалла платины, армированного углеродными нанотрубками // *Materials. Technologies. Design*. 2021. Т. 3, № 4. С. 64–67.
2. Kolesnikov I.D., Shepelev I.A. Excitation and propagation of 1-crowdion in bcc niobium lattice // *Materials. Technologies. Design*. 2022. V. 4, № 1. pp. 5–10.

## ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ГЕРМЕТИЗАЦИИ ПРЕСС-ФОРМЫ НА ПРОЦЕСС ХОЛОДНОГО СПЕКАНИЯ КЕРАМИКИ BaTiO<sub>3</sub>

М.В. Корнюшин<sup>1,2</sup>, Ю.Д. Ивакин<sup>3</sup>, А.А. Холодкова<sup>1,3</sup>, И.Д. Акиншин<sup>3</sup>, А.В. Смирнов<sup>3</sup>

<sup>1</sup>*МИРЭА - Российский технологический университет, Москва, Россия*

<sup>2</sup>*Московский Политех, Москва, Россия*

<sup>3</sup>*Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова, Москва, Россия*  
kornyushin@mirea.ru

Понижение температуры спекания керамики является актуальной научно-исследовательской задачей. Эксплуатация печей при температурах от 1200 °С до 1600 °С и выше приводит не только к значительному расходу электроэнергии и вредных выбросов в атмосферу, но и к ускоренному выходу из строя дорогостоящих частей: нагревательных элементов и футеровки. Обжиг при высоких температурах помимо спекания обычно приводит к укрупнению зерен и снижению диэлектрических характеристик материала [1, 2].

С целью сдерживания роста зерен и повышения функциональных свойств керамики были разработаны такие методы как горячее прессование, микроволновое спекание и искровое плазменное спекание [3]. Наиболее перспективным с точки зрения снижения рабочей температуры и активно развивающимся с момента первой публикации в 2016 году [4] является процесс холодного спекания (англ. cold sintering process – CSP). Процесс холодного спекания (далее ХС) – это новый способ спекания керамики в присутствии воды или водных растворов, которые играют роль активаторов процесса, с приложением одноосного давления (как правило, не более 500 МПа), которое обеспечивает уплотнение порошкового материала и его спекание при температуре ниже 450 °С [5].

Присутствие водосодержащей «жидкой фазы», являющейся активирующей добавкой, в процессе ХС необходимо, но механизм ее действия остается дискуссионным. Вода в том или ином состоянии может удаляться из рабочего объема через зазор между матрицей и пуансоном в процессе ХС. Герметизация пресс-формы может оказать существенное влияние на уплотнение и рост зерен керамики в ходе ХС. В настоящее время в литературе практически отсутствуют данные по исследованию влияния герметизации пресс-формы за исключением нескольких работ, посвященных ХС ZnO [6–8].

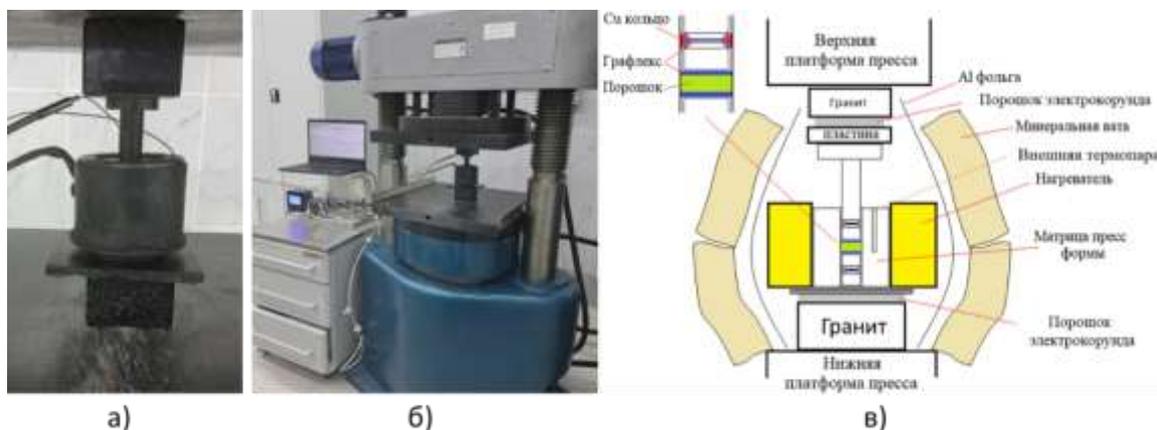
Данная работа посвящена исследованию влияния герметизации пресс-формы на процесс ХС BaTiO<sub>3</sub>. В работах [9–11] описано изготовление образцов керамики BaTiO<sub>3</sub> с относительной плотностью не менее 90–95 % при температурах от 150 °С до 300 °С, однако давление, при котором происходил процесс ХС, составляло не менее 350 МПа. Авторы работы [7] продемонстрировали, что герметизация позволяет снизить давление ХС с 300 МПа до 150 МПа для достижения тех же свойств, что и без герметизации.

В качестве исходного материала был использован порошок BaTiO<sub>3</sub> (ЗАО «НПФ «Люминофор», Россия, Марка ТБК-2, ТУ 20.59.59-057-48591565-2018). Кристаллогидрат Ba(OH)<sub>2</sub>·8H<sub>2</sub>O (АО «Реахим», Россия, ГОСТ 4107-78) в количестве 16 масс. % использовали как активирующую добавку при проведении ХС аналогично работам [9–11].

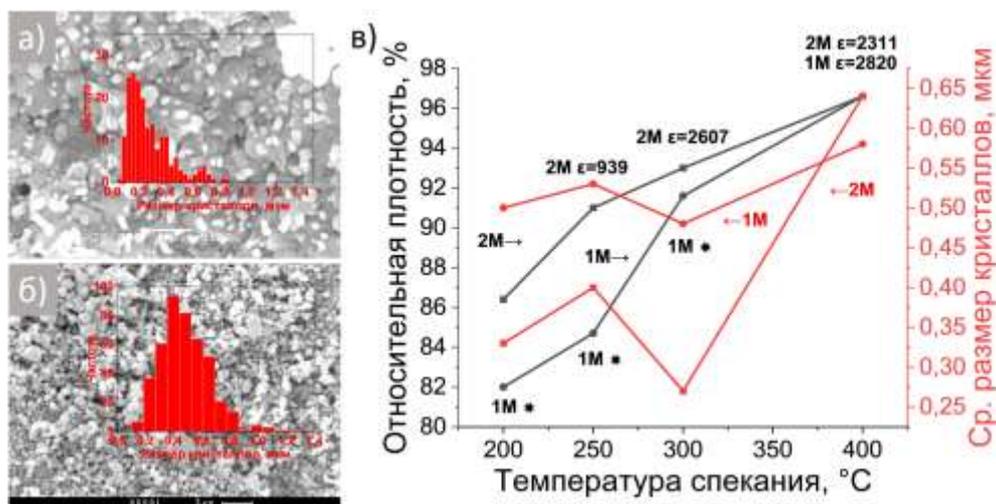
Процесс ХС проводили в стальной пресс-форме, содержащей два составных пуансона диаметром 17 мм, между которыми располагался исходный порошок. Спекание проводили двумя способами: с герметизацией медными кольцами (2М) и без герметизации (1М). Медные кольца устанавливали между составными частями каждого из пуансонов. Для теплоизоляции пресс-форму с порошком и кольцевой нагреватель, установленный вокруг неё, обматывали алюминиевой фольгой и муллитокремнеземистой ватой. Установка для холодного спекания и схема её сборки представлены на рисунке 1.

Спекание проводили при постоянном давлении 220 МПа и температурах от 200 °С до 400 °С. Все образцы выдерживали при максимальной температуре и постоянном давлении в течение 1 ч. Результаты ХС представлены на рисунке 2.

Плотность керамических образцов определяли методом гидростатического взвешивания в соответствии с ГОСТ 2409–2014. Микроструктуру керамики исследовали с помощью сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) JSM-6390 LA (JEOL Ltd., Япония). Для определения диэлектрических характеристик керамические образцы в форме дисков были отшлифованы и металлизированы с торцевых сторон. Емкостные измерения проводили с помощью измерителя иммитанса серии LCR-78200 (GW Instek, Тайвань) при комнатной температуре, частота приложенного поля 1 МГц.



а) – собранная пресс-форма для ХС без теплоизоляции; б) – собранная установка для ХС на гидравлическом прессе, в) – схема установки для ХС.  
Рис. 1. Установка для холодного спекания керамики



а) СЭМ-изображения образцов керамики ХС ВаTiO<sub>3</sub>, изготовленной при температуре 300 °С способом 2М; б) то же способом 1М; в) зависимость влияния температуры и герметизации пресс-формы на относительную плотность, средний размер зерен и относительную диэлектрическую проницаемость ( $\epsilon$ ) керамики. Гистограммы показывают распределения зерен керамики по размерам.

Рис. 2. Результаты ХС ВаTiO<sub>3</sub>. Звездочкой отмечены эксперименты, в которых образцы разрушились при вынимании из пресс-формы

При герметизации пресс-формы медными кольцами плотная керамика с относительной плотность 91 % формируется в результате ХС при 250 °С, а без герметизации – только от 300 °С. При 300 °С наблюдается резкое увеличение доли субмикронных зерен для обоих способов сборки пресс-формы, что видно на СЭМ-изображениях и соответствует излому графика на рисунке 3 (в). При температуре 400 °С происходит образование крупных зерен с максимальным размером 5 мкм при способе 2М и 1 мкм при способе 1М. Образцы керамики, спеченные при температурах от 200 °С до 300 °С способом 1М, раскалывались

при извлечении из пресс-формы, из-за чего измерение диэлектрических свойств было невозможно.

Измерения диэлектрических свойств образцов керамики ХС, спеченных при температурах 300 °С и 400 °С при обоих способах сборки пресс-формы, демонстрируют сопоставимые значения на уровне свойств керамики, изготовленной традиционным способом. Для способа 2М значение  $\epsilon$  2607 достигается в результате ХС при 300 °С. Повышение температуры ХС по способу 2М до 400 °С приводит к снижению  $\epsilon$  до 2311. Связано это, вероятно, с резким увеличением размера зерен керамики. Для способа 1М измерить  $\epsilon$  удалось только для образцов после ХС при температуре 400 °С, она составила 2820. Разница в результатах способов сборки пресс-формы при данной температуре также, вероятно, связана с разницей максимальных размеров зерен.

Полученные в настоящей работе результаты демонстрируют, что герметизация пресс-формы заметно влияет на процесс уплотнения, структуру и свойства керамики при ХС. С герметизацией пресс-формы изготовление образцов керамики при заданных условиях возможно уже при 250 °С, в то время как без герметизации только при 400 °С. Обусловлено это, вероятно, тем, что герметизация пресс-формы обеспечивает постоянство давления паров воды при спекании, что ускоряет массоперенос с её участием, определяющий как уплотнение керамики, так и рост кристаллов в ходе холодного спекания.

Работа выполнена в рамках учета индикаторов по проектам, финансируемым из гос. бюджета или других внешних источников: Национальный проект «Наука и университеты» для достижения результата «Создание новых лабораторий, в том числе под руководством молодых перспективных исследователей (нарастающий итог)». **FSFZ-2022-0003.**

#### Литература

1. Zhang Y. et al. High performance BaTiO<sub>3</sub>-based BME-MLCC nanopowder prepared by aqueous chemical coating method //Journal of the American Ceramic Society. – 2012. – Т. 95. – №. 5. – С. 1628-1633.
2. Jiao T. J. et al. High tunability and low loss via establishing an internal electric field in LiFe<sub>5</sub>O<sub>8</sub>/Ba<sub>0.6</sub>Sr<sub>0.4</sub>TiO<sub>3</sub> composite films using chemical solution deposition method //Applied Surface Science. – 2022. – Т. 590. – С. 153112.
3. Guo J. et al. Cold sintering: progress, challenges, and future opportunities //Annual Review of Materials Research. – 2019. – Т. 49. – С. 275-295.
4. Guo J. et al. Cold sintering: a paradigm shift for processing and integration of ceramics //Angewandte Chemie. – 2016. – Vol. 128. – №. 38. – P. 11629–11633.
5. Galotta A., Sglavo V. M. The cold sintering process: A review on processing features, densification mechanisms and perspectives //Journal of the European Ceramic Society. – 2021. – Vol. 41. – №. 16. – P. 1–17.
6. Ndayishimiye A. et al. Comparing hydrothermal sintering and cold sintering process: Mechanisms, microstructure, kinetics and chemistry //Journal of the European Ceramic Society. – 2020. – Т. 40. – №. 4. – С. 1312-1324.
7. Kang X. et al. Mechanism studies of hydrothermal cold sintering of zinc oxide at near room temperature //Journal of the American Ceramic Society. – 2019. – Т. 102. – №. 8. – С. 4459-4469.
8. Smirnov A. V. et al. Cold sintering process of zinc oxide ceramics: Powder preparation and sintering conditions effects on final microstructure //Inorganics. – 2022. – Т. 10. – №. 11. – С. 197.
9. Sada T. et al. High permittivity BaTiO<sub>3</sub> and BaTiO<sub>3</sub>-polymer nanocomposites enabled by cold sintering with a new transient chemistry: Ba(OH)<sub>2</sub>·8H<sub>2</sub>O //Journal of the European Ceramic Society. – 2021. – Т. 41. – №. 1. – С. 409-417.
10. Sada T. et al. Enhanced high permittivity BaTiO<sub>3</sub>-polymer nanocomposites from the cold sintering process //Journal of Applied Physics. – 2020. – Т. 128. – №. 8.
11. Sada T. et al. Surface modification of BaTiO<sub>3</sub> with catechol surfactant and effects on cold sintering //Journal of Applied Physics. – 2021. – Т. 129. – №. 18.

## СТРУКТУРНОЕ ИЗМЕЛЬЧЕНИЕ ТИТАНА МЕТОДОМ АСИММЕТРИЧНОЙ ПРОКАТКИ

Мисоченко А.А.<sup>1</sup>, Корольков О.Е.<sup>1</sup>, Бирюкова О.Д.<sup>2</sup>, Песин А.М.<sup>2</sup>, Столяров В.В.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>*Институт машиноведения им. А.А. Благонравова РАН, Москва, РФ*

<sup>2</sup>*Магнитогорский государственный технический университет им. Г.И. Носова,  
Магнитогорск, РФ  
41zh1k@mail.ru*

Использование титана и его сплавов как конструкционного материала достаточно широко, особенно в медицинской и авиатехнической отрасли, для которых остро стоит вопрос увеличения прочностных характеристик материалов, в том числе технически чистого титана разной чистоты. Одним из направлений повышения прочности является измельчение структуры титана, что на сегодняшний день является актуальной и практически значимой задачей для обработки металлов давлением (ОМД) и материаловедения. Известно, что для измельчения структуры титана в объемных полуфабрикатах необходимы большие степени деформации, в связи с чем часто используются такие методы интенсивной пластической деформации (ИПД), как ИПДК, РКУП, всесторонняя ковка, винтовая экструзия [1,2]. Однако для длинномерных полуфабрикатов тонкого сечения реализовать перечисленные методы практически невозможно.

Одним из перспективных методов ОМД на сегодняшний день является способ асимметричной прокатки, с помощью которого возможно получать ультрамелкозернистые (УМЗ) структуры в легких металлах и сплавах [3-5]. Анализ исследований по асимметричной прокатке и ее влиянию на свойства и структуру титана и его сплавов показал, что они достаточно редки, а для титана Grade 4 вообще отсутствуют. Наиболее близкой работой является исследование роли низкотемпературного постдеформационного отжига после комбинации симметричной и асимметричной прокатки, который, как оказалось, способствует сохранению УМЗ структуры и упрочнению [6]. В связи с этим, целью представленной работы является оценка возможности структурного измельчения титана Grade 4 методом асимметричной прокатки и влияния температуры последующего отжига в интервале 450-500 °С.

Для исследования использовались плоские заготовки титана марки Grade 4 размером 5x16x200 мм. Прокатка с использованием кинематической асимметрии проводилась на уникальной научной установке листовом стане УНУ 400 асимметричной прокатки [7]. Отношение скоростей рабочих валков  $V_1/V_2$  составило 5 при  $V_1 = 10$  об/мин и  $V_2 = 2$  об/мин. Процесс асимметричной прокатки проводился при комнатной температуре за один проход, относительное обжатие по толщине варьировалось в интервале от 76 % до 82 %. Постдеформационный отжиг проводился в течение одного часа при температурах 450-500 °С.

Исследование микроструктуры полученных образцов проводилось с помощью оптического микроскопа Dr Focal (при увеличении x200-1000) и просвечивающего электронного микроскопа JEOL 2100 при ускоряющих напряжениях 200 кВ. Для измерения микротвердости Нv использовался микротвердомер ПМТ-3 (при нагрузке 100г).

На рис.1а представлена микроструктура в исходном состоянии материала до прокатки. Структура является рекристаллизованной и характеризуется наличием крупных зерен со средним размером 60 мкм и мелкодисперсных включений в количестве не более 3-5%. В продольном сечении после асимметричной прокатки (при обжатии 82%) структура в оптическом микроскопе имеет полосовой характер с металлографической текстурой в направлении прокатки (рис. 1б), в поперечном сечении наблюдаются зерна размером несколько микрон (рис.1в). Микроструктура после отжига при 450 °С имеет аналогичный характер. По сравнению с исходным состоянием наблюдается интенсивное измельчение,

однако детальные оценки размеров зерен и влияние отжигов на структуру требуют более прецизионных методов и больших увеличений.

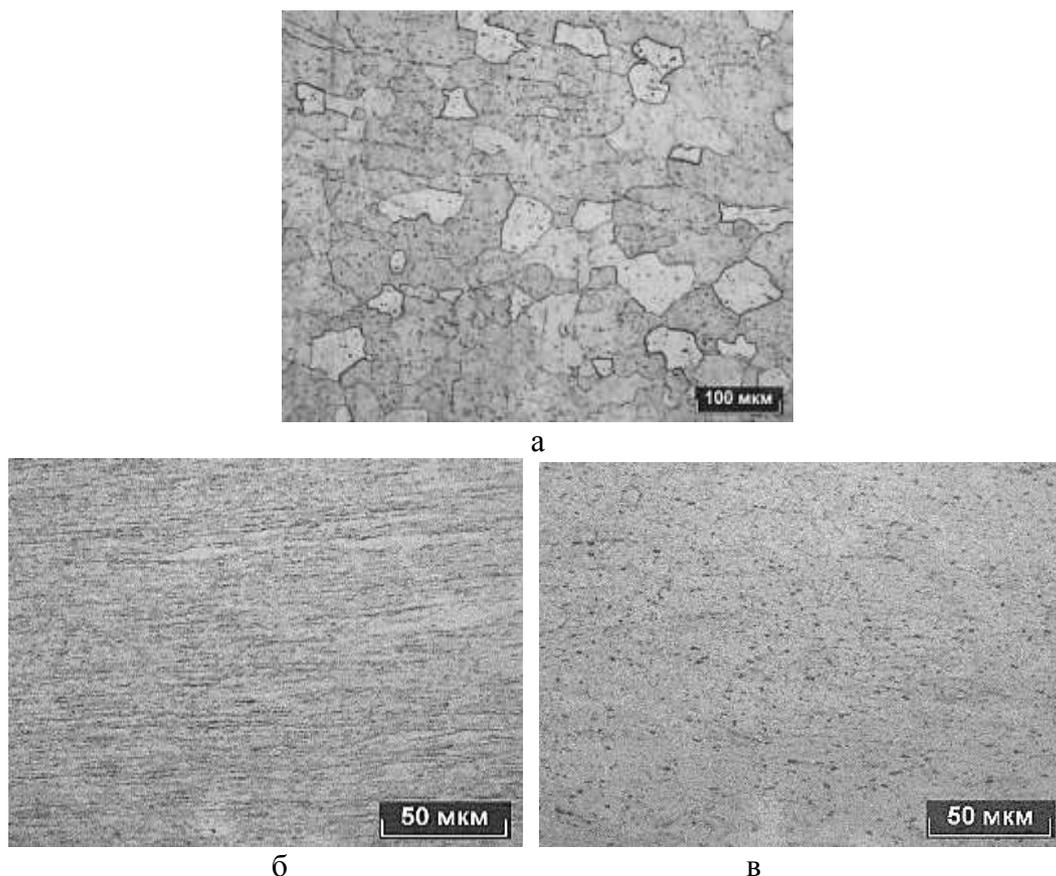


Рис.1. Оптическая микроструктура grade 4 в исходном (а) и после асимметричной прокатки состояниях при относительном обжатии 82% в продольном (б) и поперечном (в) сечениях

Результаты просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) образца после обжатия 82% в продольном сечении свидетельствуют о частичной динамической рекристаллизации уже в процессе асимметричной прокатки (рис.2а). Структура имеет смешанный зеренно-субзеренный характер, однако субзеренные области преобладают в объеме материала. Размер зерен варьируется в интервале 500-800 нм.

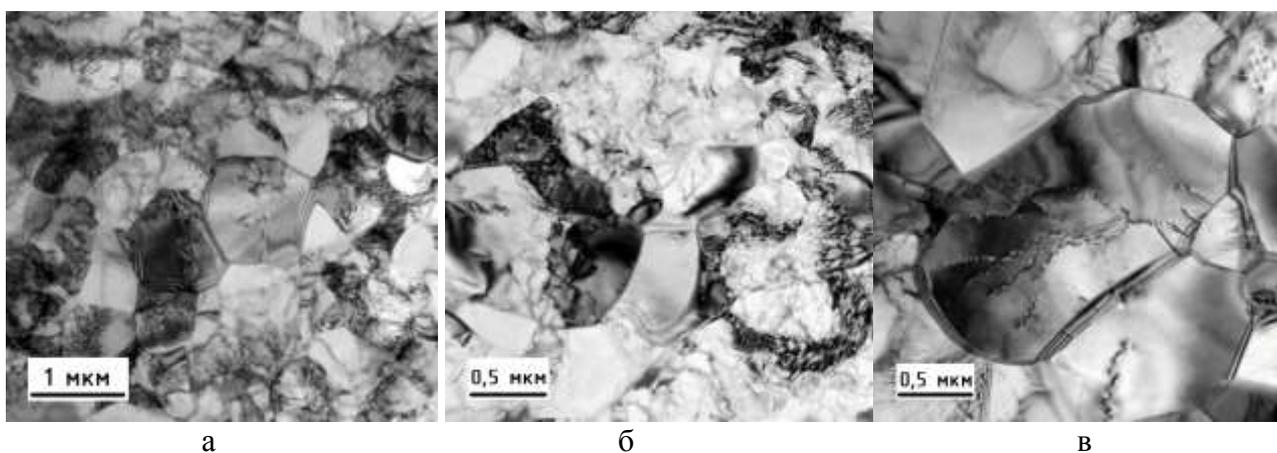


Рис. 2. ПЭМ микроструктура grade 4 в продольном сечении после асимметричной прокатки до обжатия 82 % (а) и последующего отжига при 450 °С (б), при 500 °С (в)

Отжиг при 450 °С приводит к увеличению количества большеугловых границ (БУГ), таким образом количество областей зерно/субзерно становится близким к соотношению 50/50 (рис.2б). Средний размер зерна при этом остается на уровне 700-800 нм. Отжиг при 500 °С приводит к появлению преимущественно зеренной структуры, но сильно неоднородной по размерам зерен (рис.2в). Размер зерен варьируется от 200 нм до 1,8 мкм. Характерной особенностью является практическое отсутствие мелкодисперсных частиц, наблюдаемых в микроструктуре исходного состояния до асимметричной прокатки.

Отмечено повышение микротвердости от 2250 МПа (в исходном состоянии) до 2800 МПа после асимметричной прокатки, при относительном обжатии 82%.

Результаты приведенного исследования показали, что метод асимметричной прокатки является перспективным для измельчения структуры чистого титана Grade 4 до ультрамелкозернистого (УМЗ) состояния. Выявлено, что (при исследованных режимах обработки) сохраняется структурная неоднородность по размеру зерен в продольном сечении. Для устранения указанных недостатков необходимы дальнейшие исследования с оптимизацией режимов асимметричной прокатки (соотношения скоростей валков, степени обжатия, температуры деформации) и режима последующего отжига.

#### Литература

1. В.В. Столяров // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов. 2014. № 6. С. 379-389.
2. В.В. Столяров // Актуальные проблемы в машиностроении. 2015. № 2. С. 358-362.
3. D. Pustovoytov, A. Pesin, P. Tandon // Metals. 2021. №11. 956.
4. Y. Zuo, X. Fu, J. Cui, X. Tang, L. Mao, L. Li, Q. Zhu // Transactions of Nonferrous Metals Society of China. 2014. №24. P. 2220-2225.
5. А.М. Песин, Д.О. Пустовойтов, О.Д. Бирюкова, А.Е. Кожемякина // Вестник Южно-Уральского государственного университета. Серия: Metallurgy. 2020. Т. 20. № 3. С. 81-96.
6. Z. Li, L. Fu, B. Fu, A. Shan // Materials Science and Engineering: A. 2012. V. 558. P. 309-318.
7. А. М. Песин, Д. О. Пустовойтов, М. П. Барышников, О.Д. Бирюкова, А.Е. Кожемякина, Л.В. Носов, Д.В. Грачев // Механическое оборудование металлургических заводов. 2021. № 1(16). С. 9-13.

**ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ В ПЛЕНОЧНЫХ КОМПОЗИТАХ  
CoFe-MgF<sub>2</sub> И CoFeZr-MgF<sub>2</sub> В РЕЗУЛЬТАТЕ ТЕРМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ И  
ОБЛУЧЕНИЯ БЫСТРЫМИ ЭЛЕКТРОНАМИ**

**А.В. Костюченко<sup>1</sup>, Т.В. Трегубова<sup>1</sup>, О.В. Стогней<sup>1</sup>, Е.Н. Федорова<sup>1</sup>, А.М. Веселова<sup>1</sup>**

*Воронежский государственный технический университет, Воронеж  
av-kostuchenko@mail.ru*

Наногранулированные металл-диэлектрические композиты представляют собой двухфазные гетерогенные системы, в которых размеры фазовых включений не превышают нескольких нанометров. Наиболее привлекательными для практического применения являются предперколированные композиты, в которых металлические наногранулы отделены друг от друга и хаотично распределены в диэлектрической матрице [1].

В работе проведено сравнительное исследование фазового состава пленочных (толщина 0,1 мкм) нанокомпозитов систем, полученных ионно-лучевым распылением составных мишеней CoFe-MgF<sub>2</sub> и CoFeZr-MgF<sub>2</sub> с содержанием металлической фазы 9, 19 и 26% (состав 1, 2 и 3 соответственно), в результате термического отжига (ТО) в вакууме в диапазоне температур 220-500°C, а также в результате облучения пучком быстрых электронов (80 кэВ) в колонне электронографа.

В таблице 1 представлены результаты анализа электронограмм исходных пленок и пленок, подвергнутых ТО.

Таблица 1. Результаты электронографического исследования пленок до и после ТО

Пленки, полученные распылением мишени CoFe-MgF <sub>2</sub>					
	Исходные пленки	ТО 220°C	ТО 300°C	ТО 350°C	ТО 500°C
состав 1	α-MgF <sub>2</sub>	α-MgF <sub>2</sub> , β-MgF <sub>2</sub>	α-MgF <sub>2</sub> , β-MgF <sub>2</sub>	α-MgF <sub>2</sub> , β-MgF <sub>2</sub> , Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	α-MgF <sub>2</sub> , Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> , CoO
состав 2	α-MgF <sub>2</sub>	α-MgF <sub>2</sub> , β-MgF <sub>2</sub>	α-MgF <sub>2</sub> , β-MgF <sub>2</sub> , CoFe	α-MgF <sub>2</sub> , β-MgF <sub>2</sub> , Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	α-MgF <sub>2</sub> , Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> , CoO
состав 3	α-MgF <sub>2</sub> , CoFe	α-MgF <sub>2</sub> , β-MgF <sub>2</sub> , CoFe	α-MgF <sub>2</sub> , β-MgF <sub>2</sub> , Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	α-MgF <sub>2</sub> , β-MgF <sub>2</sub> , Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	α-MgF <sub>2</sub> , Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> , CoO
Пленки, полученные распылением мишени CoFeZr-MgF <sub>2</sub>					
состав 1	β-MgF <sub>2</sub>	α-MgF <sub>2</sub> , β-MgF <sub>2</sub>	α-MgF <sub>2</sub> , β-MgF <sub>2</sub>	α-MgF <sub>2</sub> , β-MgF <sub>2</sub>	α-MgF <sub>2</sub> , Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> , CoO
состав 2	β-MgF <sub>2</sub>	α-MgF <sub>2</sub> , β-MgF <sub>2</sub>	α-MgF <sub>2</sub> , β-MgF <sub>2</sub> , CoFe	α-MgF <sub>2</sub> , β-MgF <sub>2</sub> , Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	α-MgF <sub>2</sub> , Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> , CoO
состав 3	β-MgF <sub>2</sub>	α-MgF <sub>2</sub> , β-MgF <sub>2</sub> , CoFe	α-MgF <sub>2</sub> , β-MgF <sub>2</sub> , CoFe	α-MgF <sub>2</sub> , β-MgF <sub>2</sub> , Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	α-MgF <sub>2</sub> , Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> , CoO
α-MgF <sub>2</sub> – тетрагональная решетка a = 9,927 Å, c = 6,172 Å (00-016-0160) [2]; β-MgF <sub>2</sub> – тетрагональная решетка a = 4,621 Å, c = 3,052 Å (01-070-0212); CoFe – кубическая решетка, a = 2,855 Å (00-049-1567); Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> – кубическая решетка, a = 8,398 Å (01-087-2334); CoO – кубическая решетка, a = 4,250 Å (01-074-1656)					

В таблице 2 представлены результаты анализа электронограмм пленок, подвергнутых облучению пучком быстрых электронов.

Таблица 2. Результаты электронографического исследования пленок после облучения пучком быстрых электронов

	мишень CoFe-MgF <sub>2</sub>	мишень CoFeZr-MgF <sub>2</sub>
состав 1	$\alpha$ -MgF <sub>2</sub> , $\beta$ -MgF <sub>2</sub> , CoFe	$\alpha$ -MgF <sub>2</sub> , $\beta$ -MgF <sub>2</sub>
состав 2	$\alpha$ -MgF <sub>2</sub> , $\beta$ -MgF <sub>2</sub> , CoFe	$\alpha$ -MgF <sub>2</sub> , $\beta$ -MgF <sub>2</sub>
состав 3	$\alpha$ -MgF <sub>2</sub> , $\beta$ -MgF <sub>2</sub> , CoFe, Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	$\alpha$ -MgF <sub>2</sub> , $\beta$ -MgF <sub>2</sub> , CoFe, Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>

В тонких пленках систем CoFe-MgF<sub>2</sub> и CoFeZr-MgF<sub>2</sub> до и после ТО во всем диапазоне температур или облучения электронами наблюдается фаза MgF<sub>2</sub>. При этом в исходных пленках систем CoFe-MgF<sub>2</sub> наблюдается кристаллическая фаза с решеткой  $\alpha$ -MgF<sub>2</sub>, а в пленках системы CoFeZr-MgF<sub>2</sub> – кристаллическая фаза с решеткой  $\beta$ -MgF<sub>2</sub>. Также в исходных пленках бесциркониевых композитов состава 3 наблюдается кристаллическая фаза CoFe. Облучение электронным пучком бесциркониевых пленок составов 1 и 2 приводит к образованию кристаллической фазы CoFe, в то время, как в цирконий-содержащих пленках с аналогичным (по Co и Fe) химическим составом, образование CoFe не наблюдается. Эти результаты свидетельствуют о роли циркония в формировании решетки  $\beta$ -MgF<sub>2</sub> при частичном растворении в ней, а также в стабилизации аморфного состояния металлической фазы в процессе наращивания пленок и при облучении электронами.

В результате ТО пленок обеих систем металлическая фаза CoFe окисляется с образованием кристаллических оксидов Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> и CoO. Окисление, вероятно, связано с взаимодействием CoFe с кислородом, сорбированным на поверхности пленок. При этом с повышением температуры ТО доля фазы  $\beta$ -MgF<sub>2</sub> снижается до полного исчезновения после ТО при 500°C, а доля оксидов при этом возрастает. Такой результат является следствием диффузии магния из фторида в оксид Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> с образованием изоморфного оксида FeMgO<sub>4</sub> и разрушения решетки  $\beta$ -MgF<sub>2</sub>. При этом цирконий-содержащие системы более устойчивы к окислению металлической фазы. Облучение пленок быстрыми электронами приводит неполному окислению металлической фазы и наблюдается только для состава 3. Такой результат, вероятно, связан с разрушением связей кислородосодержащих молекул, сорбированных на поверхности пленок, и предотвращением диффузии кислорода в объем.

#### Литература

1. Трегубова Т.В., Стогней О.В., Трегубов И.М. Влияние элементного состава металлической фазы композитов Co-MgF<sub>2</sub> и CoFeZr-MgF<sub>2</sub> на магнитотранспортные свойства // Физика твердого тела. 2023. Т. 65. № 12. С. 2154-2157.
2. Breusov O.N. Polymorphism of magnesium fluoride // J Struct Chem. 1961. N 2, P. 162-166.

*Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках государственного задания (проект № FZGM-2023-0006).*

# ТОНКИЕ ТЕКСТУРИРОВАННЫЕ ПЛЕНКИ CdTe НА ПОДЛОЖКАХ ИЗ КРЕМНИЯ И САПФИРА: ТЕРМИЧЕСКОЕ НАПЫЛЕНИЕ ИЗ ГАЗОВОЙ ФАЗЫ И СТРУКТУРНАЯ ХАРАКТЕРИЗАЦИЯ

**И. О. Кошелев\***, И. С. Волчков, П. Л. Подкур, Д. Р. Хайретдинова, И. М. Долуденко, В. М. Каневский

*Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова Курчатовского комплекса кристаллографии и фотоники НИЦ "Курчатовский институт", Москва, Россия*  
[iliakoscheleff@yandex.ru](mailto:iliakoscheleff@yandex.ru)

Теллурид кадмия (CdTe) является представителем класса широкозонных полупроводников и выделяется среди аналогов по целому ряду свойств. CdTe имеет оптимальную ширину запрещенной зоны  $E = 1.5$  эВ при  $T = 300$  К [1], поэтому в связи с значениями предела Шокли–Квиссера он может обеспечить эффективность  $\sim 32\%$  при напряжении холостого хода более 1 В и плотности тока короткого замыкания более  $30$  мА/см<sup>2</sup> [2]. При этом солнечные элементы на основе CdTe демонстрируют одну из самых низких стоимостей выработки электроэнергии. Для данных применений используются наноструктурные образцы, такие как эпитаксиальные тонкие пленки на различных кристаллических подложках (Si, GaAs, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и др.). Для получения высокосовершенных тонких пленок представляет интерес метод высоковакуумного термического напыления из газовой фазы. В данной работе проведены исследования состава, структуры и шероховатости поверхности тонких пленок CdTe, выращенных данным методом на подложках Si (111) и Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (0001).

В качестве объектов исследования использовали тонкие пленки CdTe, выращенные в лабораторной установке по напылению тонких пленок, методом высоковакуумного термического напыления из газовой фазы с использованием одного источника. Образцы выращивали на подложках Si (111) и Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (0001). Процесс напыления проходил в условиях вакуума ( $\sim 10^{-8}$ – $10^{-7}$  мбар). Подложки Si и Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> нагревали до температуры  $\sim 250^\circ\text{C}$ . Температура источника в обоих процессах составляла  $673^\circ\text{C}$ . Время напыления – 60 мин. Фазовый состав выращенных образцов определяли методом рентгенофазового анализа (РФА) на рентгеновском порошковом дифрактометре X'Pert Pro MPD (PANalytical, Нидерланды, CuK $\alpha$ -излучение,  $\lambda = 0.154$  нм) при комнатной температуре в геометрии Брэгга–Брентано. Диапазон углов  $2\theta = 20^\circ$ – $80^\circ$ . Элементное соотношение Cd к Te по диаметру образца определяли методом энергодисперсионной спектроскопии на растровом электронном микроскопе JCM-6000 PLUS (Jeol, Япония) со встроенной энергодисперсионной приставкой.

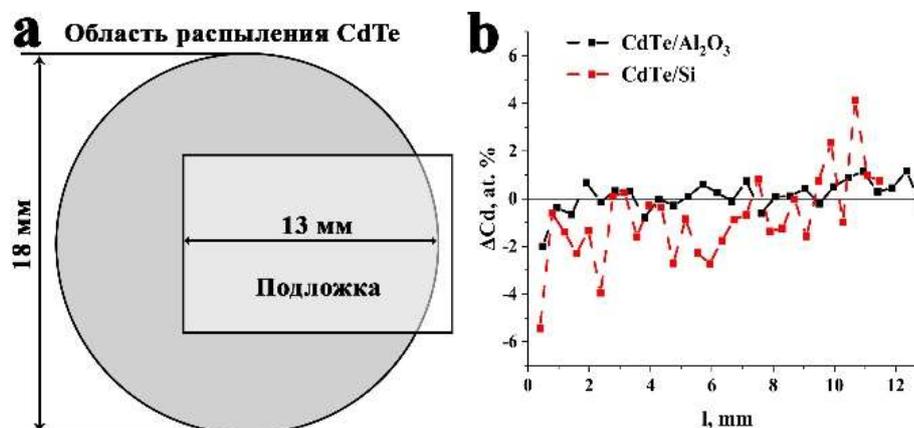


Рис. 1. а) Область распыления CdTe, относительно подложки; б) Соотношение Cd и Te на подложках Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и Si.

Расположение подложки относительно области распыления CdTe в установке термического напыления представлено на рис. 1а. Выращенные образцы тонких пленок CdTe показали соотношение элементов Cd к Te, близкое к стехиометрии (рис. 1б). Образец, выращенный на подложке Si, имел большее отклонение от стехиометрии по длине образца по сравнению с образцом, выращенным на подложке Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, где разброс элементного состава по длине не превышал 1%, за вычетом крайней точки.

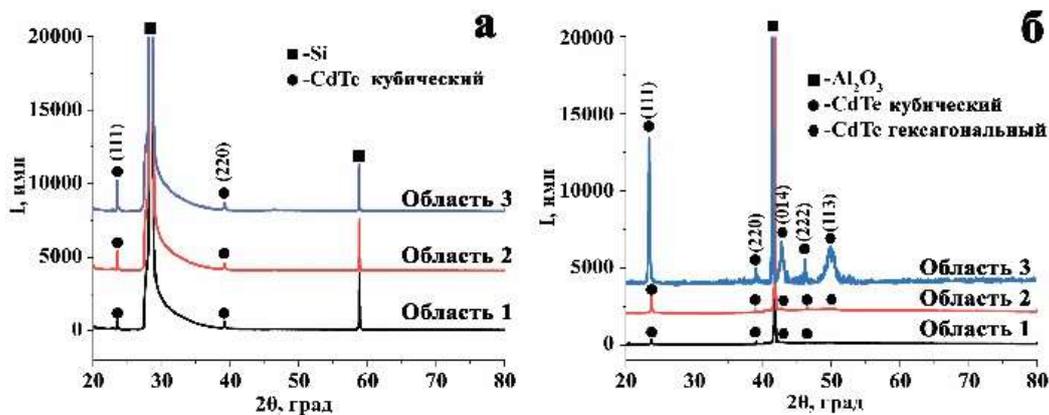


Рис. 2. а) Результаты РФА образцов на Si (111); б) Результаты РФА образцов на Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Образцы, выращенные на подложках Si (111) (рис. 2а), обладают двумя пиками кубической фазы типа сфалерита CdTe – (111) и (220). Интенсивность пиков (111) увеличивается от края образца к центру, что объясняется увеличением толщины пленки в данном направлении. В случае образца, выращенного на Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (0001), наблюдается схожая картина (рис. 2б). Интенсивность пиков CdTe изменяется в зависимости от области образца аналогично образцу, выращенному на Si. При этом наблюдаются пики кубической фазы типа сфалерита CdTe (111), (220) и (222), что соответствует эпитаксиальным пленкам CdTe, полученным методом молекулярно-лучевой эпитаксии [3]. Показано, что полученные пленки имеют состав, близкий к стехиометрическому, при этом тонкая пленка, выращенная на Si, имеет незначительный избыток Te.

Разработка методики получения тонких пленок CdTe различных модификаций (вюрцитной и сфалеритной) позволит использовать их в качестве подложечного материала для создания многослойных структур с соединениями, имеющими различную кристаллическую решетку. Это значительно расширяет перечень получаемых многослойных структур на основе тонких пленок CdTe.

Работа выполнена в рамках государственного задания НИЦ «Курчатовский институт».

#### Литература

1. Fonthal G., Tirado-Mejia L., Marin-Hurtado J.I. et al. // J. Phys. Chem. Solids. 2000. V. 61. № 2. P. 579.
2. Rühle S. // Sol. Energy. 2016. V. 130. P. 139.
3. Михайлов В., Буташин А., Каневский В. и др. // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтр. исслед. 2011. Т. 6. С. 97.

# ПЛАСТИЧНОСТЬ НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО АЛЮМИНИЯ С МЕДЬЮ, СЕГРЕГИРОВАННОЙ НА ГРАНИЦАХ ЗЕРЕН: АТОМИСТИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ, МАШИННОЕ ОБУЧЕНИЕ И КОНТИНУАЛЬНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ

**В.С. Красников, Ф.Т. Латыпов, П.А. Безбородова, А.Е. Майер**

*Челябинский государственный университет, Челябинск*  
[vas.krasnikov@gmail.com](mailto:vas.krasnikov@gmail.com)

Проведено многомасштабное исследование механического отклика и механизмов пластической релаксации нанокристаллического (НК) алюминия, содержащего сегрегированные атомы меди на границах зерен (ГЗ). Исследование включало в себя атомистическое исследование, обобщение данных атомистического исследования с помощью искусственной нейронной сети (ИНС) и континуальное моделирование динамики макрообъема вещества с помощью метода сглаженных частиц. Исследовались малоугловые границы равного наклона типа  $\Sigma 99a$  (110)Al с углом разориентировки  $\theta = 12.108^\circ$  и большеугловые границы типа  $\Sigma 9$  (110)Al с разориентировкой  $\theta = 38.94^\circ$ .

Проведенное молекулярно-динамическое (МД) исследование показало, что механизмы упруго-пластического перехода в НК алюминии существенным образом зависят от концентрации сегрегированных на ГЗ атомов меди. Рассматривались концентрации от нулевой до 15 ат.%. Для малоугловой ГЗ  $\Sigma 99a$  (110)Al типа наблюдается последовательная смена механизмов активации пластического течения: миграция ГЗ, вращение зерен с проскальзыванием вдоль межзеренных границ, испускание дислокаций ГЗ. В случае большеугловой ГЗ  $\Sigma 9$  (110)Al типа первоначальная миграция ГЗ сменяется вращением зерен с проскальзыванием вдоль ГЗ. Смена механизмов активации пластического течения при росте концентрации сегрегированных атомов меди сопровождается немонотонным изменением критического напряжения упруго-пластического перехода. Максимум этой зависимости для обеих исследованных границ достигается при концентрации атомов меди 7.2-7.6 ат.%. Для ГЗ  $\Sigma 99a$  (110)Al типа максимальное напряжение составило около 3 ГПа, для ГЗ  $\Sigma 9$  (110)Al типа – около 2 ГПа. После активации пластического течения последующая пластическая деформация осуществляется в результате совместного действия зернограницных процессов, миграции и проскальзывания ГЗ, а так же дислокационных процессов, для которых ГЗ являются источниками и стоками дислокаций.

Для описания поведения ГЗ, сложным образом зависящего от концентрации меди на ГЗ и предшествующей истории деформации, было принято решение использовать ИНС для аппроксимации механического отклика и механизмов пластической деформации МД систем с нанозернами. Предложенная ИНС описывает величины упругой и пластической деформации, количество дефектных атомов и угол поворота зерен при активации межзеренного скольжения. Сравнение результатов ИНС с МД данными, не использовавшимися в обучении, демонстрирует хорошее количественное согласие зависимостей деформация-напряжение, а так же адекватно отражает механизмы пластической деформации. Использование ИНС позволяет получить за короткий срок непрерывные зависимости от концентрации атомов меди для кривых деформация-напряжение, доли дефектных атомов и пластической деформации, обеспечиваемой вращением зерен. С помощью ИНС установлены границы областей концентрации меди, в которых пластическая релаксация осуществляется преимущественно за счет вращения зерен, снижая количество дефектов в объеме зерен, что позволяет предположить повышенную стойкость таких НК образцов к продолжительной деформации. Для малоугловой ГЗ  $\Sigma 99a$  (110)Al типа диапазон преимущественного вращения зерен соответствует концентрациям сегрегированных атомов меди 1.5-3.6 ат.% и 7.2-8.7 ат.%.

Для описания механических свойств макрообъемов НК алюминия с сегрегированными на ГЗ атомами меди используется ИНС, описывающая упруго-пластических свойств вещества в методе сглаженных частиц. Решения уравнений механики сплошной среды с помощью указанной методики позволило промоделировать пластическую деформацию микростолбиков вещества, образованных из НК алюминия. Получены зависимости сдвигового напряжения от величины деформации для различных концентраций сегрегированных на ГЗ атомов меди. Показано, что картина локализации пластической деформации зависит от концентрации атомов меди.

# ИССЛЕДОВАНИЕ ПЛАСТИЧЕСКОЙ РЕЛАКСАЦИИ НА МЕЖФАЗНЫХ ГРАНИЦАХ АЛЮМИНИЯ И $\theta'$ ФАЗЫ В ПРИСУТСТВИИ АТОМОВ ВОДОРОДА: АТОМИСТИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ

**В.С. Красников, П.А. Безбородова**

*Челябинский государственный университет, Челябинск*

[vas.krasnikov@gmail.com](mailto:vas.krasnikov@gmail.com)

В работе [1] было показано, что насыщение нанометровых включений  $\theta'$  фазы водородом делает возможным их перерезание дислокациями, что приводит к понижению сдвиговой прочности Al-Cu сплава. Получение сплава, характеризующегося распределением включений по размерам с типичным диаметром 10-20 нм, требует специальных технологических приемов. Сплавы, получаемый традиционным старением, обычно имеют более крупные включения  $\theta'$  фазы с размерами 40-100 нм. Это стимулирует исследование процессов на межфазной границе Al и  $\theta'$  фазы, где может происходить развитие пластической деформации.

Проведено МД исследование критических напряжений и механизмов активации пластической релаксации на межфазной границе Al и  $\theta'$  фазы. Рассмотрены два направления сдвига  $[100](001)Al$  и  $[100](010)Al$ , для каждого направления были проведены расчеты с насыщенным водородом слоем  $\theta'$  и для системы без водорода. Показано, что при сдвиге в направлении  $[100](001)Al$  накопление пластической деформации происходит преимущественно в алюминиевой матрице и с развитием деформации приводит к активации как проскальзывания вдоль межфазной границы, так и дислокационной пластичности внутри алюминиевой матрицы. Критическое напряжение активации пластической релаксации в этом случае составляет 6.3 ГПа. В случае сдвига в направлении  $[100](010)Al$  обе части бикристалла вовлекаются в развитие пластической деформации, в этом случае наблюдается дислокационная пластичность в алюминиевой части системы и нарушение структуры  $\theta'$  фазы. Критическое напряжение в этом случае равно 8 ГПа. Для обеих ориентаций сдвига наличие водорода приводит к понижению критических сдвиговых напряжений до 4 и 5.3 ГПа для  $[100](001)Al$  и  $[100](010)Al$  сдвига, соответственно. При этом наличие водорода сохраняет неизменными основные механизмы пластической деформации. Увеличение толщины алюминиевой прослойки в два раза не сказывается на величине критических напряжений и механизмах пластической релаксации. Понижение скорости деформации в 20 раз приводит к уменьшению пороговых напряжений для систем без водорода на 5%. Системы, содержащие водород, демонстрируют большую чувствительность к скорости деформации, для них снижение напряжений составляет 20%. Нагрев системы приводит к понижению критических напряжений с температурной чувствительностью -3.9 МПа/К.

Выполнено МД исследование поведения систем с бикристаллами Al и  $\theta'$  фазы, содержащими дислокации в алюминиевой части системы. Присутствие начальных дислокаций в системе приводит к существенному снижению напряжений активации пластической релаксации. В случае системы без водорода понижение составило 37% и 23%, и оказалось по абсолютной величине равно 4.8 и 4.9 ГПа для направлений  $[100](001)Al$  и  $[100](010)Al$ , соответственно. Сближение напряжений активации пластической релаксации связано с активацией именно дислокационных процессов внутри алюминиевой части системы. В случае наводороженного слоя  $\theta'$  фазы и изначально присутствующих дислокаций напряжения активации пластической релаксации понижаются до 3.9 и 4 ГПа для направлений  $[100](001)Al$  и  $[100](010)Al$ , соответственно.

## Литература

1. V.S. Krasnikov, P.A. Bezborodova, A.E. Mayer // International Journal of Plasticity. 2022. № 159, 103475.

## ПРИМЕНЕНИЕ УЛЬТРАМЕЛКОЗЕРНИСТОГО СПЛАВА ВТ6 В ПРОЦЕССАХ СВЕРХПЛАСТИЧЕСКОЙ ФОРМОВКИ

**Круглов А.А., Мухаметрахимов М.Х., Руденко О.А.**

*Институт проблем сверхпластичности металлов РАН, Уфа  
alexform1960@mail.ru*

В качестве исследуемого материала выбран титановый сплав ВТ6 (Ti-6Al-4V) по двум причинам. Во-первых, данный сплав занимает наибольший объем использования в авиационной и космической технике относительно других сплавов титана. Во-вторых, в России (ВСМПО-АВИСМА, Верхняя Салда) производится промышленный прокат сплава с ультрамелкозернистой структурой (УМЗ) с размером зерен ~ 1 мкм.

Основная цель работы - установить на сколько можно снизить температуру процесса сверхпластической формовки (СПФ), а также совмещенного процесса СПФ с диффузионной сваркой (ДС). Традиционные температуры рассматриваемых процессов находятся в интервале 900 – 925 °С, очевидно, что снижение температуры обработки титанового сплава является актуальной и важной технологической задачей.

Для СПФ использовали листы толщиной 1 мм. Экспериментальными объектами были выбраны полусферы, причем СПФ выполняли, используя цилиндрическую матрицу. Это позволило избежать влияния трения на деформируемую листовую заготовку в отличие от формовки в сферическую или конусную матрицы. Подробно эксперимент описан в [1], следует только указать, что СПФ выполняли в условиях вакуума, радиус полусфер 35 мм. Результаты СПФ полусфер приведены в таблице.

Таблица. Результаты сверхпластической формовки полусфер

№	Температура, °С	Давление, МПа	Время, с
1	750	3	305
2	750	2,5	470
3	750	2	1000
4	700	3	1309
5	650	3	-

Как следует из таблицы, температура 750 °С является оптимальной для процесса СПФ титанового сплава ВТ6 с УМЗ структурой. Важно, что при такой температуре еще не образуется хрупкий альфирированный слой на поверхности формируемой заготовки, это открывает перспективу получения титановых деталей и конструкций без применения защитной атмосферы. Следует отметить, что температура 760 °С признана температурой рентабельности процесса СПФ [2]. Прочерк в графе время формовки при температуре 650 °С означает, что полную полусферу, когда высота купола равна его радиусу, отформовать не удалось, при этом время выдержки под давлением составляло полтора часа. Поскольку СПФ выполняли, как было сказано в цилиндрическую матрицу, при температуре 750 °С и давлении газа 2,5 МПа была получена цилиндрическая оболочка, при этом время формообразования существенно возросло до 3560 с.

Опираясь на полученные результаты и данные работы [3], при температуре 750 °С изготовили полую гофрированную конструкцию в виде плоской модели лопатки вентилятора авиационного двигателя 5-го поколения.

### Литература

1. Круглов А.А., Руденко О.А. // Письма о материалах. 2012. 2(2). С. 107-110.
2. Comley P.N. // Mater. Sci. Forum. 2004. V. 447-448. P. 233.
3. Круглов А.А., Мухаметрахимов М.Х. // Письма о материалах. 2012. 2(3). С. 161-165.

# СТРУКТУРНО-ФАЗОВОЕ СОСТОЯНИЕ ОБРАЗЦОВ СПЛАВА НА ОСНОВЕ НИКЕЛИДА ТИТАНА, СФОРМИРОВАННОГО МЕТОДОМ ЭЛЕКТРОННО-ЛУЧЕВОГО ПРОВОЛОЧНОГО АДДИТИВНОГО ПРОИЗВОДСТВА НА ПОДЛОЖКАХ С РАЗЛИЧНЫМ ХИМИЧЕСКИМ СОСТАВОМ

**К.В. Круковский, Д.Ю. Жапова, А.А. Гусаренко, С.А. Мартынов**

*Институт физики прочности и материаловедения СО РАН, Томск  
kvk@ispms.ru*

В настоящее время всё больше внимания уделяется аддитивному производству функциональных изделий из никелида титана, которые используются в медицине в качестве имплантатов [1-5]. Перспективным является метод электронно-лучевого проволочного аддитивного производства (ЭЛАП). Данный метод позволяет избежать загрязнения атомами кислорода, азота и углерода и получать образцы с необходимым фазовым составом [3, 4]. При аддитивном производстве сплавов на основе TiNi в качестве подложки используют титан и его сплавы [1], никелид титана [2], а также сталь [5]. Целью данной работы было исследовать структурно-фазовое состояние образцов из сплава на основе никелида титана, полученных методом ЭЛАП на подложках из титана и никелида титана.

Образцы были напечатаны на установке ЭЛАП ЭЛУ-5 в виде брусков высотой 20 мм, шириной 30 мм и длиной 25 мм. В качестве подложки использовались пластины толщиной 5 мм из титана VT1-0 и сплава Ti<sub>49,8</sub>Ni<sub>50,2</sub> (ат.%). Микроструктуру и фазовый состав напечатанных образцов изучали в Центре коллективного пользования «NANOTECH» ИФПМ СО РАН (Томск, Россия) с помощью растрового электронного микроскопа Argeo 2 S, оснащенного системой регистрации обратно отраженных электронов (ДОЭ/EBSD) Velocity Super.

При печати образцов как на подложке из титана, так и на подложке из никелида титана зерна имеют выраженную неравноосность и вытянуты в направлении, перпендикулярном подложке. Результаты исследований методом ДОЭ показали, что образцы, напечатанные на разных подложках, состоят из фазы B2 никелида титана и фазы Ti<sub>2</sub>Ni. В образце, напечатанном на подложке из титана, доля фазы Ti<sub>2</sub>Ni изменялась по высоте от 50% на расстоянии 3 мм от подложки до 15% у вершины образца. В образцах, напечатанных на подложке из сплава Ti<sub>49,8</sub>Ni<sub>50,2</sub> (ат.%) объёмная доля фазы Ti<sub>2</sub>Ni составляла (1,2±0,5) об.%, а её изменения по высоте были незначительны. В образцах, напечатанных на подложке из титана, зёрна фазы Ti<sub>2</sub>Ni имели равноосную форму, а в случае образца, напечатанного на подложке из сплава Ti<sub>49,8</sub>Ni<sub>50,2</sub> (ат.%), морфология фазы имела ячеистую структуру, стенки состояли из отдельных кристаллитов.

Очевидно, что для проявления высокого уровня эффектов памяти формы и сверхэластичности высокая объёмная доля фазы Ti<sub>2</sub>Ni является негативным фактором. Таким образом, необходимо использовать в качестве подложки сплав на основе никелида титана того же или близкого состава, что и сплав, из которого формируется изделие.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (№ 24-29-00598).

## Литература

1. Resnina N., Palani I.A., Belyaev S., Singh S., Liulchak P., Karaseva U., Mani Prabu S.S., Jayachandran S., Kalganov V., Iaparova V., Demidova E. // Materialia. – 2021. – Vol. 20. – P. 101238.
2. Liu G., Zhou S., Lin P., Zong X., Chen Z., Zhang Z., Ren L. // Journal of Materials Research and technology. – 2022. – Vol. 20. – P. 246–259.
3. Li B., Wang L., Wang B., Li D., Cui R., Su B., Yao L., Luo L., Chen R., Su Y., Guo J., Fu H. // Additive Manufacturing. – 2021. – Vol. 48. – P. 102468.
4. Chen G., Ma Y., Teng X., Liu J., Zhang B., Cao J. // Applied Materials Today. – 2023. – Vol. 31. – P. 101749.
5. Resnina N.N., Palani I.A., Liulchak P.S., Belyaev S.P., Mani Prabu S.S., Jayachandran S., Kalganov V.D. // Letters on Materials. – 2020. – Vol. 10. – No.4. – P.496-500.

# УПРОЧНЯЮЩЕЕ ПОКРЫТИЕ ИЗ МНОГОСЛОЙНОГО ГРАФЕНА И КОМПОЗИТА ГРАФЕН/Ni

К.А. Крылова, Л.Р. Сафина, Ю.А. Баимова

*Институт проблем сверхпластичности металлов РАН, Уфа*  
bukreevakarina@gmail.com

Графен и композиты на его основе обладают высокими механическими и трибологическими характеристиками, а также практически инертны ко многим агрессивным средам. В связи с этим они могут использоваться в качестве защитных и упрочняющих нанопокровов для важных деталей аэрокосмической и других отраслей промышленности.

В данном исследовании сравнивается упрочняющий эффект от нанесения многослойного графена и композитного нанопокровов графен/Ni на поверхность монокристалла Ni. Методом молекулярно-динамического моделирования с использованием программы LAMMPS проводится анализ влияния толщины композитного покрытия (1,0; 1,5; 1,8; 2,4; 3,5 и 5,1 нм) и количество графеновых слоев (1, 2, 4, 6, 8 слоев) на механические свойства монокристалла Ni, а также на механизмы его пластической деформации при одноосном растяжении. Отметим, что композитное покрытие представляет собой графеновую сетку, заполненную наночастицами Ni (Рис.1, а). Оно получено методом высокотемпературного гидростатического сжатия [1,2]. Исходная структура монокристалла Ni с однослойным графеном показана на Рис.1, б.

Установлено, что с увеличением толщины композитного нанопокровов предел прочности растет, а пластичность снижается (Рис. 1, в). Механизмы упрочнения монокристалла Ni не зависят от толщины композитного покрытия. Увеличение количества графеновых слоев также приводит к росту предела прочности, но не влияет на пластичность Ni (Рис. 1, г). Полученные результаты показали, что многослойный графен и композитное нанопокровов графен/Ni являются перспективными материалами для укрепления и защиты металлических поверхностей. Регулируя толщину нанопокровов и количество слоев графена, можно получить поверхность материала с требуемыми показателями прочности и пластичности.

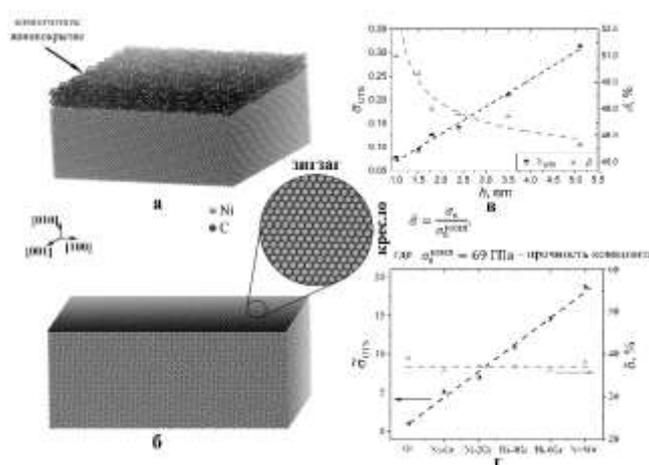


Рис. 1. Начальные структуры Ni с композитным (а) и графеновым (б) покрытиями. Кривые прочности и пластичности в зависимости от толщины композитного покрытия (в) и от количества графеновых слоев (г).

Работа выполнена при поддержке гранта РФФ № 20-72-10112-П и молодежной лаборатории ИПСМ РАН.

## Литература

1. L.R. Safina, J.A. Baimova, K.A. Krylova // Materials Today Physics. 2022. V. 28. 100851.
2. L.R. Safina, E.A. Rozhnova, et al. // Comput. Phys. Commun. 2024. V. 301. P. 109235.

## МЕЖКРИСТАЛЛИТНАЯ КОРРОЗИЯ СЛИТКА И ПОКОВКИ ВЫСОКОПРОЧНОГО АЛЮМИНИЕВОГО СПЛАВА ДО И ПОСЛЕ КРИОПРОКАТКИ

**С.В. Крымский, Е.В. Автократова, О.Ш. Ситдиков, В.В. Терешкин, М.В. Маркушев**

*Институт проблем сверхпластичности металлов РАН, г.Уфа*  
stkr\_imsp@mail.ru

Исследовали влияние низкотемпературной термомеханической обработки, включавшей криогенную прокатку, на параметры и электрохимические потенциалы межкристаллитной коррозии (МКК) промышленного алюминиевого сплава 1965. Для этого гомогенизированный слиток и поковку с размером зерна 25 и 8 мкм, соответственно, закачивали в воду с 460°C, прокатывали в изотермических условиях при температуре жидкого азота до суммарных степеней деформации  $\epsilon \sim 0,36$  и  $\sim 1,2$ , и подвергали естественному старению при комнатной температуре в течение 6 суток.

Характеристики МКК сплава до и после прокатки оценивали двумя взаимодополняющими методами, отличавшимися наличием/отсутствием внешнего тока, вызывающего направленный поток ионов. Качественную и количественную оценку сопротивления сплава коррозии при испытаниях без внешнего тока проводили с учетом ГОСТ 9.021-74. Пластины с размерами 30×10×1 мм покрывали коррозионностойким лаком со всех сторон, кроме одной торцевой. Образцы выдерживали при комнатной температуре в течение 24 часов в 3% водном растворе NaCl + 1% HCl. Вид, форму и глубину очагов поражения, а также интенсивность коррозии вдоль контактной поверхности оценивали с помощью оптического и сканирующего электронного микроскопов. Параметры электрохимической коррозии - потенциал и ток коррозии, определяли на образцах с размерами рабочей части 7×7×0,7 мм с использованием потенциостата-гальваностата в режиме линейной развертки потенциала от -500 до 600 мВ со скоростью 10 мВ/с, в электрохимической ячейке с тем же раствором. В качестве электрода сравнения использовали хлорсеребряный электрод ЭСр-10101, вспомогательного - графитовый прут. Время испытания составляло 2 минуты.

Обнаружено, что коррозия без поляризации обоих состояний сплава, не подвергавшихся прокатке, имела явно выраженный межкристаллитный характер со стопроцентной интенсивностью (табл. 1). При этом общая глубина поражения слитка, с учетом его локализованной части, была на треть больше, чем поковки, что подтверждало общеизвестную тенденцию уменьшения склонности к коррозии сплавов с измельчением зерен. Коррозионные испытания с внешним током показали, что потенцио-динамические кривые для тех же состояний не имели существенных различий, кроме сдвига коррозионного потенциала мелкозернистого сплава к более положительным значениям, что свидетельствовало о меньшей движущей силе коррозионного процесса. Кроме того, плотность тока коррозии в образце из поковки была зафиксирована почти втрое меньше, чем в образце из слитка. Помимо эффекта размера зерна, обычно описываемого как более частые выходы высокоугловых границ на контактную поверхность, одной из основных причин такого поведения сплава связано с пространственным перераспределением избыточных и вторичных фаз. В особенности в приграничных областях, приведших к трансформации структуры и протяженности коррозионных путей. Таким образом, при измельчении зерна при ковке сплава происходило нарушение непрерывных коррозионных путей в виде цепочек избыточных фаз вдоль высокоугловых границ, а также непрерывного каркаса из приграничных зон, свободных от выделений, сформированного при гомогенизации слитка.

Криогенная прокатка слитка до  $\epsilon \sim 0,36$  существенно не изменила вид очагов и параметры МКК, за исключением уменьшения глубины равномерного поражения. А после прокатки до  $\epsilon \sim 1,2$  и равномерная и локальная глубины поражения уменьшились. При этом,

несмотря на формирование при прокатке развитой наноразмерной ячеистой структуры, очаги повторяли форму и размер зерен, что свидетельствовало об их межзеренном характере.

Таблица 1. Параметры коррозионного поражения алюминиевого сплава 1965

Состояние	Степень прокатки, $e$	Интенсивность поражения, %	Глубина равномерного поражения, мкм	Глубина суммарного поражения, мкм	Потенциал коррозии, мВ	Плотность тока коррозии, мкА/см <sup>2</sup>
Слиток	-	100	840±100	1200±200	-739	229
Поковка	-	100	790±70	900±150	-736	80
Слиток	0,36	100	720±85	1150±200	-745	71
	1,2	100	340±45	800±90	-733	138
Поковка	0,36	100	390±45	550±70	-743	5
	1,2	100	400±45	500±70	-758	52

Потенциал коррозии после  $e \sim 0,36$  сместился в сторону отрицательных значений, а плотность тока уменьшилась в три раза. С ростом степени деформации потенциал продолжал смещаться, но в обратном направлении, а плотность тока увеличивалась до значения, несколько меньшего, чем в недеформированном состоянии (табл. 1). Основная причина такого поведения слитка была связана с формированием сильнодеформированной, крайне неравновесной дислокационно-ячеистой структуры матрицы. Высокая плотность преимущественно малоугловых границ приводила к значительной пассивации поверхности сплава и изменению потенциала коррозии. А снижение плотности тока коррозии было связано с измельчением приграничных избыточных фаз, а также с трансформацией сплошной сетки зон, свободных от выделений. Эффект степени деформации при прокатке был также обусловлен образованием новых коррозионных путей за счет выстраивания частиц в строчки.

Крипрокатка поковки, независимо от обжатия, при сохранении 100% интенсивности почти вдвое уменьшила оба параметра глубины поражения. При этом межкристаллитный характер очагов выявлялся слабо даже после прокатки до минимальной степени. Такая прокатка поковки, как и слитка, сдвинула потенциал коррозии в область отрицательных значений, а после  $e \sim 1,2$  – в область положительных значений, но при этом сильнее, чем в слитке. Необходимо отметить, что плотность коррозионного тока в поковке после  $e \sim 0,36$  уменьшилась, наиболее сильно (на порядок) среди исследованных состояний. А с увеличением степени деформации она росла, как и в слитке, однако значения не достигали зафиксированных для исходной поковки.

Коррозионное поведение криокатаных состояний сплава объяснено следующим. При прокатке в поковке, как и слитке, формировалась одностипная сильнодеформированная наноячеистая структура, что усилило пассивацию поверхности. Однако в первой сетка как высоко-, так и малоугловых границ была более гомогенной. В сочетании с фазовым фактором, выразившемся в большей трансформации структуры частиц и выделений в форме более однородного распределения по объему заготовки и зерна, это обусловило большую стойкость исходно мелкозернистого сплава к МКК.

*Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 23-19-00702 <https://rscf.ru/project/23-19-00702/>. Работы проводились на базе Центра коллективного пользования ИПСМ РАН «Структурные и физико-механические исследования материалов».*

# ПРИМЕНЕНИЕ НЕЙРОННЫХ СЕТЕЙ ДЛЯ ПРОГНОЗИРОВАНИЯ СВОЙСТВ ВЫСОКОЭНТРОПИЙНЫХ СПЛАВОВ

**В.С. Панова, В.А. Кузнецова, И.А. Панченко**

*Сибирский государственный индустриальный университет, г. Новокузнецк  
valyakuz28@mail.ru*

В данной работе представлены результаты исследований в области разработки нейронных сетей для прогнозирования свойств высокоэнтропийных материалов.

Ключевые слова: высокоэнтропийный сплав, нейронные сети, машинное обучение.

В условиях прогрессирующего развития промышленности и научных исследований наблюдается увеличивающийся интерес к материалам с превосходными качественными характеристиками, которые одновременно являются стоимостно-эффективными и энергосберегающими. Одним из перспективных направлений в этой области является создание высокоэнтропийных сплавов (ВЭС) с уникальными свойствами. В отличие от традиционных сплавов, которые состоят из одного-двух основных компонентов и легирующих добавок, присутствующих в составе в небольшом количестве, высокоэнтропийные сплавы содержат более четырех основных компонентов, содержание которых варьируется от 5 до 35 ат. % [1].

Расчет свойств высокоэнтропийных сплавов может быть довольно затруднительным из-за их уникальной многокомпонентной природы. Для их анализа и прогнозирования часто используются компьютерное моделирование и квантово-химические расчеты, а также методы, основанные на термодинамических принципах и молекулярной динамике [2]. Это подтверждает, что прямое использование простых математических формул может быть недостаточным для точного расчета свойств таких сложных систем, как высокоэнтропийные сплавы.

Нейронные сети используются для прогнозирования свойств материалов, включая высокоэнтропийные сплавы, благодаря их способности обрабатывать большие объемы данных и находить сложные зависимости между параметрами. Например, в одной из работ исследуются структурные и механические свойства шестикомпонентного высокоэнтропийного карбида с использованием потенциала межатомного взаимодействия на основе нейронных сетей [3]. В другой же работе на базе данных из 153 сплавов с использованием подходов машинного обучения была обучена суррогатная модель для прогнозирования деформации до разрушения на сжатия высокоэнтропийных сплавов [4].

Разработка ВЭС представляет значительный практический интерес и требует дальнейшего развития. В работе дается обзор данных касающихся особенностей, связанных с многокомпонентной природой высокоэнтропийных сплавов, а также наработки в области создания нейронных сетей для расчёта свойств высокоэнтропийных сплавов.

Исследование проводилось в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования Российской Федерации № 075-00087-2401.

## Литература

1. Yeh, J. Nanostructured high-entropy alloys with multiple principal elements: Novel alloy design concepts and outcomes [Text] / J. Yeh, S. Chen, S. Lin, J. Gan, T. Chin, T. Shun, C. Tsau, S. Chang // *Adv. Eng. Mater.* 2004. № 5. P. 299–303.
2. Ремпель А.А., Гельчинский Б.Р. Высокоэнтропийные сплавы: получение, свойства, практическое применение // *Известия высших учебных заведений. Черная Металлургия.* 2020. №63. С. 248-253.
3. Пикалова Н.С., Балякин И.А., Юрьев А.А., Ремпель А.А. Прогнозирование свойств высокоэнтропийных карбидов с применением потенциала межатомного взаимодействия на основе нейронных сетей // *Физика. Технологии. Инновации.* 2023. С. 677-679.
4. Климова – Корсмик О.Г., Клименко Д.Н., Вережак М.В., Жеребцов С.В. Прогнозирование пластичности высокоэнтропийных сплавов // *Прикладная математика & Физика.* 2022. №54(4). С. 271–276.

# ИССЛЕДОВАНИЕ НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ МЕТОДАМИ РФА, КР-СПЕКТРОСКОПИИ И НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЙ СОРБЦИЕЙ АЗОТА

**Барков А. Г.<sup>1</sup>, Юсупова А. Р.<sup>1</sup>, Мишинкин В. Ю.<sup>1</sup>, Ахметшин Б. С.<sup>2</sup>,  
Кузьмина Е. В.<sup>1</sup>, Карасева Е. В.<sup>1</sup>, Колосницын В. С.<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>Уфимский институт химии УФИЦ РАН, Уфа  
<sup>2</sup>Уфимский университет науки и технологий, Уфа  
kuzmina@anrb.ru

В современных устройствах накопления электроэнергии широко используются углеродные материалы. Одними из наиболее широко распространёнными устройствами хранения и накопления электроэнергии являются литий-ионные аккумуляторы и суперконденсаторы. Углеродные материалы используются в составе положительных электродов литий-ионных аккумуляторов в качестве токопроводящих добавок, обеспечивающих возможность протекания токогенерирующих реакций. В составе отрицательных электродов роль углеродных материалов более широкая. С одной стороны, они используются в качестве токопроводящих частиц, с другой стороны углеродные материалы непосредственно подвергаются электрохимическим превращениям. В суперконденсаторах электроды также изготавливают из углеродных материалов.

Более того углеродные материалы широко используются в полимерных композитных материалах в автомобильной, авиационной и космической промышленности, в качестве носителей катализаторов, сорбентов в химической промышленности и прочее.

Строение углеродных материалов определяет области их применения. Наноструктурированные углеродные материалы - углеродная сажа (СВ), углеродные волокна (СФ), многостенные углеродные нанотрубки (МВНТ) - одни из наиболее перспективных материалов.

В представленной работе суммированы результаты исследования строения и морфологии наноструктурированных углеродных материалов методами рентгенофазового анализа, КР спектроскопии и низкотемпературной сорбции азота и представлены на рисунке 1 и таблице 1.

Таблица 1. Результаты обработки экспериментальных данных по анализу низкотемпературной сорбции азота

Название образца	Удельная площадь поверхности, м <sup>2</sup> /г	С <sub>БЕТ</sub>	Метод ВН			Метод НК/SF	
			Наиболее частый диаметр пор, нм	Общий объем пор, см <sup>3</sup> /г	Средний диаметр пор, нм	Объем микропор, (< 2 nm)	Средний диаметр микропор, нм
MWCNT LUCAN CP1001M	226.6	581	3.15	0.89	21.27	0.09	0.67
Графит Dianshi	0.888	85	16.81	0.027	25.31	0.00035	1.63
Сажа Ketjenblack EC600JD,	1408.8	103	3.89	2.66	10.03	0.57	0.70
Углеродные нано волокна ENF100AA- GFE_2	53.6	2542	18.1	0.15	29.4	0.021	0.65

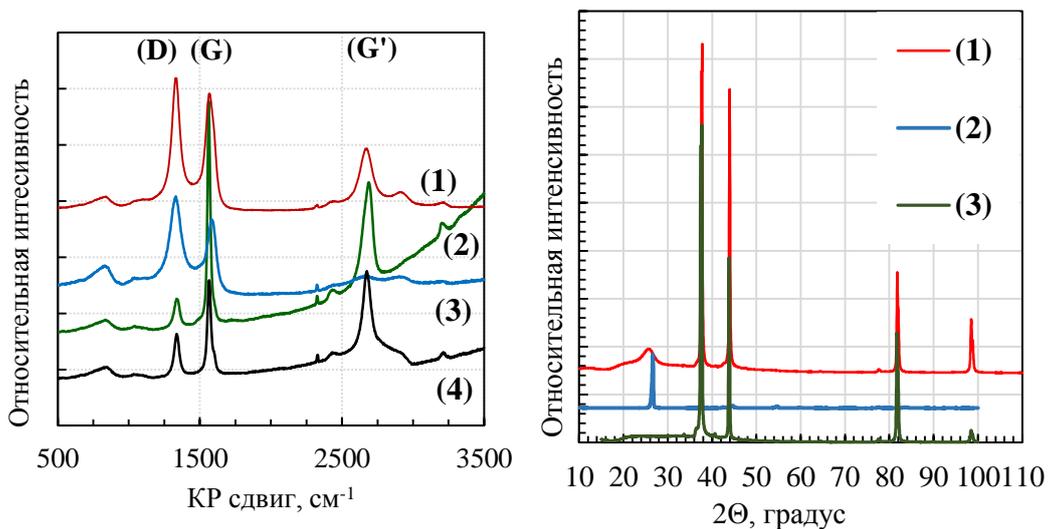


Рис. 1. КР спектры и рентгенограммы углеродных материалов: (1) – многостенные нанотрубки (LUCANTN CP1001M, LG Chem, Южная Корея), (2) – графит (Dianshi, Китай), (3) – сажа (KetjenBlack EC-600JD, Нидерланды), (4) углеродные нановолокна ENF100AA-GFE\_2

Работа выполнения в рамках государственного задания № 124032600061-3.

# ТРЕНИЕ НИТЕВИДНЫХ НАНОКРИСТАЛЛОВ – ПРОБЛЕМЫ КОНТАКТНОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В СИСТЕМАХ С ГИБКИМИ ОДНОМЕРНЫМИ НАНОСТРУКТУРАМИ

А.В. Курилова, Л.М. Дорогин

Университет ИТМО, Санкт-Петербург  
ankurilova@niuitmo.ru

Нитевидные нанокристаллы (ННК) - понятие, используемое в русскоязычной литературе для обозначения одномерных наноразмерных материалов с различными соотношениями длины и поперечных размеров. Как правило, в этот класс материалов включают наностержни, нановискеры, нанопроволоки, нанонити [1]. Эти разновидности кристаллов в случае использования подложки с затравочными ядрами можно сопоставить со стадиями роста одномерной наноструктуры [2, 3]. Заметим, что ННК в настоящее время зачастую используются в составе суспензий и керамик, то есть в неупорядоченном виде. Однако появляется всё больше научно-технических исследований, где описаны потенциальные применения вертикальных упорядоченных массивов на их основе: подложки для наблюдения гигантского комбинационного рассеяния [4], структурные элементы ячеек солнечных батарей, биоинтерфейсов и биосенсоров [5], фотоэлектрохимического расщепления воды [6] и других применений [7]. Отметим также эксперименты с тонкими плёнками [8], зигзагообразными и плоскими контактами [9], атомной силовой микроскопией (АСМ) [10]. Перечисленные потенциальные применения включают в себя механический контакт с окружающей средой, частицами и агрессивными внешними факторами, которые могут в конечном счёте привести к разрушению или деформации системы. Кроме того, такие наноматериалы с развитой поверхностью, то есть с большим отношением площади к объёму, могут обладать интересными трибологическими свойствами и использоваться в трибологических интерфейсах.

Трибологические свойства наноразмерных материалов значительно отличаются от свойств материалов макроскопических масштабов, что является предметом отдельного научного направления - нанотрибологии. В экспериментальной нанотрибологии в качестве основного инструмента часто используется АСМ или аналогичные зондовые методы. В части нанотрибологии ННК было проведено множество экспериментальных работ, из которых отметим ниже лишь несколько работ по наномеханике и трибологии гибких упругих ННК.

По сравнению с тонкими плёнками, обладающими одной "степенью гибкости", ННК имеют две степени гибкости, что приводит к разнообразию возможных конфигураций трибологических систем с ННК. Трибология ННК определяется сложным механическим взаимодействием между внутренней (упругой) реакцией ННК и внешними (контактными) силами. Это верно и для трибологических систем с другими геометриями, но в случае ННК за счет их гибкости достигаются большие смещения, которые редко встречаются, например, при контакте с плоской поверхностью. Перечислим некоторые изученные конфигурации трибологических систем с отдельными ННК [11-14]:

1) Плотный контакт лежащего ННК (конфигурация "*smooth*", Рис. 1а), где изгиб ННК происходит в одной плоскости. За счет упругой гибкости ННК и больших смещений можно по форме изгиба ННК рассчитать силы трения [11].

2) Неплотного контакт ННК с шероховатой поверхностью (конфигурация "*rough*", Рис. 1б). Межмолекулярные силы могут "прогибать" ННК между точками вершин шероховатости. Поэтому в отличие от конфигурации "*smooth*", изгиб ННК происходит как в плоскости, так и перпендикулярно ей [12].

3) Свисающий ННК на краю плоской подложки (конфигурация "*suspend*", Рис. 1с), где наблюдаются изгиб в плоскости ННК и концентрация напряжений у края подложки [13].

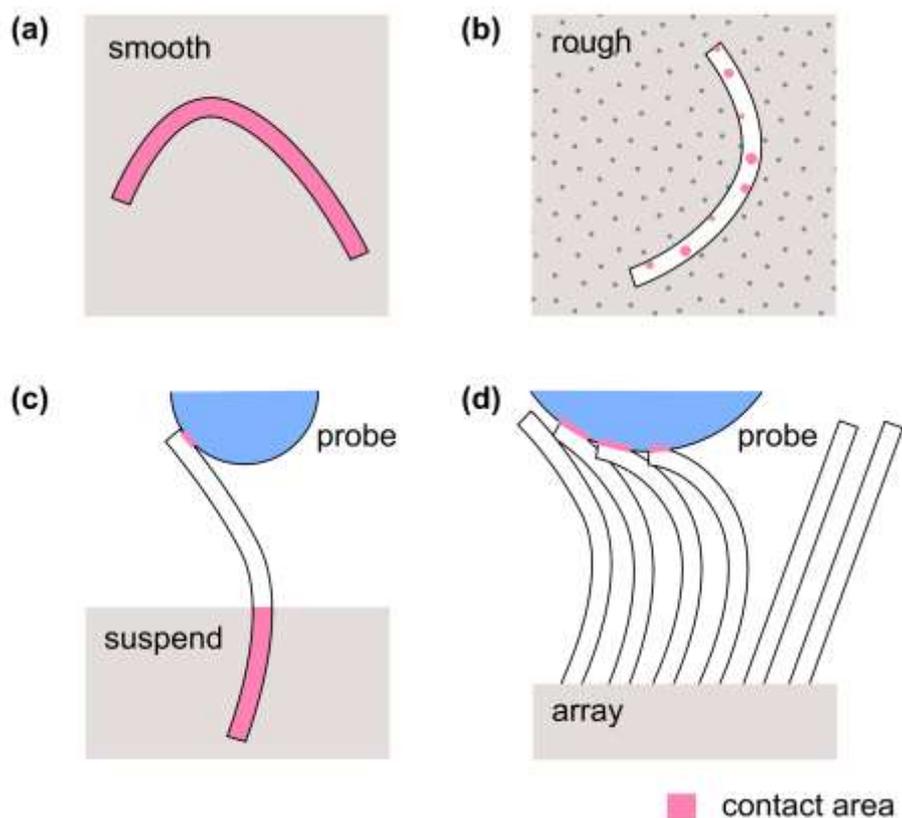


Рис. 1. Схематическое изображение некоторых конфигураций трибологических систем с гибкими одномерными наноструктурами: (а) контакт ННК с гладкой поверхностью (“smooth”), (b) контакт ННК с шероховатой поверхностью (“rough”), (c) частичный контакт свисающего (“suspend”) ННК с плоской поверхностью и зондом, (d) контакт упорядоченного наклоненного массива (“array”) ННК с зондом. Цветом обозначены участки непосредственного контакта тел (“contact area”).

В случаях контактных взаимодействий с упорядоченными массивами ННК, возможно взаимодействие между ННК из массива (напр., их слипание [15]), что не позволяет считать ННК независимыми (конфигурация “array”, рис. 1d). При этом модели, описанные в работах [11-14] напрямую неприменимы, но могут послужить основой для новых исследований. Такая особенность массивов ННК ставит перед нанотрибологией новые вопросы, некоторые из которых затронуты в предлагаемом докладе.

#### Литература

1. Веклич А. В. и др. Нановискеры //Евразийский научный журнал. – 2017. – №. 2. – С. 278-279.
2. А. Д. Большаков, В. М. Кондратьев, В. А. Мошников, С. С. Налимова//Наноматериалы. Нитевидные нанокристаллы: синтез и характеристика: учеб. пособие: Изд-во СПбГЭТУ «ЛЭТИ», 2023. 83 с.
3. Salhi B. et al. Nanowires: a new pathway to nanotechnology-based applications //Journal of electroceramics. – 2016. – Т. 37. – С. 34-49.
4. Yang T. et al. Fabrication of ordered mullite nanowisker array with surface enhanced Raman scattering effect //Scientific reports. – 2015. – Т. 5. – №. 1. – С. 9690.3
5. Chiappini C. et al. Biodegradable nanoneedles for localized delivery of nanoparticles in vivo: exploring the biointerface //ACS nano. – 2015. – Т. 9. – №. 5. – С. 5500-5509.
6. Mao Y. Branched nanostructures for photoelectrochemical water splitting //Nanomaterials and Energy. – 2014. – Т. 3. – №. 4. – С. 103-128.

7. Mead J. L. et al. Resolving the adhesive behavior of 1D materials: A review of experimental approaches //Engineering. – 2023. – T. 24. – C. 39-72.
8. Kim J. et al. Graphene
9. /Si-nanowire heterostructure molecular sensors //Scientific reports. – 2014. – T. 4. – №. 1. – C. 5384.
10. Wang X. et al. Direct-current nanogenerator driven by ultrasonic waves //Science. – 2007. – T. 316. – №. 5821. – C. 102-105.
11. Wang Z. L., Song J. Piezoelectric nanogenerators based on zinc oxide nanowire arrays //Science. – 2006. – T. 312. – №. 5771. – C. 242-246.
12. Dorogin L. M. et al. Real-time manipulation of ZnO nanowires on a flat surface employed for tribological measurements: Experimental methods and modeling //physica status solidi (b). – 2013. – T. 250. – №. 2. – C. 305-317.
13. Polyakov B. et al. The effect of substrate roughness on the static friction of CuO nanowires //Surface Science. – 2012. – T. 606. – №. 17-18. – C. 1393-1399.
14. Vlassov S. et al. Complex tribomechanical characterization of ZnO nanowires: nanomanipulations supported by FEM simulations //Nanotechnology. – 2016. – T. 27. – №. 33. – C. 335701.
15. Zhu Y. Mechanics of crystalline nanowires: an experimental perspective //Applied Mechanics Reviews. – 2017. – T. 69. – №. 1. – C. 010802.
16. Zhou M. et al. Clumping criteria of vertical nanofibers on surfaces //Advanced Materials Interfaces. – 2015. – T. 2. – №. 5. – C. 1400466.

# ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЗМА НУКЛЕАЦИИ ПЛАТИНОВЫХ ЧАСТИЦ НА ПОВЕРХНОСТИ КРЕМНИЯ

О.В. Воловликова, Е.Н. Лазоркина

Национальный исследовательский университет «Московский институт электронной техники», Москва, Зеленоград  
5ilova87@gmail.com

Частицы благородных металлов, в частности платины, осажденные на поверхность монокристаллического кремния, представляют большой интерес для создания различных электродов [1]. Благодаря каталитическим свойствам Pt могут быть синтезированы функциональные слои для биосенсоров, топливных ячеек прямого электроокисления этанола [2]. Кроме того, платина стабилизирует характеристики электродов, используемых в солнечных элементах, повышает их эффективность [3]. Концентрация и размер платиновых частиц играют важную роль в каталитической активности готового электрода, в связи с чем, контроль морфологии частиц является важной научной и практической задачей. В данной работе было проведено исследование электрохимического осаждения частиц Pt на поверхность монокристаллического кремния. Установлено влияние приложенного потенциала на механизм зародышеобразования и роста частиц, а также на коэффициент диффузии и скорость нуклеации Pt.

Осаждение платиновых частиц было проведено на поверхность монокристаллического кремния p-типа проводимости с удельным сопротивлением 0,01 Ом·см и ориентацией (100). Электролит для осаждения частиц содержал 2 мМ  $H_2PtCl_6$  и 0,5 М  $H_2SO_4$ . Процесс зарождения и роста Pt частиц исследовали методами циклической вольтамперометрии (ЦВА), хроноамперометрии. Электрохимические измерения проводили с использованием Autolab Potentiostat с программным обеспечением Nova 2.1 в трехэлектродной ячейке при комнатной температуре. В качестве рабочего электрода использовали кремниевую подложку, противоэлектрода – платиновую сетку, электрода сравнения - хлорсеребряный электрод (Ag/AgCl).

На рис. 1а представлена типичная серия экспериментальных потенциостатических транзиентов (кривых плотность тока–время) для электроосаждения Pt из водного электролита при приложенном потенциале от – 0,25-0,4 В. Длительность осаждения варьировали от 50 до 2100 секунд.

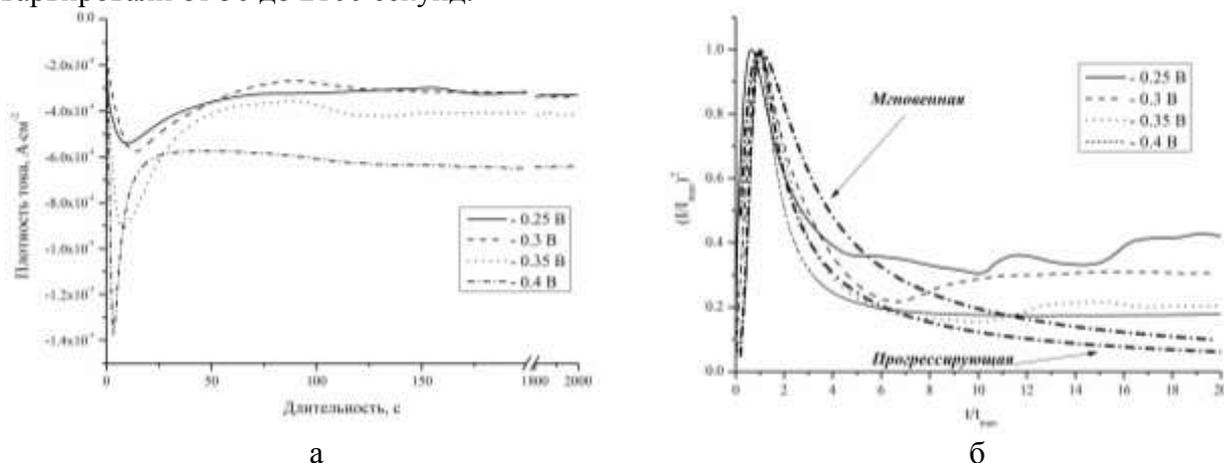


Рис. 1. Потенциостатические транзиенты, полученные при осаждении Pt частиц длительностью 2000 секунд (а), сравнение безразмерных экспериментальных переходных процессов ток–время при электроосаждении Pt на Si с теоретическими переходными процессами для мгновенной и прогрессирующей нуклеации (б)

Путем интегрирования кривых  $I(t)$  были получены значения электрического заряда  $Q$ , потребляемого в процессе осаждения Pt. Были получены значения массы осажденной платины за определенные промежутки времени (50, 500 и 2100 секунд) при условии, что КПД по току составляло 100% без учета частичного восстановления  $Pt^{4+}$  и выделения водорода из уравнения Фарадея:

$$m_{Pt} = \frac{Q \cdot M}{4F}, \quad (1)$$

где  $M$  = атомный вес Pt, равный 195,09 г/моль,  $F$  – постоянная Фарадея, равная 96485,3 Кл/моль.

В таблице 1 представлены значения заряда, потребляемого в процессе осаждения Pt, а также массы осажденной платины.

Таблица 1. Результаты расчетов  $Q$  и  $m$ .

Длительность осаждения, с	Потенциал, В	$Q$ , мКл	$m$ , мкг
50	- 0,25	17,81	9
	- 0,3	20,72	10,5
	- 0,35	30,26	15,3
	- 0,4	37,40	18,9
500	- 0,25	187,40	94,7
	- 0,3	215,30	109
	- 0,35	205,90	104
	- 0,4	361,10	183
2100	- 0,25	700,00	354
	- 0,3	688,00	348
	- 0,35	890,00	450
	- 0,4	1364,00	689

Установлено, что значения заряда и массы платины на поверхности кремния увеличивается как с ростом длительности осаждения, так и значения приложенного потенциала. Кривые  $I(t)$ , представленные на рис.1а, имеют форму, предсказываемую теоретическими моделями процесса электрокристаллизации [4]. Сперва происходит рост тока до пикового значения, затем его падение и стабилизация. Для описания транзиентов тока существует модельное описание Шарифкера–Хиллза [5]. Решение задачи о зависимости  $I$  от  $t$  позволяет получить выражения для приведенных (нормированных на  $I_{\max}$  и  $t_{\max}$ ) транзиентов:

$$\left(\frac{j}{j_{\max}}\right)^2 = 1.9542 \left\{ 1 - \exp\left(-1.2564 \left(\frac{t}{t_{\max}}\right)\right) \right\}^2 \left(\frac{t}{t_{\max}}\right)^{-1} \quad (2)$$

$$\left(\frac{j}{j_{\max}}\right)^2 = 1.2254 \left\{ 1 - \exp\left(-2.3367 \left(\frac{t}{t_{\max}}\right)^2\right) \right\}^2 \left(\frac{t}{t_{\max}}\right)^{-1} \quad (3),$$

где  $t_{\max}$  и  $I_{\max}$  – время наступления и плотность тока в максимуме транзиента.

На рис. 1б представлены экспериментальные зависимости  $(I/I_{\max})^2$  от  $t/t_{\max}$  для транзиентов тока, полученных при различных приложенных потенциалах, а также кривые для мгновенной и прогрессирующей нуклеации, полученные из уравнений 2 и 3, соответственно. Исходя из результатов, представленных на рис. 1б, установлено, что осаждение Pt на монокристаллический кремний при потенциалах в диапазоне от -0,25 до

0,4 В из раствора 2 мМ H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub> и 0,5 М H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> приводит к возникновению прогрессирующей нуклеации.

Для прогрессирующей нуклеации характерны выражения:

$$j_{\max, \text{прогр}} = 0.5097 (zFC) \left( \frac{D}{t_{\max}} \right)^{1/2} \quad (4)$$

$$j_{\max, \text{прогр}} = \frac{2}{3} zF \pi (2DC)^{3/2} M^{1/2} AN_{\infty} t_{\max}^{3/2} \rho^{-1/2}, \quad (5)$$

где  $z$  – число переносимых электронов,  $F$  – число Фарадея, число активных центров поверхности,  $C$  – концентрация разряжающихся частиц,  $D$  – коэффициент диффузии,  $M$  – молекулярная масса осаждающегося вещества,  $A$  – стационарная константа скорости нуклеации в расчете на один активный центр,  $N_{\infty}$  – общее число активных центров поверхности,  $\rho$  – плотность вещества.

Исходя из результатов исследований, представленных на рис.1б и уравнений 4-5, были получены значения коэффициента диффузии частиц Pt по поверхности кремниевой подложки  $D$  и скорости нуклеации  $AN_{\infty}$  (таблица 2).

Таблица 2. Оценка величины  $D$  и модельного параметра  $AN_{\infty}$

Потенциал, В	$I_{\max}, \cdot 10^{-5} \text{ А} \cdot \text{см}^{-2}$	$t_{\max}, \text{ с}$	$D, \cdot 10^{-5} \text{ см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$	$AN_{\infty}$
- 0,25	54,10	15,46	13,0	2450
- 0,3	57,82	13,50	12,9	3220
- 0,35	91,00	9,00	21,3	4380
- 0,4	138,00	3,50	19,1	32400

Установлено, что коэффициент диффузии Pt частиц по поверхности и скорость нуклеации прямо пропорциональны приложенному потенциалу.

#### Литература

1. Hoang Anh Huy, Tran Van Man, Huynh Thien Tai, Van Thi Thanh Ho // Journal of Science and Technology. 2016. №53. P. 472-482.
2. K.M. Hassan, A.A. Hathoot, R. Maher and M. Abdel Azzem // RSC Adv. 2018. №8. P. 15417-15426.
3. Sh. Yae, M. Kitagaki, T. Hagihara, Yu. Miyoshi, H. Matsuda, B.A. Parkinson, Yo. Nakato // Electrochimica Acta. 2001. Vol. 47. № 1–2. P. 345-352.
4. H.-H. Hsu, P.R. Selvaganapathy, L. Soleymani // J. Electrochem. Soc. 2014. Vol. 161. D3078.
5. G. Gunawardena, G. Hills, I. Montenegro, B. Scharifker // J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem. 1982. №138. P.225-239.

Работа выполнена в рамках государственного задания 2023-2025 гг. соглашение FSMR-2023-0003

## УГЛЕРОДМАТРИЧНЫЕ НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫЕ КОМПОЗИТЫ В КАЧЕСТВЕ ЭЛЕКТРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ СУПЕРКОНДЕНСАТОРОВ

Ю.А. Захаров, Г.Ю. Сименюк, Т.А. Ларичев, Т.О. Сергина,  
Н.М. Федорова, Т.С. Нечаева

*Федеральный исследовательский центр угля и углекислоты СО РАН, г. Кемерово  
t-larichev@yandex.ru*

Одним из наиболее перспективных направлений создания нового поколения электродов суперконденсаторов (СК), претендующего на замену массово используемых различных видов электродных матриц с достигнутыми пределами функциональных характеристик и остающейся не устраненной проблемой высокой стоимости «одной фарады», является разработка широкого направления С-матричных наноструктурированных композитных материалов. При несомненной перспективности направление является многофакторным, трудоемким. Структурные подразделения ФИЦ угля и углекислоты СО РАН в течение последних лет последовательно решают комплекс поставленных задач. В докладе - итоги решения части их, полученные результаты текущей работы, сделанные выводы и, кратко, планируемые задачи.

Изученные С-матрицы: одностенные (ОУНТ) и многостенные (МУНТ) углеродные нанотрубки;

Рассматриваемые: высокопористые углеродные материалы (ВПУМ), полученные из каменноугольного сырья с различной степенью метаморфизма (Кузбасс, Пермь, Саха).

Наполнители:

А) Повышающие плотность двойного электрического слоя (ДЭС) – Au, Pt;

Б) Генерирующие дополнительную псевдоемкость – оксиды, гидроксиды переходных металлов.

Варианты наполнения: автовосстановление матрицы, восстановление прекурсоров вносимым гидразин-гидратом, гидролиз, термораспад прекурсоров.

Физико-химические задачи – декорирование внешней поверхности матриц и стенок мезопор при минимальной блокировке пор и потери удельной поверхности.

Материаловедческая задача – оптимизация для каждого вида композита содержания наполнителя и определение «ресурса композита» как максимального превышения его функциональных характеристик относительно характеристик матрицы при возможно низкой стоимости «одной фарады».

Методами РФА, РСА, ПЭМ, РЭМ, сорбционной порометрии, в рамках изложенной матрицы задач изучена (либо рассматривается) морфология большой группы композитов, а методами ЦВА и электрохимической импедансной спектроскопии – электрохимические (электроемкостные) свойства матриц и наноструктурированных композитов (НСК) на их основе.

Достигнуты различные (для разных видов НСК), в том числе весьма значительные эффекты возрастания удельной электрической емкости композитов относительно соответствующих С-матриц, в целом более выраженные в области высоких скоростей сканирования потенциала для наполнителей, функционирующих по механизму формирования ДЭС на границе нанонаполнитель/электролит – до 300% на базе МУНТ с 2 масс.% Au, 250% для НСК на матричной основе ВПУМ из углей с низкой степенью метаморфизма. В зоне низких скоростей поляризации, для наиболее эффективных наполнителей, формирующих псевдоемкостную составляющую – до 200-300% в НСК на матричной основе ВПУМ с 2-4 масс.%  $Mn_xO_y$ , 200-250% для наполненных 2-4 масс.% наночастиц  $Co_3O_4$ .

Вскрыты относящиеся к разным видам рассмотренных НСК пределы (ограничения) возрастания функциональных характеристик [1, 2]:

- Многостенность МУНТ (8-14 стенок) и, таким образом, «балластность» С-матрицы, а также ограниченность доступа электролита и, как следствие, невысокая доля заполнения наночастицами внутренних каналов трубок;
- Высокая степень коалесценции ОУНТ, не устранимая обработкой в ультразвуке и препятствующая осаждению наночастиц наполнителей на стенках трубок, а также недоступность для электролита внутренних стенок трубок диаметром около 1,5 нм;
- Сложность морфологии ВПУМ и нерешенная задача декорирования НК наполнителей поверхности мезопор, без их блокировки и существенной потери удельной поверхности.

Разработаны представления об устранении (минимизации) этих эффектов и в целом – создания высокоэффективных НСК-электродов СК.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 23-13-00356, <https://rscf.ru/project/23-13-00356>.

#### Литература

1. Ю.А. Захаров, Т.А. Ларичев, Н.М. Федорова, В.М. Пугачев, В.Г. Додонов, Г.Ю. Сименюк, Т.О. Троснянская, Ю.Н. Дудникова // Химия в интересах устойчивого развития. 2022. Т. 30. №1. С. 1–12.
2. Yu.A. Zakharov, G.Yu. Simenyuk, T.O. Sergina, N.V. Ivanova, T.A. Larichev, I.Yu. Zikov, Yu.N. Dudnikova // Letters on Materials. 2023. Т. 13. № 1 (49). С. 20-27.

# МИКРОСТРУКТУРА И РЕЖИМЫ ОПТИМАЛЬНОЙ СВЕРХПЛАСТИЧНОСТИ УЛЬТРАМЕЛКОЗЕРНИСТОГО СПЛАВА 1570С, ПОЛУЧЕННОГО ВСЕСТОРОННЕЙ ИЗОТЕРМИЧЕСКОЙ КОВКОЙ

**О.Э. Латыпова, О.Ш. Ситдиков, Е.В. Автократова, М.В. Маркушев**

*Институт проблем сверхпластичности металлов РАН, Уфа  
Oksana@imsp.ru*

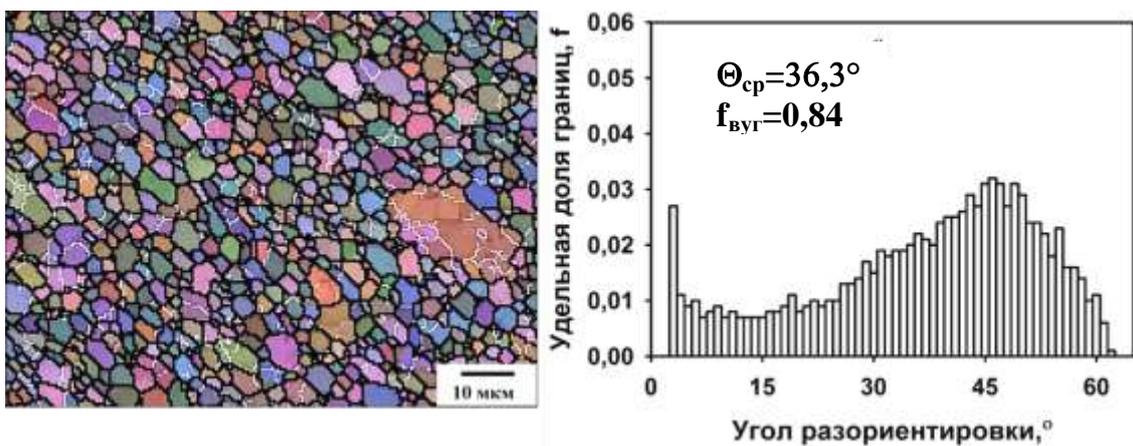
С использованием методов оптической металлографии, сканирующей и просвечивающей электронной микроскопии и механических испытаний анализировали микроструктуру и режимы деформации, обеспечивающие максимальные сверхпластические удлинения гомогенизированного слитка сплава 1570С (Al-5Mg-0,18Mn-0,2Sc-0,08Zr-0,01Si-0,01Fe (вес.%)) с размером зерна ~25 мкм, подвергнутого всесторонней изотермической ковке (ВИК) до суммарной эффективной степени деформации  $\epsilon \sim 12$  при температуре 325 °С.

Установлено, что в результате ВИК в сплаве формировалась ультрамелкозернистая (УМЗ) структура, состоящая на 90% из мелких зерен размером 2,2 мкм и долей высокоугловых границ (ВУГ) около 80%. УМЗ сплав демонстрировал высокие сверхпластические свойства с удлинениями до разрушения более 500% (рис. 1) и коэффициентом скоростной чувствительности  $m$  до 0,6 во всем исследованном температурно-скоростном интервале (400-500 °С,  $10^{-3}$ - $10^{-1}$  с $^{-1}$ ). Наибольшие удлинения (до 2800%) были зафиксированы при растяжении с начальной скоростью деформации  $5,6 \times 10^{-3}$  с $^{-1}$  при 450 °С и  $1,4 \times 10^{-2}$  с $^{-1}$  при 500 °С.

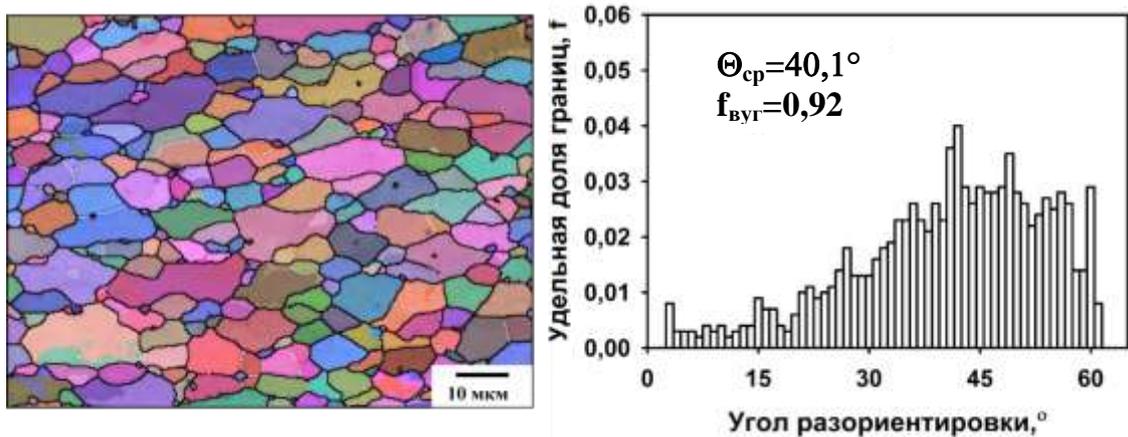
Микроструктура в головках образцов с максимальными удлинениями претерпела минимальные изменения после статического отжига. В рабочих же частях, в результате динамического отжига развивалась динамическая рекристаллизация, которая приводила к заметному укрупнению зерен и изменению их формы (рис. 2). При этом растяжение при меньшей температуре приводило к меньшему огрублению структуры при практически одинаковой степени вытянутости зерен вдоль оси нагружения. Одновременно при растяжении в обоих случаях изменялись спектры границ зерен: отмечалось увеличение среднего угла разориентировки межкристаллитных границ,  $\theta_{cp}$ , и доли ВУГ,  $f_{ВУГ}$ .



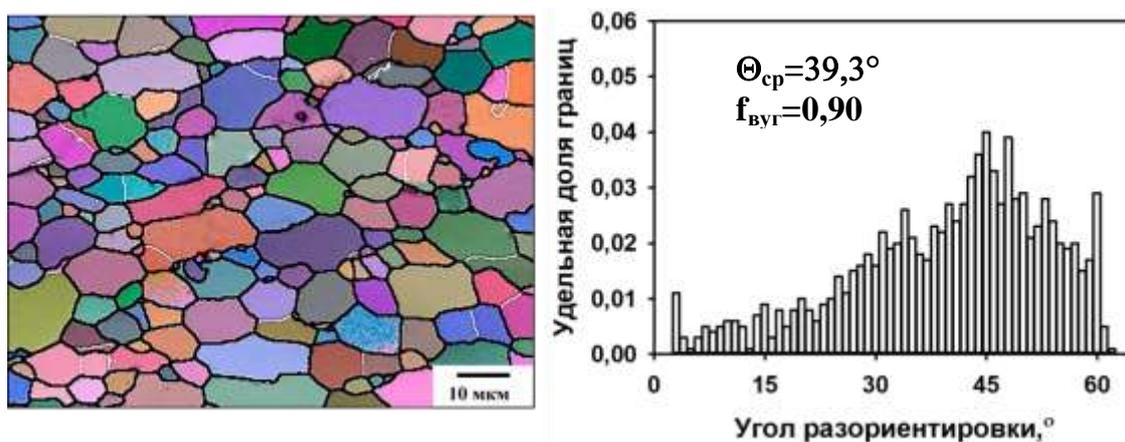
Рис. 1 Зависимости удлинения от скорости деформации, полученные для сплава 1570С после ВИК



(а)



(б)



(в)

Рис. 2 Восстановленные структуры и спектры разориентировок границ в образцах из УМЗ сплава 1570С после растяжения при 450°С и скорости деформации  $5,6 \times 10^{-3} \text{ с}^{-1}$  (а и б) и при 500°С и скорости деформации  $1,4 \times 10^{-2} \text{ с}^{-1}$  (в):

- (а) головка (размер зерна  $d_{\text{дол}} / d_{\text{попер}} - 2,5/2,4 \text{ мкм}$ ),
- (б) рабочая часть (размер зерна  $d_{\text{дол}} / d_{\text{попер}} - 5,6/3,7 \text{ мкм}$ ),
- (в) рабочая часть (размер зерна  $d_{\text{дол}} / d_{\text{попер}} - 7,4/5,4 \text{ мкм}$ ).

На EBSD картах мало- и высокоугловые границы показаны белыми и черными линиями, соответственно

Таким образом, изначально равноосные зерна при растяжении росли, вытягиваясь в направлении деформации. К моменту разрушения образцов коэффициент формы зерен достигал примерно 1,5, что характерно для сверхпластического течения в условиях максимального вклада зернограницного проскальзывания в общую деформацию [1].

При повышении температуры с 450 до 500°C экспоненциальный множитель в конститутивной зависимости, описывающей параметры сверхпластической деформации [2], увеличивался более чем в 4,5 раза, в то время как скорость деформации, при которой регистрировались максимальные удлинения, возрастала лишь в 2,5 раза. Из этого было сделано заключение о том, что увеличение скорости деформации при достижении оптимума сверхпластичности не полностью компенсировало повышение температуры деформации. Такой результат не вполне согласуется с общепринятыми представлениями о совместном влиянии температуры и скорости деформации на деформационное поведение материалов, которое описывается температурно-скомпенсированной скоростью деформации, называемой параметром Зинера - Холломона  $Z = \dot{\epsilon} \times \exp(Q/RT)$ , где  $\dot{\epsilon}$  – скорость деформации,  $Q$  – энергия активации деформации,  $R$  – универсальная газовая постоянная,  $T$  – температура [2,3].

Тот факт, что оптимальный режим сверхпластичности в сплаве 1570С при более высокой температуре достигался при меньших значениях параметра  $Z$ , соотносится с результатами структурных исследований, которые показали, что достижение при этом максимальных удлинений соответствовало образованию более крупнозернистой структуры. Так, в рабочей части образцов (рис. 3) при оптимуме сверхпластичности при температуре 500°C и скорости деформации  $1,4 \times 10^{-2} \text{ c}^{-1}$  ( $Z \approx 5 \times 10^7 \text{ c}^{-1}$ ) размер зерен, образующихся при динамическом отжиге, при прочих близких структурных параметрах, был в полтора раза больше, чем при 450°C и скорости  $5,6 \times 10^{-3} \text{ c}^{-1}$  ( $Z \approx 1 \times 10^8 \text{ c}^{-1}$ ) (рис. 2б). В то же время при 500°C и более высоких скоростях деформации, соответствующих значениям параметра  $Z$ , при которых, согласно [2,3], должны формироваться зерна того же размера, что и в условиях оптимума сверхпластичности при 450°C, сплав демонстрировал существенно меньшее удлинение.

Характер наблюдаемой зависимости между условиями деформации и параметрами структуры, формирующейся в оптимальных условиях сверхпластичности, обсуждается.

### Благодарность

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в соответствии с государственным заданием ИПСМ РАН.

### Литература

1. Р.Р. Мулюков, Р.М. Имаев, А.А. Назаров, М.Ф. Имаев, В.М. Имаев. Сверхпластичность ультрамелкозернистых сплавов: Эксперимент, теория, технологии. М.: Наука. 2014. 284 с.
2. F. Cao, X. Teng, R. Su, J. Liang, R. Liu, S. Kong, N. Guo // J. Mater. Res. Technol. 2022. 18. P. 962–977.
3. А.М. Ахмедьянов, С.В. Рушиц, М.А. Смирнов // Вестник ЮУрГУ. Серия «Металлургия». 2013. 13(2). С. 116–124.

# ВЛИЯНИЕ ПРОДУКТОВ КОРРОЗИИ НА ЦИКЛИЧЕСКУЮ ДОЛГОВЕЧНОСТЬ МАГНИЕВЫХ СПЛАВОВ МА14 И МА2-1

Линдеров М.Л., Мерсон Е.Д., Данилов В.А., Мерсон Д.Л.

*Тольяттинский государственный университет, г. Тольятти*  
dartvi@gmail.com

## **Введение**

Активно развивающейся областью применения магниевых сплавов является медицина, где их использование перспективно в качестве временных имплантатов [1]. В настоящее время уже разработан ряд медицинских магниевых сплавов различных систем легирования, в том числе, Mg-Zn-Ca [2] и Mg-Zn-Y [3], которые обладают относительно высокими коррозионными (особенно с Ca) и прочностными (система с Y) свойствами, а также методы их термомеханической обработки, включающие экструзию, всестороннюю изотермически ковку, прокатку и их комбинации. Особое внимание научного сообщества уделяется механизмам разрушения при одновременном воздействии коррозии и различных видов нагружения: будь то коррозия под напряжением или коррозионная усталость, а также влиянию образовавшихся продуктов коррозии на конечные свойства. В представленной работе на модельных сплавах МА14 и МА2-1, относящихся либо к материалам с исходно низкой коррозионной стойкостью, но высокими физико-механическими свойствами (МА14), либо наоборот (МА2-1), исследуется влияние продуктов коррозии, образовавшихся после предварительной выдержки в среде физиологического раствора, на усталостную долговечность.

## **Материалы и методы исследования**

Вырезка образцов с использованием электроискровой эрозии проводилась из прутков и проката коммерческих сплавов МА14 и МА2-1, соответственно. Изготавливались образцы корсетного типа, с сечением  $2 \times 2 \text{ мм}^2$ . Предварительная выдержка осуществлялась в коррозионной среде 0,9% NaCl длительностью 5 часов при температуре  $37 \pm 1^\circ\text{C}$  с поддержанием pH не выше 7,4 за счет периодической замены раствора. Подробное описание методики подготовки образцов и условий проведения испытания представлено в работе [4]. После выдержки часть образцов испытывалась с образовавшимися продуктами коррозии, а с других они снимались стандартным раствором: 20%  $\text{CrO}_3$  + 1%  $\text{AgNO}_3$ . Испытания проводили с использованием электромеханической машины Instron Electropuls E1000 при симметричном цикле нагружения с постоянной амплитудой напряжения и частотой 80 Гц.

## **Результаты и обсуждение**

Предел выносливости сплавов МА14 и МА2-1 на воздухе (база  $1 \times 10^7$  циклов) составил 130 МПа и 100 МПа соответственно (рис. 1). После выдержки в среде 0,9% NaCl длительностью 5 часов предел выносливости упал до 85 МПа для МА14 и до 70 МПа для МА2-1 при аналогичной базе испытания. Однако снятие продуктов коррозии в стандартном растворе оказало значительное и при этом противоположное влияние на усталостные свойства сплавов: для МА14 предел выносливости снизился до 55 МПа, а для МА2-1 частично восстановился и составил 80 МПа.

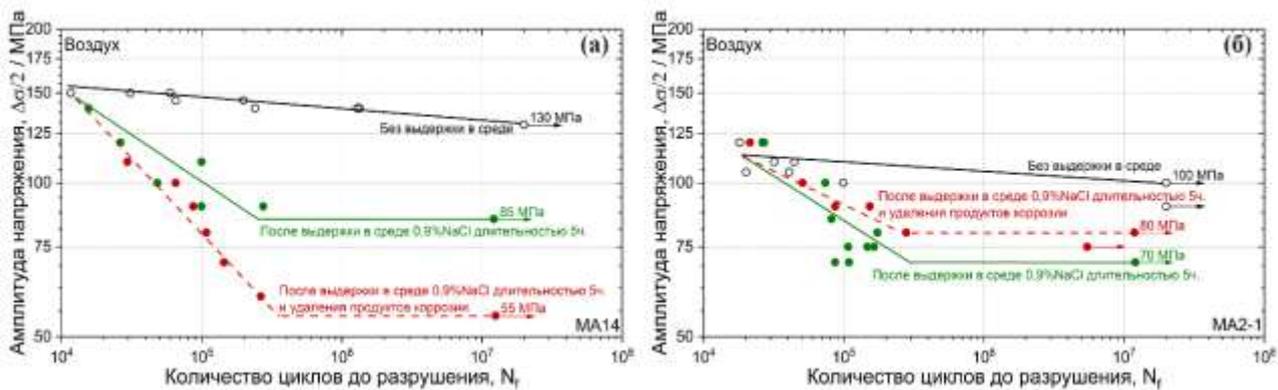


Рис. 1. Кривая Веллера для сплава МА14 (а) и МА2-1 (б), испытанных на воздухе в исходном состоянии и после предварительной выдержки в коррозионной среде 0,9% NaCl в течение 5 часов без снятия продуктов коррозии и со снятием с использованием стандартного раствора.

### Заключение

Падение механических свойств, возникающее в результате предварительной выдержки в коррозионной среде и проявляющееся при последующих испытаниях на воздухе, может быть связано с несколькими эффектами, в том числе [5]:

1. Непосредственно коррозионными повреждениями, которые обуславливают уменьшение поперечного сечения образца, а также появление концентраторов напряжений в виде язв;
2. Присутствием в продуктах коррозии или на границе раздела между ними и металлической матрицей охрупчивающих агентов, таких как остаточный коррозионный раствор и водород, которые способны перемещаться к вершине трещины и провоцировать ее рост;
3. Остаточными напряжениями, вызванными образованием продуктов коррозии.

Адекватное понимание и учет влияния ведущих факторов на долговечность являются важными моментами для расчета ресурса работы магниевых сплавов в коррозионной среде и поэтому требуют дальнейшего более детального исследования.

*Работа выполнена в рамках государственного задания FEMR-2024-0002.*

### Литература

1. R.K. Raman Singh, S. Jafari, S.E. Harandi Corrosion fatigue fracture of magnesium alloys in bioimplant applications: A review // *Engineering Fracture Mechanics*. 2015. №137. P. 97-108.
2. A. Vinogradov, E. Merson, P. Myagkikh, M. Linderov, A. Brilevsky, D. Merson Attaining High Functional Performance in Biodegradable Mg-Alloys: An Overview of Challenges and Prospects for the Mg-Zn-Ca System // *Materials*. – 2023. – 16. – 1324.
3. D. Merson, A. Brilevsky, P. Myagkikh, A. Tarkova, A. Prokhorikhin, E. Kretov, T. Frolova, A. Vinogradov The Functional Properties of Mg-Zn-X Biodegradable Magnesium Alloys // *Materials*. 2020. Vol.13, № 3. 544.
4. M. Linderov, A. Brilevsky, D. Merson, A. Danyuk, A. Vinogradov On the Corrosion Fatigue of Magnesium Alloys Aimed at Biomedical Applications: New Insights from the Influence of Testing Frequency and Surface Modification of the Alloy ZK60 // *Materials*. 2022. 15. 567.
5. E. Merson, V. Poluyanov, P. Myagkikh, D. Merson, A. Vinogradov Effect of Air Storage on Stress Corrosion Cracking of ZK60 Alloy Induced by Preliminary Immersion in NaCl-Based Corrosion Solution // *Materials*. 2022. 15. 7862.

## ОСОБЕННОСТИ МИКРОСТРУКТУРЫ И МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МАЛОАКТИВИРУЕМОЙ АУСТЕНИТНОЙ СТАЛИ

**И.Ю. Литовченко<sup>1,2</sup>, С.А. Аккузин<sup>1</sup>, Н.А. Полехина<sup>1</sup>, К.В. Спиридонова<sup>1</sup>, А.В. Ким<sup>1,2</sup>,  
В.В. Осипова<sup>1,2</sup>, Е.Н. Москвичев<sup>1,2</sup>, В.М. Чернов<sup>3</sup>**

<sup>1</sup>*Институт физики прочности и материаловедения СО РАН, Томск*

<sup>2</sup>*Национальный исследовательский Томский государственный университет, Томск*

<sup>3</sup>*АО «ВНИИНМ им. академика А.А. Бочвара», Москва*

litovchenko@ispms.ru

Малоактивируемые хромомарганцевые аустенитные стали были предложены [1] в качестве альтернативы сильноактивируемым хромоникелевым аустенитным сталям, используемым в качестве конструкционных материалов ядерных реакторов на быстрых нейтронах. Стабилизация аустенита в малоактивируемых Cr-Mn сталях осуществляется только с помощью марганца и углерода. При этом марганец является в два раза более слабым стабилизатором аустенита по сравнению с никелем, поэтому стабильность аустенита сталей, разработанных ранее [1], была ниже по сравнению с Cr-Ni (высокоактивируемыми) сталями. В наших работах [2, 3] были разработаны новые малоактивируемые аустенитные стали (Fe-11Cr-26Mn-W-V-Ti-Ta-Zr-0,32C) с более высоким содержанием Mn и C и повышенным содержанием сильных карбидообразующих элементов (Ti, V, Ta, Zr). Значение никелевого эквивалента таких сталей по диаграмме Шеффлера, сравнимо с соответствующим значением для Cr-Ni сталей. Показано [3], что повышенное содержание углерода способствует интенсивному выделению карбидов  $M_{23}C_6$  (M – Cr, Fe, Mn) по границам зерен и микродвойников в условиях длительного старения, что способствует обеднению приграничной аустенитной матрицы по углероду и хрому.

В настоящей работе представлены результаты исследований микроструктуры и механических свойств новой малоактивируемой аустенитной стали Fe-11Cr-27Mn-W-Ti-V-Ta-Y-0.23C в закаленном и холоднокатанном состояниях. Модификация элементного состава стали, относительно исследованного ранее [2, 3], была направлена на снижение тенденции к распаду твердого раствора аустенита в условиях длительного старения.

Методами просвечивающей и растровой электронной микроскопии показано, что микроструктура стали Fe-11Cr-27Mn-W-Ti-V-Ta-Y-0.23C качественно подобна микроструктуре изученных ранее малоактивируемых аустенитных сталей [2]. Для закаленного состояния характерны планарные дислокационные субструктуры и дефекты упаковки. В холоднокатанном состоянии обнаруживается высокая плотность пакетов микро- и нанодвойников деформации. В отличие от изученных ранее сталей, в новой стали в исследованных структурных состояниях не обнаружены частицы  $M_{23}C_6$  и плотность грубодисперсных карбидов MC (M – Ti, V, Ta) значительно ниже. В условиях испытаний на растяжение, в том числе вблизи предполагаемого интервала рабочих температур (650 и 700 °C), изучены прочностные свойства новой стали. Показано, что эти свойства сравнимы, либо незначительно уступают соответствующим свойствам исследованных ранее сталей. Обсуждается стабильность структурно-фазового состояния новой стали в условиях старения.

*Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 22-19-00802, <https://rscf.ru/project/22-19-00802/>.*

### Литература

1. R.L. Klueh, P.J. Maziasz // Materials Science and Engineering A. 1990. Vol. 127. P. 17–31.
2. Litovchenko I., Akkuzin S., Polekhina N., Spiridonova K., Osipova V., Kim A., Moskvicev E., Chernov V., Kuznetsov A. // Metals. 2023. V. 13. № 2015.
3. Polekhina N.A., Litovchenko I.Yu., Akkuzin S.A., Spiridonova K.V., Kim A.V., Osipova V.V., Chernov V.M. // Letters on Materials. 2024. V. 14. № 1. P. 51-56.

## ИСПОЛЬЗОВАНИЕ СВЕРХПЛАСТИЧНЫХ ПРОКЛАДОК В ТЕХНОЛОГИИ ТВЕРДОФАЗНОЙ СВАРКИ

Р.Я. Лутфуллин<sup>1,2</sup>, М.Х. Мухаметрахимов<sup>1</sup>

<sup>1</sup>*Институт проблем сверхпластичности металлов РАН, Уфа*

<sup>2</sup>*Уфимский государственный нефтяной технический университет, Уфа*

lutfullin.ramil@imsp.ru

Одной из первых публикаций, указывающих на использование пластичных прокладок при сварке давлением, представляется монография Э.С. Каракозова [1], изданная в 1986 году. В дальнейшем развитие этого методического приема сварки давлением было связано с применением в технологии явления структурной сверхпластичности (СП). Изучение деформационного эффекта СП, позволило экспериментально выявить его влияние на механизм и ускоренную кинетику формирования твердофазного соединения при сварке мелкозернистых материалов [2]. Этот фундаментальный результат лег в основу для разработок технологий твердофазной сварки сверхпластичных материалов и, как показали дальнейшие исследования, носит универсальный характер [3]. Расширение технологических возможностей деформационной обработки стало возможным с выявлением при пониженных температурах так называемой «низкотемпературной» СП [4] в нано- и ультрамелкозернистых (УМЗ) сплавах.

Успешная твердофазная сварка в режиме СП возможна в случае реализации сверхпластической деформации прежде всего в сварной зоне [5]. При этом наиболее рационально, чтобы сверхпластической деформации подвергались не столько сами свариваемые заготовки, а что более технологично, если она была бы ограничена узкой соединяемой зоной. Такая идея твердофазной сварки через сверхпластичную прокладку была предложена в патенте РФ №2 291 019 под названием «Способ изготовления изделий путем сверхпластической формовки и диффузионной сварки», опубликованном в 2007 году [6].

Результаты успешных экспериментов по твердофазной сварке промышленного титанового сплава ВТ6 с использованием мелкозернистых и УМЗ прокладок из титановых сплавов ВТ6, ВТ8, ВТ14 и ВТ22 были представлены в работах [5,7-10].

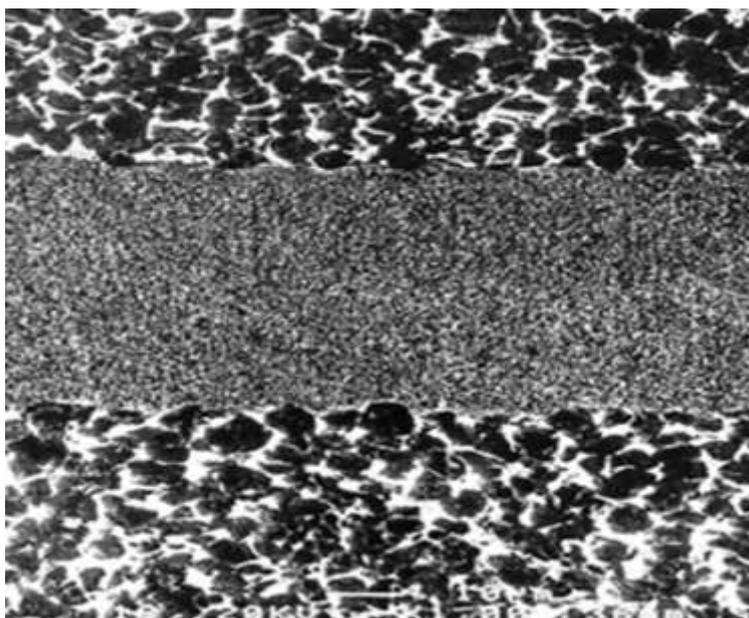


Рис. 1. Микроструктура зоны твердофазного соединения микрокристаллического сплава ВТ6 после деформации заготовок осадкой при температуре 600 °С в случае применения промежуточной УМЗ прокладки из того же сплава [5]

Применительно к промышленным сплавам применение мелкозернистой прокладки позволяет в температурном режиме традиционной СП соединить крупнозернистые заготовки, неспособные к сверхпластической деформации [9,11]. Использование же наноструктурированных или УМЗ прокладок позволяет качественно сваривать мелкозернистые, так и крупнозернистые заготовки в температурных режимах как традиционной, так и низкотемпературной СП (Рис. 1) при пониженных температурах, в частности, для титановых сплавов, при снижении температуры деформации вплоть до 600 °С [5,7,12]. Экспериментально выявленные возможности твердофазной сварки весьма привлекательны прежде всего для технологии обработки титановых сплавов и позволяют достигать высоких механических свойств сварного соединения [10].

Наряду с твердофазной сваркой одноименных сплавов, применение мелкозернистых, УМЗ и наноструктурированных сверхпластичных прокладок позволяет успешно соединять разнородные и разноименные сплавы [10,11]. Например, используя более прочные титановые сплавы, можно заметно повысить механические свойства их сварных образцов [10]. Открывается технологическая перспектива изготовления слоистых металлических композиционных материалов [9].

Перспективным представляется также твердофазная сварка жаропрочных никелевых сплавов через сверхпластичную прокладку [11]. В этом случае наряду с достижением высокого качества сварного соединения, устраняется технологически-сложная проблема подготовки мелкозернистой или УМЗ структуры для свариваемых крупногабаритных заготовок [13,14].

#### Литература

1. Э.С. Каракозов. Сварка металлов давлением. М.: Машиностроение, 1986. 280 с.
2. О.А. Кайбышев, Р.Я. Лутфуллин, В.К. Бердин // Доклады Академии наук СССР. 1991. Т.319. №3. С. 615-618.
3. Р.Я. Лутфуллин // Фундаментальные проблемы современного материаловедения. 2023. Т. 20. №1. С. 132-138.
4. Р.З. Валиев, О.А. Кайбышев, Р.И. Кузнецов, Р.Ш. Мусалимов, Н.К. Ценев // Доклады Академии наук. 1988. Т. 301. №4. С. 864-866.
5. Р.Я. Лутфуллин, М.Х. Мухаметрахимов // Перспективные материалы. 2009. Спецвыпуск (7). С. 189-193.
6. О.А. Кайбышев, А.А. Круглов, Р.Я. Лутфуллин. Патент РФ №2 291 019. Оpubл. 10.01. 2007 г.
7. R.Ya. Lutfullin and M.Kh. Mukhametrakhimov // Rev. Adv. Mater. Sci. 2010. V. 25. P. 142-147.
8. О.Р. Валиахметов, Р.М. Галеев, В.А. Иванько и др. // Российские нанотехнологии. 2010. Т.5. №1-2. С. 102-111.
9. М.Х. Мухаметрахимов // Сборник статей. Булатовские чтения. 2018. Т. 6. С. 65-69.
10. М.Х. Мухаметрахимов // Информационные технологии. Проблемы и решения. – Уфа: УНПЦ «Изд-во УГНТУ». 2022, 1(18). С. 48-54.
11. R.Ya. Lutfullin, M.Kh. Mukhametrakhimov, E.V. Galieva // IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering 1008 (2020) 012011.
12. Р.Я. Лутфуллин // Письма о материалах. 2011. Т.1. № 1. С. 88-91.
13. О.А. Кайбышев, Ф.З. Утяшев. Сверхпластичность, измельчение структуры и обработка труднодеформируемых сплавов. М.: Наука. 2002. 438 с.
14. О.А. Kaibyshev, F.Z. Utyashev Superplasticity: Microstructural Refinement and Superplastic Roll Forming. Futurepast Arlington, Virginia USA, ISTC Science and Technology Series. Volume 3. 2005. 386 p.

## ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ ИЗГОТОВЛЕНИЯ АЛЮМИНИЕВЫХ ИЗДЕЛИЙ СПОСОБОМ WAAM

**А.В. Мажарин, И.А. Панченко, А.Р. Михно, С.В. Коновалов**

*Сибирский государственный индустриальный университет, Новокузнецк  
mazharin\_av@sibsiu.ru*

В наше время в мире всё чаще используются аддитивные технологии. Этому способствует ряд причин: возможность создавать конструкции, которые невозможно изготовить другими способами, а также получение уникальных свойств конструкции. Аддитивное производство (WAAM) основано на методе дуговой сварки и использует печать металлической проволокой. WAAM подходит для создания деталей малой и средней сложности, так как требует механической обработки.

В Сибирском государственном индустриальном университете (СибГИУ) предложено проведение исследования по наплавке сплава марки 7075 методом послойного наплавления [1]. Цель исследования – опробование технологии аддитивного производства проволоочно-дуговым способом с использованием в качестве присадочного материала сплава алюминия марки 7075.

Для выполнения поставленных задач использовался 3D принтер Anycubic Chiron 1, а в качестве оборудования для наплавки использовался сварочный аппарат Сварог MIG TECH 250 (рисунок 1). Сварочная горелка 2 устанавливалась вместо печатной головы 3D принтера на специальное крепление 3.

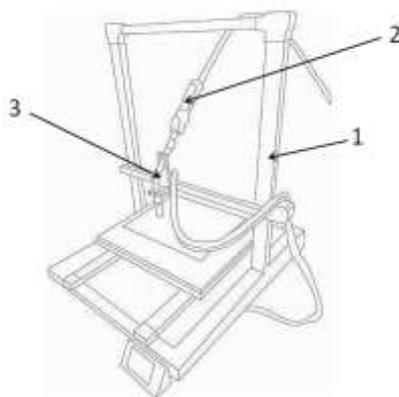


Рис. 1. Схема 3D принтера для наплавки проволоочно-дуговым способом

Наплавка исследуемого сплава осуществлялась на алюминиевую подложку толщиной не менее 10 мм. В качестве защитного газа использовался Ar. Основными параметрами для регулирования процесса наплавки были: сила тока (от 50 до 100А), напряжение (13,8 до 20В), скорость подачи проволоки (от 4 до 5,2 м/мин.). Опробование разработанного оборудования в целом позволят изготавливать различного рода деталей методом WAAM.

Изготовление деталей аддитивным способом на основе алюминиевых сплавов позволяет производить выращивание с очень высокой производительностью. При этом стоит отметить что механические свойства этих изделий возможно получить на более высоком уровне, чем при изготовлении традиционными способами.

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

### Литература

1. Д. Н. Лабунский, И.А. Панченко, С.В. Коновалов, В.К. Дробышев, Д.А. Бессонов // Ползуновский вестник. 2023. № 2. С. 147-154.

## ПЛАВЛЕНИЕ НАНОЧАСТИЦ FeAl СО СВЕРХСТРУКТУРОЙ В2

**Е.А. Майфот<sup>1</sup>, П.В. Захаров<sup>1</sup>, А.С. Нарсеев<sup>1</sup>, М.Д. Старостенков<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого, Санкт-Петербург

<sup>2</sup>Алтайский Государственный Технический Университет им. И.И. Ползунова, Барнаул

[k.mayfot@mail.ru](mailto:k.mayfot@mail.ru)

Развитие аддитивных технологий требует подробных исследований механизмов плавления наночастиц различного состава, размера, степени упорядоченности. Механизмы плавления и спекания наночастиц подверглись пристальному исследованию. При всем при этом существует масса фундаментальных вопросов, связанных с влиянием размера таких наночастиц, ролью анизотропии кристаллов и дефектов в них на процессы плавления и спекания.

Чаще всего рассматриваются наночастицы из легкоплавных материалов с простой структурой. Для таких частиц проще прогнозировать свойства в различных ситуациях. При этом выделяют несколько типов наночастиц по своей структуре: ядро-оболочка и не имеющие упорядоченной кристаллической структуры, либо насыщенные дефектами [1-3]. Такие модели наночастиц приближены к реальным и во многом обеспечивают надлежащее соответствие экспериментальным данным. В тоже время с фундаментальной точки зрения важными являются процессы, происходящие при формировании таких частиц, а без изучения изменений структуры идеальных кристаллов такие механизмы не раскрыть.

Здесь мы рассматриваем достаточно тугоплавкое соединение FeAl со сверхструктурой В2. Для изучения температуры плавления частиц от их размера применялся метод молекулярной динамики. Создавалась идеальная кристаллическая структура кристалла, далее вырезали наночастицы сферической формы интересующего нас размера. Размер наночастиц варьировался от 10 до 25 координационных сфер. Для частиц менее 600-700 атомов сложно говорить в принципе о температуре плавления [4], однако в виду идеальной кристаллической решетки имеет смысл отследить тенденцию и для таких малых размеров кристаллов.

Для описания межатомного взаимодействия применялся потенциал, полученный методом погруженного атома. Такие потенциалы позволяют учесть поверхностные эффекты и корректно описать процессы в широком диапазоне температур. Полная энергия  $E$  кристалла может быть выражена как  $E = \frac{1}{2} \sum_{i,j,i \neq j} \varphi_{ij}(r_{ij}) + \sum_i F_i(\rho_i)$ , где  $\varphi_{ij}$  представляет парную энергию между атомами  $i$  и  $j$  отделенными друг от друга расстоянием  $r_{ij}$ , а  $F_i$  энергия вложения связанная с вложенным атомом  $i$  в локальном местоположении с электронной плотностью  $\rho_i$ . Электронная плотность можно рассчитать по формуле  $\rho_i = \sum_{j,j \neq i} f_j(r_{ij})$ , где  $f_j(r_{ij})$  - электронная плотность на участке атома  $i$  находящегося на расстоянии  $r_{ij}$  от атома  $j$  [5].

Процесс плавления наночастиц осуществлялся в рамках ансамбля nve. На каждом этапе происходил контроль и фиксация термодинамических параметров системы. Традиционно температура плавления определяется по скачкообразному изменению внутренней энергии. Этот метод хорошо работает в макромасштабах и сходится с теоретическими и экспериментальными расчетами. В свою очередь при существенном вкладе поверхности в эти процессы мы наблюдаем некоторое размытие температуры фазового перехода, как обсуждалось, например, в работах [6-8]. Ширина размытия уменьшается с увеличением размеров наночастиц, что свидетельствует о стремлении температуры плавления наночастиц к температуре плавления макромасштабных образцов. В данном случае мы определяли температуру плавления как температуру, соответствующую середине температурной области фазового перехода (рис. 1). Важно отметить, что на начальном этапе нагрева наночастиц на графиках рис. 1 видно, что происходит

первоначальная просадка по энергии, это вызвано перераспределением атомов вдоль поверхности частиц. Чем меньше частица, тем более заметен данный эффект. Так же на это влияет начальная конфигурация атомов на поверхности.

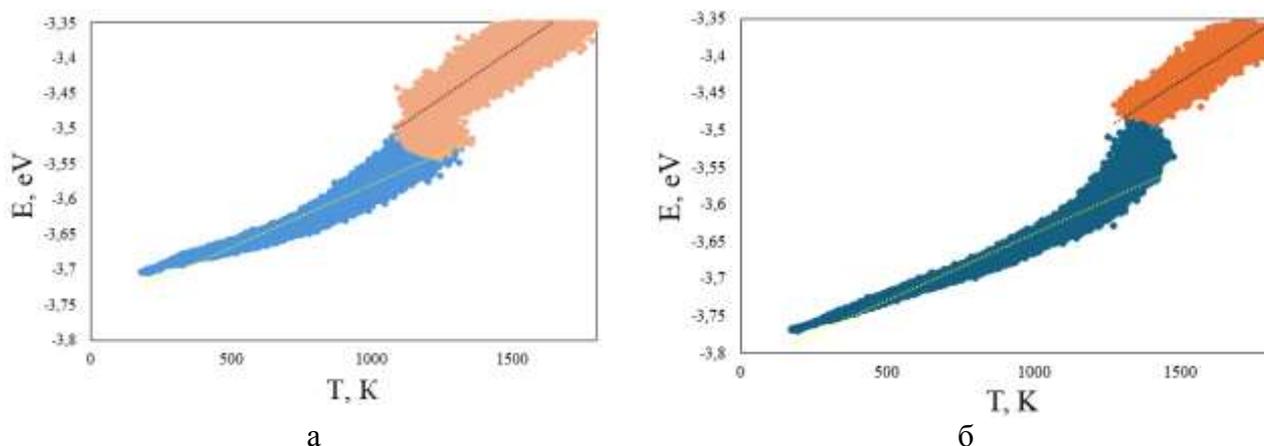


Рис. 1. Зависимость энергии частицы от температуры: а) 10 координационных сфер, б) 25 координационных сфер.

Полученные нами значения температуры плавления несколько ниже экспериментальных данных в виду влияния размерного фактора наночастиц. Продемонстрировано, что с увеличением размера растет температура плавления от 1200 до 1450 К. Тем самым в зависимости от размеров наночастиц необходимо подбирать температурный режим при их спекании. В виду сложности определения температуры плавления наночастиц, использован подход, позволяющий говорить о средней температуре плавления и оценить другие термодинамические параметры системы в процессе разрушения кристаллических решеток. Показано, что температура плавления существенно зависит от размеров наночастицы, а также конфигурации поверхностей наночастиц. Впервые обсуждается связь температуры плавления с числом координационных сфер, а не только с радиусом наночастиц или числом атомов в них. Результаты работы будут полезны при фундаментальных исследованиях процессов спекания металлических наночастиц и разработке технологических процессов.

*Исследование выполнено при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках программы стратегического академического лидерства «Приоритет 2030» (Договор 075-15-2024-201 от 06.02.2024)*

#### Литература

1. С. Vuzea, I.I. Pacheco, K. Robbie // *Biointerphases*. — 2007. — Vol.2(4).
2. И.В. Чепкасов, Ю.Я. Гафнер, М.А. Высотин, Л.В. Редель // *Физика твердого тела*. — 2017. — Т. 59. — № 10. — С. 2050-2055.
3. V.M. Samsonov, I.V. Talyzin, V.V. Puytov, S.A. Vasilyev, A.A. Romanov, M.I. Alymov // *J. Chem. Phys.* — 2022. — Vol. 156. — P. 214-302.
4. Соколов, Д.Н. Изучение термодинамических и структурных характеристик наночастиц металлов в процессах плавления и кристаллизации: теория и компьютерное моделирование: дис. канд. физ.-мат. наук; специальность: Физика конденсированного состояния. —Тверь: «ТвГУ», 2016. — 239 с.
5. X. W. Zhou , R.A. Johnson, H. N. G. Wadley // *Physical Review B*. — 2004.— Vol. 69.
6. G.M. Poletaev, Y.Ya. Gafner, S.L. Gafner, A.V. Sannikov, I.V. Zorya // *Letters on Materials*. — 2023. — Vol. 13(4). — P. 420–425.
7. G.M. Poletaev, Y.Ya. Gafner, S.L. Gafner // *Letters on Materials*. — 2023.— Vol.13(4).—P. 298–303.
8. Samsonov V.M. // *Applied Physics A*. — 2022. — Vol. 128. — P. 826.

## КОРРЕЛЯЦИЯ МЕЖДУ ПАРАМЕТРОМ СТРУКТУРНОГО УПОРЯДОЧЕНИЯ И СТЕКЛООБРАЗУЮЩЕЙ СПОСОБНОСТЬЮ РАСПЛАВА

**А.С. Макаров<sup>1</sup>, Г.В. Афонин<sup>1</sup>, Р.А. Кончаков<sup>1</sup>, А.Н. Васильев<sup>2</sup>, Н.П. Кобелев<sup>3</sup>,  
В.А. Хоник<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>*Воронежский государственный педагогический университет, Воронеж*

<sup>2</sup>*Национальный исследовательский технологический университет МИСИС, Москва*

<sup>3</sup>*Институт физики твердого тела РАН, Черноголовка*

a.s.makarov.vrn@gmail.com

Широкое применение объемных металлических стекол (МС) затруднено в связи с отсутствием фундаментального понимания факторов, контролирующих стеклообразующую способность расплавов. В настоящее время предложено множество подходов для прогнозирования величины стеклообразующей способности расплава [1, 2]. Среди которых можно выделить интервал между температурой стеклования  $T_g$  и температурой начала кристаллизации  $T_x$  ( $\Delta T_x = T_x - T_g$ ) [3], отношение температуры стеклования  $T_g$  к температуре ликвидус  $T_l$  ( $T_{rg} = T_g/T_l$  – приведенная температура стеклования) [4], критерий стеклообразующей способности  $\gamma = T_x/(T_g + T_l)$  [1] и др. В литературе представлено более трех десятков кинетических, термодинамических и структурных критериев. Предложенные критерии играют важное значение в вопросе синтеза новых объемных МС с улучшенными физико-химическими свойствами, но фундаментальные факторы, определяющие стеклообразующую способность расплавов, остаются невыясненными.

В 80-х годах прошлого века [5, 6] Немилов предложил оценивать степень структурной неупорядоченности стекла  $\alpha$  в виде отношения избыточной энтропии стекла по отношению к кристаллу при  $T \rightarrow 0$  К  $\Delta S_0$  к энтропии плавления  $\Delta S_m$ , т.е.  $\alpha = \Delta S_0/\Delta S_m$ . Соответственно, степень структурного упорядочения стекла будет определяться соотношением  $\xi = 1 - \alpha$ . Предложенный метод был использован для анализа структурных особенностей натриевосиликатных стекол [7]. Нам не известно о каких-либо реализациях этого подхода со времени последней работы Немилова на эту тему. В подходе Немилова требуются данные теплоемкости стекла, переохлажденной жидкости и кристалла во всем диапазоне температур от  $T \rightarrow 0$  К до температуры плавления. Температурная зависимость теплоемкости стекла, переохлажденной жидкости и кристалла во всем диапазоне температур чаще всего недоступна, и это может быть причиной отсутствия соответствующих исследований в литературе.

Представленный выше подход может быть изменен и сделан более удобным для широкого использования. Вместо энтропии  $\Delta S_0$ , взятой при  $T \rightarrow 0$  К, мы предлагаем использовать избыточную энтропию стекла  $\Delta S_{rt}$  по отношению к аналогичному кристаллу при температуре  $T$ , равной комнатной температуре (rt) или любой температуре выше нее. Тогда в качестве параметра структурного упорядочения вместо энтропии  $\Delta S_0$ , взятой при  $T \rightarrow 0$  К, мы рассматриваем избыточную энтропию  $\Delta S(T)$  стекла по отношению к кристаллу при определенной температуре  $T$

$$\xi(T) = 1 - \frac{\Delta S(T)}{\Delta S_m}, \quad (1)$$

где  $\Delta S_m$  – увеличение энтропии при нагревании от температуры солидус  $T_s$  до температуры ликвидус  $T_l$ . Таким образом, параметр структурного упорядочения (формула (1)) варьируется в пределах  $0 < \xi < 1$  при изменении структуры от полной разупорядоченности (жидкоподобное состояние) с  $\Delta S \rightarrow \Delta S_m$  и  $\xi \rightarrow 0$  до полностью упорядоченного состояния (кристаллическое состояние) с  $\Delta S \rightarrow 0$  и  $\xi \rightarrow 1$ . Избыточную энтропию  $\Delta S(T)$  стекла по отношению к кристаллу при определенной температуре  $T$  можно определить при помощи

калориметрического метода оценки избыточных термодинамических потенциалов МС по отношению кристаллам [8, 9].

На рис. 1 приведены температурные зависимости избыточной энтропии  $\Delta S$  и параметра структурного упорядочения  $\xi$  для МС  $\text{La}_{55}\text{Al}_{25}\text{Co}_{20}$  в исходном (initial) и релаксированном (relaxed) состоянии. Релаксированное состояние было получено путем нагрева исходного образца до температуры 480 К с последующим регулируемым охлаждением до комнатной температуры. На рис. 1 также показано значение параметра структурного упорядочения  $\xi$  для состояния переохлажденной жидкости ( $\xi_{\text{sql}}$ ). Значение  $\xi_{\text{sql}}$  получено при использовании уравнения (1) с максимальной избыточной энтропией  $\Delta S_{\text{max}}$  (как показано на рис. 1), которая соответствует переохлажденному жидкому состоянию непосредственно перед началом кристаллизации.

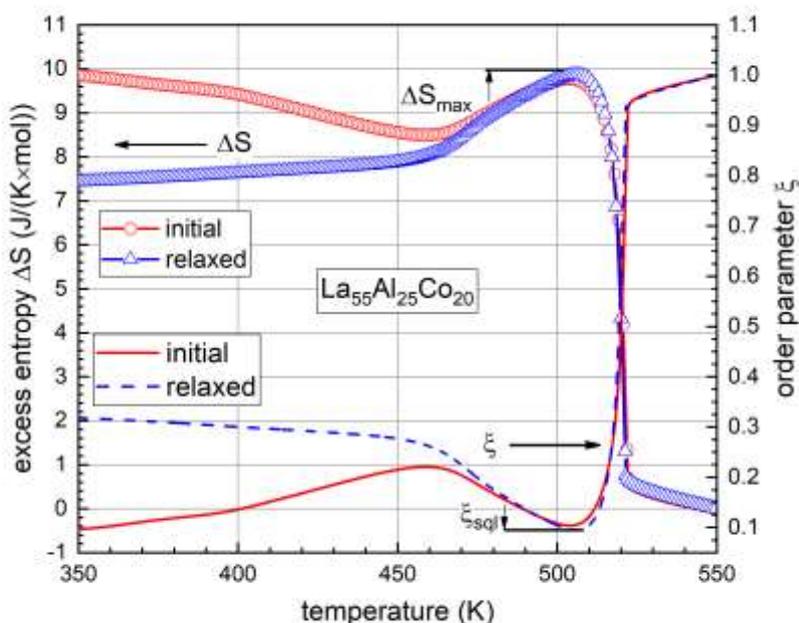


Рис. 1. Температурные зависимости избыточной энтропии  $\Delta S$  и параметра структурного упорядочения  $\xi$  для МС  $\text{La}_{55}\text{Al}_{25}\text{Co}_{20}$  в исходном состоянии (initial) и после релаксации путем нагрева в состояние переохлажденной жидкости (relaxed). Также показано максимальное значение избыточной энтропии  $\Delta S_{\text{max}}$  и параметра структурного упорядочения для состояния переохлажденной жидкости  $\xi_{\text{sql}}$

Структура переохлажденной жидкости должна определять стеклообразующую способность расплава и, следовательно, можно предположить, что параметр структурного упорядочения для состояния переохлажденной жидкости  $\xi_{\text{sql}}$  также должен быть связан со стеклообразующей способностью. Эта гипотеза проверяется на рис. 2, где приведены данные о критической скорости охлаждения расплава  $R_c$  (т.е. минимальной скорости охлаждения, которая необходима для образования стекла), имеющиеся в литературе для исследуемых стекол, и критерий стеклообразующей способности  $\gamma = T_x / (T_g + T_l)$  [1]. Широко известно, что  $R_c$  и  $\gamma$  дают хорошую характеристику стеклообразующей способности [1]. Видно, что  $R_c$  сильно возрастает с увеличением  $\xi_{\text{sql}}$ , что представляется вполне разумным: чем выше структурный порядок в переохлажденном жидком состоянии, тем сложнее будет реализовываться процесс стеклообразования. С другой стороны, известно, что критическая скорость охлаждения уменьшается с параметром  $\gamma = T_x / (T_g + T_l)$  [1], отражающим увеличение стеклообразующей способности. Согласно рис. 2 такое поведение обусловлено уменьшением параметра структурного упорядочения для состояния переохлажденной жидкости  $\xi_{\text{sql}}$ . Таким образом, рассмотренные параметры стеклообразующей способности

(критическая скорость охлаждения расплава  $R_c$  и критерий стеклообразующей способности  $\gamma = T_x/(T_g + T_l)$ ) позволяют получить качественное представление о параметре структурного упорядочения для состояния переохлажденной жидкости  $\xi_{sql}$ .

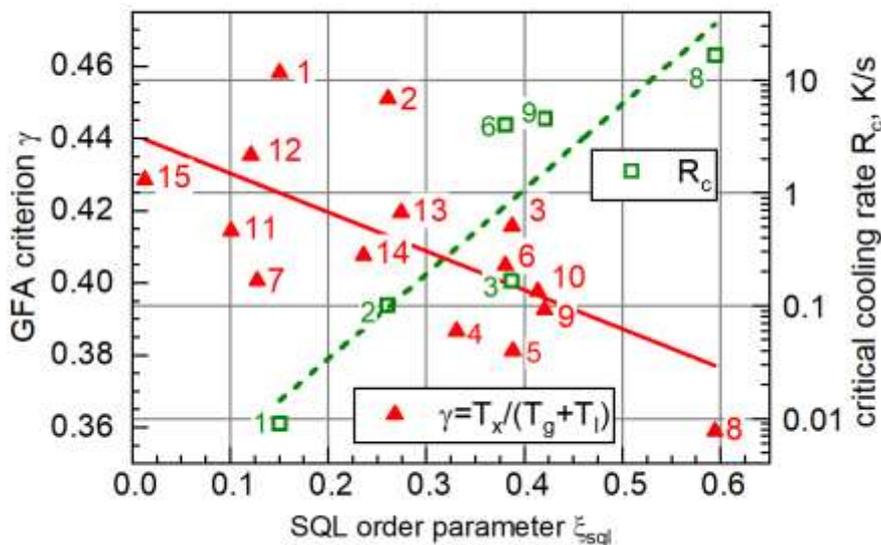


Рис. 2. Критическая скорость охлаждения  $R_c$  и критерий стеклообразующей способности  $\gamma = T_x/(T_g + T_l)$  как функция параметра структурного упорядочения для состояния переохлажденной жидкости  $\xi_{sql}$ . Сплошная и штриховая линии дают среднеквадратичную аппроксимацию. Цифры обозначают составы исследуемых стекол: 1 –  $\text{Pd}_{43.2}\text{Cu}_{28}\text{Ni}_{8.8}\text{P}_{20}$ , 2 –  $\text{Pd}_{40}\text{Cu}_{30}\text{Ni}_{10}\text{P}_{20}$ , 3 –  $\text{Pd}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{20}$ , 4 –  $\text{Zr}_{65}\text{Al}_{10}\text{Ni}_{10}\text{Cu}_{15}$ , 5 –  $\text{Zr}_{46}\text{Cu}_{45}\text{Al}_7\text{Ti}_2$ , 6 –  $\text{Zr}_{46}\text{Cu}_{46}\text{Al}_8$ , 7 –  $\text{Zr}_{47}\text{Cu}_{45}\text{Al}_7\text{Fe}_1$ , 8 –  $\text{Zr}_{55}\text{Co}_{25}\text{Al}_{20}$ , 9 –  $\text{Zr}_{52.5}\text{Ti}_5\text{Cu}_{17.9}\text{Ni}_{14.6}\text{Al}_{10}$ , 10 –  $\text{La}_{55}\text{Al}_{35}\text{Ni}_{10}$ , 11 –  $\text{La}_{55}\text{Al}_{25}\text{Co}_{20}$ , 12 –  $\text{Pt}_{20}\text{Pd}_{20}\text{Cu}_{20}\text{Ni}_{20}\text{P}_{20}$ , 13 –  $\text{Pt}_{42.5}\text{Cu}_{27}\text{Ni}_{9.5}\text{P}_{21}$ , 14 –  $(\text{TeO}_2)_{45}(\text{V}_2\text{O}_5)_{55}$ , 15 –  $(\text{TeO}_2)_{70}(\text{CuO})_{30}$ . Критические скорости охлаждения  $R_c$  взяты из работ [10–14]

Работа поддержана грантом Российского научного фонда № 23-12-00162.

#### Литература

1. Z. Lu, C. Liu // *Phys. Rev. Lett.* 2003. V. 91. P. 115505.
2. Z. Long, W. Liu, M. Zhong, Y. Zhang, M. Zhao, G. Liao, Z. Chen // *J. Therm. Anal. Calorim.* 2018. V. 132. P. 1645–1660.
3. Inoue, A. Kato, T. Zhang, S.G. Kim, T. Masumoto // *Mater Trans.* 1991. V. 32. P. 609–616.
4. Z.P. Lu, H. Tan, S.C. Ng, Y. Li. *Scr. Mater.* 2000. V. 42. P. 667–673.
5. С.В. Немиллов // *Физика и химия стекла.* 1981. Т. 7. С. 575–582.
6. С.В. Немиллов // *Физика и химия стекла.* 1982. Т. 8. С. 11–24.
7. С.В. Немиллов // *Физика и химия стекла.* 1983. Т. 9. С. 589–599.
8. A.S. Makarov, G.V. Afonin, J.C. Qiao, A.M. Glezer, N.P. Kobelev, V.A. Khonik // *J. Phys. Condens. Matter.* 2021. V. 33. P. 435701.
9. А.С. Макаров, М.А. Кретова, Г.В. Афонин, Ц.Ч. Цзяо, А.М. Глезер, Н.П. Кобелев, В.А. Хоник // *Письма в ЖЭТФ.* 2022. Т. 115. С. 110–116.
10. T.D. Shen, R.B. Schwarz // *Appl. Phys. Lett.* 2006. V. 88. P. 091903.
11. Inoue, N. Nishiyama, H. Kimura // *Mater. Trans., JIM.* 1997. V. 38. P. 179–183.
12. S. Lan, X. Wei, J. Zhou, Z. Lu, X. Wu, M. Feygenson, Jörg Neufeind, X. -Li Wang // *Appl. Phys. Lett.* 2014. V. 105. P. 201906.
13. S. Mukherjee, H.-G. Kang, W.L. Johnson, W.-K. Rhim // *Phys. Rev. B.* 2004. V. 70. P. 174205.
14. D. Xing, J. Sun, G. Wang, M. Yan // *J. Alloys Compd.* 2004. V. 375. P. 1239–242.

# ВЛИЯНИЕ КОЛЛЕКТИВНЫХ ЭФФЕКТОВ НА ДВИЖЕНИЕ ДИСЛОКАЦИЙ В ДИНАМИЧЕСКОЙ ОБЛАСТИ

**В.Н. Варюхин, В.В. Малашенко**

*Донецкий физико-технический институт имени А.А. Галкина, Донецк*  
malashenko@donfti.ru

Бурное развитие науки и техники способствовало росту интереса к исследованиям высокоэнергетических воздействий на функциональные материалы. Такие воздействия реализуются как в процессе обработки материалов, так и на стадии их эксплуатации в виде готовых изделий. Это динамическое канально-угловое прессование, высокоскоростная обработка материалов, ударно-волновое воздействие, в частности, создаваемое коротковолновым лазерным излучением огромной мощности и высокоэнергетическими корпускулярными потоками, эксперименты по пробиванию оболочек, использование взрыва для обработки и сварки металлов [1, 2]. Такие процессы чаще всего анализируются в рамках метода молекулярной динамики. Этот метод является весьма наглядным, но не позволяет работать с большим количеством атомов и получать аналитические выражения исследуемых величин. Развитая нами теория динамического взаимодействия дефектов (ДВД) позволяет решить широкий круг задач дислокационной динамики в рамках единого подхода и получать аналитические выражения для важных прочностных характеристик материалов [3-6]. Она основана на модифицированной нами струнной модели Гранато-Люкке, в которой дислокация рассматривается как струна с эффективным линейным натяжением и эффективной массой полевого происхождения. Механизм диссипации при надбарьерном скольжении дислокации заключается в необратимом переходе энергии внешних воздействий в энергию дислокационных колебаний в плоскости скольжения. Этот механизм весьма чувствителен к виду дислокационного спектра. Коллективное взаимодействие примесей с движущейся дислокацией и коллективное взаимодействие с ней других дислокаций ансамбля порождают щель в спектре дислокационных колебаний, которая в свою очередь оказывает существенное влияние на динамику дислокаций и механические свойства функциональных материалов. В результате зависимость силы динамического торможения дислокаций и динамического предела текучести от скорости пластической деформации и концентрации структурных дефектов становится немонотонной и имеет максимум и минимум. Максимум имеет место в точке, где происходит изменение вида спектральной щели, минимум – там, где сменяется доминирующий вклад в силу динамического торможения. При высокоскоростной деформации плотность дислокаций значительно возрастает и может достигать значений  $\rho = 10^{15} \text{ м}^{-2}$ . Благодаря этому именно взаимодействие дислокаций между собой может вносить определяющий вклад в формирование щели в спектре дислокационных колебаний. Наличие такой щели означает, что дислокация совершает колебания в параболической потенциальной яме, перемещающейся по кристаллу вместе с ней. Увеличение плотности дислокаций приводит к увеличению щели, т.е. углублению потенциальной ямы, которая ограничивает амплитуду дислокационных колебаний, а, следовательно, снижает эффективность динамического торможения. При высокой концентрации в сплаве зон Гинье-Престона зависимость динамического предела текучести от плотности дислокаций становится немонотонной и может иметь максимум и минимум.

Литература

1. D. Batani // EPL. 2016. V. 114. P. 65001(1-7).
2. P.N. Mayer, A.E. Mayer // J. Appl. Phys. 2016. V. 120. P. 075901.
3. В.Н. Варюхин, В.В. Малашенко // Известия РАН. Серия физическая. 2018. №9. С. 37– 42.
4. V.V. Malashenko. Physica B: Phys. Cond. Mat. // 2009, 404, 3890–3892.
5. В.В. Малашенко // ФТТ. 2023. № 10. С. 1792-1794.
6. В.В. Малашенко // ФТТ. 2023. № 8. С. 1375-1378.

# РАЗРАБОТКА НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЙ ТЕХНОЛОГИИ СВЕРХПЛАСТИЧЕСКОЙ ФОРМОВКИ И ДИФфуЗИОННОЙ СВАРКИ

**Сафиуллин Р.В., Малышева С.П., Сафиуллин А.Р.**

*Институт проблем сверхпластичности металлов РАН, Уфа, Россия*  
svufa@mail.ru

Формирование в металлах и сплавах нанокристаллической и субмикроструктурной структуры позволяет существенно расширить температурно-скоростной интервал сверхпластичности (СП). Это способствует проявлению эффекта низкотемпературной СП [1]. Практическое использование этого эффекта открывает новые перспективы для технологических процессов, основанных на деформации растяжением, таких как сверхпластическая формовка и диффузионная сварка (СПФ/ДС). Известно, что использование титанового сплава ВТ6 с субмикроструктурной структурой (СМК) позволяет снизить температуру сверхпластической деформации в среднем на 200°С по сравнению с СП деформацией материалов с микроструктурной структурой и, кроме того, механические свойства сплава с СМК структурой на 20...30% выше, чем у обычного промышленного сплава [1, 2]. В этой связи попытка реализации эффекта низкотемпературной сверхпластичности в технологии СПФ/ДС представляется весьма актуальной и перспективной. Целью данной работы является изучение возможности разработки низкотемпературной технологии сверхпластической формовки и диффузионной сварки.

Снижение температуры обработки листовых материалов в технологии сверхпластической формовки и диффузионной сварки (СПФ и ДС) является одной из важнейших задач для дальнейшего совершенствования этой прогрессивной технологии. Специалисты российского предприятия ПАО «Корпорация ВСМПО-АВИСМА» разработали новые листовые титановые сплавы ВТ6 и VST2k специально для процесса СПФ при пониженных температурах [3, 4]. В работе проведены исследования сверхпластических и технологических свойств новых сплавов. В результате проведенных комплексных исследований установлено, что оба сплава обладают хорошими сверхпластическими свойствами в широком диапазоне температур (таблицы 1 и 2).

Таблица 1. Механические свойства листов толщиной 1 и 1,5 мм из сплава ВТ6

Т, °С	ε, с <sup>-1</sup>	σ, МПа (1mm)		σ, МПа (1,5mm)		δ, % (1 mm)		δ, % (1,5 mm)		m (1 mm)		m (1,5 mm)	
		Направление вырезки образца к оси прокатки листа											
		0°	90°	0°	90°	0°	90°	0°	90°	0°	90°	0°	90°
650	4×10 <sup>-4</sup>	145	130	240	233	450	560	310	265	0,31	0,32	0,22	0,23
	4×10 <sup>-3</sup>	320	280	433	392	295	360	135	150	0,25	0,26	0,20	0,21
	4×10 <sup>-2</sup>	500	475	550	517	85	85	100	75	0,10	0,10	0,11	0,10
700	4×10 <sup>-4</sup>	60	63	127	133	675	650	450	640	0,36	0,35	0,33	0,33
	4×10 <sup>-3</sup>	190	200	308	283	525	450	210	260	0,32	0,31	0,25	0,27
	4×10 <sup>-2</sup>	390	375	467	417	125	175	100	90	0,21	0,22	0,15	0,16
750	4×10 <sup>-4</sup>	25	30	62	59	650	650	675	725	0,36	0,36	0,36	0,37
	4×10 <sup>-3</sup>	100	105	192	195	950	675	415	325	0,42	0,38	0,33	0,32
	4×10 <sup>-2</sup>	275	270	350	317	325	250	200	165	0,30	0,28	0,25	0,22
800	4×10 <sup>-4</sup>	10	9,5	38	40	600	600	800	700	0,35	0,35	0,38	0,37
	4×10 <sup>-3</sup>	55	55	113	105	950	850	500	685	0,45	0,43	0,35	0,38
	4×10 <sup>-2</sup>	180	180	255	247	525	475	170	180	0,33	0,30	0,21	0,22
850	4×10 <sup>-4</sup>	5,8	5,2	-	-	800	770	-	-	0,9	0,9	-	-
	4×10 <sup>-3</sup>	27	26	-	-	1075	925	-	-	0,8	0,9	-	-
	4×10 <sup>-2</sup>	80	106	-	-	620	170	-	-	0,6	0,5	-	-
900	4×10 <sup>-4</sup>	1,1	1,1	-	-	575	550	-	-	0,9	0,9	-	-
	4×10 <sup>-3</sup>	15	14	-	-	675	655	-	-	0,8	0,8	-	-
	4×10 <sup>-2</sup>	64	66	-	-	205	175	-	-	0,48	0,42	-	-

При этом было выявлено, что наилучшие сверхпластические свойства листовые заготовки из титанового сплава ВТ6 проявляют при температурах 750-850°C.

Таблица 2. Механические свойства листов титанового сплава VST2k (1mm) при температурах 750-900°C

Т °С	Скорость деформации $\dot{\epsilon}$ , $s^{-1}$	Направление растяжения	Напряжение течения ( $\sigma$ , МПа) при степени деформации ( $\epsilon$ , %)					$\delta$ , %
			20	40	60	80	100	
750	$4 \times 10^{-4}$	По НП	31	24	20	16	12	800
		Поперек НП	35	33	29	26	22	645
	$4 \times 10^{-3}$	По НП	98	88	79	73	67	600
		TD	100	89	82	76	69	365
	$4 \times 10^{-2}$	По НП	182	165	150	136	122	185
		TD	202	177	158	140	124	125
800	$4 \times 10^{-4}$	По НП	17	14,5	13	12	11	830
		TD	15	14,5	15	15	15	620
	$4 \times 10^{-3}$	По НП	68	67	66,5	64	60,5	845
		TD	70,5	66,5	64	60,5	56	755
	$4 \times 10^{-2}$	По НП	144	134	128	119	110	205
		TD	148	137	128	118	110	165
850	$4 \times 10^{-4}$	RD	6,2	6,5	7,0	7,5	7,5	825
		TD	6,5	6,5	7,5	8,5	8,0	655
	$4 \times 10^{-3}$	RD	41,2	40,5	39,5	36,5	33,5	620
		TD	47	45	45	43	42	580
	$4 \times 10^{-2}$	RD	90	86	82	79	76	230
		TD	97	92	88	80	77	200
900	$4 \times 10^{-4}$	RD	16,5	19,5	20	18	15	450
		TD	14	14,8	12,5	11,3	10,2	650
	$4 \times 10^{-3}$	RD	32	31,5	30	28	26	290
		TD	32	31,5	30	28	26	360
	$4 \times 10^{-2}$	RD	59	57	54	49	44	145
		TD	62	58,5	56	53	49	150

В таблицах 1 и 2 красным цветом выделены максимальные значения относительного удлинения. Исследования технологических свойств листовых заготовок из титановых сплавов выявили их хорошую формруемость и свариваемость в твердом состоянии и показали, что данные листы могут быть успешно использованы в технологии СПФ/ДС в условиях низкотемпературной сверхпластичности. С использованием исследованных листовых заготовок изготовлены полые трехслойные конструкции. По результатам проведенных исследований были разработаны технологические рекомендации по изготовлению полых трехслойных конструкций в условиях низкотемпературной сверхпластичности. Впервые получены модельные и опытные трехслойные гофровые и четырехслойные ячеистые полые конструкции (рис.1) при температурах на 50-250°C ниже традиционной температуры сверхпластичности для титанового сплава ВТ6 [5-7]. Проведенные исследования микроструктуры и механических свойств опытных изделий выявили их высокое качество. Дальнейшее совершенствование технологии СПФ/ДС это реально возможное снижение температуры процесса.



Рис. 1. Полые многослойные конструкции, полученные в условиях низкотемпературной сверхпластичности (а - образец четырехслойной ячеистой конструкции, б - образец трехслойной гофровой конструкции, в - плоский образец полый лопатки, г – опытная полая широкохордная рабочая лопатка вентилятора двигателя ПД-14).

#### Литература

1. G.A. Salishchev, R.M. Galejev, O.R. Valiakhmetov, R.V. Safiullin, R.Ya. Lutfullin, O.N. Senkov, F.H. Froes, O.A. Kaibyshev // *Journal of Materials Processing Technology* 2001. 116. pp.265-268.
2. Kaibyshev O.A., Safiullin R.V., Lutfullin R.Ya., Valiakhmetov O.R., Galejev R.M., Dutta A., Raghu T., Saha G.G. // *Materials Science and Technology*. 2006. Т. 22. № 3. С. 343-348.
3. Safiullin R., Malysheva S., Galejev R., Mukhametrakhimov M., Safiullin A., Khazhaliev R., Berestov A. // *Solid State Phenomena*. 2020. Т. 306. С. 33-41.
4. Сафиуллин А.Р., Сафиуллин Р.В., Малышева С.П., Козлов А.Н., Берестов А.В., Галеев Р.М., Валиахметов О.Р. // *Письма о материалах*. 2016. Т. 6. № 4 (24). С. 281-285.
5. R. Safiullin. SPF/DB of Multilayer Hollow Structures. *Proceedings of Third European Conference on Super Plastic Forming, Euro-SPF 2004, 7-9 July, 2004*, p.167-174.
6. Сафиуллин Р.В., Мухаметрахимов М.Х., Малышева С.П., Сафиуллин А.Р., Козлов А.Н., Берестов А.В., Харин С.А., Морозов М.А. // *Письма о материалах*. 2018. Т. 8. № 3 (31). С. 329-334.
7. Safiullin R.V., Malysheva S.P., Khazhaliev R.G., Safiullin A.R., Berestov A.V., Plaksina E.A. // *Letters on Materials*. 2023. Т. 13. № 2 (50). С. 98-103.

## НАНОСТРУКТУРИРОВАНИЕ И ПРОЧНОСТЬ КРИОКАТАНОГО ВЫСОКОПРОЧНОГО АЛЮМИНИЕВОГО СПЛАВА

**Маркушев М.В.<sup>1</sup>, Автократова Е.В.<sup>1</sup>, Крымский С.В.<sup>1</sup>,  
Линдеров М.Л.<sup>2</sup>, Мерсон Д.Л.<sup>2</sup>, Ситдинов О.Ш.<sup>1</sup>, Терешкин С.В.<sup>1</sup>**

<sup>1</sup> *Институт проблем сверхпластичности металлов РАН, г. Уфа*

<sup>2</sup> *НИИПТ Тольяттинский государственный университет, г. Тольятти*

[mvmark@imsp.ru](mailto:mvmark@imsp.ru)

Известно, что диспергирование фазовых составляющих сплавов при литье и термомеханической обработке (ТМО) оказывает положительное влияние на большинство параметров их статической и динамической прочности. Представляло интерес оценить потенциал наноструктурирования, реализуемого при совмещении всесторонней изотермическойковки (ВИК) и криогенной прокатки (КП), для получения высокопрочных листов из слитков сложнелегированных термоупрочняемых алюминиевых сплавов.

Используя набор методов просвечивающей и растровой электронной микроскопии, рентгеноструктурного анализа и механических испытаний, качественно и количественно характеризовали структуру матрицы и вторых фаз, а также параметры статической и усталостной прочности при комнатной температуре промышленного высокопрочного алюминиевого сплава 1965 (Al-8,1Zn-2,2Mg-2,3Cu-0,27Sc-0,10Zr-0,10Mn, вес.%) на основных этапах получения криокатаных полос. Заготовку с размерами 100×100×220 мм, вырезанную из слитка, полученного полунепрерывным методом, подвергли ТМО, включавшей гомогенизацию по стандартным режимам, горячую ВИК до суммарной степени деформации  $\epsilon \sim 12$  на гидравлическом прессе, и изотермическую криопроблатку до  $\epsilon = 2,3$  на шестивалковом стане при температуре жидкого азота, совмещенную с упрочняющей термической обработкой (закалкой и старением).

Установлено, что при ВИК слитка имело место измельчение зерен с 25 до 8 мкм, а также грубых избыточных фаз, располагавшихся в слитке вдоль границ зерен и в тройных стыках, с 1.5 до 0.7 мкм. При этом объемная доля последних не уменьшалась, свидетельствуя об отсутствии их динамического растворения. Вследствие незавершенности динамической рекристаллизации гомогенность зеренной структуры при ВИК снижалась, но одновременно заметно повышалась однородность распределения в объеме зерен/заготовки вторых фаз. В том числе вторичных наноразмерных алюминидов переходных металлов (ПМ), так называемых дисперсоидов, формирование которых при гомогенизации слитка сопровождалось образованием непрерывной межзеренной прослойки из двусторонних приграничных зон, свободных от выделений (ЗСВ). В результате, поковка имела преимущественно рекристаллизованную мелкозернистую структуру матрицы с бимодальным распределением зерен по размерам, дискретными и преимущественно односторонними ЗСВ, и новой сеткой границ (суб)зерен. При этом новые границы отличались от «старых» не только меньшей протяженностью, но и тем, что вдоль большинства из них отсутствовали ЗСВ и тем, что они контактировали с менее грубыми частицами избыточных фаз. Формирование такой структуры было обусловлено действием деформационно-индуцированных процессов рекристаллизации и фрагментации литых зерен. При этом активную роль играла миграция границ, в том числе «старых» границ, о чем свидетельствовало частое обнаружение цепочек частиц избыточных фаз внутри тел фрагментов исходных зерен. Под действием больших и разнонаправленных деформаций при ВИК слитка нарушалась и непрерывность приграничной сетки ЗСВ путем ее фрагментации за счет образования поперечных «надрывов»/границ, а также трансформации приграничных участков с двусторонними зонами в цепочки новых ультрамелких зерен непрерывной динамической рекристаллизацией.

Трансформация структуры матрицы и вторых фаз при ВИК привела к повышению показателей прочности и пластичности сплава в состоянии после его упрочняющей термообработки на максимальную прочность ( $T_1$ ) (после закалки и искусственного старения). В особенности увеличился предел выносливости. При этом несмотря на сильное измельчение зерен, условные пределы статической прочности сплава улучшались сравнительно мало. Причиной такого поведения сплава видимо явился общеизвестный слабый эффект структурного упрочнения (размера зерна) алюминиевых сплавов, в то время как значительный прирост пластичности и сопротивления усталости после ВИК обработки был преимущественно вызван пространственным перераспределением всех вторых фаз в процессе преобразования непрерывной сетки приграничных ЗСВ и измельчения избыточных фаз.

Вне зависимости от степени деформации, равновесная мелкозернистая структура матрицы при последующей криопроблатке перезакаленного сплава замещалась одностипной сильнодеформированной структурой. Для нее были характерны: высокая (до  $10^{15} \text{ м}^{-2}$ ) плотность дислокаций и сильная микродеформация решетки, а также нанометрический размер областей когерентного рассеяния. Хотя структура была крайне неравновесной, по сути, после КП она все еще оставалась (ультра)мелкозернистой, но и одновременно сильно нагартованной с зернами в форме блина, и развитой наноячейистой структурой внутри них. Формирование такой структуры сопровождалось существенным изменением спектра межкристаллитных границ, в котором доля высокоугловых границ резко уменьшалась на начальной стадии прокатки, а с ростом ее степени, снижалась менее интенсивно. Важной особенностью КП структуры матрицы, наряду с высокой степенью неравновесности, была высокая степень ее гомогенности.

В процессе криопроблатки значительные изменения претерпевали и вторые фазы. Как и следовало ожидать, более "жесткие" термомеханические условия деформирования сплава, чем при ВИК, обеспечили продолжение измельчения избыточных фаз путем их растрескивания. Однако этот процесс протекал не столь активно, как при ковке. Одновременно избыточные фазы, формировавшие при ВИК компактные скопления из фрагментов, выстраивались вдоль направления прокатки и образовывали строчки. А фрагменты сетки из ЗСВ, приобретая подобно зернам форму блина, продолжали фрагментироваться и способствовать повышению однородности пространственного распределения дисперсоидов.

Отмеченные преобразования структуры кованого сплава при криопроблатке привели к сильной и равномерной нагартовке полосы и демонстрации криокатаным сплавом уникального баланса свойств в естественно состаренном состоянии ( $T$ ): при пределе прочности порядка 700 МПа и твердости 200 HV относительное удлинение составило почти 10%, а предел выносливости выше 350 МПа. Такой баланс свойств заметно превосходит наблюдающийся в сплаве в серийно получаемых и искусственно состаренных на максимальную прочность полуфабрикатах.

Обсуждена роль морфологии и пространственного расположения вторых фаз на структурно-механическое поведение сплава.

Сделан вывод о высокой эффективности ТМО, основанной на сочетании ВИК и КП, для производства высокопрочных алюминиевых листов.

*Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 23-19-00702 <https://rscf.ru/project/23-19-00702>. Работы проводились на базах Центра коллективного пользования ИМСП РАН «Структурные и физико-механические исследования материалов» и НИИПТ ТГУ*

## ПРОЧНОСТЬ И КОРРОЗИОННАЯ СТОЙКОСТЬ УЛЬТРАМЕЛКОЗЕРНИСТЫХ БИОРЕЗОРБИРУЕМЫХ СПЛАВОВ НА ОСНОВЕ СИСТЕМЫ Zn-Mg

**Н.С. Мартыненко, Д.Р. Темралиева, О.В. Рыбальченко, Е.А. Лукьянова, С.В. Добаткин**

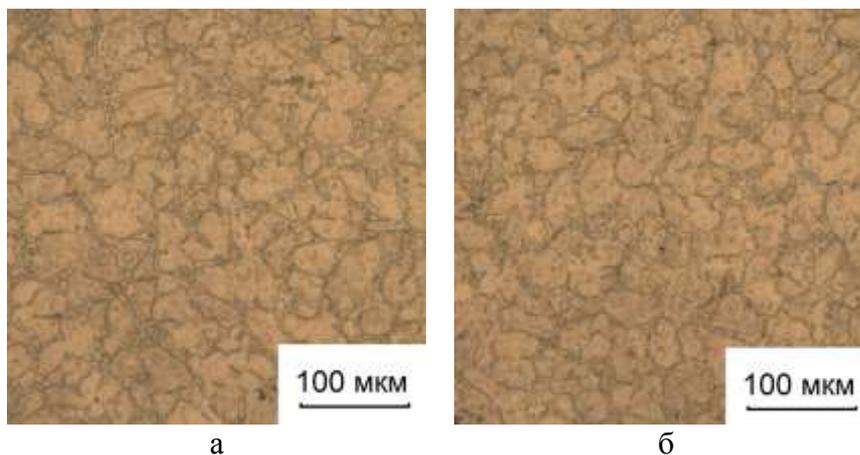
*Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук,  
Москва*

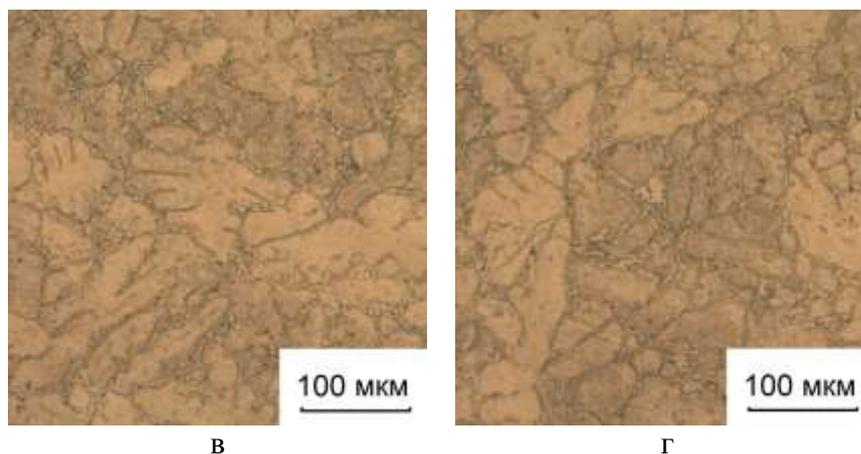
nataliasmartynenko@gmail.com

В последние годы сплавы на основе Zn стали рассматриваться как многообещающие материалы для создания биорезорбируемых имплантатов благодаря их хорошей биосовместимости и приемлемой скорости деградации [1,2]. Цинк является важным микроэлементом, который способствует росту костей, играет важную роль в укреплении иммунной системы человека, а также необходим для роста мышц и их восстановления. Однако, несмотря на многочисленные преимущества, основным недостатком цинковых сплавов, ограничивающим их использование в качестве материалов для биорезорбируемых имплантатов, являются низкие механические свойства. Поэтому упрочнение биорезорбируемых цинковых сплавов является актуальной задачей. Наиболее эффективными методами повышения прочности металлов являются легирование и деформационная обработка. В этом случае повышение прочности достигается как за счет измельчения зерна, так и за счет выделения фазы. При этом наряду с повышением прочности происходит повышение пластичности из-за формирования благоприятного сочетания микроструктуры и текстуры. Поэтому целью данного исследования было изучение совместного влияния микродобавок (0.1 масс. %) Ca, Dy и Mn, а также кручения под высоким давлением (КВД) на микроструктуру, механические свойства и коррозионную стойкость сплава Zn-1%Mg.

В данной работе в качестве материалов исследования были выбраны четыре сплава: Zn-1%Mg, Zn-1%Mg-0.1%Ca, Zn-1%Mg-0.1%Dy и Zn-1%Mg-0.1%Mn. В исходном состоянии сплавы отжигали при температуре 340 °С в течение 20 ч с последующей закалкой в воде. КВД проводили на дисках диаметром 20 мм и толщиной 1.5 мм при комнатной температуре. Деформирование осуществлялось под давлением 4 ГПа со скоростью 1 оборот в минуту. Суммарное количество оборотов составило 10, что соответствует степени деформации, рассчитанной для середины радиуса диска, равной 5.7.

Исследование микроструктуры сплавов в исходном состоянии показало, что отжиг не приводит к полному растворению зернограничной фазы (Рис. 1). Структура всех сплавов состоит из зерен  $\alpha$ -Zn, сохранивших форму дендритов, окруженных фазовой сеткой. Проведенные ранее исследования показали, что данная сетка состоит из смеси двух фаз:  $Mg_2Zn_{11}$  и  $MgZn_2$  [3]. При этом следует отметить, что размер зерен  $\alpha$ -Zn для сплавов Zn-1%Mg и Zn-1%Mg-0.1%Ca примерно одинаков и составляет ~20-30 мкм, тогда как добавки Dy и Mn приводят к росту зерна до ~80-100 мкм.



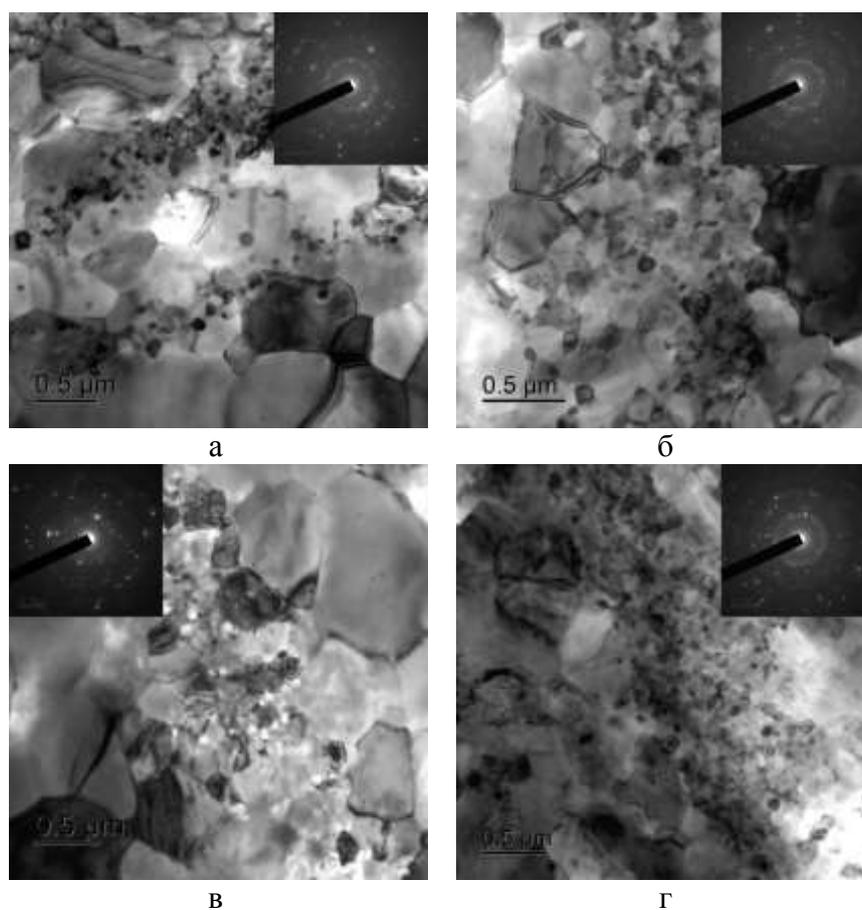


В

Г

Рис. 1. Микроструктура сплавов Zn-1%Mg (а), Zn-1%Mg-0.1%Ca (б), Zn-1%Mg-0.1%Dy (в)  
Zn-1%Mg-0.1%Mn (г) после отжига при 340 °С в течение 20 ч

КВД всех сплавов приводит к сильному измельчению зерна и формированию смеси ультрамелкозернистой (УМЗ) и наноструктуры (Рис. 2). Так во всех сплавах происходит измельчение зерен  $\alpha$ -Zn до  $\sim 600$ -800 нм при одновременном формировании нанодисперсных зерен фазы размером  $\sim 50$ -100 нм. При этом микроструктура сплавов после КВД по большей мере рекристаллизованная, а зерна имеют большеугловые границы. На это указывает наличие точечных рефлексов на кольцевой электроннограмме, а также полосчатый контраст на границах зерен.



а

б

в

г

Рис. 2. Микроструктура сплавов Zn-1%Mg (а), Zn-1%Mg-0.1%Ca (б), Zn-1%Mg-0.1%Dy (в)  
Zn-1%Mg-0.1%Mn (г) после КВД при комнатной температуре

Результаты исследования механических свойств сплавов до и после КВД представлены в таблице 1. Исследования показали, что в отожженном состоянии все исследуемые сплавы имели крайне низкую прочность и практически нулевой уровень пластичности. При этом добавка Ca не влияет ни на прочность, ни на пластичность сплава Zn-1%Mg, в то время как Dy и Mn разупрочняют сплав. После КВД наблюдается существенный рост как прочности, так и пластичности. Так предел прочности сплава Zn-1%Mg вырос с  $156\pm 3$  МПа до  $459\pm 15$  МПа при повышении относительного удлинения с  $0.2\pm 0.04\%$  до  $6.3\pm 1.3\%$ . Добавка 0.1%Ca негативно сказывается на прочности деформированного сплава ( $\sigma_B = 416\pm 11$  МПа), но не влияет на его пластичность ( $\delta = 5.5\pm 2.8\%$ ). В случае добавки Mn не было обнаружено заметного влияния ни на прочность ( $\sigma_B = 468\pm 13$  МПа), ни на пластичность ( $\delta = 6.4\pm 0.7\%$ ) сплава Zn-1%Mg. При этом добавка Dy благоприятно влияет на прочность сплава Zn-1%Mg ( $\sigma_B = 488\pm 5$  МПа), снижая его пластичность ( $\delta = 3.8\pm 1.2\%$ ).

Таблица 1. Механические свойства и скорость коррозии сплавов системы Zn-Mg до и после КВД

Сплав	Состояние	$\sigma_{0.2}$ , МПа	$\sigma_B$ , МПа	$\delta$ , %	CR, мм/год
Zn-1%Mg	Отжиг	$153\pm 7$	$156\pm 3$	$0.2\pm 0.04$	$0.30\pm 0.17$
	КВД	$374\pm 5$	$459\pm 15$	$6.3\pm 1.3$	$0.22\pm 0.11$
Zn-1%Mg-0.1%Ca	Отжиг	$135\pm 13$	$154\pm 5$	$0.4\pm 0.1$	$0.20\pm 0.08$
	КВД	$356\pm 15$	$416\pm 11$	$5.5\pm 2.8$	$0.19\pm 0.06$
Zn-1%Mg-0.1%Dy	Отжиг	$124\pm 18$	$132\pm 18$	$0.8\pm 0.5$	$0.26\pm 0.06$
	КВД	$415\pm 6$	$488\pm 5$	$3.8\pm 1.2$	$0.24\pm 0.13$
Zn-1%Mg-0.1%Mn	Отжиг	$95\pm 3$	$100\pm 7$	$1.6\pm 0.4$	$0.16\pm 0.09$
	КВД	$358\pm 33$	$468\pm 13$	$6.4\pm 0.7$	$0.18\pm 0.07$

Исследуемые сплавы разрабатываются как материалы для создания ортопедических биорезорбируемых имплантатов нового поколения. Задача таких изделий постепенно рассасываться в теле пациента, одновременно замещаясь новообразованной костной тканью. Поэтому важным свойством таких материалов является их коррозионная стойкость. С одной стороны, изделия должны иметь уровень коррозионной стойкости, обеспечивающий их постепенное растворение. С другой же стороны скорость коррозии данных сплавов не должна быть экстремально высокой, чтобы не препятствовать жизнедеятельности клеток на поверхности имплантата, в первую очередь остеобластов, и не вызвать преждевременное разрушение изделия. Ранее Yuan и др. определили, что оптимальной скоростью коррозии для ортопедических имплантатов является величина 0.5 мм/год [4]. Проведенные в данной работе исследования показали, что ни добавки Ca, Dy и Mn, ни КВД не оказывают существенного влияния на коррозионную стойкость сплава Zn-1%Mg (Таблица 1). При этом скорость коррозии сплавов как до, так и после КВД, не превышает 0.5 мм/год.

*Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (проект № 22-13-00024).*

#### Литература

1. K. Chen, X. Gu, Y. Zheng // Smart Materials in Manufacturing, 2024, 2, 100042; <https://doi.org/10.1016/j.smmf.2023.100042>
2. C. Ji, A. Ma, J. Jiang, D. Song, H. Liu, S. Guo // Journal of Alloys and Compounds, 2024, 993, 174669; <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2024.174669>
3. N. Martynenko, N. Anisimova, O. Rybalchenko et al. // Materials, 2022, 15(24), 9073; <https://doi.org/10.3390/ma15249073>
4. W. Yuan, D. Xia, S. Wu, Y. Zheng, Z. Guan, J.V. Rau // Bioactive Materials, 2022, 7, 192-216; <https://doi.org/10.1016/j.bioactmat.2021.05.018>

## ПРОЧНОСТЬ И ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ НИЗКОЛЕГИРОВАННЫХ МЕДНЫХ СПЛАВОВ ПОСЛЕ РОТАЦИОННОЙ КОВКИ

**Н.С. Мартыненко\*, О.В. Рыбальченко, П.Б. Страумал, Е.А. Лукьянова,  
Д.Р. Темралиева, В.А. Андреев, С.В. Добаткин**

*Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук,  
Москва*

nataliasmartynenko@gmail.com

Низколегированные медные сплавы давно известны как хорошие материалы для электротехнической промышленности, например, для производства электродов контактной сварки [1-3]. Однако зачастую для продления срока эксплуатации изделий требуется упрочнение низколегированных медных сплавов, например, за счет измельчения их микроструктуры. В этом плане перспективным представляется применение деформационных методов, приводящих к формированию ультрамелкозернистой (УМЗ) структуры, которая, как известно, позволяет существенно повысить прочность металлов и сплавов, а также улучшить некоторые эксплуатационные свойства. Чаще всего для формирования УМЗ структуры используют методы интенсивной пластической деформации, например, кручение под высоким давлением или равноканальное угловое прессование. Однако, несмотря на неоспоримые преимущества данных методов для формирования УМЗ структур, данные методы, к сожалению, все еще слабо развиты в плане промышленного использования. Поэтому, актуальными становятся исследования возможностей получения УМЗ структуры более традиционными деформационными методами, к которым можно отнести ротационную ковку (РК). РК представляет собой один из промышленных методов деформации, главными преимуществами которого является относительно невысокая стоимость, простота применения и возможность встраивания в технологическую цепочку на разных этапах термомеханической обработки, что позволяет наделять материал различным уровнем свойств, регулируя структурно-фазовое состояние материала.

Материалами исследования в данной работе послужили четыре сплава: Cu-0.15%Zr, Cu-0.8%Hf, Cu-0.77%Cr-0.86%Hf и Cu-0.5%Cr-0.8%Zr. В исходном состоянии сплавы отжигали при температуре 900 °С (в случае сплава Cu-0.5%Cr-0.8%Zr – при 1000 °С) с выдержкой в течение 2 часов, после чего закачивали в воде. РК проводилась при комнатной температуре на образцах сплава диаметром 20 мм и длиной 20 см. Суммарная накопленная степень деформации ( $\varepsilon = \ln(A_0/A_f)$ , где  $A_0$  и  $A_f$  исходная и конечная площади поперечного сечения прутка, соответственно) составила 2.3.

Исследование микроструктуры показало, что после закалки структура всех сплавов состоит из зерен пересыщенного твердого раствора, внутри которых сформировались двойники отжига шириной 2 – 5 мкм. В случае двухфазных сплавов размер зерна составляет ~50-70 мкм, тогда как добавка Cr уменьшает размер зерна до ~30 мкм. РК приводит к сильному измельчению микроструктуры всех сплавов и вытягиванию зерна вдоль оси деформации. При этом внутри вытянутого зерна шириной ~5-10 мкм формируется субзеренная структура с размером субзерна ~700-900 нм. Дополнительно в структуре сплавов были обнаружены полосы сдвига шириной ~500-600 нм.

Механические характеристики сплавов до и после РК представлены в таблице 1. Исследования показали, что РК приводит к росту прочности сплавов с одновременным снижением их пластичности. Так в случае сплава Cu-0.15%Zr предел прочности вырос с 226±5 МПа до 407±11 МПа, а относительное удлинение уменьшилось с 55.5±1.8% до 15.0±2.3%. В сплаве Cu-0.8%Hf прочность выросла с 258±3 МПа до 475±10 МПа, а пластичность упала с 56.9±1.6% до 13.0±0.8%. В сплавах Cu-0.77%Cr-0.86%Hf и Cu-0.5%Cr-0.8%Zr также наблюдался рост прочности с 300±5 МПа до 505±12 МПа и с 227±9 МПа до

433±5МПа и снижение пластичности с 54.0±0.2% до 12.9±0.3% и с 61.0±1.5% до 16.2±0.6% соответственно.

Для выявления параметров старения проводилось исследование зависимостей микротвердости и электропроводности от температуры и времени нагрева. Проведенные исследования позволили установить режимы старения, обеспечивающие оптимальное сочетание прочности и электропроводности: Cu-0.15%Zr – 450 °С, 1 ч; Cu-0.8%Hf – 475 °С, 2 ч; Cu-0.77%Cr-0.86%Hf – 450 °С, 4 ч; Cu-0.5%Cr-0.8%Zr – 500 °С, 1 ч

Таблица 1. Механические свойства и электропроводность исследуемых сплавов до и после РК

Сплав	Состояние	$\sigma_{0,2}$ , МПа	$\sigma_B$ , МПа	$\delta$ , %	%IACS
Cu-0.15%Zr	Закалка	138±18	226±5	55.5±1.8	72.2±1.6
	РК	404±13	407±11	15.0±2.3	73.2±1.5
	РК + старение	415±22	414±17	15.9±1.6	83.7±2.5
Cu-0.8%Hf	Закалка	96±19	258±3	56.9±1.6	46.3±0.9
	РК	464±12	475±10	13.0±0.8	47.6±0.9
	РК + старение	430±24	461±28	12.5±2.4	90.4±1.9
Cu-0.77%Cr-0.86%Hf	Закалка	115±5	300±5	54.0±0.2	33.6±0.6
	РК	491±8	505±12	12.9±0.3	33.9±0.6
	РК + старение	533±8	558±11	15.4±2.4	77.7±1.6
Cu-0.5%Cr-0.8%Zr	Закалка	72±4	227±9	61.0±1.5	36.0±0.6
	РК	426±5	433±5	16.2±0.6	41.0±0.7
	РК + старение	516±20	557±18	17.1±2.6	84.0±1.7

Дополнительное старение по-разному влияют на прочность бинарных и тройных сплавов (Таблица 1). Так в случае сплавов Cu-0.15%Zr и Cu-0.8%Hf после старения не наблюдается изменения ни прочности, ни пластичности, однако происходит существенное увеличение значения электропроводности (до 80-90% от электропроводности отожженной меди (%IACS)). Вероятной причиной такого поведения является уравнивание процессов упрочнения (за счет выпадения мелкодисперсных частиц Cu<sub>5</sub>Zr и Cu<sub>5</sub>Hf [4]) и разупрочнения (за счет роста зерна при нагреве). При этом повышение электропроводности обусловлено обеднением твердого раствора из-за выпадения частиц.

В случае тройных сплавов Cu-0.77%Cr-0.86%Hf и Cu-0.5%Cr-0.8%Zr после старения наблюдался существенный рост прочности (до 558±11 МПа и 557±18 МПа соответственно) без ухудшения пластичности. При этом также наблюдался рост электропроводности сплавов до 75-85%IACS. В данном случае, наряду с мелкодисперсными частицами, богатыми Zr и Hf, в процессе старения в сплавах выпадают частицы хромовой фазы. Вероятно, данные частицы являются причиной дополнительного роста прочности.

*Работа выполнена в соответствии с государственным заданием № 075-00320-24-00.*

#### Литература

1. A. Vinogradov, V. Patlan, Y. Suzuki, K. Kitagawa, V.I. Kopylov // Acta Materialia, 2002, 50, 1639–1651.
2. Y. Song, G. Wang, J. Ni, B. Song, S. Guo, X. Li, C. Cheng // Physica B: Condensed Matter, 2024, 685, 416029.
3. Y. Yang, X. Zhang, M. Li, R. Li, K. Miao, X. Li, C. Liu, H. Wu, G. Fan // Materials Science and Engineering: A, 2024, 899, 146479.
4. O.V. Rybalchenko, N.R. Bochvar, G.V. Rybalchenko, N.S. Martynenko, N. Yu. Tabachkova, S.V. Dobatkin // Journal of Alloys and Compounds, 2023, 955, 170246.

## ЗАТВЕРДЕВАНИЕ РАСПЛАВА $Al_{70}Cu_{30}$ В УСЛОВИЯХ ВЫСОКОГО ДАВЛЕНИЯ 3 - 10 ГПа

С.Г. Меньшикова<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Удмуртский федеральный исследовательский центр УрО РАН, Ижевск

<sup>2</sup>Удмуртский государственный университет, Ижевск  
svetlmensh@mail.ru

Сплавы алюминия с медью используются для получения сложных аморфных, наноструктурных, квазикристаллических композитов, сочетающих высокие физико-механические свойства и термическую стабильность [1, 2]. Такие сплавы находят применение в различных областях промышленности. В области, богатой алюминием, в системе Al - Cu равновесная диаграмма состояния имеет ряд особенностей [3]. Существенная растворимость меди в твердом алюминии (~ 5.7 масс.%) вблизи температуры 548°C определяет возможность упрочняющей термической обработки сплавов. Часть меди - в твердом растворе упрочняет сплавы по растворному типу, а вторичные выделения  $\theta$  - фазы ( $Al_2Cu$ ) - по дисперсионному. Прочность сплава увеличивается с повышением содержания меди в алюминии. Аномально пересыщенные твердые растворы легирующих элементов в алюминии, которые можно получить в сплавах в результате закалки, также повышают прочность и обеспечивают возможность дальнейшего упрочнения при старении. Известно, что многие технологические процессы проходят через жидкую фазу. Улучшение физико-механических свойств получаемых сплавов возможно путем экстремального (термобарического) воздействия на жидкую фазу - при быстром затвердевании расплавов. Для исследования влияния термобарических воздействий на затвердевание расплава выбран сплав эвтектического состава  $Al_{70}Cu_{30}$  (ат.%) (с высоким содержанием прочной  $\theta$  - фазы).

Цель исследования - изучить особенности формирования структур в сплаве  $Al_{70}Cu_{30}$  при быстром затвердевании высокотемпературного расплава под высоким давлением и в условиях нормального атмосферного давления.

Лигатуру  $Al_{70}Cu_{30}$  получали сплавлением алюминия (99.999 масс.%) и меди (99.96 масс.%) в корундовых тиглях в печи Таммана и рассматривали в качестве исходного образца. Образцы при термобарическом воздействии с последующей закалкой расплава получали в камере высокого давления типа «тороид». В качестве среды, передающей давление, использовали твердое пластичное вещество - алгетский камень. Использовали сборку с прямым нагревом: отсутствовал нагреватель, нагрев и плавление образца происходило путем пропускания переменного тока непосредственно через образец. Последовательность эксперимента: установление заданного давления, импульсный нагрев, выдержка при установленных давлении и температуре, охлаждение без сброса давления до комнатной температуры и далее уменьшение высокого давления до атмосферного. Образцы для исследования получали при высоком давлении 3, 5, 8 и 10 ГПа. Температура расплава перед закалкой 1100 и 1300°C, скорость охлаждения ~ 1000 град/с. Определение элементного состава, морфологии и размеров структурных составляющих в исходных и полученных под высоким давлением образцах проводили на СЭМ «Quattro S». Исследование фазового состава образцов проводили в Cu -  $K_{\alpha}$  монохроматизированном излучении на рентгеновской установке «ДРОН - 6». Измерения твердости ( $H_V$ ) образцов выполняли методом Виккерса на микротвердомере ПМТ - 3М в соответствии с ГОСТом 2999 - 1975. Нагрузка на индентор составляла 100 г при выдержке 10 с. Значения  $H_V$  усредняли по 20 измерениям.

В состав исходного образца  $Al_{70}Cu_{30}$  (полученного при атмосферном давлении в печи Таммана) входят две стабильные фазы:  $\alpha Al$  (куб., cF4/1) и  $Al_2Cu$  (тетр., tI12/2). Микроструктура состоит из крупных первичных кристаллов  $Al_2Cu$  и эвтектики ( $\alpha Al + Al_2Cu$ ) пластинчатой морфологии (рис. 1а). Средняя микротвердость образца 2300 МПа (рис. 2а). При затвердевании под давлением 3 - 5 ГПа и температуре закалки 1300°C фазовый состав, а

также и механизм кристаллизации сплава не изменяются, однако структура, по сравнению с исходным образцом, существенно измельчается (рис. 1б). Средняя микротвердость образца повышается до 2500 МПа (рис. 2б). Увеличение давления до 8 ГПа при температуре закалки 1100°C, приводит к изменению механизма затвердевания сплава: кристаллизуется по принципу доэвтектического, хотя изначально был заэвтектический. При этом фазовый состав сплава сохраняется. В сплаве - первичные кристаллы  $\alpha$ Al твердого раствора в форме округлых дендритов, междендритное пространство занимает мелкая пластинчатая эвтектика с участками веерного расщепления пластинчатого пакета, размер эвтектических ячеек  $\sim 5$  мкм (рис. 1в). Средняя микротвердость образца повышается до 3200 МПа (рис. 2в). Повышение температуры закалки расплава до 1300°C (при том же давлении 8 ГПа) приводит к подавлению выделения первичных кристаллов и формированию полностью эвтектической структуры. Структура образца дисперсная. Средняя твердость увеличивается до 3500 МПа (рис. 2г). Аналогичная структура формируется при затвердевании под давлением 10 ГПа.

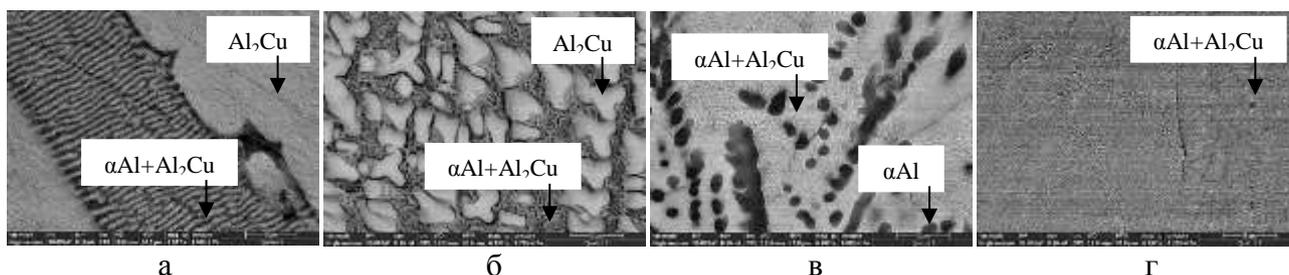


Рис. 1. Микроструктура сплава  $Al_{70}Cu_{30}$ : исходный образец (а); 3 ГПа, 1300°C (б); 8 ГПа, 1100°C (в); 8 ГПа, 1300°C (г)

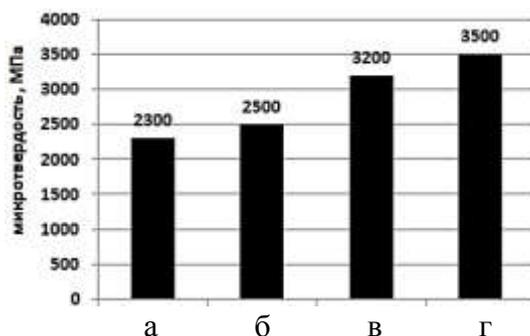


Рис. 2. Микротвердость сплава  $Al_{70}Cu_{30}$ : исходный образец (а); 3 ГПа, 1300°C (б); 8 ГПа, 1100°C (в); 8 ГПа, 1300°C (г) ( $\pm 50$  МПа)

Таким образом, показано влияние термобарического воздействия на микроструктуру и микротвердость сплава  $Al_{70}Cu_{30}$  при затвердевании расплава в камере высокого давления «тороид».

Исследования выполнены с использованием оборудования ЦКП «Центр физических и физико - химических методов анализа, исследования свойств и характеристик поверхности, наноструктур, материалов и изделий» УдмФИЦ УрО РАН (г. Ижевск). Образцы под высоким давлением получены в ИФВД РАН (г. Москва, г. Троицк). Автор благодарит д.ф.-м.н., Академика РАН В.В. Бражкина за оказанное содействие в получении образцов под высоким давлением.

#### Литература

1. А.И. Зайцев, Р.Ю. Шимко, Н.А. Аратюнян и др. // Физическая химия. 2007. Т. 414. № 3. С. 352-356.
2. В.М. Залкин // МиТОМ. 1993. №11. С. 2-7.
3. Диаграммы состояния двойных металлических систем. Т.1 / Под ред. Н.П. Лякишева. М.: Машиностроение, 1996. 991 с.

## ВЫСОКОЭНТРОПИЙНЫЕ КАТОДЫ – МИШЕНИ ИЗ СПЕЧЕННЫХ ПОРОШКОВЫХ КОМПОЗИЦИЙ

Мигранов М.Ш.<sup>1</sup>, Гарифуллин К.А.<sup>1</sup>, Гусев А.С.<sup>1</sup>, Оплеснин С.С.<sup>1</sup>,  
Тюрина Ю.А.<sup>1</sup>, Харунов Р.Р.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Московский государственный технологический университет «СТАНКИН», Москва

<sup>2</sup>Уфимский университет науки и технологий, Уфа

[migmars@mail.ru](mailto:migmars@mail.ru)

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 22-19-00670,  
[https://rscf.ru/project/22-19-00670/»](https://rscf.ru/project/22-19-00670/)

Современное машиностроительное производство остро нуждается в разработке, как высокопроизводительных вакуумных установок, так и высокоэффективных катодов – мишеней при нанесении нанокompозитного многослойного износостойкого покрытия на рабочие поверхности трибосопряжений в агрегатах авиационных силовых установок газотурбинной машины, а также металлорежущего инструмента. В большинстве детали таких агрегатов изготавливаются из труднообрабатываемых жаропрочных и жаростойких материалов, сплавов хрома и никеля, а также титана и предназначены для работы при высоких циклических нагрузках и при широком диапазоне изменения температуры, что предопределяет необходимости обеспечения особых свойств поверхностного слоя в условиях трения скольжения.

Основным сдерживающим фактором высокоскоростной лезвийной обработки резанием жаропрочных и жаростойких хромоникелевых сплавов, по-прежнему остается металлорежущий инструмент с низкой износостойкостью. Известные и широко используемые на производстве методы, основанные на физическом осаждении покрытий, где для получения многослойного многоэлементного наноструктурированного износостойкого покрытия используется множество одноэлементных катодов с различными вольтамперными характеристиками при ионизации в различных активационных газовых средах, в настоящее время не позволяют обеспечить:

во-первых, эффективную работу современных высокоскоростных металлорежущих станков, оснащенных различными системами управления (ЧПУ, АСУ, АдСУ и т.д.);

во-вторых, необходимые триботехнические параметры (износостойкость, период стойкости, длина пути резания до очередной переточки и т.д.), и как следствие,

в-третьих, соответственно требуемые основные качественные характеристики обрабатываемой поверхности деталей.

Согласно многочисленным публикациям [1, 2], огромный интерес и большие надежды как в научных кругах, так и в производственных условиях при решении технологических задач возлагают на высокоэнтропийные покрытия, получаемые порошковой металлургией. Данное направление, связанное с порошковой металлургией всегда являлось перспективным, определяло технологичность и высокую производительность с обеспечением возможности готовых деталей из принципиально новых материалов с уникальными характеристиками, которые нельзя было получать традиционными методами.

В работе проведены ряд теоретико - экспериментальных изысканий по созданию технологического процесса изготовления путем искрового плазменного спекания высокоэнтропийной смеси для катода – мишени, с последующим его применением для дальнейшего получения магнетронным методом износостойкого покрытия на твердосплавном металлорежущем инструменте.

Основная часть работ осуществлялась в Центре новых материалов и технологий при Государственном инжиниринговом центре на базе Московского государственного технологического университета «СТАНКИН».

#### Литература

1. Трофименко Н.Н., Ефимочкин И.Ю., Большакова А.Н. Проблемы создания и перспективы использования жаропрочных высокоэнтропийных сплавов // Авиационные материалы и технологии. 2018. № 2(51). С. 3–8.
2. Marik S., Varghese M., Sajilesh K.P., Singh D., Singh R.P. Superconductivity in equimolar Nb–Re–Hf–Zr–Ti high entropy alloy // J. Alloys Compnd. 2018. V. 769. P. 1059–1063.

# ИССЛЕДОВАНИЕ ТРИБОТЕХНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ВЫСОКОЭНТРОПИЙНЫХ ПОКРЫТИЙ

**Мигранов М.Ш., Гарифуллин К.А., Гусев А.С., Колосов А.Ю., Оплеснин С.С., Тюрина Ю.А.**

*Московский государственный технологический университет «СТАНКИН», Москва*  
[migmars@mail.ru](mailto:migmars@mail.ru)

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 22-19-00670,  
[https://rscf.ru/project/22-19-00670/»](https://rscf.ru/project/22-19-00670/)

Особенностью лезвийной обработки резанием хромоникелевых и титановых сплавов, используемых в ответственных деталях авиакосмической технике, являются высокие скорости резания и удельные нагрузки на единицу площади режущего клина инструмента, что предопределяет высокую температурно – силовую нагруженность контактной зоны резания и как следствие низкую износостойкость режущего инструмента. При этом работоспособность режущего инструмента с обеспечением большого периода стойкости ( $T$ , мин) и наибольшей длины пути резания ( $l$ , м) в значительной степени зависит от технологических режимов обработки (скорости резания, подачи инструмента, глубины резания и т.д.) и трибологических свойств (высокотемпературный коэффициент трения, удельная нормальная нагрузка на единицу пятна контакта и т.д.). И в не малой степени от физико – механических характеристик как обрабатываемого, так и инструментального материалов (прочность, теплопроводность, способность к разупрочнению при высокотемпературном контактных процессах и др.).

Согласно многочисленным исследованиям [1,2] при лезвийной обработке резанием жаропрочных и титановых сплавов износ инструмента определяется контактным взаимодействием между инструментальным и обрабатываемым материалом, где основной составной частью материала стружки и детали контактирующей с передней и задней поверхностями инструмента являются высокотемпературные адгезионные и диффузионные явления. Известно [2], что в приконтактных слоях инструментального материала вследствие динамического контакта с обрабатываемым материалом происходит высокотемпературная диффузия и адгезия, приводящие к растворению кобальта, разупрочнению и «вырыву» зерен карбида вольфрама в результате к существенному снижению износостойкости. В этой связи наиболее актуально разработка и применение инновационных износостойких покрытий, обладающих улучшенными триботехническими характеристиками.

В работе представлены результаты триботехнических исследований инновационных наноструктурированных многослойных износостойких покрытий полученных путем применения высокоэнтропийных катодов – мишеней на твердосплавном инструментальном материале. Трибологические испытания осуществлялись на двух типах трибометров на «Nanovea» TRB с возвратно – поступательном перемещении контртела из инструментального относительно пластин из обрабатываемого материалов и на высокотемпературной адгезионной установке с вращательном движением нагруженного полусферического индентора из инструментального материала с высокоэнтропийными покрытиями относительно образцов из обрабатываемого материалов.

По результатам трибологических испытаний как на высокотемпературном трибометре «Nanovea TRB», так и на высокотемпературной адгезионной установке было установлено, что наименьший коэффициент трения обеспечивается высокоэнтропийным покрытием Al<sub>20</sub>-Ti<sub>20</sub>-Zr<sub>15</sub>-V<sub>15</sub>-Cr<sub>15</sub>-Nb<sub>15</sub> для исследуемых пар «ЭИ654 – ВК8 ОМ» и «ВТ6 – ВК8 ОМ» и что для всех исследуемых покрытий с увеличением температуры коэффициент трения, адгезионная составляющая коэффициента трения ( $\tau_{nn}/p_{rn}$ ), прочность на сдвиг адгезионных

связей ( $\tau_{mn}$ ), нормальные контактные напряжения ( $p_{rn}$ ) монотонно возрастают для всех исследуемых пар.

#### Литература

1. Григорьев С. Н., Табаков В. П., Волосова М. А. Технологические методы повышения износостойкости контактных площадок режущего инструмента: монография / С. Н. Григорьев, В. П. Табаков, М. А. Волосова. — Старый Оскол: ТНТ, 2015. — 380 с.
2. Криони Н. К., Мигранов М. Ш., Шехтман С. Р. Инновационные технологии обработки металлов в авиадвигателестроении. — М.: «Издательство «Инновационное машиностроение», 2019. — 163 с.

# ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ФУЛЛЕРЕНА C<sub>60</sub> НА ТЕПЛОПРОВОДНОСТЬ МЕДИ МЕТОДОМ МОЛЕКУЛЯРНОЙ ДИНАМИКИ

Р.А. Миронов<sup>1,2</sup>, Р.Т. Мурзаев<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Уфимский университет науки и технологии, Уфа, Россия

<sup>2</sup>Институт проблем сверхпластичности металлов РАН, Уфа, Россия

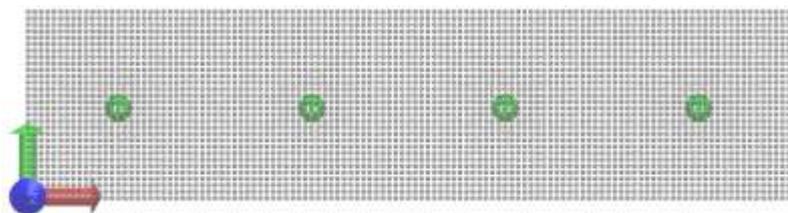
mayrxd@mail.ru

Исследование физических и химических свойств фуллерена, как элемента композитов, является актуальным, так как такие композиты могут демонстрировать новые уникальные свойства [1]. В настоящее время обсуждаются идеи использования фуллеренов в создании фотоприемников и оптоэлектронных устройств, катализаторов роста, алмазных и алмазоподобных пленок, сверхпроводящих материалов. Фуллерены применяются в синтезе композитов с улучшенными свойствами [2].

В данной работе рассчитаны коэффициенты теплопроводности для меди и меди с фуллереном C<sub>60</sub>. Данные сопоставлены со стандартными значениями для меди из литературы [3]. Для расчёта коэффициентов теплопроводности выбраны размеры структур:  $L_x \approx 217 \text{ \AA}$ ,  $L_y = 54 \text{ \AA}$ ,  $L_z = 36 \text{ \AA}$ . Все расчеты проводятся с использованием программного пакета LAMMPS и межатомных потенциалов EAM для взаимодействия Cu-Cu, AIREBO для взаимодействия C-C, Леннарда-Джонса для взаимодействия C-Cu. Расчеты выполнены с использованием NVE-ансамбля.

Расчёт коэффициентов теплопроводности проводилось методом Ланжевена, который заключается в описании динамики систем, подверженных случайным колебаниям. Уравнение Ланжевена моделирует эволюцию переменных системы путем включения как детерминированных, так и стохастических параметров.

Результаты проведённых расчётов показали, что внедрение частиц фуллерена C<sub>60</sub> в медь приводит к понижению коэффициента теплопроводности на всем температурном интервале от 100 до 1000 К. В температурном интервале от 100 до 800 К наблюдается понижение коэффициента теплопроводности в среднем на 20%. Такое поведение связано с тем, что фуллерен образует поры в структуре меди, что в свою очередь препятствует передаче тепла.



Начальная структура меди с фуллеренами в проекции на плоскость  $xy$ .

*Выполнено при финансовой поддержке гранта РФФИ 20-72-10112-П.*

## Список литературы

1. Латыпов, З. З. Фуллерены и углеродные нанокластеры / З. З. Латыпов, Л.Н. Гааль // Науч. приборостроение. - 2005. - Т. 15, No 2. - С. 82-87.
2. Безручко, Г.С. Влияние добавки фуллерена C<sub>60</sub> на прочностные свойства нанокристаллической меди и алюминия при ударно-волновом нагружении / Разоренов С.В. Попов М.Ю. // Журнал технической физики, 2014, том 84, вып. 3, С. 74.
3. Kobelev, N. P. Temperature dependence of elastic moduli for solid C60 / N. P. Kobelev, R. K. Nikolaev, N. S. Sidorov, Ya. M. Soifer // Physics of the Solid State. – 2001. – V. 43. – P. 2344.

## ФОРМИРОВАНИЕ ПЕРЕСЫЩЕННЫХ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ В СПЛАВАХ Al-Zr/PЗМ ПРИ ВЫСОКОЭНЕРГЕТИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКЕ В ПЛАНЕТАРНОЙ ШАРОВОЙ МЕЛЬНИЦЕ

Михайловская А.В., Мочуговский А.Г., Яковцева О.А., Трошкова О.В.,  
Просвиряков А.С.

*Национальный исследовательский технологический университет МИСИС, Москва*  
[mihaylovskaya@misis.ru](mailto:mihaylovskaya@misis.ru)

Наноструктурные сплавы на основе алюминия, упрочненные наноразмерными частицами, демонстрируют высокие прочностные характеристики при комнатной и повышенных температурах. Основной подход для измельчения зерна и создания наноструктурированной матрицы реализованный сегодня для различных металлов и сплавов это интенсивная пластическая деформация. Частицы-упрочнители можно формировать через термическое воздействие на пересыщенные переходными металлами твердые растворы на основе алюминия, приводящее к его распаду и образованию наноразмерных выделений, так называемых дисперсоидов. При большой доле равномерно распределенных частиц дисперсоидов в матрице твердого раствора в сплавах формируется структура естественного композита. С целью создания указанной структуры был использован подход, основанный на интенсивной пластической деформации, реализованной при создании гранул путем использования обработки в планетарной шаровой мельнице мельнице Retsch PM 400. Предварительно подготовленные сплавы с содержанием до 1.5 ат.% исследуемых легирующих элементов (Zr, Er, Y, Yb, Ce) были подвергнуты механической обработке в интервале от 5 до 40 часов, последующему термическому воздействию и горячему прессованию при 450 °С. Размер гранул уменьшался с увеличением времени размола и после 40 часов обработки не превышал 100 мкм.

Методами рентгенофазового и рентгеноструктурного анализа (РСА) проведена оценка эволюции фазового состава, областей когерентного рассеяния и параметра решетки алюминиевого твердого раствора в процессе механического легирования. В зависимости от состава сплава, кроме твердого раствора на основе алюминия были выявлены фазы  $Al_3Zr$ ,  $Al_3Yb$ ,  $Al_3Er$ ,  $Al_3Y/Al_4Y$ ,  $Al_{11}Ce_3$  которые измельчались и частично ( $Al_3PЗМ$ ) или полностью (для  $Al_3Zr$ ) растворялись или аморфизировались (для некоторых фаз с PЗМ). Цирконий в исследуемых концентрациях до 1.5 ат% полностью, а PЗМ частично растворялись в алюминии при обработке в планетарной мельнице с образованием аномально пересыщенных твердых растворов. Нагрев механически легированных гранул и горячее прессование приводили к распаду пересыщенных растворов и формированию частиц вторых фаз. По данным ПЭМ и РСА структура гранул представлена зернами алюминиевого твердого раствора размерами 10-30 нм, которые сохраняли размер менее 100 нм при температурах прессования до 450 °С.

Двухуровневое наноструктурное состояние (частиц и матрицы) и высокая термическая стабильность структуры обуславливают значительное упрочнение сплавов при температурах от комнатной до 350°С. По результатам испытаний на сжатие после обработки сплавы имели предел текучести до 840 МПа при комнатной и 540 МПа при температуре 350 °С.

*Работа выполнена в рамках Проекта РНФ № 23-19-00791.*

# ВЛИЯНИЕ МИКРОСТРУКТУРНЫХ И ТЕКСТУРНЫХ ОСОБЕННОСТЕЙ В УЛЬТРАМЕЛКОЗЕРНИСТОМ ТИТАНОВОМ СПЛАВЕ ВТ8М-1 НА МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

**Ю.М. Модина, А.Г. Стоцкий, Г.С. Дьяконов**

*Уфимский университет науки и технологий, Уфа*  
modina\_yulia@mail.ru

Двухфазные титановые сплавы имеют широкое применение в качестве конструкционных материалов в авиастроении. В связи с тем, что к изделиям и конструкциям из титановых сплавов, функционирующих в условиях повышенных температур, статических и динамических нагрузок, с каждым годом предъявляются все более жесткие требования относительно их конструкционной прочности, решение проблемы кардинального улучшения их механических и эксплуатационных свойств является весьма важной научной задачей. Формирование ультрамелкозернистой (УМЗ) структуры в объеме титановых сплавов методами интенсивной пластической деформации (ИПД) является одним из перспективных подходов к повышению прочностных, пластических и усталостных свойств [1]. Процессы трансформации УМЗ структуры во время дальнейшей операции формообразования штамповкой могут привести к значительной деградации полученной структуры. Поэтому актуальным является понимание влияния металлографической и кристаллографической текстуры, сформированной в заготовке, ее наследственности при последующей деформации полуфабриката на механические свойства.

В данной работе в качестве материала исследования использовался двухфазный ( $\alpha+\beta$ ) титановый сплав ВТ8М-1 (Ti-5.7Al-3.8Mo-1.2Zr-1.3Sn-0.2Si) в виде горячекатаных прутков диаметром 70 мм (ОАО «Корпорация ВСМПО-АВИСМА», г. Верхняя Салда, Россия). Для обеспечения условий пластической деформации труднодеформируемых сплавов Ti предварительную термическую обработку (ТО) проводили путем нагрева сплава до температуры 940 °С, последующей закалки в воде, отжига в течение одного часа при 700 °С и охлаждения на воздухе [2]. Ультрамелкозернистое состояние было достигнуто ротационной ковкой (РК), которая проводилась при температуре 750 °С последовательным обжатием до диаметра 30 мм ( $\epsilon \sim 1,6$ ). Далее образцы были подвергнуты экспериментальной изотермической штамповке при температуре 750°С.

После ротационнойковки (рис. 1а) микроструктура характеризовалась крупными глобулами первичной  $\alpha$ -фазы искривленной формы в поперечном сечении и вытянутой формы вдоль оси заготовки (Y), размер фрагментированной составляющей ( $\alpha+\beta$ ) составил порядка 0,25 мкм. Последующее формообразование штамповкой (деформация вдоль оси Z) приводит к размытию металлографической текстуры, сформированной в результате РК, однако, сохранилась вытянутость первичной  $\alpha$ -фазы вдоль оси Y. Размер ( $\alpha+\beta$ ) глобул увеличился до 0,5 мкм.

Текстурный анализ показал, что в результате ротационнойковки базисные нормали ориентируются в плоскости, перпендикулярной оси цилиндрической заготовки. В случае штамповки наблюдается переориентация базисных нормалей в направлении сжимающих усилий, что является характерной особенностью текстурообразования материалов с гексагональной кристаллической структурой [3].

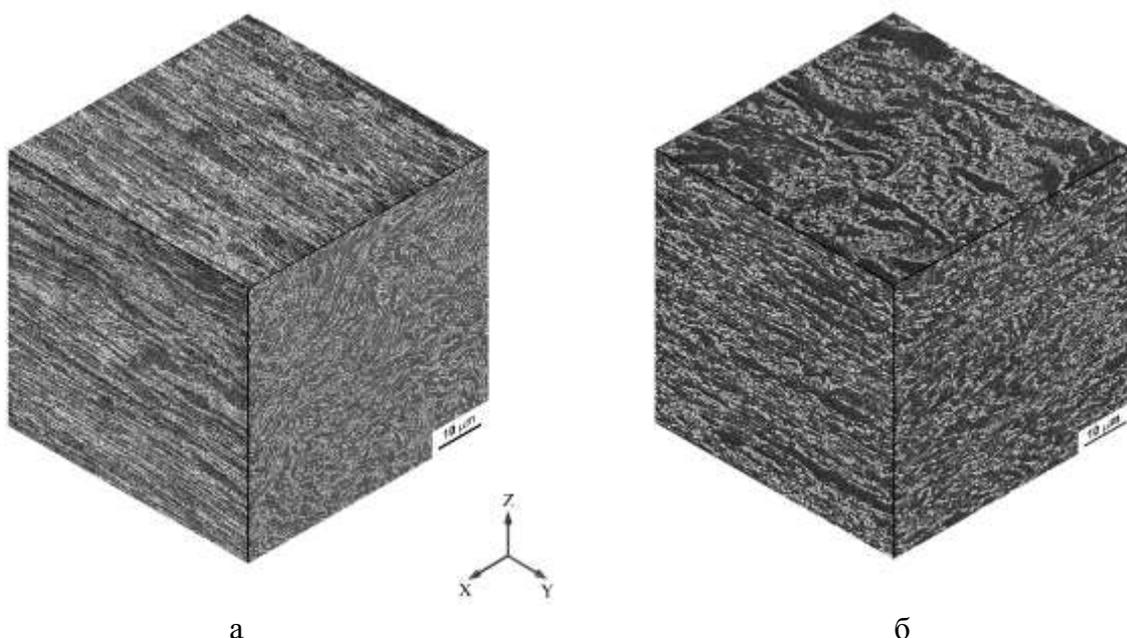


Рис 1. Микроструктура в разных сечениях после: РК (а), РК+штамповка (б)

По результатам исследования механических свойств показано, что после ротационнойковки наблюдается выраженная анизотропия, в частности, в значениях относительного удлинения образцов 6 и 9 % (в поперечном и продольном сечении, соответственно), а проведение дополнительной операции формообразования штамповкой выравнивает уровень механических свойств по сечениям в заготовке. Таким образом, в данной работе обсуждаются металлографические и кристаллографические текстурные особенности, а также их влияние на механические свойства УМЗ титанового сплава ВТ8М-1.

#### Благодарности

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 23-79-00074, <https://rscf.ru/project/23-79-00074/>.

#### Литература

1. R.Z. Valiev, B.S. Straumal, T.G. Langdon // Annual Review of Materials Research. 2022. Vol. 52. P. 357-382
2. И.М. Модина, В.В. Поликова, Г.С. Дьяконов, А.В. Поликов, И.П. Семенова, А.Г. Рааб // IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering. 2019. Vol. 672. № 012044.
3. E. Tenckhoff. Deformation Mechanisms, Texture, and Anisotropy in Zirconium and Zircaloy. Philadelphia: ASTM International, 1988. 77 p.

## ФОРМИРОВАНИЕ СУБМИКРОКРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ В СТАЛИ 38Г2Ф ПРИ ТЕРМОУЛУЧШЕНИИ

А.Н. Морозова<sup>1</sup>, А.В. Кузьмина<sup>2</sup>, В.А. Хотин<sup>2</sup>

<sup>1</sup> *Институт физики металлов УрО РАН, Екатеринбург*

<sup>2</sup> *Уральский федеральный университет, Екатеринбург*  
zazma7@mail.ru

Проблема получения высокой конструкционной прочности сталей является актуальной для широкого круга изделий ответственного назначения, поскольку все чаще в стандарты, регламентирующие уровень механических свойств металлопродукции, включают требования к ударной вязкости и трещиностойкости. При создании материалов с высокой конструкционной прочностью зернограницная компонента упрочнения играет заметную роль, когда ее вклад в упрочнение является основным, а относительная доля других компонент, приводящих к охрупчиванию металла, мала. Примером охрупчивающего действия дислокационной компоненты упрочнения являются металлические материалы со сверхмелкозернистой (СМЗ) структурой, полученные методами интенсивной пластической деформации (ИПД) – равноканальным угловым прессованием, деформации кручением и др. Вносимая при ИПД высокая плотность дислокаций, необходимая для фрагментации структурных составляющих до 0,5 мкм и более, обеспечивает уникальный уровень прочностных свойств сталей ( $\sigma_{0,2} = \sigma_b > 2000$  МПа) при низкой пластичности [1, 2]. Практическое использование методов ИПД сдерживает отсутствие мощного технологического оборудования и невозможность создания СМЗ структуры в изделиях сложной формы и значительных размеров.

Благоприятное влияние субграниц при пластической деформации обусловлено отсутствием у них полей дальнедействующих напряжений. «Прозрачность» субграниц для движущихся дислокаций обеспечивает их слабое накопление на стадии деформационного упрочнения и, как следствие, сохранение пластичности ферритной матрицы [3]. Наиболее перспективным способом создания субзернистой структуры в конструкционных сталях является термоулучшение – закалка с последующим высоким отпуском. Формирование при высоком отпуске полигонизованной структуры в виде системы термически устойчивых вплоть до  $A_{c1}$  субзерен была показана в работах [4, 5].

Настоящая работа посвящена изучению с использованием современных методов исследования (просвечивающей и растровой электронной микроскопии, ориентационной микроскопии) эволюции механических свойств и структурно-фазового состояния отпущенного мартенсита в стали 38Г2Ф при высокотемпературном изотермическом отпуске.

Материалом исследования служила конструкционная сталь 38Г2Ф (0,42 масс. %С, 1,3 масс. % Mn, 0,09 масс. % V) промышленной выплавки, используемая для производства горячекатаных бесшовных труб нефтегазового сортамента. Темплеты исследованной стали вырезали из трубы диаметром 127 мм и толщиной стенки 16,0 мм вдоль направления прокатки, а затем подвергали закалке от 900°C в воде и отпуску при температуре 650°C с выдержкой в течение 2, 4, 8, 16, 64, 3000 минут с последующим охлаждением на воздухе.

Микроструктуру образцов изучали с помощью электронных микроскопов – просвечивающего JEM 2100 и растрового Jeol JSM-6490LV, а также электронно-ионного TermoFischer Scios2 LoVac с приставкой для построения карт дифракции обратно рассеянных электронов Oxford Symmetry (EBSD). Рентгеноструктурный анализ (РСА) проводился на дифрактометре «Bruker Advance D8» в медном  $K_{\alpha}$ -излучении с применением энергодисперсионного детектора по физическому уширению линии  $\beta_{220}$ . Механические испытания на одноосное растяжение при комнатной температуре проводились на испытательной машине Instron 3382 на цилиндрических образцах диаметром 6 мм и расчетной длиной 30 мм.

По результатам исследований показано, что структура стали 38Г2Ф после закалки от температуры 900°C представляет собой пакетный (речный) мартенсит, образующийся на месте бывших аустенитных зерен размером ~5–20 мкм и обладающий рассеянной многокомпонентной текстурой. Также в работе установлено, что интенсивное разупрочнение закаленной стали 38Г2Ф в ходе изотермической выдержки при  $\tau_{\text{отп}} \leq 8$  мин. обусловлено коагуляцией внутриречных частиц цементита, которая приводит к быстрой перестройке и аннигиляции.

Обнаружено, что медленная перестройка дислокационной структуры при отпуске в диапазоне  $8 \text{ мин.} < \tau_{\text{отп}} \leq 64 \text{ мин.}$  приводит к формированию в стали 38Г2Ф полигонизованной речной структуры, сохраняющей рассеянную многокомпонентную текстуру и разориентировку кристаллов пакетного мартенсита. При этом количественный анализ размеров реек и субзерен показал, что при полигонизации мартенситная рейка толщиной  $t_p \sim 0,41$  мкм разбивается на ряд субзерен, имеющих близкую ориентацию.

Исследованием структуры методами ПЭМ и EBSD обнаружено, что распад речной структуры при более длительном отпуске ( $\tau_{\text{отп}} = 3000$  мин.) обусловлен сфероидизацией лентообразных цементитных выделений и вызванной ею миграцией границ реек, пакетов, зерен. Появление текстурных компонент рекристаллизации  $\{111\}\langle 110 \rangle$ ,  $\{111\}\langle 112 \rangle$  наряду с более равномерным распределением разориентировок кристаллитов свидетельствуют о начале протекания первичной рекристаллизации. В результате этого формируется субмикроструктурная структура со средним размером зерен/субзерен  $\sim 0,40$  мкм и относительно высоким уровнем механических.

*Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (Программа развития Уральского федерального университета в рамках программы «Приоритет-2030»), а также в ИФМ УрО РАН в рамках государственного задания МИНОБРНАУКИ России (тема «Структура», № 122021000033-2). Испытания проведены с использованием оборудования ЦКП УрФУ.*

#### Литература

1. Валиев Р.З., Усманов Э.И., Резяпова Л.Р. Сверхпрочность наноструктурных металлических материалов: физическая природа и механизмы упрочнения // ФММ, 2022. Т. 123, № 12. С. 1355-1361.
2. Mao Q., Liu Y., Zhao Y. A review on mechanical properties and microstructure of ultrafine grained metals and alloys processed by rotary swaging // J. Alloy. Compd., 2022. V. 896, p. 163122.
3. Штремель М.А. Прочность сплавов: Ч. 2. Деформация. М.: МИСиС, 1999. 384 с.
4. Бернштейн М.Л., Капуткина Л.М., Прокошкин С.Д. Отпуск стали. М.: МИСиС, 1997. 335 с.
5. Tkachev E., Borisov S., Belyakov A., Kniazuk T., Vagina O., Gaidar S., Kaibyshev R. Effect of quenching and tempering on structure and mechanical properties of a low-alloy 0.25C steel // Mater. Sci. Eng. A., 2023. V. 868, p. 144757.

# IN SITU ПЭМ ИССЛЕДОВАНИЕ ОСОБЕННОСТЕЙ СТРУКТУРЫ И ФАЗОВОГО СОСТАВА КРИСТАЛЛОВ, ОБРАЗУЮЩИХСЯ ПРИ ФАЗОВОМ ПЕРЕХОДЕ В АМОΡФНЫХ ПЛЁНКАХ

А.М. Мурзакаев<sup>1,2</sup>, А.А. Юшков<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Институт электрофизики УрО РАН, г. Екатеринбург

<sup>2</sup>Уральский федеральный университет, г. Екатеринбург  
amurzak@mail.ru

Кристаллизация аморфных плёнок представляет интерес как с практической, так и с научной точки зрения. Рост кристаллов в тонкой аморфной плёнке сопровождается образованием специфических трансротационных кристаллов (с изгибом внутренней решётки вокруг оси или осей, лежащих в плоскости плёнки), которые были обнаружены при выращивании кристаллов в аморфных халькогенидных плёнках [1-2] внутри просвечивающего электронного микроскопа (ПЭМ) с использованием отжига *in situ*. В [3] результаты ПЭМ изучения плёнок  $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$  после их изотермического отжига и непрерывного лазерного облучения показали образование трансротационных структур. По этим данным, внутреннее искривление решётки носит общий характер и не зависит от вида вещества, но обусловлен его исходным состоянием в виде тонкой плёнки аморфного материала. Общепринятого механизм роста таких структур нет и адекватного объяснения того, почему эта структура развивается/существует, до сих пор отсутствует. Целью данной работы является выявление механизма роста трансротационных кристаллов.

Плёнки аморфного оксида железа получали термическим окислением пентакарбонила железа  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  на монокристаллах  $\text{NaCl}$  в качестве подложки. Аморфные плёнки сурьмы,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  и  $\text{V}_2\text{O}_5$  были получены вакуумным термическим испарением на монокристаллы  $\text{NaCl}$ , или  $\text{KCl}$ , или на сколах слюды, покрытых тонкой плёнкой аморфного углерода. Плёнки  $\text{Te-Cu}$  получали при испарении  $\text{Te}$  и  $\text{Cu}$  из двух тиглей. Углеродный слой с плёнкой напылённого материала отделялся от подложки на поверхности дистиллированной воды и захватывался стандартной медной сеткой для электронно-микроскопического исследования. Образцы помещались в колонку ПЭМ, и первые изображения были получены в течение одного часа после распыления. Образец плёнки состава  $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$  был получен методом магнетронного напыления (проф. С. Козюхин, Институт общей и неорганической химии, Москва). Исходные образцы были аморфными. Кристаллизацию инициировали воздействием электронного луча внутри используемого ПЭМ (JEM 2100). Это позволило проследить фазовое превращение *in situ*.

Структурные изменения были выявлены путём анализа и расшифровки картин дифракции электронов выделенных областей (ДЭВО) и изображений просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения (ПЭМВР) после различных времён облучений пучком электронов. На основе анализа картин изгибных контуров экстинкции были выявлены сильный внутренний изгиб кристаллической решётки до 120 град/мкм и зависимость кристаллографических ориентаций в структурах плёнки от их толщины. Исследования ПЭМВР выявили большое количество неравномерного распределения межплоскостных расстояний. Анализ закономерностей изменения межплоскостных расстояний показал, что: 1) в чистой сурьме присутствуют чередующиеся короткие и длинные расстояние между последовательными плотноупакованными плоскостями кристаллической решётки; 2) образцы  $\text{Te-Cu}$ ,  $\text{Ge-Sb-Te}$  демонстрируют дефекты решётки линейного типа (дефекты упаковки) из-за сегрегации; 3) вакансии кислорода в оксидных образцах размещаются формированием кристаллографических плоскостей сдвига, и их можно рассматривать как планарные дефекты или дефекты Уодсли и фазы Магнели оксидов. Таким образом, причиной уширения точек и ширины колец на картинах ДЭВО являются дефекты решётки линейного типа.

Обработка и анализ изображений ПЭМВР также выявили во всех образцах большое количество дислокаций (рис.1а, 1б). На рис. 2а показано ПЭМВР изображение трансротационного кристалла. Из БПФ (вставка как рис. 2а) были выбраны пары диаметрально противоположных рефлексов (1 и 2) и на их основе восстановлены изображения структуры с помощью обратного быстрого преобразования Фурье (ОБПФ). Использование маски и фильтра позволило идентифицировать дислокации на изображении (рис. 2б). Кругками указано положение ядер дислокаций. Область дисклинации отмечена белыми линиями на рис. 2б. На рис. 2б видно, что граница зерна с углом порядка  $2^\circ$  состоит из периодического массива дислокаций (линии 1 и 2). Структуры дефектов упаковки (ДУ) всех проанализированных материалов состоят из одного, или комбинации двух, или всех трёх видов ДУ. Образование этих ДУ кристаллической структуры на небольших участках плёнок, полученных воздействием электронного пучка, может быть связано с резко неравновесными условиями их формирования. Все типы выявленных ДУ кристаллической решётки и особенно дислокации с дисклинациями могут способствовать образованию трансротационной кристаллической решётки. ДУ могут образовываться в процессе роста кристаллов за счёт частичных дислокаций при пластической деформации. ДУ также могут созданы при образовании точечных дефектов, возникающих при интенсивной или высокоскоростной пластической деформации или облучении.

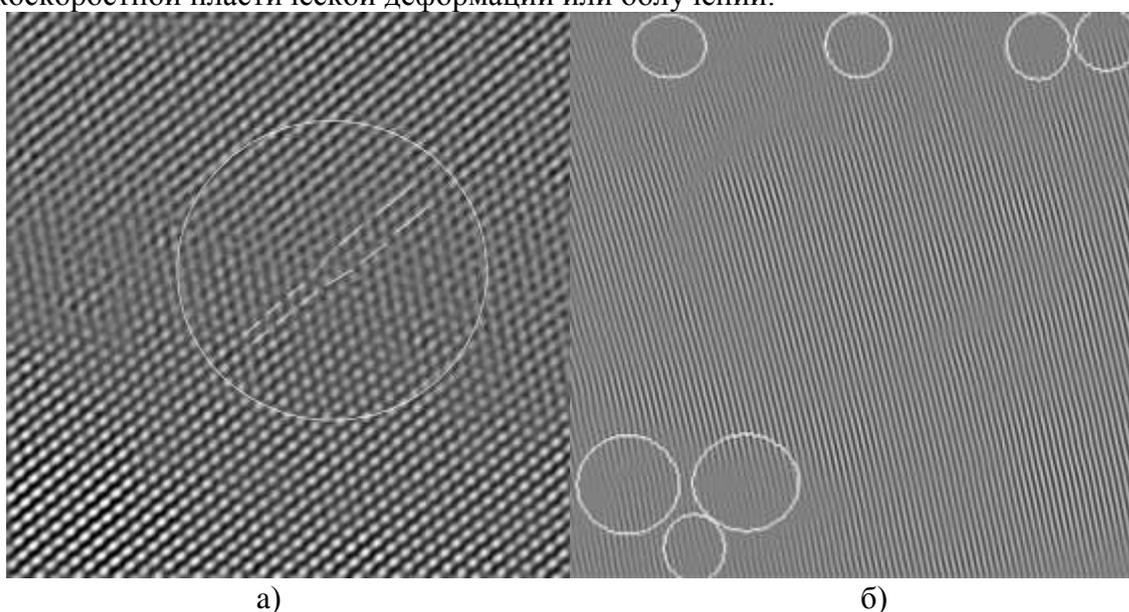


Рисунок 1. Картины дислокаций, полученные после кольцевой фильтрации изображения (а) и полярной фильтрации изображения (б) на трансротационных кристаллах.

Дисклинации – это линейные дефекты, подобные дислокациям. В отличие от дислокаций, смещающих локальную область, дисклинации представляют собой нарушение вращательной симметрии кристалла. Такого рода дефекты присутствуют в нанозернистых металлах не только в результате интенсивной пластической деформации, но и в результате повышенной зависимости от межзёренного скольжения в процессе деформации. Наблюдение дисклинаций в нанозернистых металлах подтверждает гипотезу о том, что нанозернистые металлы деформируются преимущественно за счёт зернограничных механизмов, а не скольжения дислокаций. В [4] были изучены кристаллизационные напряжения в плёнках фазового перехода ( $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ ) в зависимости от толщины, с покрывающим слоем и без него, путём измерения прогиба микрокантилеверов. Установлено, что напряжение увеличивается с уменьшением толщины плёнки. Тонкий диэлектрический защитный слой приводит к дальнейшему увеличению напряжения по сравнению с плёнками без покрытия. Это наблюдение можно объяснить подавлением релаксации напряжений в плёнке фазового перехода в присутствии покрывающего слоя. Образование дислокаций вызвано пластической деформацией в процессе кристаллизации аморфных плёнок.

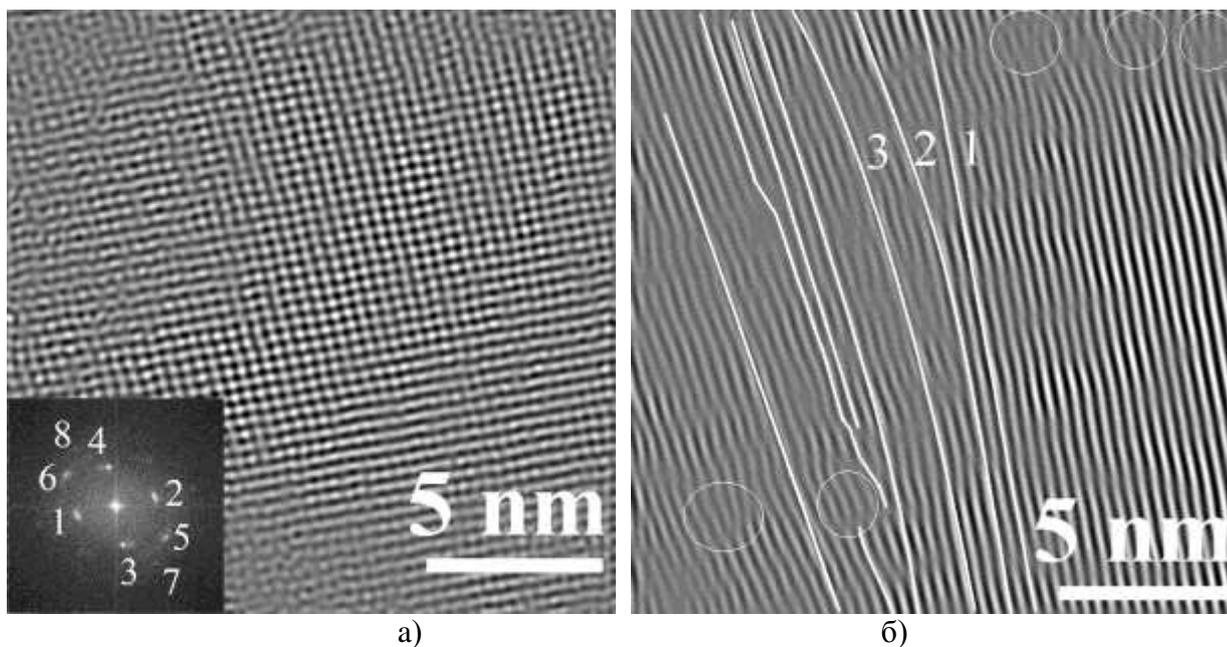


Рисунок 2. ПЭМВР изображение участка трансротационного кристалла (а), на вставке картина БПФ; после полярной фильтрации через пятна 1 и 2 (б), дислокации отмечены белыми кружками, область дисклинации — белыми линиями (1, 2 и 3).

Схема механизма внутреннего искривления плоскости кристалла в трансротационных кристаллах может быть такой. В начальный момент новые кристаллические плоскости зарождаются на поверхности плёнки. Из-за усадки поверхность кристаллита оказывается ниже, чем аморфное окружение. В процессе дальнейшей кристаллизации в аморфную область проникают неизогнутые плоскости кристалла. При дальнейшем продвижении границы раздела кристалл/аморфный материал усадка продолжается, связанная с превращением, вызывающая изгибающее действие на продвигающиеся плоскости кристалла. Структурную модель трансротационного кристалла схематически можно представить как пластически деформированный монокристалл, в котором дислокации и дисклинации вызывают небольшое вращение и непарные геометрически необходимые дислокации приводят к более плавному вращению кристаллической решётки. Существует разница между пластически деформированными и трансротационными кристаллами. Под действием приложенных сил изначально совершенный монокристалл меняет свою форму, например, из стержня в изогнутую дугу. Трансротационный кристалл макроскопически не искривлён. Причина различия между двумя кристаллами заключается в их природе вращения решётки: в пластически деформированном монокристалле решётка вращается в ответ на приложенные напряжения, а в трансротационном кристалле вращение решётки происходит при твердофазной кристаллизации аморфной тонкой плёнки и происходит без изменения внешней формы.

Работа поддержана Российским фондом фундаментальных исследований по гранту 20-02-00906 А, выполнена по государственному заданию 122011200363-9, проект Минобрнауки РФ FEUZ-2023-0020.

#### Литература

1. E. Bolotov, V. Yu. Kolosov, A. V. Kozhyn, *Phys. Status Solidi A* 1982, 72, 645 – 654.
2. V. Yu. Kolosov, A. R Thölén, *Acta Mater.* 2000, 48 (8), 1829 – 1840.
3. S. Kozyukhina, Yu. Vorobyov, P. Lazarenko, M. Presniakov, *Journal of Non-Crystalline Solids* (2017)
4. Q. Guo, M. Li, Yi Li, L. Shi, T. Ch. Chong, J. A. Kalb, and Carl V. Thompson, *Crystallization-induced stress in thin phase change films of different thicknesses*, *Applied Physics Letters*, 2009, 93(22):221907 - 221907-3

## ВЛИЯНИЕ УЛЬТРАЗВУКОВОЙ СВАРКИ НА СТРУКТУРУ МЕТАЛЛОВ В ЗОНЕ ТВЕРДОФАЗНОГО СОЕДИНЕНИЯ

**М.А. Мурзинова, Э.Р. Шаяхметова, А.А. Мухаметгалина, А.А. Назаров**

*Институт проблем сверхпластичности металлов РАН, Уфа*  
[mma@imsp.ru](mailto:mma@imsp.ru)

Ультразвуковая сварка (УЗС) металлов предназначена для получения твердофазных соединений тонких листов, фольг, проволок друг с другом или с массивными металлическими подложками. Несмотря на многочисленные исследования, обобщенные, например, в обзорах [1-3], вопрос о механизмах формирования соединений в процессе УЗС остается дискуссионным, поскольку структурные изменения весьма разнообразны [2, 3]. При формировании соединений происходит механическое удаление поверхностных слоев, разогрев заготовок до температур  $(0,3-0,8)T_{пл}$  [1], а очаги схватывания подвергаются высокоскоростной знакопеременной сдвиговой деформации. Как правило, в зоне соединения наблюдаются слои, состоящие из мелких зерен. Поэтому необходимым условием образования соединения при УЗС считают развитие динамической рекристаллизации и формирование мелкозернистой структуры.

В предлагаемой работе на примере меди проанализировано влияние частоты и амплитуды ультразвуковых колебаний, толщины привариваемого листа и температуры в зоне соединения на изменение размера динамически рекристаллизованных зерен ( $d_{DRX}$ ). Для анализа использованы значения энергии активации и констант материала, полученные Zhang с соавторами [4]. Показано, что заметное влияние на величину  $d_{DRX}$  оказывает температура, тогда как изменение частоты и амплитуды ультразвуковых колебаний (в экспериментально реализуемых пределах), а также толщины листа оказывает слабое влияние на размер зерен.

Результаты структурных исследований образцов меди, никеля и титана, полученных УЗС, показали, что измельчение зерен, которое наблюдалось в зоне соединения металлов, не является достаточным условием формирования бездефектных твердофазных соединений. В мелкозернистых прослойках часто присутствуют хаотично расположенные поры размерами 0,1-0,5 мкм. К устранению пор приводит рост зерен, который особенно заметен после УЗС материалов с исходной ультрамелкозернистой структурой, полученной методами интенсивной пластической деформации, или после УЗС металлов с низкой теплопроводностью. Залечиванию пор способствует сжимающая деформация, величина которой зависит не только от приложенного нормального давления, но и рельефа сварочного наконечника.

### Литература

1. Matheny, M.P.; Graff, K.F. Ultrasonic welding of metals. // In Power Ultrasonics-Applications of High-Intensity Ultrasound; Gallego Juárez, J.A., Graff, K.F., Eds.; Woodhead: Cambridge, UK – 2015. – P. 259–293.
2. Ward, A.A.; Zhang, Y.; Cordero, Z.C. Junction growth in ultrasonic spot welding and ultrasonic additive manufacturing. // Acta Mater. – 2018. – Vol. 158. – P. 393–406. –
3. Sanga, B.; Wattal, R.; Nagesh, D.S. Mechanism of Joint Formation and Characteristics of Interface in Ultrasonic Welding: Literature review. // Period. Eng. Nat. Sci. – 2018, – Vol. 6, – P. 107–119.
4. Zhang, H., Wang, J., Chen, Q., Shu, D., Wang, C., Chen, G., Zhao, Z. Study of dynamic recrystallization behavior of T2 copper in hot working conditions by experiments and cellular automaton method. // J. Alloys Compd. 2019. 784, 1071–1083.

*Исследование выполнено в рамках гранта РНФ № 22-19-00617 (<https://rscf.ru/project/22-19-00617/>) и государственного задания ИПСМ РАН (регистрационный номер 124022900006-2). Микроструктурные исследования проводились на базе ЦКП ИПСМ РАН "Структурные и физико-механические исследования материалов".*

# ВЛИЯНИЕ БЫСТРОГО ТЕРМИЧЕСКОГО ОТЖИГА НА МОРФОЛОГИЮ НИТЕВИДНЫХ НАНОСТРУКТУР ГЕРМАНИЯ

М.М. Муртазин, И.М. Гаврилин

*Национальный исследовательский университет «МИЭТ», Москва  
i@nizatruum.ru*

Нитевидные наноструктуры германия обладают широким спектром применения благодаря своим электрофизическим и оптическим свойствам. Наноструктуры германия продемонстрировали возможность использования в литий-ионных и натрий-ионных батареях, термоэлектрических устройствах и фотодетекторах. Наиболее распространенным методом изготовления является осаждение из газовой фазы. Однако эти методы требуют применения токсичных реагентов и сложного оборудования. В связи с этим метод электрохимического осаждения выглядит перспективно и предполагает использование легкоплавких металлов, таких как In и Ga. Однако, низкотемпературные методы формирования наноструктур могут привести к нестабильности кристаллических структур, которые чувствительны даже к незначительному нагреву, что может вызвать необратимые изменения в их морфологии и кристаллической структуре [1, 2].

Целью данной работы является исследование влияния быстрого термического отжига на морфологию нитевидных наноструктур германия.

Электрохимическое осаждение нитевидных структур проводили в двухэлектродной ячейке. Осаждение осуществляли в растворе оксида германия. Титановую фольгу использовали в качестве подложки. Температура раствора контролировали с помощью термостата. Осаждение проводили в гальваностатическом режиме при температуре 70° С и плотности тока 6 мА/см<sup>2</sup>. Подготовленные образцы погружали в деионизированную воду и далее в ультразвуковую ванну для получения суспензии. Полученную суспензию наносили на кремниевые пластины со слоем SiO<sub>2</sub> с помощью аэрографа. Полученные образцы отжигали при температурах 450° С, 550° С, 650° С, 750° С и 850° С в установке быстрого термического отжига в атмосфере аргона в течение 60 секунд.

Исследование морфологии производилось с помощью растровой электронной микроскопии (РЭМ). Полученные РЭМ изображения представлены на рис. 1.

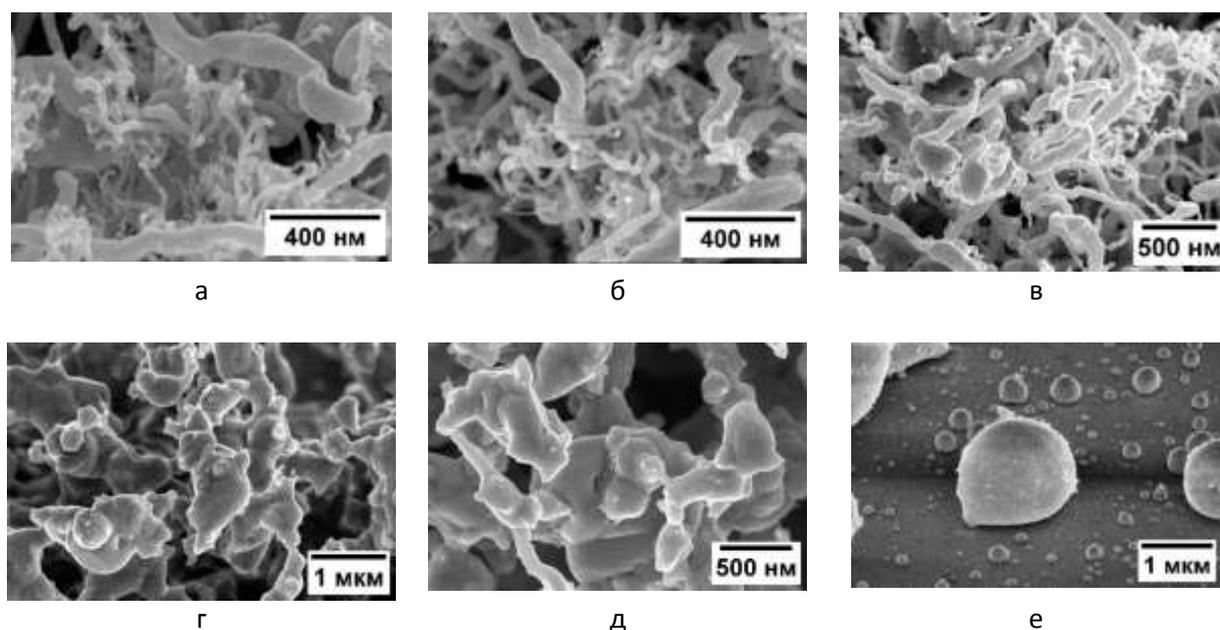


Рис. 1. РЭМ-изображения морфологии поверхности наноструктур Ge после отжига при различной температуре: исходный (а); 450°С (б); 550°С (в); 650°С (г); 750°С (д); 850°С (е)

Как можно видеть на представленных изображениях, при проведении отжига образцов при температуре 450° С и продолжительности отжига в 60 секунд (рис. 1 б), не наблюдалось каких-либо изменений в структуре материала. Это указывает на то, что нанонити германия не расплавились при данной температуре. Однако, при отжиге образцов при температуре 550° С при том же времени (рис. 1 в) наблюдается небольшое изменение структуры в сторону увеличения диаметров нанонитей Ge, а также агломерации нитевидных структур. Это говорит о том, что поверхность нанонитей германия начинает плавиться и переходит из кристаллического состояния в аморфное. Этот эффект связан с тем, что у наноразмерных материалов по сравнению с объёмными материалами большее отношение площади поверхности к объёму за счет того, что большая часть атомов находится на поверхности, что приводит к различиям в физических свойствах и в частности к уменьшению температуры плавления. При диапазоне температур 650 °С – 750 °С (рис. 1 г, д) видно существенное слипание нанонитей в единую структуру и наконец при 850(рис. 1, е) превращаются в каплеобразные частицы.

Таким образом, в ходе проведенного исследования получилось, что нанонити германия плавятся в диапазоне температур от 650 до 750 °С

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 20-19-00720, <https://rscf.ru/project/20-19-00720>.

#### Литература

1. A. V. Pavlikov, A. M. Sharafutdinova, I. M. Gavrilin, V. B. Zaytsev, A. A. Dronov, S. A. Gavrilov // Heat treatment effect on structural and optical properties of germanium nanowires obtained by electrochemical deposition *physica status solidi (a)*. – 2021. – Т. 218. – №. 20. – С. 2100245.
2. D. L. Goroshko, I. M. Gavrilin, S. V. Chusovitina, A.A Dronov, R. L. Volkov, A. V. Gerasimenko, N. I Borgardt, S. A. Gavrilov // Electrochemically deposited germanium nanowires: Structure and resistivity against high-temperature oxidation. *Applied Surface Science*. – 2024. – Т. 655. – С. 159677.

# ОСОБЕННОСТИ ДЕФОРМАЦИОННОЙ И ТЕРМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ ВЫСОКОЛЕГИРОВАННЫХ ЖАРОПРОЧНЫХ НИКЕЛЕВЫХ СПЛАВОВ

**Ш.Х. Мухтаров, Р.В. Шахов, А.А. Ганеев, Р.И. Зайнуллин, В.М. Имаев**

*Институт проблем сверхпластичности металлов РАН, Уфа  
shamilm@imsp.ru*

Повышение эксплуатационной температуры на входе в турбину характерно для новых поколений газотурбинных двигателей (ГТД). В этой связи каждое последующее поколение жаропрочных никелевых сплавов (ЖНС) для дисков ГТД имеет более сложное легирование [1], которое обычно предполагает повышение объемной доли упрочняющей  $\gamma'$ -фазы (сверхструктура  $L1_2$ ) и количества тугоплавких легирующих элементов, замедляющих диффузию и обеспечивающих высокое твердорастворное упрочнение как матричной  $\gamma$ -фазы, так и упрочняющей  $\gamma'$ -фазы. Повышение содержания тугоплавких элементов обычно повышает температуру полного растворения  $\gamma'$ -фазы и тем самым температуру деформационной обработки ЖНС. К традиционным технологиям изготовления заготовок из ЖНС относятся литье и гранульная металлургия. Последняя, в частности, применяется при изготовлении габаритных заготовок, которые технологически сложно изготовить литьем из-за растрескивания слитка. Однако недостатком гранулируемых сплавов, изготавливаемых по технологии горячее изостатическое прессование (ГИП) + термическая обработка, относится сохранение исходных границ гранул (prior powder boundaries) с частицами оксидов и других включений, ослабляющих когезионную прочность границ зерен, что, вероятно, явилось причиной разрушения диска и последующей авиационной катастрофы [2]. Деформационная обработка ГИП-сплава позволяет улучшить состояние границ зерен и при необходимости измельчить структуру гранулируемого сплава.

Опыт работ, проведенных в ИПСМ РАН в последние годы на высоколегированных дисковых ЖНС, позволил выявить основные особенности обработки таких сплавов, изготовленных как литьем, так и с помощью гранульной металлургии: а) перед деформационной обработкой необходимо проведение гомогенизационного отжига для устранения дендритной ликвации, причем это касается сплавов, изготавливаемых как с помощью литья, так и с помощью гранульной металлургии; б) в зависимости от требуемой структуры и механических свойств горячую изотермическую/квазиизотермическую штамповку гомогенизированных слитков и ГИП-заготовок из ЖНС проводят в однофазной или/и верхней части двухфазной ( $\gamma+\gamma'$ )-области при температурах на 20-70°C ниже температуры полного растворения  $\gamma'$ -фазы; для получения штамповок с однородной мелкозернистой структурой целесообразно штамповку осуществлять в двухфазной области; в) оптимальным является проведение дробной деформационной обработки с промежуточными рекристаллизационными отжигами, однако величина деформации на каждом этапе должна быть не менее  $\approx 0.3$ , чтобы обеспечить развитие рекристаллизации; г) термическая обработка деформированных полуфабрикатов может включать в себя обработку на твердый раствор, которую целесообразно проводить чуть ниже температуры полного растворения  $\gamma'$ -фазы, и старение или прямое старение (direct aging).

В докладе рассмотрены примеры эффективной деформационной и термической обработки, структура и механические свойства некоторых высоколегированных дисковых ЖНС.

## Литература

1. А.В. Логунов. Жаропрочные никелевые сплавы для лопаток и дисков газовых турбин. Рыбинск: ООО «Издательский дом «Газотурбинные технологии». 2017. 854 с.
2. Materials Needs and R&D Strategy for Future Military Aerospace Propulsion Systems. Washington, DC: The National Academies Press. 2011. 214 p. <https://doi.org/10.17226/13144>.

## ЛОКАЛИЗОВАННЫЕ ДИСКРЕТНЫЕ БРИЗЕРЫ

**Е.К. Наумов, С.В. Дмитриев**

*Институт проблем сверхпластичности металлов РАН, Уфа*  
Naumov@kristallcom.com

В ходе исследования было получено две однокомпонентные моды квадратной кристаллической решетки, с частотой колебания выше фононного спектра. Из этих двух мод было образовано одиннадцать возможных локализованных ДБ.

Мы подчеркиваем, что начальные условия, используемые для возбуждения ДБ, не дают точных пространственно локализованных решений, но позволяют получать долгоживущие квазибризеры. Часть энергии, первоначально переданной в локализованную колебательную моду, излучается, и после переходного периода, колебания стабилизируются. Параметры функции локализации выбираются таким образом, чтобы энергия, выделяемая во время стабилизации квазидышающей модели, была минимальной. Такая квазидышащая модель является прототипом исследуемого локализованного дискретного бризера молекул [1].

Далее представлены стационарные одномерные ДБ, полученные путем наложения локализующей функции на ДНКМ I.

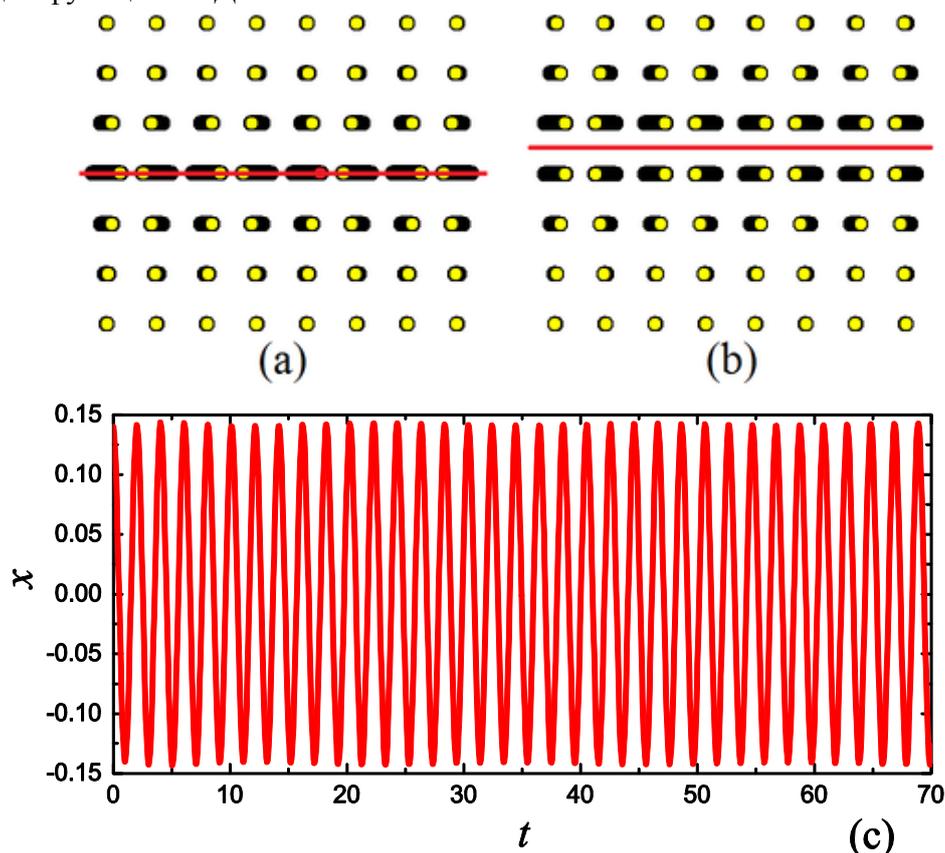


Рис.1. Стационарные одномерные ДБ, полученные путем наложения локализующей функции на ДНКМ I. Перемещения умножаются на коэффициент 2. Параметры модели следующие: (a)  $p_1 = 0$ ,  $p_2 = 1$ ,  $p_3 = 0$ ,  $A = 0,14$ ,  $\beta = 1,48$ ; для (b)  $p_1 = 0$ ,  $p_2 = 1$ ,  $p_3 = h/2$ ,  $A = 0,14$ ,  $\beta = 1,45$ . Линии локализации ДБ показаны красным цветом. В (c) представлена временная эволюция x-компонента смещения частицы, окрашенной в красный цвет.

### Литература

1. Dolgov, A.S.: On localization of oscillations in nonlinear crystal structure. Sov. Phys. Solid State 28, 907 (1986).

# ОСНОВНЫЕ ТЕОРИИ ЭЛЕКТРОПЛАСТИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ МЕТАЛЛОВ ДАВЛЕНИЕМ, ЕГО МЕХАНИЗМЫ И КОМПЬЮТЕРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ

Д.М. Наумова, С.В. Дмитриев

*Институт физики молекул и кристаллов УФИЦ РАН, Уфа*  
Naumova.darya.m@gmail.com

Электропластическая обработка металлов давлением (ЭОМД) – это производственный процесс, повышающий деформируемость материалов путём применения постоянного или переменного электрического тока или электрических полей. ЭОМД имеет такие технические преимущества, как снижение напряжения течения металла, повышение формовости, снижение упругого пружинения, снижение общих энергозатрат технологического процесса, снижение сил резания при механической обработке, а также преобразование режима разрушения из хрупкого в вязкий.

Пластическая деформация металлов сопровождается появлением микрповреждений, несплошностей структуры и дефектов, увеличением их числа и размеров. Микродефекты с линейными размерами от 3 до 10 мкм являются наиболее распространенными в поликристаллических металлах. Предположение о возможности залечивания межзеренных и внутризеренных микродефектов в металлах под действием коротких импульсов высокоэнергетического электромагнитного поля (ВЭМП) было высказано в ряде работ первоначально для объяснения явления электропластичности поликристаллических металлов. В этих работах гипотеза о залечивании дефектов подкреплялась аналитическим и численным решением модельных задач. Под залечиванием понималось создание за счет действия ВЭМП барьеров для дальнейшего распространения трещин: возникновение сжимающих напряжений в вершинах микротрещин и заплавление внутренних полостей микротрещин.

В докладе обсуждается электропластическая обработка металлов давлением, основные теории, описывающие электропластичность и механизмы её реализации. Как известно, ЭОМД имеет большой потенциал коммерческого использования благодаря таким достоинствам, как снижение сопротивления деформации, повышение пластичности металлов, упрощение некоторых технологических процессов, повышение энергоэффективности, снижение стоимости и улучшение качества продукции. Представленный обзор описывает исследования, проведенные в области применения ЭОМД для различных схем формоизменения и различных материалов. Большое количество экспериментальных работ, выполненных за последние годы, свидетельствует об актуальности данной тематики. Процессы ЭОМД могут быть оптимизированы на основе информации, получаемой методами компьютерного моделирования. Компьютерное моделирование позволяет рассчитать воздействия тока на деформацию металлов, а также помогают разрешить некоторые спорные теоретические вопросы. В качестве примера успешного применения компьютерного моделирования в работе будет описана математическая модель залечивания дефектов под действием коротких импульсов высокоэнергетического электромагнитного поля. Кроме того, будут показаны основные преимущества компьютерного моделирования, позволяющего во многом предсказать результаты эксперимента, и основные проблемы моделирования процессов ЭОМД, такие как рост дороговизны расчета с повышением его точности. Предложены методы по их решению. Основной вывод представленного обзора состоит в том, что применение метода молекулярной динамики при моделировании процессов, касающихся ЭОМД, является актуальным, и что на сегодняшний день данный метод используется недостаточно широко [1].

Литература

1. Alder В. J., Wainwright T. E. Phase Transition for a Hard Sphere System // Chem. Phys. – 2004. – V. 1957 – P. 1208.

# СЕНСОР УГАРНОГО ГАЗА НА ОСНОВЕ НАНОСТЕРЖНЕЙ ZnO, РАБОТАЮЩИЙ ПРИ КОМНАТНОЙ ТЕМПЕРАТУРЕ

**А.Л. Николаев<sup>1</sup>, В.А. Лапицкая<sup>2</sup>, Е.М. Кайдашев<sup>3</sup>**

<sup>1</sup>*Донской государственный технический университет, Ростов-на-Дону*

<sup>2</sup>*Институт тепло- и массообмена имени А.В. Лыкова  
национальной академии наук беларуси, Минск*

<sup>3</sup>*Южный федеральный университет, Ростов-на-Дону  
andreynicolaev@eurosites.ru*

ZnO — перспективный химически и термически стабильный полупроводник n-типа с широкой запрещенной зоной (3,37 эВ при комнатной температуре). Оксид цинка обладает высокой чувствительностью к множеству токсичных газов, поскольку они являются сильными окислителями или восстановителями. Поэтому ZnO широко используется в современной нано- и микроэлектронике как чувствительный материал для газовых сенсоров. Интерес к исследованию массивов наностержней оксида цинка обусловлен их большой площадью поверхности, что является одним из важнейших условий при детектировании газов.

Чувствительность газового сенсора улучшается с увеличением активной поверхности, и, таким образом, устройство на основе наностержней ZnO будет иметь гораздо более высокую эффективность по сравнению с сенсорами на основе пленок. Также известно, что газочувствительность наностержней оксида цинка существенно зависит от концентрации поверхностных кислородных вакансий [1], которую можно повысить за счет повышения температуры синтеза наностержней [2].

На первом этапе исследования наностержней ZnO были получены методом карботермического синтеза, методом гидротермального синтеза и с использованием импульсного лазерного напыления. Анализируя рентгеновские спектры образцов и изображении SEM удалось сделать вывод, что наностержни, полученные методом карботермического синтеза имеют более совершенную кристаллическую структуру и лучше ориентированы вдоль оси перпендикулярной подложке, чем, наностержни, выращенные с использованием других методов.

Анализ спектров фотолюминесценции подтвердил некоторые выводы из анализа рентгеновских спектров, а также показал, что наностержни, полученные методом карботермического синтеза, обладают некоторым балансом между кристаллическим совершенством и количеством точечных дефектов, что делает их более подходящими для использования в качестве активных элементов газовых сенсоров.

На следующем этапе исследования наностержней ZnO были получены с использованием карботермического синтеза при разных температурах от 900 до 1100 °С с использованием тонкопленочного подслоя и без него. На основании изучения СЭМ снимков и исследования спектров фотолюминесценции образцов были сделаны выводы о параметрах карботермического синтеза наностержней ZnO наиболее подходящих для использования в газовых сенсорах.

Используя все полученные результаты, а также с помощью фотолитографии, карботермического синтеза и импульсного лазерного напыления Au контактов, подслоя ZnO и наночастиц Au, были получены прототипы газочувствительных элементов на основе наностержней ZnO покрытые и не покрытые наночастицами Au.

Испытания газочувствительных свойств прототипов проводилось в потоке смеси 100 ppm угарного газа в чистом воздухе при комнатной температуре, 100 °С, 200 °С и 250 °С. Оба вида прототипов показали заметную чувствительность к угарному газу при температурах выше 200 °С. Однако, прототип на основе наностержней ZnO, покрытых наночастицами Au, показал высокую чувствительность (~1330%) при комнатной

температуре, в отличие от пототипа не покрытого наночастицами золота. Также прототип продемонстрировал хорошее время отклика = 207 секунд и малое время восстановления = 309 секунд.

Благодарности: А.Л. Николаев благодарит за поддержку грант Российского научного фонда № 23-49-10062 (<https://rscf.ru/project/23-49-10062/>). В.А. Лапицкая выражает признательность за поддержку Белорусский республиканский фонд фундаментальных исследований грант № T23RNF-132.

#### Литература

1. T. J. Hsueh, Y. W. Chen, S. J. Chang, S. F. Wang, C. L. Hsu, Y. R. Lin, T. S. Lin and I. C. Chen, *Electrochem. Soc.*, 154, H153 (2007).
2. N.D. Khoang, H.S. Hong, D.D. Trung, N.D. Hoa, D.D. Thinh, N.V. Hieu, *Sensors and actuators B* 181 (2013) 529-536.

# ОЦЕНКА КАЧЕСТВА ИЗГОТОВЛЕНИЯ СКАФФОЛДОВ ИЗ ФОТОПОЛИМЕРНОЙ СМОЛЫ МЕТОДОМ 3D-ПЕЧАТИ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ МИКРОТОМОГРАФИИ И ОДНООСНОГО СЖАТИЯ

С.М. Айзикович<sup>1</sup>, Е.В. Садырин<sup>1</sup>, А.Л. Николаев<sup>1</sup>, Р.В. Кароткян<sup>1</sup>, Ю.Ч. Ванг<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Донской государственный технический университет, Ростов-на-Дону

<sup>2</sup>Национальный университет Ченг Кунг, Тайнань, Тайвань

saizikovich@gmail.com

Биосовместимость биологических заменителей тканей определяется сочетанием их физических, химических и механических свойств, морфологии поверхности, биологической активности, антибактериальных свойств и устойчивости к среде применения. Подходы к созданию таких биологических заменителей тканей разрабатываются в тканевой инженерии и регенеративной медицине. За последние три десятилетия были достигнуты значительные успехи в лечении поврежденных, патологических или патологически измененных тканей. Тканевый скаффолд (каркас) представляет собой структуру, которая обеспечивает адгезию клеток и способствует диффузии питательных веществ и отходов. Таким образом, скаффолд обеспечивает механическую целостность и структуру тканей. Ключевой особенностью каркасных структур является требование достаточной пористости для обеспечения врастания костей и сосудов, но в то же время достаточной прочности и стабильности под нагрузкой. В настоящее время различные скаффолды привлекают значительное внимание инженерного, механического, биологического и медицинского сообщества. Новые технологии, в частности методы 3D-печати, разрабатываются для изготовления более сложных биоинженерных конструкций.

В настоящей работе предложен подход с использованием рентгеновской компьютерной микротомографии (микро-КТ) для оценки качества изготовления скаффолдов с использованием 3D-печати. Подход основан на сопоставлении и сравнении пространственного изображения, импортированного из файлов стереолитографии, с реальной геометрией скаффолда, полученной с помощью микро-КТ сканирования.

Используя данный подход, были протестированы шесть скаффолдов из фотополимерной смолы Nano Clear (FunToDo, Нидерланды) с различной толщиной стенок (0,5, 0,7, 0,9, 1,1, 1,3, 1,5 мм), изготовленных с использованием цифровой световой обработки на установке Asiga UV MAX (Asiga, Австралия). Производственные артефакты изучались на виртуальных двумерных срезах внутренней структуры скаффолдов, полученных с использованием микро-КТ Xradia Versa 520 (Carl Zeiss Microscopy, Германия). Обнаружено и описано уменьшение отклонений толщины реальной геометрии от стереолитографической модели для скаффолдов с увеличением толщины стенок.

Наблюдалось уменьшение отклонения толщины реальной геометрии от стереолитографической модели для скаффолдов при увеличении толщины стенок с 20,02 % для толщины стенки 0,5 мм до 4,76% для толщины стенки 1,5 мм, предположительно вызванное усадкой фотополимерной смолы. При этом образец с толщиной стенки 0,5 мм продемонстрировал наибольшее количество и разнообразие артефактов внутренней структуры. Особое внимание следует уделить трещинам, поскольку их вершины могут служить местами концентрации напряжений.

Понимание эволюции сети трещин в скаффолдах имеет решающее значение в медицинской и биоинженерной практике. Чтобы исследовать изменения в микроструктуре скаффолдов под действием нагрузки, были проведены эксперименты по их одноосному сжатию. Для каждого типа скаффолдов экспериментально определялись предел текучести и предел прочности (Таблица 1). Исследование показало, что скаффолды с толщиной стенок от 0,5 мм до 0,9 мм лучше выдерживают пиковые нагрузки и не теряют несущей способности

даже после выхода материала на предел прочности. Скаффолды с толщиной стенок от 1,1 мм до 1,5 мм обычно накапливают меньше повреждений при достижении предела текучести, но более серьезно повреждаются при достижении предела прочности.

Таблица 1. Значения текучести и прочности на разрыв для каждой группы скаффолдов

Толщина стенки, мм	Предел текучести, МПа	Предел прочности, МПа
0,5	0,64	1,02
0,7	1,28	2,08
0,9	2,24	3,2
1,1	3,2	4,03
1,3	4,48	5,89
1,5	5,12	7,81

Реконструкция полученных данных, рендеринг, получение виртуальных разрезов внутренней структуры исследуемых материалов в среде VGSTUDIO 3.5 (Volume Graphics, Германия), построение объемных реконструкций образцов на разных стадиях испытания на сжатие, сравнение их с объемными реконструкциями до нагружения и выявление смещений поверхностей материалов позволили изучить деформационное поведение биоинженерных конструкций с различной толщиной стенок. Показано, что с увеличением толщины стенок каркасов наблюдается уменьшение артефактов внутренней структуры (пор, пустот, трещин, наростов и т.п.), образующихся в процессе печати. При этом в большинстве случаев разрушение при одноосном сжатии инициируется не артефактами, а ребрами жесткости по периферии образца. При этом в первую очередь повреждаются ребра жесткости, а уже потом узлы, в которых они соединяются.

*Благодарности:* С.М. Айзикович благодарит за поддержку грант Российского научного фонда № 22-49-08014, Е.В. Садырин благодарит за поддержку грант Российского научного фонда № 22-19-00732, Ю.Ч. Ванг выражает признательность за поддержку российско-тайваньскому двустороннему проекту, контракт № MOST 111-2923-E-006-003-MY3. Все эксперименты по микро-КТ проводились в Ресурсном центре коллективного пользования Донского государственного технического университета (<http://nano.donstu.ru>). Авторы благодарят Чапека С.В. (Международный исследовательский институт интеллектуальных материалов Южного федерального университета, г. Ростов-на-Дону) за помощь в изготовлении образцов.

# ВЛИЯНИЕ РАЗЛИЧНЫХ ТЕРМОМЕХАНИЧЕСКИХ ОБРАБОТОК НА СТРУКТУРУ И СВОЙСТВА СПЛАВОВ Cu-(1,5;3)Pd-3Ag (ат.%)

**О.С. Новикова, А.Е. Костина, А.Ю. Волков**

*ИФМ УрО РАН, Екатеринбург*  
novikova@imp.uran.ru

Медь является эталонным проводником, однако для практического использования необходимо разрабатывать пути повышения ее прочностных и коррозионных свойств.

Ранее нами было показано, что легирование меди палладием (менее 10 ат.%) приводит к твердорастворному упрочнению при одновременном повышении коррозионной стойкости [1]. Для достижения более высоких функциональных свойств в настоящее время используются сплавы с двумя и более легирующими элементами, а также применяется их сильная пластическая деформация (в том числе при криогенных температурах). Такой подход позволяет совмещать разные механизмы упрочнения. Возникает интерес использовать медно-палладиевый сплав в качестве матрицы для его дополнительного упрочнения серебром.

Целью настоящей работы является исследование структуры и свойств сплавов Cu-(1,5;3)Pd-3Ag (ат.%) в различных исходных состояниях, а также после отжигов в интервале температур 150-450 °С.

Были исследованы образцы сплавов Cu-(1,5;3)Pd-3Ag (ат.%), находящиеся в трех исходных состояниях: закаленном от 700°С, деформированном при комнатной и при криогенной температурах. Для изучения процессов перестройки структуры проводились отжиги в интервале температур от 150°С до 450°С. Продолжительность термообработок составляла от 1 ч до 48 ч. Образцы исследовались с помощью рентгеноструктурного анализа, резистометрии, измерения микротвердости, механических испытаний на растяжение, сканирующей электронной микроскопии.

Установлено, что отжиг сплава Cu-1,5Pd-3Ag в температурном интервале ниже 450 °С приводит к выделению в Cu-матрице частиц фазы на основе серебра. Оптимальный набор свойств (прочности, пластичности и электропроводности) наблюдается после отжигов предварительно криодеформированного сплава при 250 °С продолжительностью менее 18 часов. Увеличение времени термообработки вызывает перестаривание, следствием которого является разупрочнение.

Обнаружен аномальный рост прочностных свойств в результате отжигов в интервале температур 150-250°С сплава Cu-3Pd-3Ag: фиксировался рост  $\sigma_{0,2}$  на ~40 МПа после отжига исходно деформированного сплава, при отжиге криодеформированного сплава предел текучести аномально возрастал на ~100 МПа, достигая  $\sigma_{0,2} \approx 720$  МПа.

В оптимальных структурных состояниях сплавы Cu-1,5Pd-3Ag и Cu-3Pd-3Ag имеют предел текучести ~500 МПа и ~700 МПа, повышенную по сравнению с медью температуру рекристаллизации (на ~100 и ~200 °С, соответственно), при этом электропроводность сплавов составляет 50 %IACS и 35-40 %IACS. Набор указанных характеристик исследованных в работе сплавов может представлять интерес для практических приложений в качестве коррозионностойких проводников слабых электрических сигналов.

Работа выполнена в рамках государственного задания МИНОБРНАУКИ России (тема «Давление», № 122021000032-5).

## Литература

1. Волков А.Ю., Новикова О.С., Костина А.Е., Антонов Б.Д. Изменение электрических и механических свойств меди при легировании палладием. Физика металлов и металловедение. 2016;117(9):977–986.

# ЭЛЕКТРОННЫЕ СВОЙСТВА ФРАГМЕНТОВ (КОЛЕЦ) НАНОТРУБОК НИТРИДА БОРА: МОДЕЛИРОВАНИЕ МЕТОДОМ ТФП

**Е.Ю. Орлов, А.П. Кузьменко**

*Юго-Западный Государственный университет, г. Курск*  
[orlov.eugene@bk.ru](mailto:orlov.eugene@bk.ru)

Начиная с 2004 исследования двумерных материалов (2D), создаваемых из элементов с III по IV групп, демонстрируют целый ряд уникальных свойств и применений [1]. В этом ряду в число лидеров выдвинулся гексагональный нитрид бора BN [2]. В немалой степени интерес к нему сопряжен с развитым полиморфизмом [3] из-за особенностей структуры [4], когда связи между атомами В и N реализуются как  $sp^2$ , так и  $sp^3$  гибридизацией электронов. Помимо отмеченных структур из белого графена BN, как сообщается в обзорах [5, 6], к примеру, после гидроксильной функционализации создаются нанополоски (типа зигзага и кресла BN), нанотрубки, фуллерены, клетки и даже квантовые точки по аналогии с углеродными структурами, то есть фактически – 0D, 1D, 2D и 3D наноматериалы. Такие материалы успешно используются в качестве модельных двумерных наноструктур при анализе из первых принципов с применением теории функционала плотности [7, 8]. Ввиду технических ограничений по вычислениям нами исследовались электронные свойства нанокластеров нитрида бора в виде фрагментов (колец) нанотрубок с разными диаметрами, на основании которых были сделаны выводы о некоторых их оптических свойствах.

Расчеты проведены с использованием пакета FHI96md [9], действующего на основе теории функционала плотности [10] и метода псевдопотенциалов. Псевдопотенциалы конструировались с помощью пакета FHI96pp [11]. Энергия обменно-корреляционного взаимодействия вычислялась в рамках приближения GGA [12]. Энергия обрезания набора плоских волн составляла 30 Ry, размеры суперъчейки варьировались в зависимости от размеров моделируемой системы с целью избежать взаимодействие системы с ее виртуальными двойниками. Изучаемые кольца типа «кресло» и «зигзаг» генерировались с помощью специальной программы, разработанной нами. Плотности электронных состояний строились путем размытия электронных уровней кривыми Гаусса. Плотности локальных состояний рассчитывались с помощью специальной программы, разработанной нами.

Расчет энергии связи, приходящейся на один атом, проводился по формуле:

$$E_a = \frac{E(\text{BN}) - E(\text{N}) - E(\text{B})}{n} \quad (1)$$

Где  $E_a$  – удельная энергия связи (на атом);  $E(\text{BN})$ ,  $E(\text{B})$ ,  $E(\text{N})$  – энергия связи наноструктуры BN, изолированного атома В, изолированного атома N соответственно;  $n$  – число атомов в суперъчейке [8].

Мы повторили эти расчеты и еще раз убедились, что  $E_a$  для BNNT с различными индексами хиральности («кресло» и «зигзаг») понижается монотонным образом, не демонстрируя минимума. Это согласуется с опубликованными данными [13]. Далее мы исследовали фрагменты нанотрубок нитрида бора, при этом в качестве фрагментов мы взяли кольца. На рис. 1 представлена атомная схема такого кольца из углерода и приведена зависимость  $E_a$  от диаметра кольца  $D$ , а на рис. 2 представлена аналогичная зависимость для колец, составленных из атомов В и N.

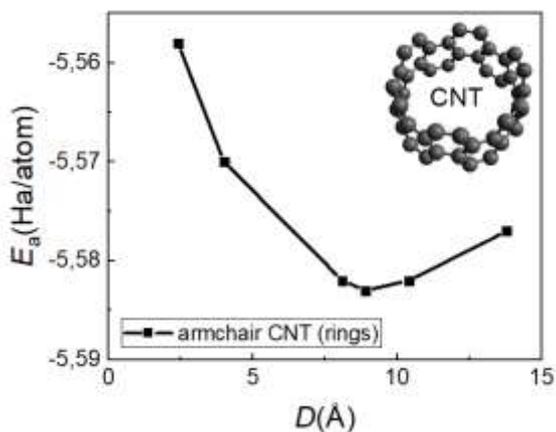


Рис. 1. Энергия связи (на атом) для колец CNT

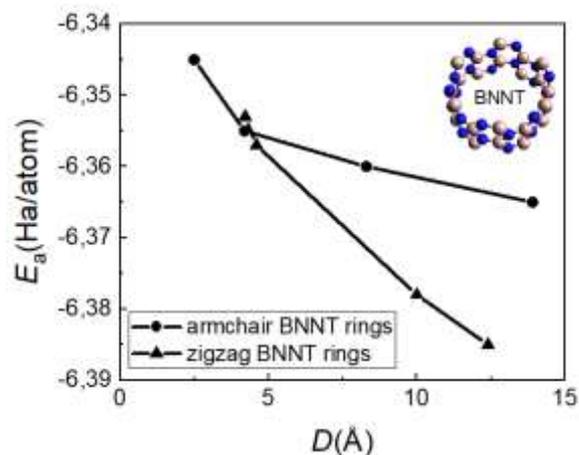


Рис. 2. Энергия связи (на атом) для колец BNNT

На рисунке 3а мы построили зависимость ширины энергетической щели  $E_g(D)$ ; она монотонная,  $E_g$  увеличивается с ростом  $D$ , однако для колец типа «зигзаг» зависимость эта более ярко выражена, чем для колец типа «кресло». Этот результат коррелирует с данными, приведенными в работе [13], где проведены аналогичные расчеты для бесконечных нанотрубок. Для более убедительного сопоставления наших результатов с результатами этой работы мы также провели расчеты для бесконечных нанотрубок. Результаты представлены на рис. 3б.

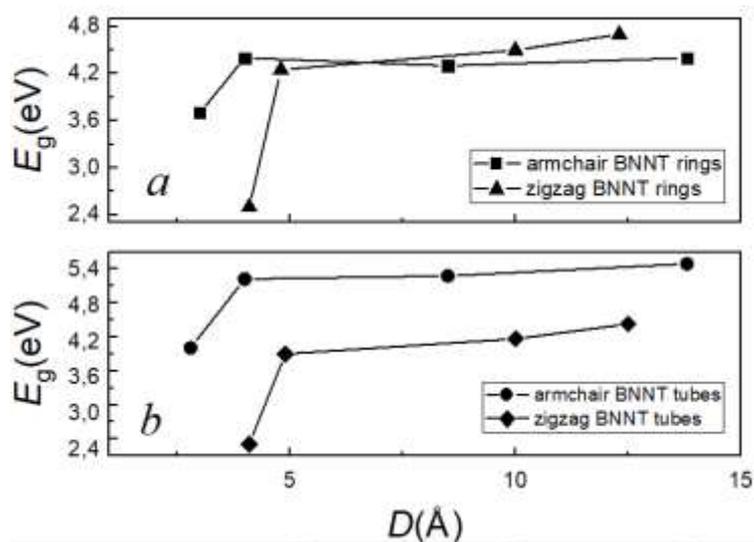


Рис. 3. Ширина энергетической щели для колец BNNT (a) и нанотрубок BNNT (b)

На рисунке 4а мы построили зависимость удельной энергии связи для нанокластеров в диапазоне диаметров от 2.8 Å до 10 Å. На рисунке 4б в этом же диапазоне диаметров построена кривая для ширины энергетической щели. Полученные данные по характеру зависимости находятся в хорошем согласии с предыдущими расчетами для более коротких вариантов нанокластеров, а также с данными [7]. Удельная энергия связи в системе падает с увеличением диаметра, а ее порядок величины указывает на химическую связь смешанного ковалентно-ионного типа. Для энергии связи получен характерный минимум в диапазоне диаметров 7-10 Å, при этом ширина энергетической щели варьируется от 3.8 эВ до 5.5 эВ.

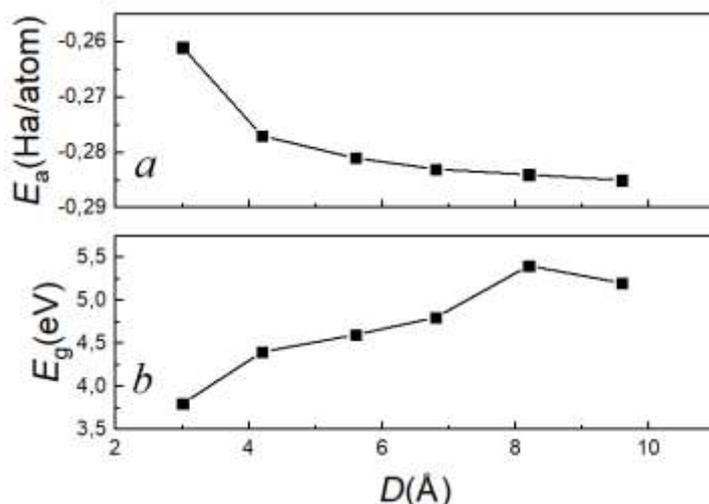


Рис. 4. Параметры нанокластера BN длиной 6.4 Å (два гексагона) типа «седло»: энергия связи на атом (a) и ширина энергетической щели (b)

Проведенное нами исследование электронно-энергетических характеристик борнитридных нанокольцев выявило рост ширины энергетической щели, а также увеличение удельной энергии связи с возрастанием диаметра нанокольца. Модель нанокольцев, вложенных друг в друга, продемонстрировала меньшую ширину энергетической щели в сравнении с одностенным нанокольцом, что на практике означает необходимость контроля структуры получаемых образцов при их экспериментальном создании. Полученные результаты дают основание рекомендовать кольца типа зигзаг минимального размера  $D = 2.85 \text{ \AA}$ ,  $H = 2.77 \text{ \AA}$  в качестве нанокластеров с излучением 500 нм; кольца типа «седло» размерами  $D = 2.80 \text{ \AA}$ ,  $H = 6.40 \text{ \AA}$  с излучением 630 нм; двойные кольца типа «кресло» с диаметрами  $D_{\text{out}} = 8.31 \text{ \AA}$  и  $D_{\text{in}} = 4.14 \text{ \AA}$ ,  $H = 3.60 \text{ \AA}$ , с излучением 450 нм. Дальнейшее изучение фрагментов может предполагать изменение индексов хиральности нанотрубок нитрида бора, а также увеличение размеров фрагментов.

#### Литература

1. N. R. Glavin, R. Rao, V. Varshney, E. Bianco, A. Apte, A. Roy, E. Ringe, P. M. Ajayan. *Adv. Mater.*, **32**, 1904302 (2020)
2. Yufei Yang, Yi Peng, Muhammad Farooq Saleem, Ziqian Chen, Wenhong Sun. *Materials*, **15**(24), 4396 (2022)
3. Mengna Li, Gordon Huang, Xiujuan Chenb, Jianan Yin, Peng Zhang, Yao Yao, Jian Shen, Yuwei Wu, Jing Huang. *Nano Today*, **44**(21), 101486 (2022)
4. Duc-Quang Hoang, Ngoc-Hai Vu, Thanh-Quy Nguyen, Thanh-Dung Hoang, Xuan-Huu Cao, Dinh-Khang Pham. *Phys. Scr.*, **98**, 042001 (2023)
5. Junkai Ren, Luigi Stagi and Plinio Innocenzi *J Mater Sci* 56: 4053–4079 (2021)
6. Dmitry V. Shtansky, Andrei T. Matveev, Elizaveta S. Permyakova, Denis V. Leybo, Anton S. Konopatsky, Pavel B. Sorokin. *Nanomaterials*, **12**, 2810 (2022)
7. İskender Muz, Sholeh Alaei, Mustafa Kurban. *Materials Today Communications*, **27**, 102252 (2021)
8. В.Г. Заводинский, А.П. Кузьменко. *ФТП*, **53**(10), 1419 (2019)
9. Beckstedte M., Kley A., Neugebauer J., Scheffler M. *Computational Physics Communications*, **107**, 187 (1997)
10. Hohenberg H., Kohn W. *Phys. Rev.*, **136**, B864 (1964)
11. Fuchs M., Scheffler M. *Computational Physics Communications*, **119**, 67 (1999)
12. Perdew J.P., Wang Y. *Phys. Rev. B*, **33**, 8800 (1986)
13. G. Y. Guo, J. C. Lin. *Phys. Rev. B*, **71**, 165402 (2005)

# ВЛИЯНИЕ РЕЖИМОВ ТЕРМОМЕХАНИЧЕСКИХ ОБРАБОТОК НА ОСОБЕННОСТИ МИКРОСТРУКТУРЫ РЕАКТОРНОЙ ФЕРРИТНО-МАРТЕНСИТНОЙ СТАЛИ

**В.В. Осипова<sup>1,2</sup>, Н.А. Полехина<sup>2</sup>, И.Ю. Литовченко<sup>1,2</sup>**

<sup>1</sup> *Национальный исследовательский*

*Томский государственный университет, Томск*

<sup>2</sup> *Институт физики прочности и материаловедения СО РАН, Томск*

*lera.linnik.1999@mail.ru*

Рабочая температура ядерного реактора является одним из ключевых параметров, определяющих его эффективность, вследствие чего к материалам оболочек тепловыделяющих элементов (ТВЭЛов) предъявляются высокие требования по жаропрочности. В последние годы широко исследуются термомеханические обработки, как эффективные методы модификации микроструктуры и повышения высокотемпературных прочностных свойств материалов [1-6]. Малоактивируемые 9-12 %-ные хромистые ферритно-мартенситные стали в настоящее время рассматриваются как перспективные конструкционные материалы для активных зон и внутрикорпусных устройств реакторов [1, 2]. Российским представителем реакторных ферритно-мартенситных сталей является 12 %-ная хромистая сталь ЭК-181, элементный состав которой представлен в таблице 1.

Таблица 1. Элементный состав стали ЭК-181

C	Cr	Mn	Mo	Nb	V	W	Ni	N	Si	Ce	Ti	B	Ta
0.16	11.17	0.74	0.01	0.01	0.25	1.13	0.03	0.04	0.33	0.15	0.05	0.006	0.08

Традиционная термическая обработка (ТТО) такой стали заключается в нормализации при 1100 °С и высокотемпературном отпуске при 720 °С (3 ч.). В результате ТТО формируется ферритно мартенситная структура с включениями вторых фаз (наноразмерных карбонитридов типа МХ (М – V, Ti, Ta, X – C, N) и грубодисперсных карбидов  $M_{23}C_6$  (М – Cr, Mn, Fe, W)) [4, 5].

Было показано [4, 5], что высокотемпературная термомеханическая обработка (ВТМО) с деформацией в аустенитной области стали ЭК-181 приводит к формированию высокодефектной мелкозернистой структуры, повышению объемной доли мелкодисперсных частиц МХ и уменьшению размеров и объемной доли карбидов  $M_{23}C_6$ , по сравнению с ТТО. Сформированная микроструктура в результате ВТМО обеспечивает повышение прочностных свойств на 20 % в широком интервале температур (от -196 до 700 °С) [4, 5].

Однако исследованные ранее варианты ВТМО на стали ЭК-181 с пластической деформацией в аустенитной области проводились без контроля температуры прокатки. В настоящей работе реализуется ВТМО с контролируемой температурой и степенью пластической деформации с целью определения их влияния на эффективность измельчения бывших аустенитных зерен, блоков и ламелей мартенсита, а также формирование высокой плотности дислокаций и объемной доли мелкодисперсных частиц. Были исследованы ТМО с деформацией при 1100 °С на 50%, 1100 °С на 70 %, 1000 °С на 70 % и 900 °С на 50 %. После ТМО образцы подвергались дополнительному отжигу при 720 °С 1 ч.

Методом растровой электронной микроскопии были исследованы травленные поверхности стали ЭК-181. Все режимы термомеханической обработки приводят к измельчению зеренной структуры.

Исследования микроструктуры методом просвечивающей электронной микроскопии показали более высокую плотность дислокаций для всех деформированных состояний, по сравнению с ТТО. Кроме того, показано, что термомеханические обработки способствуют уменьшению как средней ширины мартенситных ламелей, так и размеров частиц карбидных

фаз. В микроструктуре деформированных образцов при 900 °С и 1000 °С без отпуска наблюдаются следы остаточного аустенита, а также цементит, выделение которого может быть связано с процессами самоотпуска материала.

Как после традиционной термической обработки, так и после четырех режимов термомеханической обработки на рентгенограммах наблюдаются только матричные рефлексы от  $\alpha$ -Fe. Низкая объемная доля карбидных фаз не позволяет обнаружить их следы данным методом. Величина микроискажений решетки после ТМО повышается, относительно ТТО. При этом для больших степеней деформации и более низких температур в состоянии без отпуска характерны более высокие значения микроискажений решетки. Однако в более деформированных состояниях после отпуска величины микроискажений снижаются.

Обсуждается влияние степени и температуры деформации на особенности микроструктуры и фазового состава ферритно-мартенситной стали ЭК-181.

*Работа выполнена в рамках государственного задания ИФПМ СО РАН, тема № FWRW-2021-0008.*

#### Литература

1. X. Jin, Sh. Chen, L. Rong // *Materials Science & Engineering A*. 2018. Vol. 712. P 97–107.
2. L. Tan, J.T. Busby, P.J. Maziasz, Y. Yamamoto // *Journal of Nuclear Materials*. 2013. Vol. 441. P 713–717.
3. P. Prakash, J. Vanaja, N. Srinivasan, P. Parameswaran, G.V.S. Nageswara Rao, K. Laha // *Materials Science & Engineering A*. 2018. Vol. 724. P 171–180.
4. N. Polekhina, V. Linnik, I. Litovchenko, K. Almaeva, S. Akkuzin, et al. // *Metals*. 2022. Vol. 12. Art. 1928.
5. N. A. Polekhina, V. V. Linnik, K. V. Almaeva, et al. // *Russian Physics Journal*. 2022. Vol. 64, Iss. 12. P. 2225–2231.
6. J. Hoffmann, M. Rieth, M. Klimenkov, S. Baumgartner // *Nuclear Materials and Energy*. 2018. Vol. 16. P. 88–94.

# СИНТЕЗ В РЕАКЦИЯХ ГОРЕНИЯ И АНТИБАКТЕРИАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА КОМПОЗИТОВ И ПОКРЫТИЙ, СОДЕРЖАЩИХ НАНОРАЗМЕРНЫЕ ЧАСТИЦЫ СЕРЕБРА

**А.Е. Пермякова<sup>1</sup>, Т.Ю. Жуланова<sup>1,2</sup>, А.А.Ермошин<sup>1</sup>, А.А. Меленцова<sup>3</sup>, Р.Р. Мансуров<sup>1</sup>, Кузнецов Д.К.<sup>1</sup>, А.А. Остроушко<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>*Уральский федеральный университет, Екатеринбург*

<sup>2</sup>*Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, Екатеринбург*

<sup>3</sup>*Институт химии твердого тела УрО РАН, Екатеринбург*

[nastia2605permiakova@yandex.ru](mailto:nastia2605permiakova@yandex.ru)

В настоящее время большое внимание в мире уделяется исследованию наноразмерных частиц серебра [1-3], обладающих высокими бактерицидными свойствами, а также разработке методов получения наночастиц [4]. Такие наночастицы могут быть использованы в качестве наружного и местного обеззараживающего средства, в том числе в составе различных композиций с органическими и неорганическими материалами, в составе антибактериальных покрытий, а также вводиться во внутренние среды организма. Другой областью применения подобных частиц является имплантация. В случае с металлическими системами наблюдаются проблемы инфекции около имплантата и недостаточной остеокондуктивности, поэтому разработка инновационных технологий, связанных с производством имплантатов с поверхностями, обладающими антиинфекционными и антибактериальными свойствами, является актуальной проблемой. Очень существенное влияние на целевые антибактериальные свойства наночастиц серебра и их взаимодействие с живыми средами оказывают такие факторы, как их размеры, морфология, подобная корреляция также активно исследуется в данное время [2]. Варьирование физических и химических методов и условий получения наночастиц приводит к большим различиям формы и свойств таких частиц. Одним из достаточно простых в реализации и управляемых методов получения оксидных наноструктурированных материалов [5] различного состава и структурных типов, в том числе, содержащих наночастицы металлического серебра [6], является синтез в реакциях горения нитрат-органических прекурсоров [7] (Solution Combustion Synthesis – SCS). Поэтому в настоящей работе проведено изучение возможности получения наноразмерных частиц серебра данным методом, проанализировано влияние условий синтеза на морфологию и антибактериальные свойства серебросодержащих наноконпозиций и покрытий.

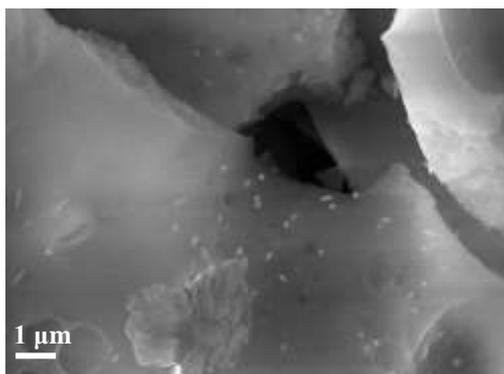
Для получения дисперсных наноконпозиций на основе оксида алюминия и металлического серебра в качестве исходных компонентов использовали водные растворы нитратов серебра и алюминия и органический компонент. В качестве органического компонента использовали поливиниловый спирт (ПВС), поливинилпирролидон (ПВП), глицин или глицерин. Необходимые количества нитратов металлов и органического компонента для получения нитрат-органической композиции брали в стехиометрическом соотношении ( $\varphi=1$ ), рассчитывая согласно реакциям горения с образованием воды, азота и углекислого газа в качестве газообразных продуктов реакции. Необходимое количество исходных компонентов рассчитывали для получения смеси оксида алюминия (90 масс. %) и серебра (10 масс. %). Окончательный обжиг образцов проводили в высокотемпературной печи в течение 8 часов при температурах 650 °С и 850 °С для полного сгорания углеродистых остатков, образующихся при синтезе и формировании частиц серебра.

Покрытия, содержащие наноразмерные частицы серебра, также были получены методом горения нитрат-органических прекурсоров с использованием вышеуказанных исходных водных растворов. В качестве носителей покрытий были использованы титановые подложки (медицинский сплав Ti<sub>6</sub>Al<sub>4</sub>V, 5 × 10 мм, толщина 2 мм, Baoji Chenyuan Metal Materials Co., Ltd., Баоджи, Китай), образцы из титановой фольги (TA1, 10 × 10 мм, толщина

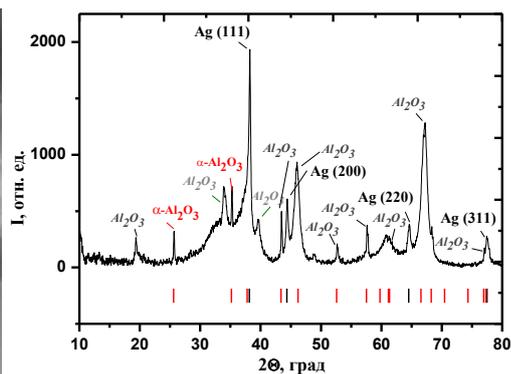
2 мм, Китай). Сжигание прекурсоров с одновременным получением серебросодержащих покрытий проводили различными способами (окувание, спрей-пиролиз, синтез собственно в реакционной среде), варьируя температуру нагрева реактора.

Рентгенофазовый анализ образцов проводили при помощи дифрактометра D8 ADVANCE в  $Cu-K\alpha$  излучении, интервал углов  $20^\circ \leq 2\theta \leq 80^\circ$ . Электронную микроскопию образцов проводили с применением трансмиссионного электронного микроскопа JEOL JSM 6390 с приставкой JED 2300, сканирующего электронного микроскопа «AURIGA CrossBeam» (Carl Zeiss NTS, Германия). Для оценки антибактериальной активности образец вносили непосредственно в среду для культивирования перед автоклавированием (образец сравнения – нитрат серебра, вносили после автоклавирования, перед разливом сред, когда температура составляла 50 – 60 °С). Для экспериментов брали питательную среду LB без хлорида натрия (10 г/л триптона и 5 г/л дрожжевого экстракта) с 1,5% агар-агара. Автоклавирование проводили в течение 20 мин при 115 °С. Использовали культуру кишечной палочки (*E. coli*), штамм TG-2.

Таким образом, в ходе исследования было показано, что нанокomпозиции оксид алюминия-серебро ( $Al_2O_3-Ag$ ) могут быть получены в одном реакционном цикле с использованием прекурсоров в виде водных растворов, содержащих нитраты алюминия и серебра, а также органический компонент: поливиниловый спирт, поливинилпирролидон, глицин, глицерин. Электронно-микроскопические и рентгеновские исследования позволили выяснить, что наночастицы серебра распределены на поверхности агрегатов оксида алюминия, содержащих фазы гидратированного оксида алюминия,  $\alpha-Al_2O_3$ , низкотемпературных модификаций оксида алюминия (Рис. 1 (а, б)). Показано отсутствие фотокаталитической активности образцов в реакциях деструкции красителя метилового оранжевого. Вместе с тем, полученные образцы композиций обладают достаточно высокой антибактериальной активностью для практического применения. Наилучшие характеристики в этом плане при проведении экспериментов на культурах кишечной палочки (*E. coli*) имели образцы, полученные из прекурсоров с поливиниловым спиртом и поливинилпирролидоном, подвергнутые окончательной термообработке при температуре 850 °С в течение 8 часов (Рис. 1 (в)). Результаты исследования указывают на возможность применения данных композитов в качестве наполнителей волокон антибактериальной ткани, местных антисептических средств, антибактериальных препаратов и др.



(а)



(б)

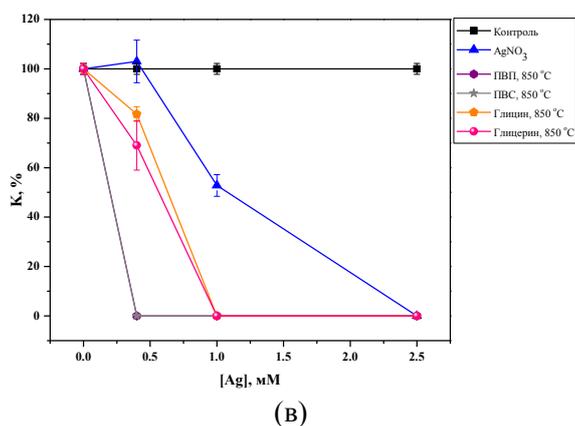


Рис. 1. Результаты исследования нанокomпозиций  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Ag}$ : (а) – СЭМ-изображение частиц серебра на поверхности агрегата оксида алюминия (ПВП, 850 °C); (б) – результаты РФА образца  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Ag}$ , ПВП, 850 °C; (в) – результаты определения антибактериальной активности (в процентах роста колоний по отношению к контролю).

Покрyтия, полученные методом горения нитрат-органических прекурсоров, различными способами нанесения, обладают требуемыми для указанных целевых применений поверхностными концентрациями серебра (до 100 мкг/см<sup>2</sup>). Морфология и размер частиц варьируются в широких пределах в зависимости от используемого органического компонента, способа нанесения и температуры синтеза (Рис. 2). Наличие различных по размеру (от нескольких нм до нескольких мкм) частиц серебра способно обеспечивать пролонгированное антибактериальное действие.

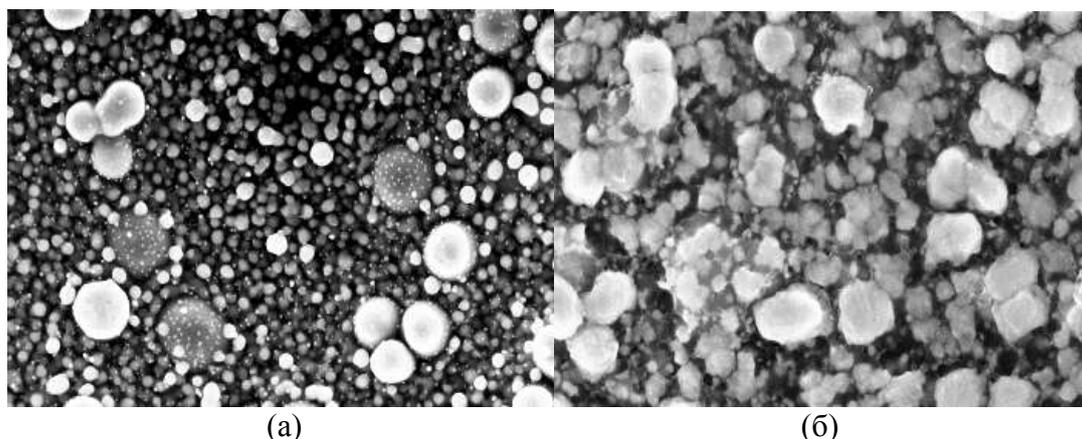


Рис. 2. СЭМ-изображения образцов покрытий: (а) - Ag (ПВС,  $\phi=1$ ), спрей-пиролиз, подложка ТА1, увеличение  $\times 50000$ ; (б) - Ag (ПВП,  $\phi=1$ ), спрей-пиролиз, подложка ТА1, увеличение  $\times 50000$ .

Таким образом, полученные серебросодержащие композиты и покрытия являются перспективными материалами для биомедицинского применения. Имеется принципиальная возможность регулирования свойств серебросодержащих материалов. В этом плане установлены определенные закономерности влияния условий синтеза на морфологию и размеры частиц серебра. Перспективой для дальнейших исследований является изучение динамики обмена полученных покрытий ионами серебра с фосфатными буферными растворами, моделирующими внутренние среды организма, доклиническое изучение бактерицидных серебросодержащих материалов, и в случае положительных результатов – клинические испытания.

*Исследования выполнены при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ № 123031300049-8.*

#### Літэратура

1. Gabrielyan LS., Trchounian AA. // Journal of the Belarusian State University. Biology. 2020. V. 3. P. 64.
2. Meleshko A.A., Afinogenova A.G., Afinogenov G.E. et al. // Infektsiia Immun. 2020. V. 10. № 4. P. 639.
3. Dorovskikh S.I., Vikulova E.S., D.S. Sergeevichev et al. // Coatings. 2023. V. 13. P. 1269.
4. Sergeevichev D.S., Dorovskikh S.I., Vikulova E.S. et al. // Int. J. Mol. Sci. 2024. V. 25. № 2. P. 1100.
5. Ostroushko A.A., Maksimchuk T.Y., Permyakova A.E., Russkikh O.V. // Russ. J. Inorg. Chem. 2022. V. 67. № 6. P. 799.
6. Ostroushko, A.A., Adamova, L.V., Koveza, E.V. et al. // Russ. J. Phys. Chem. 2018. V. 92. № 1. P. 516–521.
7. Varma A., Mukasyan A.S., Rogachev A.S., Manukyan K.V. // Chem. Rev. 2016. V. 116. № 23. P. 14493.

## МИКРОТВЕРДОСТЬ МЕТАЛЛПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИМЕРНЫХ ТРЕКОВЫХ МЕМБРАН И НАНОПРОВОЛОК FeNi

**П.Л. Подкур<sup>1</sup>, И.М. Долуденко<sup>2</sup>, И.С. Волчков<sup>1</sup>, И.О. Кошелев<sup>1</sup>, Д.Р. Хайретдинова<sup>1,2</sup>, В.М. Каневский<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>*Институт Кристаллографии им. А.В. Шубникова Курчатовского комплекса кристаллографии и фотоники Национального исследовательского центра “Курчатовский институт”, Москва*

<sup>2</sup>*Национальный исследовательский технологический университет МИСИС, Москва*  
[podkur.p@crys.ras.ru](mailto:podkur.p@crys.ras.ru)

В современной науке актуален вопрос разработки методик синтеза нанобъектов различной конфигурации. Наноматериалы могут обладать рядом уникальных свойств, отличных от свойств объемных материалов, которые могут быть применены в различных областях жизни человека. Одним из типов наноматериалов являются одномерные частицы или нанопроволоки (НП). Благодаря спектру различных качеств, такие наноструктуры перспективны во многих областях применения, например, в медицине, для адресной доставки лекарств, в качестве катализаторов, а также в качестве основы для формирования гибких логических элементов и различных сенсоров, в частности, тонких сенсоров давления. Важной особенностью описанных устройств является их гибкость и эластичность. Однако это может являться недостатком, так как в процессе эксплуатации и приложения различных механических воздействий, таких как давление или касание, может произойти повреждение массива НП и, как следствие, разрыв цепи. Таким образом, для дальнейшей разработки подобных устройств необходимы данные о механических свойствах металлполимерных композитов, таких как твердость.

В качестве объектов исследования выступают металлполимерные композиты на базе массивов НП. НП состава FeNi выращены методом электрохимического осаждения [1] в потенциостатическом режиме в цилиндрические поры трековых мембран (ТМ) из полиэтилентерефталата производства ОИЯИ, г. Дубна. В качестве источника применялся потенциостат – гальваностат Elins P-2X (Россия). Потенциал осаждения – 1.5 В.

Для исследования морфологии и геометрических параметров образцов проводилась растровая электронная микроскопия (РЭМ) на приборе JSM 6000 plus (Jeol, Япония) в режиме вторичных электронов при ускоряющем напряжении 15 кВ.

Измерения микротвердости проводились методом динамического наноиндентирования [2] на сканирующем нанотвердомере “НаноСкан-3D” (Тиснум, Россия). Каждый исследуемый образец подвергался циклу индентирования по меньшей мере 5 раз, каждый цикл включал в себя 35 индентов с нагрузками на индентор от 0.5 мН до 10 мН. Глубина проникновения индентора в образец не превышала 1.5 мкм. Инденты внутри одного цикла наносились в области 100x100 мкм, каждый новый цикл начинался на значительном удалении от предыдущих и от краев исследуемых образцов.

Для осаждения контрольных образцов были выбраны следующие времена осаждения: 20 с (1), 100 с (2), и 200 с (3). Данные времена осаждения соответствовали малой степени заполнения (1), заполнению достаточному для образования сплошной проводящей цепи (2) и наибольшему заполнению матрицы, без образования переростов (3), соответственно. На рисунке 1 приведены РЭМ-изображения полученных наноструктур.

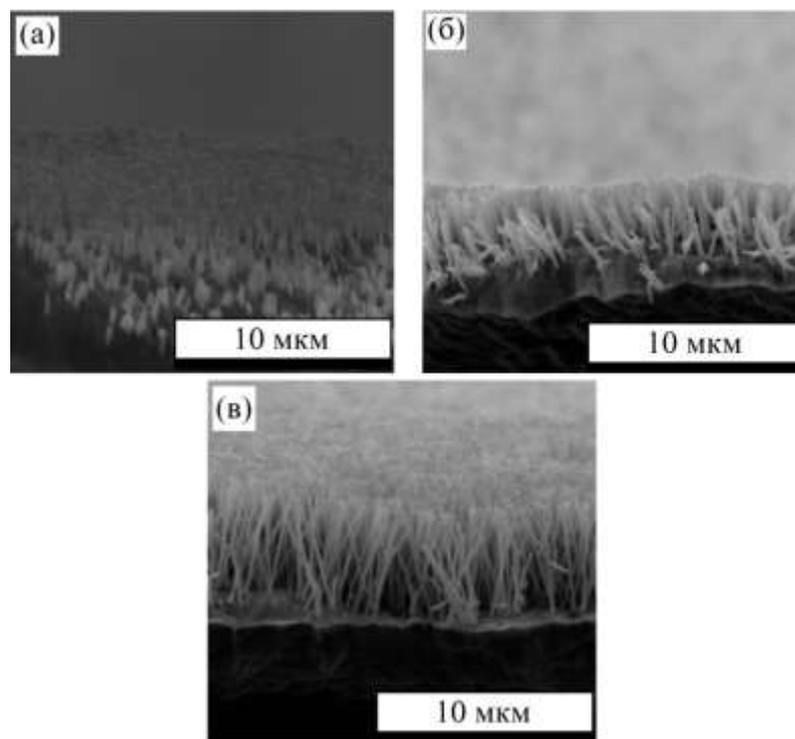


Рисунок 1. РЭМ-изображения нанопроволок: а - для образцов с временем роста 20 с; б - для образцов с временем роста 100 с; в - для образцов с временем роста 200 с.

Результаты измерения микротвердости образцов с НП, образцов с незаполненной ТМ с порами и образцов ПЭТФ без пор, представлены на рисунке 2. Результаты демонстрируют зависимость микротвердости металлполимерных нанокомпозитов от времени роста НП. Данная особенность может быть объяснена количеством пересекающихся НП внутри матрицы, которые выполняют роль армирующего каркаса для всего металлполимерного композита. Так, согласно данным теоретического расчета количества и характера пересечений НП внутри матрицы [3], количество пересечений НП в матрице экспоненциально растет по мере увеличения их длины. При этом, при длине более 2.4 мкм в образце образуется сплошная проводящая цепь из НП. С дальнейшим увеличением длины проводимость такой цепи увеличивается за счет образований параллельных подключений НП за счет двойных, тройных и т.д. пересечений.

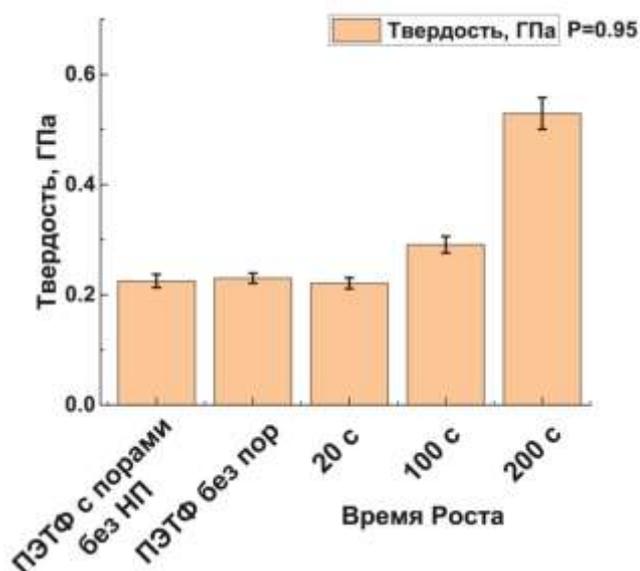


Рисунок 2. Результаты измерения микротвердости исследуемых образцов.

Полученные данные могут быть использованы для прогнозирования механических свойств и предельных эксплуатационных нагрузок устройств на основе металлполимерных трековых мембран, таких как сенсоры магнитного поля, датчики давления, гибкие нагреватели и элементы машинной логики на гибкой основе. Кроме того, на основе показанных проводящих массивов НП, возможно создание гибких датчиков давления и касания.

Работа выполнена в рамках государственного задания НИЦ «Курчатовский институт».

#### Литература

1. Zagorskiy D., Doludenko I., Zhigalina O. et al. // *Membranes*. 2022. V. 12. P. 195.
2. Oliver W.C., Pharr G.M. // *J. Mater. Res.* 2004. V. 19(1). P. 3.
3. Doludenko I.M., Volchkov I.S., Turenko B.A. et al. // *Mater. Chem. Phys.* 2022. V. 287. P. 126285.

## ВЛИЯНИЕ СРЕДНЕГО РАЗМЕРА ЗЕРНА И ИЗБЫТОЧНОЙ ЭНЕРГИИ НА ТЕМПЕРАТУРУ ПЛАВЛЕНИЯ НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО АЛЮМИНИЯ

**Г.М. Полетаев<sup>1,2</sup>, А.А. Ситников<sup>2</sup>, В.Ю. Филимонов<sup>2</sup>, В.И. Яковлев<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>*Хакасский государственный университет им. Н.Ф. Катанова, Абакан*

<sup>2</sup>*Алтайский государственный технический университет им. И.И. Ползунова, Барнаул*  
gmpoletaev@mail.ru

Для нанокристаллических материалов, как правило, характерным является высокая степень неравновесности структуры и большие значения избыточной, или запасенной, энергии [1, 2]. Избыточная энергия, то есть отличие свободной энергии материала от энергии идеального кристалла при той же температуре, или, другими словами, энергия, которая может потенциально выделиться при трансформации структуры, в нанокристаллических материалах обусловлена наличием высокой плотности дефектов, преимущественно границ зерен и дислокаций.

Одним из примеров проявления избыточной энергии в нанокристаллических материалах, по всей видимости, следует считать экспериментально наблюдаемое снижение температуры воспламенения реакции высокотемпературного синтеза при получении интерметаллидов после предварительной механоактивационной обработки исходной смеси порошков [3–5]. В результате такой обработки исходная смесь подвергается интенсивному механическому воздействию, в результате которого в металлах зачастую формируется нанокристаллическая структура с высокой концентрацией структурных дефектов. В обычных условиях температура воспламенения в системах Ti+Al и Ni+Al совпадает с температурой плавления алюминия, однако после механоактивационной обработки она значительно снижается [3–5]. Среди основных причин такого снижения называют сравнительно высокие значения избыточной энергии из-за высокой концентрации границ зерен и других дефектов в смеси после механической активации, высокую диффузионную подвижность атомов в нанокристаллических материалах, а также возможное снижение температуры плавления нанокристаллического алюминия по сравнению с обычным крупнокристаллическим алюминием.

Настоящая работа посвящена исследованию с помощью молекулярно-динамического моделирования влияния среднего размера зерна и избыточной энергии на температуру плавления нанокристаллического алюминия. Для описания межатомных взаимодействий использовался ЕАМ потенциал из работы [6], где он был получен на основе сопоставления с экспериментальными данными и *ab initio* расчетами различных свойств алюминия. Данный потенциал хорошо воспроизводит широкий спектр механических и структурно-энергетических свойств, он хорошо зарекомендовал себя при проведении различных молекулярно-динамических исследований и прошел успешную апробацию при моделировании различных процессов, включая процессы плавления, кристаллизации и самодиффузию в расплаве.

Расчетные ячейки имели форму параллелепипеда и содержали от 120000 до 340000 атомов в зависимости от размера зерен и их количества. Нанокристаллическая структура с зернами изначально одинакового размера создавалась следующим образом. В идеальном кристалле в зависимости от заданного среднего размера зерен определялись центры будущих зерен, расположенные в расчетной ячейке аналогично узлам ГПУ решетки. Структура вокруг каждого центра в сферах диаметром 0.8 от размера зерен (ближайшего расстояния между центрами) поворачивалась в пространстве на случайные углы. При зафиксированной структуре внутри сфер остальная структура подвергалась плавлению и затем моделированию кристаллизации при выдерживании в течение 500 пс при температуре 700 К. На заключительном этапе структура охлаждалась до 0 К. Рассматривались зерна размером от 2.5 до 10 нм.

В модели использовались периодические граничные условия в сочетании с NPT каноническим ансамблем и термостатом Нозе-Гувера. Для определения температуры плавления использовался метод постепенного нагревания с построением зависимости средней потенциальной энергии атомов от температуры, который часто используется в подобных задачах. В нашем исследовании нагревание проводилось со скоростью  $10^{12}$  К/с.

На рис. 1 изображены зависимости температуры плавления нанокристаллического алюминия в зависимости от среднего размера зерна  $d$  (рис. 1а) и избыточной энергии, приходящейся на один атом,  $\Delta E_a$  (рис. 1б). Избыточная энергия определялась как разность средних значений потенциальной энергии атома в рассматриваемой структуре перед моделированием нагревания и в идеальном кристалле.

В рассматриваемом диапазоне размеров зерен от 2.5 до 10 нм отличие температуры плавления от температуры плавления чистого кристалла оказалась обратно пропорциональна среднему размеру зерна и прямо пропорциональна избыточной энергии. Следует подчеркнуть, что данные результаты были получены при исключении процесса рекристаллизации.

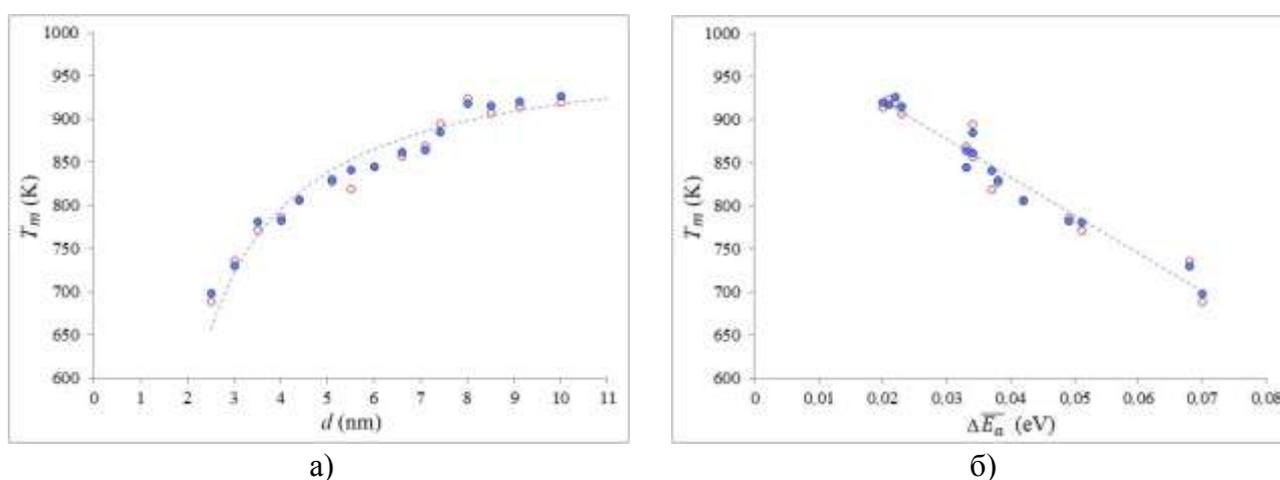


Рис. 1. Зависимости температуры плавления нанокристаллического алюминия от: а) среднего размера зерна; б) величины избыточной энергии, приходящейся на один атом.

Маркеры – результаты модели, пунктирные линии – аппроксимация.

На рис. 2 изображены сечения расчетной ячейки с нанокристаллической структурой со средним размером зерна 8.5 нм в разные моменты плавления. На рисунке хорошо видно, что плавление начиналось на границах зерен, то есть там, где атомы находятся в менее глубоких потенциальных ямах по сравнению с идеальным кристаллом. Далее фронт кристалл-жидкость двигался от границ в центр зерен, которые, как видно на рис. 2в, плавилась последними.

То есть плавление в этом случае происходило по гетерогенному механизму, при котором фронт кристалл-жидкость движется с конечной скоростью, которая зависит от температуры и, как правило, составляет несколько десятков метров в секунду.

Следует заметить, что не все границы зерен в равной степени выступали в качестве мест инициации плавления. Это зависит от энергии образования границы, то есть опять же от избыточной энергии. Плавление от границ с низкой энергией образования, например, малоугловых, специальных границ с высокой плотностью совпадающих узлов и особенно двойников, начиналось при более высоких температурах, чем в случае большеугловых границ.

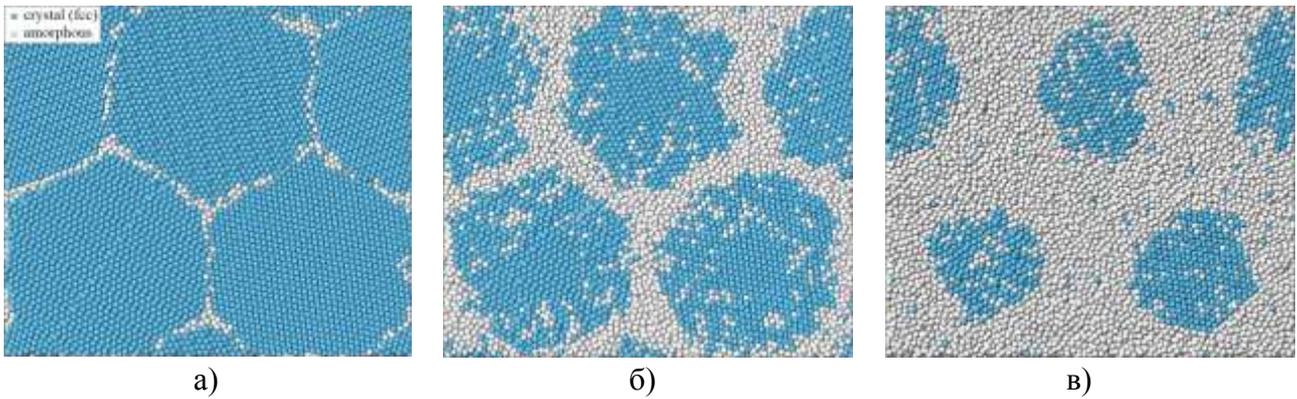


Рис. 2. Плавление от границ зерен в расчетной ячейке со средним размером зерна 8.5 нм в процессе нагревания со скоростью  $10^{12}$  К/с: а) начальная структура; б) при достижении температуры 950 К; в) при достижении температуры 985 К.

Полученные результаты зависимости температуры плавления от среднего размера зерна были, как было сказано выше, были получены при исключении процесса рекристаллизации, в результате которого происходят рост зерен и уменьшение плотности границ зерен. Нами дополнительно было проведено исследование влияния размера зерен и температуры на величину снижения средней потенциальной энергии атомов в течение релаксации. Было выяснено, что рекристаллизация протекает интенсивнее при приближении температуры к температуре плавления, а также при меньшем начальном размере зерен (особенно менее 4 нм), то есть при большей плотности границ зерен.

*Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (FZMM-2023-0003).*

#### Литература

1. H. Gleiter // Acta Mater. 2000. V.48(1). P. 1–29.
2. M.A. Meyers, A. Mishra, D.J. Benson // Progress in Materials Science. 2006. V.51. P. 427–556.
3. F. Maglia, C. Milanese, U. Anselmi-Tamburini, et al. // J. Alloys Comp. 2004. V.385. P. 269–275.
4. A.S. Rogachev, N.F. Shkodich, S.G. Vadchenko, et al. // J. Alloys Comp. 2013. V.577. P. 600–605.
5. V.Y. Filimonov, M.V. Loginova, S.G. Ivanov, et al. // Combustion Science and Technology. 2020. V.192. P. 457-470.
6. Y. Mishin, D. Farkas, M.J. Mehl, D.A. Papaconstantopoulos // Phys. Rev. B. 1999. V. 59(5). P. 3393–3407.

# МОЛЕКУЛЯРНО-ДИНАМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ СТРУКТУРНЫХ ДЕФЕКТОВ, ПРИМЕСЕЙ И НАЛИЧИЯ ОБОЛОЧКИ НА ТЕМПЕРАТУРУ ПЛАВЛЕНИЯ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ НАНОЧАСТИЦ

**Г.М. Полетаев<sup>1,2</sup>, Санников А.В.<sup>1,2</sup>, Ю.Я. Гафнер<sup>1</sup>, С.Л. Гафнер<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>*Хакасский государственный университет им. Н.Ф. Катанова, Абакан*

<sup>2</sup>*Алтайский государственный технический университет им. И.И. Ползунова, Барнаул*  
gmpoletaev@mail.ru

Металлические наночастицы обладают рядом уникальных свойств, обусловленных высокой долей свободной поверхности, квантово-механическими и топологическими эффектами, благодаря чему они имеют высокие перспективы их использования в таких областях, как микроэлектроника, оптоэлектроника и плазмоника, медицина и биология, химический катализ, изготовление газовых сенсоров и др [1]. При исследовании путей синтеза и обработки металлических наночастиц большое внимание уделяется управлению фазового состояния, размером и формой частиц из-за их критического влияния на полезные свойства. Ввиду этого большое значение приобретает исследование механизмов фазовых переходов в наночастицах и факторов, влияющих на кинетику переходов и образование конечной структуры.

Настоящая работа посвящена исследованию с помощью метода молекулярной динамики влияния различных факторов на механизм и температуру плавления металлических наночастиц. Рассматривается влияние размера частиц, плотности границ зерен и других дефектов в частице, концентрации примесных атомов углерода, а также наличия оболочки из другого металла.

В настоящее время известно, что температура плавления наночастиц по мере уменьшения их размера снижается из-за роста доли поверхности по отношению к объему, что было показано как экспериментально [2, 3], так и с помощью компьютерного моделирования [4–6]. Для математического описания влияния свободной поверхности наночастиц на их температуру плавления обычно используют формулу Томсона, основанную на предположении, что изменение температуры фазового перехода по сравнению с массивным образцом пропорционально отношению площади поверхности к объему частицы, или, что точнее, отношению атомов на поверхности к общему числу атомов [4–6]. Для круглой частицы это изменение пропорционально  $N^{-1/3}$  или  $d^{-1}$ , где  $N$  – количество атомов в частице, а  $d$  – ее диаметр.

Не только поверхность, но и наличие дефектов структуры внутри частиц, как было показано нами в работах [7, 8], оказывает влияние на температуру плавления. Частица с нанокристаллической структурой, содержащая высокую плотность границ зерен, плавится при меньшей температуре, чем монокристаллическая частица. В настоящей работе мы построили зависимость температуры плавления наночастиц никеля от избыточной энергии, приходящейся на один атом,  $\Delta\bar{E}_a$ , которая приведена на рис. 1. Избыточная энергия определялась как разность средних значений потенциальной энергии атома в рассматриваемой структуре перед моделированием нагревания и в идеальном кристалле (то есть в расчет входит и энергия поверхности частицы). В рассматриваемом диапазоне размеров частиц от 2 до 10 нм, как можно видеть, температура плавления наночастицы линейно уменьшается с ростом избыточной энергии, обусловленной как наличием свободной поверхности, так и структурными дефектами внутри частицы.

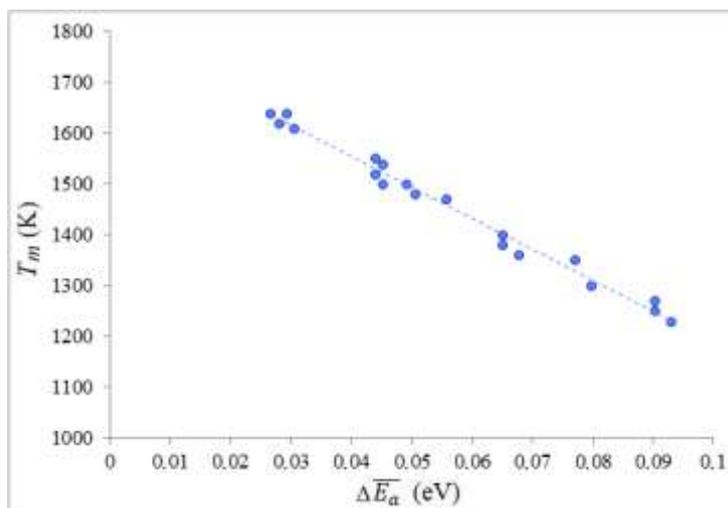


Рис. 1. Зависимость температуры плавления наночастиц никеля от величины избыточной энергии, приходящейся на один атом.  
Маркеры – результаты модели, пунктирные линии – аппроксимация.

При исследовании влияния примесных атомов углерода на плавление наночастиц никеля и железа атомы углерода вводились случайно по всему объему частицы. Концентрация примесей варьировалась от 0 до 10 ат.%. На рис. 2 изображены зависимости температуры плавления наночастиц никеля от диаметра частицы без примеси и содержащих 3 ат.% и 6 ат.% углерода. Наличие примеси атомов углерода, как можно видеть, снижает температуру плавления – примерно на 150 К при наличии 10 ат.% углерода. Атомы углерода часто образовывали скопления в металле, состоящие из нескольких атомов углерода. Такие скопления искажали кристаллическую решетку никеля вокруг себя, что приводило к более раннему плавлению металла вблизи них.

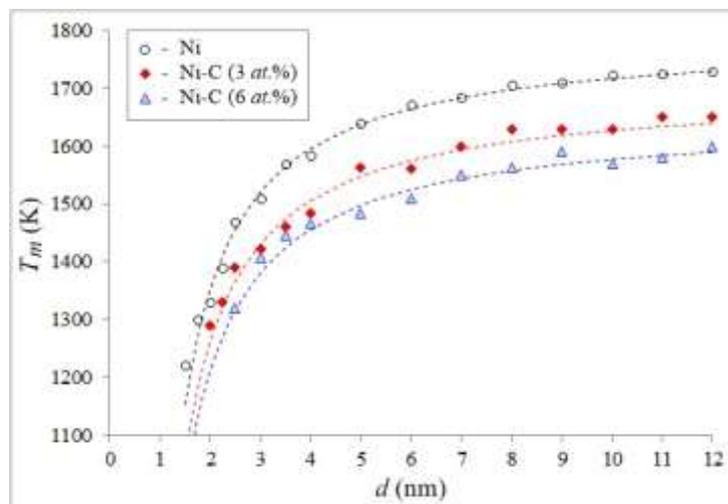


Рис. 2. Зависимость температуры плавления наночастиц никеля от диаметра частицы для трех значений концентрации примеси углерода.

В последнее время внимание исследователей привлекли биметаллические наночастицы, то есть наночастицы, состоящие из двух разных металлов, сочетание которых позволяет получить уникальные каталитические, электронные, оптические и магнитные свойства [9]. Биметаллические наночастицы могут иметь однофазную структуру (сплав, интерметаллид), а также двухфазную, в частности структуру «ядро-оболочка». К последним, например, относятся наночастицы системы Cu-Ag. При создании данных наночастиц формирование структуры нередко происходит с образованием Cu ядра, находящегося в оболочке атомов Ag [10].

С помощью молекулярно-динамического моделирования было выяснено, что наличие серебряной оболочки приводит к снижению температуры плавления медного ядра наночастицы. При этом разница температуры плавления для частиц в вакууме и в оболочке увеличивается по мере уменьшения размера частицы: примерно от 20 К для частицы диаметром 11 нм до 150 К для 3 нм.

При наличии оболочки плавление медного ядра начиналось от межфазной границы, но при меньшей температуре по сравнению с частицей в вакууме. По всей видимости, это связано с тем, что взаимодействие разнородных атомов и тем более взаимная диффузия на границе раздела приводят к более сильному, по сравнению со свободной поверхностью, размытию энергетических ям узлов кристаллической решетки.

Дополнительно было проведено исследование влияния характеристик металла оболочки на температуру плавления. Было выяснено, что в большей степени оказывает влияние энергия связи атомов металла оболочки и, соответственно, его температура плавления (это взаимосвязанные характеристики): с ростом энергии связи и температуры плавления металла оболочки увеличивается и температура плавления металла ядра частицы.

Таким образом, в настоящей работе показано, что интервалом стабильности твердой фазы наночастиц можно управлять несколькими методами, включающими варьирование размера частиц, их внутренним строением, наличием дефектов, в том числе примесных атомов, а также путем создания частиц с оболочкой из металла с специально подобранными характеристиками.

*Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 23-12-20003, <https://rscf.ru/project/23-12-20003/>) при паритетной финансовой поддержке Правительства Республики Хакасия.*

#### Литература

1. Dekker Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology, third ed. Ed. by J.A. Schwarz, S.E. Lyshevski, C.I. Contescu. Boca Raton: CRC Press. 2014. 4200 p.
2. G.L. Allen, R.A. Bayles, W.W. Gile, W.A. Jesser // Thin Solid Films. 1986. V.144. P. 297-308.
3. T. Castro, R. Reifengerger, E. Choi, R.P. Andres // Phys. Rev. B. 1990. V.42. 8548.
4. Y. Qi, T. Cagin, W.L. Johnson, W.A. Goddard III // J. Chem. Phys. 2001. V.115. P. 385-394.
5. A. Safaei, M. Attarian Shandiz, S. Sanjabi, Z.H. Barber // J. Phys. Chem. C. 2008. V.112. P. 99-105.
6. S. Xiong, W. Qi, Y. Cheng, et al. // Phys. Chem. Chem. Phys. 2011. V. 13. P. 10652-10660.
7. G.M. Poletaev, Y.V. Bebikhov, A.S. Semenov // Materials Chemistry and Physics. 2023. V. 309. 128358.
8. G.M. Poletaev, Y.Y. Gafner, S.L. Gafner, et al. // Letters on Materials. 2023. V.13(4s). P. 420-425.
9. H. Li, Z. He, Z. Ouyang, et al. // J. Nanosci. Nanotechnol. 2020. V.20. P. 2611-2616.
10. D. Bochicchio, R. Ferrando, E. Panizon, G. Rossi // J. Phys. Condens. Matter. 2016. V.28. 064005.

## ТЕРМИЧЕСКАЯ СТАБИЛЬНОСТЬ МИКРОСТРУКТУРЫ И МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ФЕРРИТНО-МАРТЕНСИТНОЙ СТАЛИ ЭП-823

**Н.А. Полехина<sup>1</sup>, В.В. Осипова<sup>1</sup>, К.В. Спиридонова<sup>1</sup>,  
И.Ю. Литовченко<sup>1</sup>, В.М. Чернов<sup>2</sup>, М.В. Леонтьева-Смирнова<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>*Институт физики прочности и материаловедения СО РАН, Томск*

<sup>2</sup>*ВНИИНМ им. академика А.А. Бочвара, Москва  
nar@ispms.ru*

Проведено сравнительное исследование микроструктуры и механических свойств на растяжение перспективной реакторной жаропрочной 12 %-ной хромистой ферритно-мартенситной стали ЭП-823 (16X12МВСФБР) в зависимости от температуры и длительности старения. Старение проводили при 450 °С в течение 5000 ч и при 540 °С в течение 1000 ч. Исходное состояние стали – после традиционной термической обработки (ТТО), которая включает в себя закалку от 1100 °С (выдержка 1 ч) и отпуск при  $T = 720$  °С (выдержка 3 ч). После ТТО сталь имеет типичную структуру отпущенного реечного мартенсита. Карбидная подсистема стали представлена частицами  $M_{23}C_6$  (на основе Cr) и MX (на основе Nb и Mo).

Исследования методами оптической металлографии и растровой электронной микроскопии с применением методики дифракции обратно рассеянных электронов показали, что средние размеры зерен бывшего аустенита остаются неизменными, относительно ТТО, после обоих режимов старения и составляют 13,5-14,8 мкм.

На рентгенограммах стали как после ТТО, так и после рассматриваемых режимов старения наблюдаются только матричные рефлексы от  $\alpha$ -Fe. Следов других (карбидных) фаз не обнаружено ввиду их низкого объемного содержания. Показано, что в результате старения стали при 450 °С (5000 ч) и 540 °С (1000 ч) происходит увеличение (в  $\approx 1.8$  раз и в  $\approx 1.6$  раз, соответственно) размеров областей когерентного рассеяния, по сравнению с ТТО. Кроме того, в первом случае величина микроискажений кристаллической решетки снижается в  $\approx 18$  раз, во втором – всего в  $\approx 3$  раза, относительно ТТО.

Как показали исследования микроструктуры стали ЭП-823 методами просвечивающей электронной микроскопии, старение по обоим режимам способствует протеканию процессов возврата мартенситной структуры. В качестве отличий от исходного состояния, отметим увеличение ширины мартенситных ламелей, появление искривленных границ реек мартенсита, формирование субструктуры феррита, увеличение средних размеров частиц  $M_{23}C_6$ , снижение примерно на порядок (до  $\rho \approx 1-3 \times 10^{10}$ ) скалярной плотности дислокаций.

Механические испытания на растяжение стали ЭП-823 в исходном состоянии и после старения проведены при комнатной и при повышенных температурах (температурах старения и при 650 °С – вблизи интервала предполагаемых рабочих температур стали в активной зоне реактора). Установлено, что при  $T = 20$  °С величина предела текучести стали снижается от 801 МПа после ТТО до 580 МПа после старения при 450 °С и до 510 МПа после старения при 540 °С. При повышенных температурах испытаний прочностные свойства стали снижаются в 1,2-1,5 раза после 5000 ч выдержки при 450 °С и 1,3-1,6 раз после 1000 ч выдержки при 540 °С. Значения относительного удлинения до разрушения при этом увеличиваются, относительно ТТО, в  $\approx 1,5-2$  и 1,8-2,1 раз, соответственно.

Снижение прочностных свойств стали связано со снижением эффективности дислокационного, дисперсного и субструктурного механизмов упрочнения вследствие указанных выше изменений ее микроструктуры в процессе старения. При этом структурные особенности стали и уровень ее прочностных и пластических свойств после старения по рассматриваемым режимам оказываются качественно подобными.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 24-29-00431, <https://rscf.ru/project/24-29-00431/>.

# ОСОБЕННОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ И СВОЙСТВА НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ КЕРАМИЧЕСКИХ ПОКРЫТИЙ, ФОРМИРУЕМЫХ ГИБРИДНОЙ ПЛАЗМЕННО-ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКОЙ НА МАГНИЕВОМ СПЛАВЕ МЛ10

**А.О. Полунина, М.Р. Шафеев, Е.Д. Боргардт, А.В. Полунин, М.М. Криштал**

*Тольяттинский государственный университет, Тольятти*  
[a.cheretaeva@tltsu.ru](mailto:a.cheretaeva@tltsu.ru)

Плазменно-электролитическое оксидирование (ПЭО) – высокоэффективный способ поверхностного упрочнения цветных сплавов [1], позволяющийкратно повышать их износостойкость и коррозионную стойкость. Однако в случае ПЭО магниевых сплавов с редкоземельными элементами в составе и, особенно, с LPSO-фазой (long-period stacking-ordered phase) имеет место снижение качества и свойств формируемых оксидных «покрытий» и производительности обработки ПЭО [2].

Подобно легированию стали, дополнительное модифицирование оксидных слоев наночастицами (НЧ) различных веществ позволяет повышать их качество или придавать особые свойства. Поскольку НЧ не просто внедряются в слой по механизму электрофореза, а меняют условия зажигания и горения микродуговых разрядов [3], то ПЭО в высокодисперсных системах можно считать гибридной плазменно-электролитической обработкой (ГибПЭО). Однако положительный опыт применения НЧ в качестве дисперсной фазы электролита, как правило, относится к обработке сплавов систем Mg-Al-Zn, Mg-Zn-Zr, а ГибПЭО магниевых сплавов с редкоземельными элементами (Mg-REE) изучена слабо. Поэтому изучение особенностей формирования гибридных покрытий на данных сплавах становится актуальной задачей.

Цель работы – анализ влияния добавок различных нанодисперсных веществ – «модификаторов» электролита при ГибПЭО Mg-REE сплава МЛ10 (система Mg-2.5Nd-0.4Zn-0.9Zr) на производительность обработки, структуру, состав и свойства формируемых слоев.

В качестве базового электролита (Б) для ПЭО использовали водный раствор на основе щелочи NaOH (1 г/л), фторида натрия NaF (10 г/л), натрия фосфорнокислого двузамещенного двенадцативодного  $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  (10 г/л) и алюмината натрия  $\text{NaAlO}_2$  (15 г/л). Обработку проводили в течение 12 минут при плотности тока 10 А/дм<sup>2</sup>, частоте формовочных импульсов 250 Гц, коэффициенте заполнения 35% в симметричном анодно-катодном режиме и при температуре электролита 286 К. В качестве дисперсной фазы в базовый электролит добавляли 3 г/л НЧ:  $\text{SiO}_2$ , h-BN,  $\text{Y}_2\text{O}_3$ , m-ZrO<sub>2</sub>, WC и TiC.

Исследовали микро- и макроструктуру (SEM, CLSM, XRD), фазовый состав (XRD), твердость и адгезионные свойства полученных оксидных слоёв. Антикоррозионные свойства оценивали методами потенциодинамической поляризации (PDP) и импедансной спектроскопии (EIS) в водном растворе 3,5 масс. % NaCl. Контактные свойства поверхности покрытий исследовали путем измерения краевых углов смачивания методом лежащей капли (sessile drop technique).

Установлено, что все оксидные слои имеют нанокристаллическую структуру (MgO,  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ ,  $\text{MgF}_2$ ) с размерами кристаллитов 20–100 нм (по Вильямсону-Холлу). Доминирующей фазой всех покрытий является оксид магния, доля которого в базовом слое ~ 63 мас.%. НЧ, помимо «встраивания» в состав слоя, по-разному влияют на оксидируемость подложки:  $\text{SiO}_2$ , BN и TiC снижают долю MgO в слое до 55–58%, ZrO<sub>2</sub> и WC – практически не влияют, а  $\text{Y}_2\text{O}_3$  – повышают до ~68 мас.%. Наночастицы преимущественно внедряются в слой в исходном виде (BN,  $\text{Y}_2\text{O}_3$ , ZrO<sub>2</sub>, WC и TiC). Помимо этого НЧ m-ZrO<sub>2</sub> испытывают дальнейшую преимущественную «рекристаллизацию» из моноклинной фазы в тетрагональную – m→t-ZrO<sub>2</sub>. Рентгеноаморфные НЧ  $\text{SiO}_2$  снижают степень кристаллическости слоя, при этом максимум аморфной фазы (зона «аморфного гало» на дифрактограмме) смещается в область ~35–40 град по 2Тета против 30–35 град. у базового варианта, что

косвенно указывает на «сплавление» НЧ SiO<sub>2</sub> с оксидом магния и образование «зародышей» фазы силиката магния – форстерита (α-Mg<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>). При этом отсутствует зона выраженного фонового сигнала в области ~20–30 град. по 2Тета, соответствующая исходным НЧ SiO<sub>2</sub>, что свидетельствует об их практически полном взаимодействии с продуктами окисления магниевой подложки либо об их минимальном остаточном количестве в оксидном слое.

ГибПЭО в электролитах с добавками НЧ SiO<sub>2</sub> и BN приводит к существенному росту производительности процесса – на 25–40% по сравнению с базовым вариантом. Для других модификаторов достигаемые толщины покрытий сопоставимы с базовым случаем или чуть ниже (таблица 1).

Микротвердость оксидных слоев слабо реагирует на введение в электролит НЧ различных веществ: незначительный рост наблюдается только в случае добавки SiO<sub>2</sub> в электролит, для остальных веществ HV<sub>0.01</sub> снижается до ~10–20% (табл. 1).

Сравнительно небольшое влияние НЧ дисперсной фазы оказывают и на адгезионную прочность гибридных покрытий. Рост удельной нагрузки продира F<sub>c</sub> (определялась по ASTM C1624) на ~10% наблюдается только в случае добавки TiC в электролит.

Сплав МЛ10 в исходном состоянии обладает низкой коррозионной стойкостью – плотность тока коррозии *i*<sub>corr</sub> в растворе 3,5 масс. % NaCl ~7,9 мкА/см<sup>2</sup>, модуль импеданса  $|Z|_{f=0.01\text{Hz}}$  ~350 Ом\*см<sup>2</sup>. Базовый оксидный слой снижает плотность тока коррозии сплава до трех порядков – до *i*<sub>corr</sub> ~10–15 нА/см<sup>2</sup>. ГибПЭО с НЧ SiO<sub>2</sub>, BN, ZrO<sub>2</sub>, WC приводит к формированию оксидных слоев с повышенной антикоррозионной стойкостью (до 2–3 раз).

Контактные свойства поверхности покрытий являются одними из определяющих как в биомедицинских приложениях с точки зрения приживаемости тканей, так и в технических задачах при работе деталей в парах трения при наличии смазки. Для всех керамических покрытий характерна выраженная «гидрофильность» ( $\theta \leq 90^\circ$ ).

Таблица 1. Толщины и свойства керамических покрытий, сформированных ПЭО и ГибПЭО

Слой	<i>T</i> , мкм	<i>HV</i> <sub>0.01</sub> , МПа	<i>F</i> <sub><i>c</i></sub> , Н/мкм	<i>i</i> <sub>corr</sub> , нА/см <sup>2</sup>	$ Z _{f=0.01\text{Hz}}$ , МОм*см <sup>2</sup>	$\theta$ , °
Б	40.3±7.8	580±108	0.83±0.17	10.7±6.2	5.1±3.2	84±5
Б+SiO <sub>2</sub>	<b>49.9±8.7</b>	<b>595±102</b>	0.62±0.11	<b>3.9±2.8</b>	<b>9.8±4.5</b>	65±3
Б+BN	<b>56.2±5.1</b>	450±72	0.57±0.06	6.5±3.8	6.9±3.8	82±3
Б+Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	41.5±6.4	525±95	0.76±0.13	12.3±8.7	3.1±2.2	68±4
Б+ZrO <sub>2</sub>	42.3±8.1	455±75	0.71±0.14	7.9±0.2	3.8±0.3	71±5
Б+WC	37.6±5.9	460±80	0.78±0.13	5.5±3.1	3.5±0.6	81±4
Б+TiC	38.9±8.5	465±84	<b>0.90±0.20</b>	12.4±5.9	1.5±0.3	90±3

Таким образом, зафиксировано три сценария ударного взаимодействия НЧ с оксидным слоем (инертный, рекристаллизационный и реактивный) при гибридной обработке. Наилучший эффект с точки зрения производительности процесса, достигнутых механических (твердости) и антикоррозионных свойств наблюдается при использовании рентгеноаморфных НЧ SiO<sub>2</sub>.

*Работа выполнена при финансовой поддержке МОН РФ, проект FEMR-2023-0003.*

#### Литература

1. M. Kaseem, S. Fatima, N. Nashrah, Y. Gun Ko // Progress in Materials Science. 2021. V. 117. № 100735.
2. М.М. Krishtal, A.V. Katsman, A.V. Polunin, A.O. Cheretaeva // Heliyon. 2023. V. 9. Iss. 11. e22435.
3. М.М. Krishtal, A.V. Katsman, A.V. Polunin, A.O. Cheretaeva // Ceramics International. 2024. V. 50. № 11 Part B. P. 20777-20789.

# ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ДИАМАНА РАЗНОЙ ХИРАЛЬНОСТИ: АТОМИСТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ

**П.В. Полякова<sup>1</sup>, Р.Т. Мурзаев<sup>1</sup>, Ю.А. Баимова<sup>1,2</sup>**

<sup>1</sup>Институт проблем сверхпластичности металлов РАН, Уфа

<sup>2</sup>Уфимский университет науки и технологий, Уфа

polina.polyakowa@yandex.ru

Углеродные структуры в последние годы являются одним из главных объектов исследований, поскольку обладают уникальными механическими свойствами, являются сверхлегкими материалами, имеют хорошие электронные и теплопроводящие свойства, в результате чего могут быть использованы в различных областях промышленности. Одним из таких материалов является алмаз, который представляет собой двумерную структуру, состоящую из двух слоев графена, где половина атомов связывает два слоя друг с другом ковалентной связью, а другая половина связана с атомами водорода/фтора/хлора [1]. В настоящей работе методом молекулярной динамики исследовано влияние хиральности алмаза на его механические свойства.

Рассмотрены две морфологии алмаза с водородом (D-AA+H и D-AB+H) и семь углов хиральности ( $\theta$ ): от  $0^\circ$  до  $30^\circ$  с шагом  $5^\circ$ , где  $0^\circ$  направление «кресло», а  $30^\circ$  – «зигзаг». Размеры начальных структур:  $L_x=L_y=350$  Å. Для исследования механических свойств хиральных алмазов проводится одноосное растяжение с постоянной скоростью деформации  $0.01$  пс<sup>-1</sup>. Все расчеты проводятся с использованием программного пакета LAMMPS и межатомного потенциала AIREBO. Периодические граничные условия применяются во всех направлениях.

На рис. 1 представлена зависимость предела прочности и деформации разрушения от угла хиральности алмаза. Видно, что наибольший предел прочности наблюдается для хиральности  $10^\circ$ , что составляет 562 ГПа для D-AA+H и 543 ГПа – для D-AB+H. Деформация разрушения уменьшается с увеличением угла хиральности от  $0^\circ$  до  $20^\circ$ , после чего до  $30^\circ$  остается постоянной.

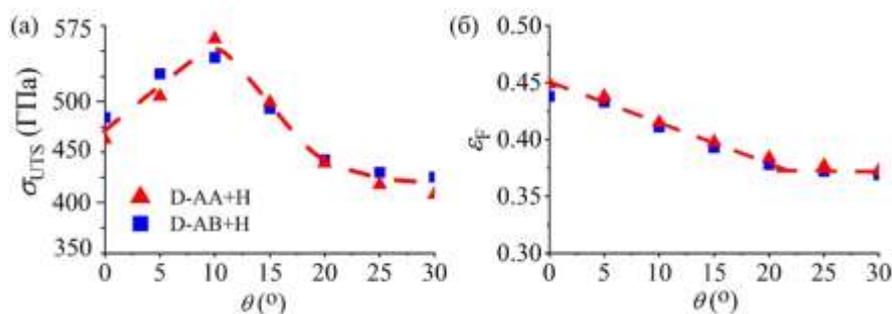


Рис. 1. Зависимость предела прочности (а) и деформации разрушения (б) от хиральности алмаза.

Установлено, что морфология алмаза не влияет на прочность материала, пределы прочности для D-AA+H и D-AB+H отличаются на 3%. Основными механизмами деформации алмаза являются удлинение ковалентных связей и вращение валентных углов. Обнаружено, что кривые напряжение-деформация для всех хиральных алмазов совпадают на линейном участке (до 1.5 %), следовательно, модуль Юнга не зависит от хиральности и составляет 763 ГПа.

## Литература

1. L. A. Chernozatonskii, P. B. Sorokin, A. G. Kvashnin, D. G. Kvashnin // JETP Letters. 2009. V. 90, P. 134–138.

## ПЛАЗМЕННО-ЭЛЕКТРОЛИТНЫЙ СИНТЕЗ НАНОСТРУКТУРНЫХ ГРАФЕНСОДЕРЖАЩИХ КОМПОЗИТНЫХ ПОКРЫТИЙ НА СПЛАВЕ Д16Т

А.М. Борисов<sup>1,2</sup>, М.А. Волосова<sup>1</sup>, Е.А. Воробьева<sup>2</sup>, В.А. Гапонов<sup>1</sup>,  
М.А. Овчинников<sup>2</sup>, Н.С. Попов<sup>1</sup>, И.В. Суминов<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Московский государственный университет «Станкин», Москва

<sup>2</sup>Научно-исследовательский институт ядерной физики имени Д.В. Скобельцына, МГУ имени М.В. Ломоносова, Москва  
nickropov1999@mail.ru

Успехи в области разработок новых композиционных материалов и защитных покрытий в последнее время часто связывают с наноструктурированием и наполнением микро- и наночастицами, среди которых углеродные нанотрубки, графеновые наночастицы, порошки оксида алюминия, карбида кремния и др. Эффективным методом синтеза наноструктурных композитных покрытий является метод плазменно-электролитной обработки (ПЭО), позволяющий получать на поверхности вентильных металлов керамикоподобные покрытия толщиной до сотен микрометров с разнообразной структурой, свойствами и разного функционального назначения [1]. Изменяя состав электролита различными добавками, можно придать покрытию характеристики, присущее добавленному компоненту. Графен с его рекордными механическими и физическими свойствами дал возможность получения новых наноструктурных композитных материалов и покрытий. Добавление графена в электролит при ПЭО алюминиевого сплава способно увеличить толщину получаемого покрытия и изменить соотношение фаз  $Al_2O_3$  ( $\alpha$ ,  $\gamma$  или аморфная фаза) [2], при ПЭО титановых сплавов значительно повышается износостойкость покрытия [3]. Использование графеновых наночастиц в качестве армирующего материала позволило значительно увеличить прочность на растяжение алюминиевого композита [4]. В данной работе исследовали влияние наночастиц графена и оксида графена на физические и трибологические свойства получаемых керамикоподобных ПЭО покрытий.

В экспериментах использовали образцы из алюминиевого сплава Д16Т цилиндрической формы  $\varnothing 20 \times 6$  с площадью поверхности 0,1 дм<sup>2</sup>. Плазменно-электролитную обработку проводили на установке ПЭО, созданной специалистами МГТУ «Станкин», схематично представленную на рис. 1. Технологический источник переменного тока МДО 100 позволяет формировать выходные импульсы напряжения с регулируемым фронтом. В данной работе ПЭО проводили в анодно-катодном режиме при соотношении анодного и катодного токов 1:1, их суммарной плотности 10 А/дм<sup>2</sup> и продолжительности обработки 180 мин. Сравнительные эксперименты проводили в слабощелочных электролитах КОН 2г/л и Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> 9 г/л без добавок и с добавлением порошка графена 0,5 г/л или суспензии оксида графена 0,5 г/л. Толщина покрытия с рыхлым технологическим слоем составляла около 90 мкм. После удаления технологического слоя шлифовкой при помощи наждачной бумаги с зернистостью от 400 до 2500 толщина рабочего слоя ПЭО покрытий уменьшалась до 50 мкм. Испытание на абразивное изнашивание проводили на установке «Calowear (CAW)», в которой вращающийся шар диаметром  $\varnothing 25,4$  мм с постоянной нагрузкой 0,2 Н воздействует на образец, при этом в зону контакта постоянно поступает водная алмазная суспензия, в результате чего на поверхности образца в покрытии образуется выемка. Данное испытание позволяет определить толщину покрытия, объем и скорость абразивного износа. Износостойкость покрытий исследовали также на трибометре DUCOM POD-4.0 в условиях сухого трения с использованием схемы "шар по диску" (ball-on-disc). Массовый износ оценивали весовыми измерениям. Шероховатость покрытия измеряли помощью профилометра «Hommel tester t8000». Сканирующая электронная микроскопия (СЭМ) проводилась на микроскопе КУКУ EM8000F. Структуру покрытий на предмет наличия или отсутствия в нем графеновых частиц исследовали методом спектроскопии

комбинационного рассеяния света (КРС) с длиной волны возбуждающего лазерного излучения  $\lambda=473$  нм на спектрометре «ИНТЕГРА Спектра».

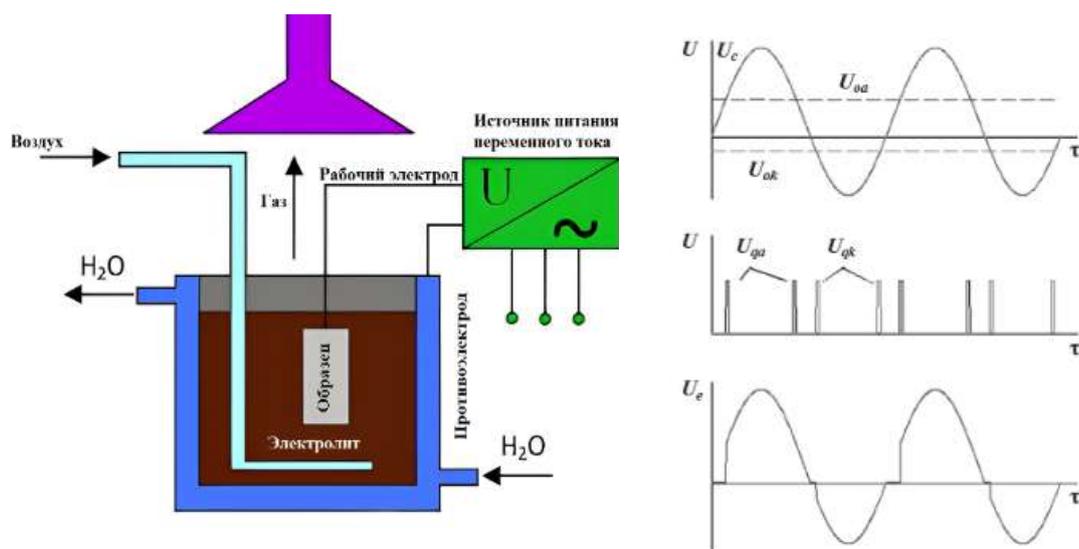


Рис.1. Схема установки ПЭО (слева) и выходные импульсы напряжения с регулируемым фронтом технологического источника тока МДО 100 (справа)

Длительность испытаний на абразивный износ составляла 30 и 60 мин. Из приведенных в таблице 1 полученных данных можно сделать вывод, что самая низкая скорость износа присуща образцам при ПЭО с графеном. Она на 40% ниже скорости износа образцов при ПЭО без добавок. ПЭО с оксидом графена также приводит к 30%-му увеличению износостойкости.

Таблица 1. Данные абразивного износа рабочего слоя ПЭО покрытия

Описание образца	Время, мин	Диаметр лунки, мм	Глубина лунки, мкм	Объем лунки, мм <sup>3</sup>	Скорость износа, мм <sup>3</sup> /мин
ПЭО без добавок	30	1,9	30	0,031	0,00089
ПЭО без добавок	60	2,0	34	0,045	
ПЭО с оксидом графена	30	1,8	28	0,025	0,00074
ПЭО с оксидом графена	60	2,1	36	0,039	
ПЭО с графеном	30	1,7	22	0,019	0,00063
ПЭО с графеном	60	2	28	0,38	

Анализ поверхности образцов методом КРС (рис.2) показал наличие интенсивных пиков характерных для графена и оксида графена в образцах до шлифовки. Соотношение интенсивностей пиков и их форма позволяют сказать, что осажденные частицы имеют близкую к исходному графену и оксиду графена структуру. Шлифовка образцов приводит к уменьшению сигнала графитовых пиков и ухудшению структуры включений графена в рабочем слое ПЭО-покрытия. Так, при добавке в электролит оксида графена пики графитоподобных материалов в шлифованном слое практически не наблюдаются. Причиной этому может служить низкая концентрация включений оксида графена в рабочем слое при значительной люминесценции в спектрах.

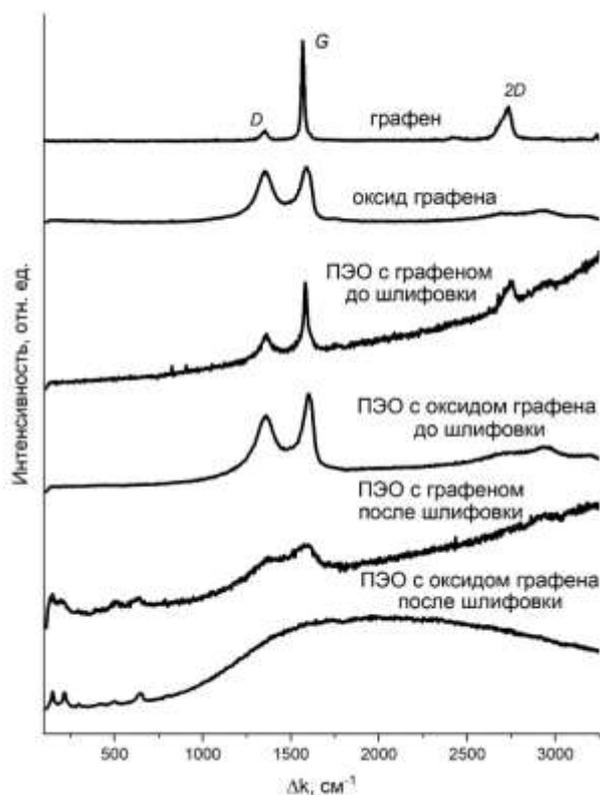


Рис.2. Спектры КРС графена, оксида графена и ПЭО-покрытий до и после шлифовки

В целом, проведенные эксперименты показывают, что при ПЭО алюминиевого сплава Д16Т происходит плазменно-электролитный синтез наноструктурных графенсодержащих композитных покрытий с повышенной износостойкостью.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 24-19-00811.

#### Литература

1. А.В. Эпельфельд, П.Н. Белкин, А.М. Борисов, И.В. Суминов, Б.Л. Крит. Современные технологии модификации поверхности материалов и нанесения защитных покрытий: в 3-х т. Т.1: Микродуговое оксидирование. М: Реноме. 2017. 647 с.
2. W. Liua, Y. Liua, Y. Linb, Z. Zhangd, Sh. Fenge, M. Talhab, Y. Shib, T. Shid // Applied Surface Science. 2019. 475. P. 645–659
3. S. Grigoriev, N. Peretyagin, A. Apelfeld, A. Smirnov, A. Morozov, E. Torskaya, M. Volosova, O. Yanushevich, N. Yarygin, N. Krikheli, et al. // Materials 2023. 16. Art. no. 3928.
4. J. Wang, Z. Li, G. Fan, H. Pan, Z. Chenb, Di Zhanga // Scripta Materialia. 2012. 66 P.594–597

# СТАБИЛЬНОСТЬ ВТСП-ЛЕНТ ВТОРОГО ПОКОЛЕНИЯ ПОСЛЕ ПРИЛОЖЕНИЯ СЖИМАЮЩИХ МЕХАНИЧЕСКИХ НАГРУЗОК

**И.И. Преображенский<sup>1,2</sup>, М.Н. Макаренко<sup>1</sup>, С.В. Шавкин<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>НИЦ Курчатовский институт, Москва

<sup>2</sup>МГУ имени М.В. Ломоносова, Москва

preo.ilya@yandex.ru

В настоящее время интерес вызывает использование высокотемпературных сверхпроводящих материалов (ВТСП) в области электроэнергетики и технологии магнитов с гигантским полем [1], в том числе для систем магнитно-резонансной томографии (МРТ) [2] и термоядерных реакторов [3]. Технология получения ВТСП-лент второго поколения включает в себя нанесение буферных слоев, ВТСП и защитного покрытия, такого, как медь, или медь с дополнительным слоем припоя, необходимые для тепловой стабилизации провода и соединения лент между собой [4]. Полученная ВТСП лента имеет многослойную архитектуру с нанотекстурой. При изготовлении токонесущих элементов из пакетов ВТСП лент в процессе компактирования кабеля внешние механические нагрузки могут вызвать деградацию токовых характеристик лент. Поэтому важно провести изучение влияния механических нагрузок на токонесущие свойства ВТСП проводов, в том числе имеющих различную архитектуру слоев.

Целью данной работы явилась оценка изменений значений и распределения критического тока в ВТСП-лентах второго поколения с различной архитектурой при приложении к ним сжимающих механических нагрузок при комнатной температуре.

В качестве образцов для исследования использовали два типа лент: нелуженые и луженые ВТСП ленты, изготовленные в компании SuperOx, а также нелуженые ленты, полученные в НИЦ Курчатовский институт [5]. Образцы ВТСП-лент были получены по технологии IBAD/PLD. Механические испытания проводили с использованием испытательной машины «Instron 1195» с нагрузкой до 400 МПа с шагом 50 МПа при комнатной температуре. Для оценки захваченного магнитного поля ВТСП-образцов использовали холловский магнитометр. Из полученных данных холловской магнитометрии были определены значения тока по длине образцов.

В работе была проведена сравнительная характеристика ВТСП-лент с различной архитектурой при оценке стабильности к сжимающим механическим нагрузкам. Было показано, что процесс лужения ведет к уменьшению стабильности ВТСП-лент к механическим нагрузкам, и для луженых лент происходит более быстрая потеря тока, чем для не луженых, после приложения механических нагрузок. Полученные данные необходимо учитывать при проведении расчетов и изготовлении сверхпроводниковых устройств, таких как токонесущие элементы.

Работа проведена в рамках выполнения государственного задания НИЦ «Курчатовский институт».

## Литература

1. С. Yao, Y. Ma // Iscience. 2021. № 24(6).
2. M. Manso Jimeno, J.T. Vaughan, S. Geethanath // NMR in Biomedicine. 2023. № 36(9). e4921.
3. Z. Wang // Procedia Computer Science. 2023. № 228, P. 163-170.
4. J.W. Ekin // Handbook of Superconductivity. CRC Press. 2022. P. 448-466.
5. А.В. Иродова, И.Д. Карпов, В.С. Круглов, В.Е. Крылов, С.В. Шавкин, В.Т. Эм // Журнал технической физики. 2021. № 91(12). С. 1964-1970.

# МИКРОСТРУКТУРА И МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОМПОЗИТНОГО ВОЛОКНИСТОГО МАТЕРИАЛА С АЛЮМИНИЕВОЙ И ТИТАНОВОЙ МАТРИЦЕЙ

**И.А. Рамазанов, Е.В. Бобрук, В.В. Астанин**

*Уфимский университет науки и технологий, г. Уфа*  
ilnar.ramazanov@yandex.ru

Процесс получения металломатричных композитов путем твердофазного изостатического компактирования возможен при соблюдении нескольких условий: возможности заполнения матричным материалом пространства между волокнами, деформационное и/или диффузионное соединение слоев матричного материала между собой или с оболочкой волокна или с самими упрочняющими волокнами через образование продуктов реакции. Все это возможно при соблюдении определенных температурных режимов, давления и времени компактирования.

Ранее выполненные работы показали, что использование эффекта сверхпластичности (СП) матричного материала существенно улучшает условия получения композита путем твердофазного изостатического компактирования. Использование матрицы с наноструктурной структурой позволяет снизить температуру СП деформации композита, а дальнейшее увеличение температуры после компактирования способствует сварке слоев между собой.

В настоящей работе сформирована однородное наноструктурное состояние сплава 1565ч и мелкозернистое состояние титанового сплава ВТ6 с помощью термомеханической обработки, включающей интенсивную пластическую деформацию и изотермическую прокатку.

Наноструктурный сплав 1565ч с преимущественно большеугловыми границами зерен проявляет признаки СП поведения при температуре 250-300 °С в интервале скоростей  $5 \times 10^{-3} \text{ с}^{-1}$  до  $1 \times 10^{-2} \text{ с}^{-1}$ . Относительное удлинение при данных температурах порядка 560-600 % при низких напряжениях течения.

Титановый сплав продемонстрировал относительное удлинение порядка 820 % при температуре испытаний 650 °С и скорости деформации  $0,3 \times 10^{-3} \text{ с}^{-1}$ .

В работе установлен режим получения полуфабриката сверхпластичной металлической матрицы в специальных наноструктурном и мелкозернистом состояниях для изготовления композитного материала при пониженных температурах за счет реализации низкотемпературной СП.

Исследование проведено при финансовой поддержке гранта РФФИ № 24-19-00819, <https://rscf.ru/project/24-19-00819/>

## ВЛИЯНИЕ КРУЧЕНИЯ ПОД ВЫСОКИМ ДАВЛЕНИЕМ НА СТРУКТУРУ И СВОЙСТВА Fe-Mn-Si СПЛАВОВ

О.В. Рыбальченко<sup>1</sup>, Н.С. Мартыненко<sup>1</sup>, Е.А. Лукьянова<sup>1</sup>, Д.Р. Темралиева<sup>1</sup>,  
П.Д. Долженко<sup>2</sup>, И.В. Щетинин<sup>3</sup>, С.В. Добаткин<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук,  
Москва

<sup>2</sup>Белгородский государственный национальный исследовательский университет, Белгород

<sup>3</sup> Университет науки и технологий МИСИС, Москва  
rybalch@mail.ru

Последние годы ведутся интенсивные исследования по разработке биорезорбируемых сплавов, в том числе и на основе железа, для использования в медицине в качестве временных имплантатов. Биорезорбция таких сплавов сопровождается замещением растворяющегося материала новообразованной тканью, что положительно влияет на процесс заживления травмы и позволяет избежать осложнений при лечении пациента. Однако, сплавы на основе железа обладают низкой скоростью коррозии. Поэтому основной акцент при разработке биорезорбируемых сплавов на основе железа для изготовления временных медицинских имплантатов делается на повышении скорости деградации этих сплавов. В данной работе повышение восприимчивости сплавов к коррозии осуществлялось за счет изменения структурно-фазового состояния методом кручения под высоким давлением (КВД). Целью данного исследования являлось изучение влияния предельных степеней деформации при КВД на структурообразование и скорость деградации сплавов системы Fe-Mn-Si.

В работе исследовали два аустенитных Fe-Mn сплава с разным содержанием Si состава Fe-29Mn-5Si и Fe-30Mn-3.8Si (масс. %). КВД проводили при двух температурах - комнатной и 300 °С до 10 оборотов. После КВД при комнатной температуре структура обоих сплавов представляет собой  $\epsilon$ -мартенсит. КВД при температуре 300 °С не изменила исходный фазовый состав сплава Fe-30Mn-3.8Si и осталась аустенитной. При этом в сплаве Fe-29Mn-5Si после КВД при 300 °С аустенита осталось только 18.5 %. ПЭМ выявила предельное измельчение структуры сплавов вплоть до 30 нм (Рис. 1).

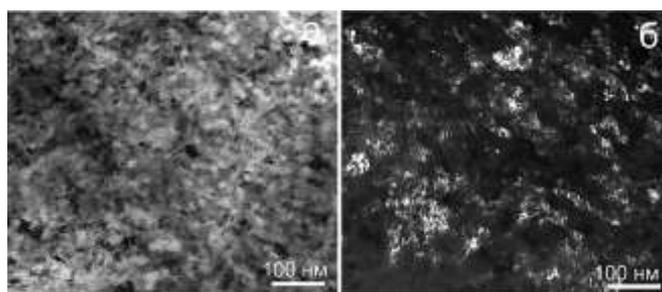


Рис. 1. ПЭМ анализ структуры сплава Fe-29Mn-5Si после КВД при комнатной температуре: (а) изображение в светлом поле, (б) изображение в темном поле.

Использование метода потенциодинамической поляризации показало значительное понижение потенциала коррозии сплавов по сравнению с технически чистым железом за счет легирования марганцем и кремнием, что говорит о повышении восприимчивости исследуемых сплавов к коррозии. Скорость коррозии обоих сплавов после КВД по разным режимам незначительно отличаясь в пределах ошибки составила  $\approx 0,5$  мм/год практически в два раза превысив скорость коррозии сплавов в исходном состоянии.

*Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (проект № 23-23-00096).*

# УЛЬТРАМЕЛКОЗЕРНИСТЫЕ Al-Mg<sub>2</sub>Si СПЛАВЫ С ДОБАВКАМИ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ С УЛУЧШЕННЫМИ МЕХАНИЧЕСКИМИ СВОЙСТВАМИ

О.В. Рыбальченко<sup>1</sup>, Н.Ю. Табачкова<sup>2,3</sup>, Н.С. Мартыненко<sup>1</sup>, Е.А. Лукьянова<sup>1</sup>,  
Д.Р. Темралиева<sup>1</sup>, И.Е. Тарыгина<sup>1</sup>, А.Г. Рааб<sup>4</sup>, С.В. Добаткин<sup>1</sup>

<sup>1</sup>*Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук, Москва*

<sup>2</sup>*Институт общей физики им. А.М. Прохорова Российской академии наук, Москва*

<sup>3</sup>*Университет науки и технологий МИСИ*

<sup>4</sup>*Институт физики молекул и кристаллов Уфимского федерального исследовательского центра Российской академии наук, Уфа  
rybalch@mail.ru*

Сплавы системы Al-Mg<sub>2</sub>Si, обладая хорошим сочетанием эксплуатационных характеристик, широко используются в автомобильной и аэрокосмической отрасли. В последнее время при разработке деформируемых алюминиевых сплавов особое внимание уделяется детальной оптимизации процессов обработки, в особенности промежуточным этапам обработки, поскольку они существенно влияют на свойства готового продукта. В данной работе исследовано влияние комбинированной обработки методом ротационнойковки (РК) при комнатной температуре и равноканальным угловым прессованием (РКУП) при температуре 150 °С с последующим старением на структуру, фазовые превращения и прочностные характеристики Al-Mg<sub>2</sub>Si сплавов, дополнительно легированных Sc или совместными добавками (Sc + Zr) и (Sc + Hf). Было выплавлено три сплава с переходными металлами Sc, Zr, Hf: Al-Mg<sub>2</sub>Si-Sc, Al-Mg<sub>2</sub>Si-(Sc + Zr), Al-Mg<sub>2</sub>Si-(Sc + Hf). По кривым изменения твердости и удельного электросопротивления получены оптимальные режимы старения этих сплавов в исходном состоянии и после комбинированной обработки.

Показано, что комбинированная деформационная обработка (РК + РКУП) приводит к формированию зеренно-субзеренной УМЗ структуры в сплавах Al-Mg<sub>2</sub>Si-(Sc+Zr), Al-Mg<sub>2</sub>Si-(Sc+Hf) и субзеренной структуры в сплаве Al-Mg<sub>2</sub>Si-Sc. Установлено значительное повышение прочностных характеристик и снижение пластичности сплавов Al-Mg<sub>2</sub>Si-(Sc+Zr), Al-Mg<sub>2</sub>Si-(Sc+Hf) после использования предложенной деформационной обработки за счет формирования в них УМЗ структуры.

Выявлено одинаковое изменение твердости и удельного электросопротивления в процессе старения и практически одинаковые значения прочностных характеристик Al-Mg<sub>2</sub>Si сплавов с добавками (Sc + Zr) и (Sc + Hf). Эффект обусловлен идентичным характером распада пересыщенного твердого раствора, который определяется установленной последовательностью выделения упрочняющих фаз β'' и β' и дисперсоидов в сплавах с совместными добавками (Sc + Zr) и (Sc + Hf).

Наряду с распадом твердого раствора и выделением упрочняющих частиц при старении сплавов Al-Mg<sub>2</sub>Si после комбинированной обработки (РК + РКУП) протекают процессы возврата, связанные с перестройкой дислокационной структуры, и растворения частиц второй фазы, что может приводить к одновременному повышению прочности и пластичности.

Комбинированная обработка, заключающаяся в последовательном применении РК и РКУП с последующим старением при 190 °С в течение 2 ч, позволяет повысить прочность сплавов Al-Mg<sub>2</sub>Si без существенной потери их пластичности.

*Работа выполнена в соответствии с государственным заданием № 075-00320-24-00.*

# ИССЛЕДОВАНИЕ ПУТЕЙ УВЕЛИЧЕНИЯ ПЛОТНОСТИ ОБРАЗЦОВ, ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ АДДИТИВНОГО ФОРМИРОВАНИЯ ИЗ ФИДСТОКОВ, НАПОЛНЕННЫХ БИМОДАЛЬНЫМ НАНО-МИКРО ПОРОШКОМ СТАЛИ 316L

**Рюмин Е.Е., Криницын М.Г.**

*Институт физики прочности и материаловедения СО РАН, Томск  
ryuminee@ispms.ru*

Аддитивное производство (АП) – процесс изготовления деталей, основанный на создании физического объекта по электронной модели путем добавления материала «слой за слоем». Первые аддитивные системы производства работали главным образом с полимерными материалами, но на сегодняшний день номенклатура используемых материалов значительно увеличилась (композитные порошки с различными типами металлов и керамикой).

В настоящее время, разработаны десятки технологий АП, но одним из перспективных направлений является экструзионная аддитивная технология.

Существует ряд эмпирических подходов к определению оптимальных параметров экструзионной печати. В основном параметры задаются в специализированном ПО – слайсере. В настоящей работе использовался наиболее современный на сегодняшний момент слайсер – OrcaSlicer, который позволяет провести ряд калибровочных сеансов печати, позволяющих выявить и оптимизировать параметры печати [1]. В работе рассматривался материал для экструзионной печати на основе стали 316L [2,3].

Вкратце процедуру подбора оптимальных параметров, использованной в работе, можно описать следующим образом: сначала подбирается температура печати, поскольку она зависит от используемого полимерного связующего. Затем подбирается коэффициент экструзии, то есть величина экструзии, при которой диаметр экструдированной линии будет совпадать с диаметром, задаваемым в слайсере. И последним регулируется поток, то есть объемная скорость печати. Поток включает в себя и скорость перемещения головки, скорость экструдирования, ширину экструзии, а также другие параметры, отвечающие за качество печати.

Если подобрана правильно температура и коэффициент экструзии, то оптимальный объемный поток материала может быть вычислен с достаточной точностью. Выбор правильной температуры осуществлялся на этапе разработки фидстока на первом году выполнения проекта. Оптимальная рабочая температура определяется свойствами полимерного связующего. Значение рабочей температуры и предельная температура полимерного связующего определена производителем. В нашем случае при определении ПТР использовалась температура 150 °С. При проведении экспериментов по печати эта температура также показала себя как оптимальная.

Коэффициент экструзии вычисляется на образцах, которые автоматически генерируются в OrcaSlicer (Рис. 1). Образцы – прямоугольные пластины, в которых изменяется коэффициент экструзии. Необходимо выбрать такой коэффициент экструзии, при котором отсутствуют внутренние макродефекты и достигается соответствие внешней геометрии детали (отсутствует существенная переэкструзия).

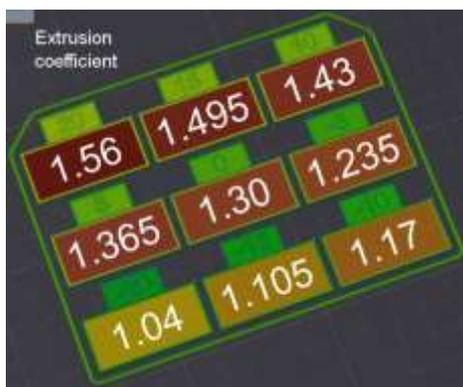


Рис. 1. Образцы для проверки коэффициента экструзии

На образцах, сгенерированных слайсером, написаны отклонения от заданного значения коэффициента экструзии в процентах. В работе коэффициент 1.3 использовался в качестве исходного. Таким образом, коэффициент варьировался от 1.04 до 1.56 с шагом 0.065. Было установлено, что при значении коэффициента 1.43 (образец +10) образуется наиболее плотная структура в поперечном сечении (Рис. 2). Дальнейшее увеличение экструзии приводит к существенному провисанию боковых граней, а также к ухудшению качества верхней поверхности образцов.

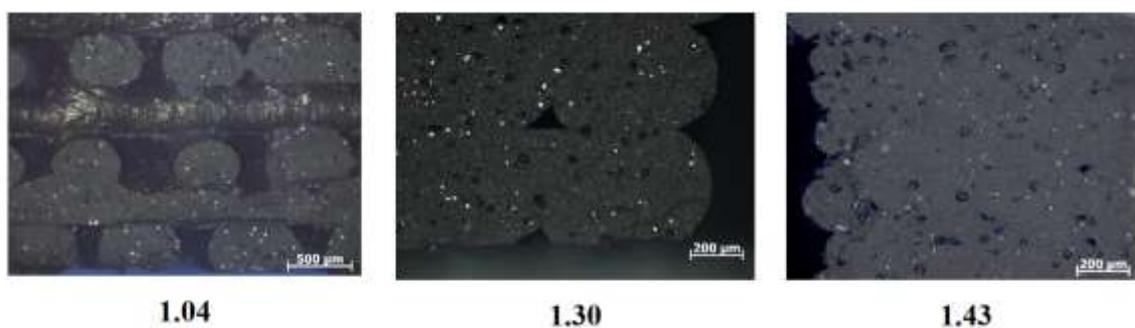


Рис. 2. Поперечное сечение образцов, полученных при разных значениях коэффициента экструзии

Для определения оптимального потока использовался стандартный тест OrcaSlicer, в ходе которого печаталась калибровочная деталь, в которой на каждом слое изменялся объемный поток материала. При подготовке теста задается начальный поток  $f_0$ , конечный поток  $f_1$ , и шаг по потоку  $\Delta f$ . После осуществления печати визуально находится наиболее гладкий слой, в котором отсутствуют дефекты печати, в частности недоэкструзии или переэкструзии.

Вычисляется высота  $h$  от подложки до слоя в миллиметрах и оптимальный поток  $f$  вычисляется по формуле  $f = f_0 + h\Delta f$ . Для калибровки потока использовались параметры  $f_0 = 1 \text{ мм}^3/\text{с}$ ,  $f_1 = 10 \text{ мм}^3/\text{с}$ ,  $\Delta f = 0,25 \text{ мм}^3/\text{с}$ . Проведенный тест показал, что пропуски начинаются на высоте 18 мм, что дает значения потока  $f = 5.5 \text{ мм}^3/\text{с}$ . В работе использовался запас 10% по потоку, таким образом использовался поток  $f = 5.0 \text{ мм}^3/\text{с}$ . Задать коэффициент экструзии и поток достаточно для слайсера чтобы сформировать остальные параметры печати. При необходимости высокоточной печати образцов необходимо дополнительно проводить калибровку Pressure advance, Tolerance test и других, однако они не оказывают влияния на структуру bulk образцов и в этой работе не исследовались. В работе использовались следующие фиксированные параметры печати: диаметр сопла 0.8 мм, толщина слоя 0.2 мм, подогрев стола не использовался.

*Работа выполнена по Государственному заданию ИФПМ СО РАН, проект FWRW-2021-0007.*

## Литература

1. Bhagat V. et al. Experimental Investigations on Biodegradable Polymer Fabricated Using Extrusion-Based Additive Manufacturing //Int. Conf. on Prod. and Ind. Eng. – Singapore : Springer Nature Singapore. – 2023. – С. 137-145.
2. Quarto M., Carminati M., D'Urso G. Density and shrinkage evaluation of AISI 316L parts printed via FDM process //Mat. and Man. Proc. – 2021. – Т. 36. – №. 13. – С. 1535-1543.
3. Carminati M. et al. A comprehensive analysis of AISI 316L samples printed via FDM: structural and mechanical characterization //Key Eng. Mat. – 2022. – Т. 926. – С. 46-55.

## О ЗАТВЕРДЕВАНИИ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫХ РАСПЛАВОВ БИНАРНЫХ СИСТЕМ $Al_{100-x}(Co/Ni)_x$ ( $x=3, 5, 7, 9$ ат.%) ПОД ВЫСОКИМ ДАВЛЕНИЕМ

**Т.М. Сабурова<sup>1</sup>, С.Г. Меньшикова<sup>1,2</sup>**

<sup>1</sup>*Удмуртский государственный университет, Ижевск*

<sup>2</sup>*Удмуртский федеральный исследовательский центр УрО РАН, Ижевск  
saburovatatana183@gmail.com, svetlmensh@mail.ru*

Бинарные сплавы на основе алюминия типа Al - ПМ (ПМ - переходный металл) - перспективные материалы для базовых отраслей промышленности [1]. Добавки ПМ в алюминий приводят к существенному повышению его коррозионной стойкости, прочности и других физико - механических свойств [2]. Растворимость данных элементов в алюминии при равновесных условия невысокая - не превосходит десятых долей процента. Повышение растворимости ПМ в алюминии возможно в результате быстрого ( $\sim 10^5$  град/с) охлаждения расплавов, в процессе которого происходит формирование аномально пересыщенных твердых растворов. Дальнейшая термообработка способствует распаду неравновесных твердых растворов с образованием наноразмерных частиц алюминидов ПМ, которые стабилизируют зеренную структуру, обеспечивают повышение физико - механических свойств сплавов [3]. При охлаждении высокотемпературного расплава в металлургическом производстве все чаще используется экстремальное воздействие - высокое давление (порядка 10 ГПа) [4], которое оказывает влияние на кинетику и на термодинамику затвердевания расплава. Воздействие высокими давлениями на металлические расплавы с разным исходным состоянием в период затвердевания, совместно с высокоскоростной закалкой расплавов, приводит к получению материалов с уникальными структурами и свойствами [5,6]; помимо общей тенденции к измельчению зерен, возможно формирование новых метастабильных фаз, обычно более плотных, а также повышение взаимной растворимости компонентов. Понимание процессов, которые протекают в расплавах выбранного типа сплавов в широком диапазоне температур, а также исследование влияния высоких давлений и скоростей охлаждения на их затвердевание имеет высокую научную значимость.

Цель исследования - изучить особенности формирования структур в бинарных заэвтектических сплавах Al - (Co/Ni) (до 10 ат.% Co/Ni) при быстром затвердевании их высокотемпературных расплавов под высоким давлением.

Лигатуры составами  $Al_{97}Co_3$ ,  $Al_{95}Co_5$ ,  $Al_{93}Co_7$ ,  $Al_{91}Co_9$ ;  $Al_{95}Ni_5$ ,  $Al_{93}Ni_7$ ,  $Al_{91}Ni_9$  получали в печи Таммана в корундовых тиглях сплавлением чистых компонентов при атмосферном давлении и рассматривали в качестве исходных образцов. Образцы при термобарическом воздействии с последующей закалкой расплава получали в камере высокого давления типа «тороид» [7]. В качестве среды, передающей давление, использовали твердое пластичное вещество - камень алгетский. Такая среда создавала всестороннее сжатие исследуемого объекта. Основной принцип создания высокого давления в камере «тороид» заключается в сочетании процессов сжатия и истечения вещества, передающего давление. Использовали сборку с прямым нагревом: отсутствовал нагреватель, образец находился в полых цилиндрах из алунда (спеченный порошок  $Al_2O_3$ ), а нагрев и плавление образца происходило путем пропускания переменного тока непосредственно через образец. Последовательность эксперимента в камере «тороид» следующая: установление заданного давления, импульсный нагрев, выдержка при установленных давлении и температуре, охлаждение без сброса давления до комнатной температуры и далее уменьшение высокого давления до атмосферного. Образцы для исследования получали под высоким давлением 2, 7 и 10 ГПа. Полуколичественные расчеты, за использованием уравнения теплопроводности, показали, средняя скорость охлаждения расплавов выбранных сплавов Al - ПМ при данных условиях составляет  $\sim 1000$  град/с. Температура расплава перед закалкой 1800 К. После закалки расплава (в условиях высокого давления) извлеченные из

контейнера камеры «тороид» образцы испытуемых сплавов представляли собой цилиндрические с небольшим искажением (сферические на торцах) слитки диаметром и высокой  $\sim 2 - 3$  мм. Для дальнейших рентгеноструктурных, металлографических исследований и исследований свойств полученных образцов брали либо сами слитки, либо порошок с размером частиц 10 - 50 мкм, подготавливаемый при измельчении слитка; либо пластинки толщиной 0.05 - 0.2 мм, получаемые разрезанием образца электроискровым методом с последующим стравливанием его поверхности. Определение элементного состава, морфологии и размеров структурных составляющих в исходных и полученных под высоким давлением образцах производили на сканирующем электронном микроскопе «Quattro S». Исследование рентгенофазового состава образцов выбранных сплавов проводилось в  $\text{Cu} - \text{K}_\alpha$  монохроматизированном излучении на рентгеновской установке «ДРОН - 6». Диапазон съемки углов  $2\theta$  от 15 до 120 градусов с шагом по углу 0.05 - 0.08 градусов. Время экспозиции на каждой точке  $\sim 15$  с. Измерения твердости образцов выполняли методом Виккерса на микротвердомере ПМТ - 3М в соответствии с ГОСТом 2999 - 1975. Нагрузка на индентор составляла 100 г при выдержке 10 с. Значения  $H_V$  усредняли по 20 измерениям.

*Заэвтектические сплавы  $\text{Al}_{100-x}\text{Co}_x$  ( $x=3, 5, 7, 9$  ат.%)*

Рентгеноструктурные и металлографические исследования показали, особенности структур при заданных условиях затвердевания идентичны для выбранных составов. Согласно результатам рентгеноструктурного и металлографического анализов, в состав исходных сплавов (полученных при атмосферном давлении в печи Таммана) всех составов входят две фазы:  $\alpha\text{Al}(\text{Co})$  (стабильная фаза с гранцентрированной кубической решеткой и пространственной группой  $\text{Fm}\bar{3}\text{m}$ ) и  $\text{Al}_9\text{Co}_2$  (стабильная фаза с моноклинной решеткой, структурный тип  $\text{P}21/\text{c}$ ). Твердость ( $H_V$ ) интерметаллида  $\text{Al}_9\text{Co}_2$  составляет порядка 5500 МПа; эвтектики ( $\alpha\text{Al}+\text{Al}_9\text{Co}_2$ ), в зависимости от состава и выбранной области эвтектики (с бóльшим или меньшим содержанием интерметаллидов) от 230 до 955 МПа. При быстром затвердевании под высоким давлением 2 ГПа фазовый состав, а также механизм кристаллизации сплавов не изменяются, однако структура существенно измельчается – размер структурных составляющих коррелирует с размерами эвтектических составляющих исходных образцов. Средняя твердость образцов 1200 - 1400 МПа, в зависимости от состава сплава. Увеличение давления до 7 - 10 ГПа приводит к изменению механизма затвердевания сплавов: кристаллизуются по принципу доэвтектических (изначально были заэвтектическими). При этом фазовый состав сплавов тот же, что и в исходных образцах. В сплавах - первичные кристаллы  $\alpha\text{Al}$  твердого раствора в форме тонко разветвленных дендритов, междендритное пространство занимает дисперсная пластинчатая эвтектика. Согласно данным рентгеноспектрального микроанализа, в состав  $\alpha\text{Al}$  твердого раствора входит 1.5 - 2 %  $\text{Co}$  при затвердевании под давлением 7 ГПа и увеличивается до 2.5 - 3 % при затвердевании под давлением 10 ГПа. Согласно равновесной диаграмме состояния, растворимость кобальта в алюминии при эвтектической температуре  $\sim 0.01$  ат.%. Таким образом, с помощью давления можно существенно увеличить степень пересыщения  $\alpha\text{Al}$  твердой фазы кобальтом. Средняя твердость увеличивается, в зависимости от состава сплава, до 1500 - 1600 МПа при 7 ГПа и до 1600 - 1700 МПа при 10 ГПа.

*Заэвтектические сплавы  $\text{Al}_{100-x}\text{Ni}_x$  ( $x=5, 7, 9$  ат.%)*

Особенности микроструктур сплавов  $\text{Al}_{95}\text{Ni}_5$ ,  $\text{Al}_{93}\text{Ni}_7$ ,  $\text{Al}_{91}\text{Ni}_9$  при выбранных условиях затвердевания идентичны между собой, как и в случае сплавов системы  $\text{Al} - \text{Co}$ . Согласно данным рентгеноструктурного анализа, в состав исходных образцов (полученных в печи Таммана при атмосферном давлении) входят две фазы:  $\alpha\text{Al}$  (стабильная фаза с гранцентрированной кубической решеткой, пространственная группа  $\text{Fm}\bar{3}\text{m}$ ) и  $\text{Al}_3\text{Ni}$  (стабильная фаза с орторомбической решеткой со структурным типом  $\text{Pnma}$ ). Структура образцов состоит из первичных кристаллов интерметаллида  $\text{Al}_3\text{Ni}$  в виде крупных дендритов (длина более 500 мкм) скелетообразной формы и эвтектики ( $\alpha\text{Al} + \text{Al}_3\text{Ni}$ ) пластинчато - стержневого строения. Размер эвтектического зерна варьируется в пределах от 50 до 100 мкм. Твердость ( $H_V$ ) интерметаллида  $\text{Al}_3\text{Ni}$  составляет 5900 МПа; эвтектики, в зависимости

от состава сплава и выбранного участка эвтектики - от 300 до 600 МПа. При быстром затвердевании под высоким давлением 2 ГПа структура, по сравнению с исходным образцом, измельчается, но достаточно неоднородная. Согласно данным локального рентгеноспектрального микроанализа, в данных условиях в процессе кристаллизации формируются три типа различных по форме и размеру кристаллов первичных алюминидов никеля (фаза 1, фаза 2, фаза 3). Фаза 1 представляет собой пластинки длиной, шириной и толщиной:  $10 \times 3 \times 2$  мкм, близка по составу к известной равновесной фазе  $Al_3Ni$  и содержит: Al 87%, Ni 13%. Фаза 2, в форме деформированных кубиков размером 2 - 3 мкм, содержит меньшее количество никеля: Al 91%, Ni 9%. Состав фазы 3 отличен от состава фазы 1 и фазы 2: Al 78%, Ni 22%. Получение такой достаточно неравномерной структуры связано с сохранением (сразу после плавления) микронеоднородного химического состава расплава при небольшом высоком давлении (2 ГПа) вследствие низкого коэффициента диффузии никеля в жидком алюминии. Следует отметить, что на рентгенограммах четко выявляются только две фазы:  $\alpha Al$  и  $Al_3Ni$ . Средняя твердость образца 1800 - 2000 МПа, в зависимости от состава сплава. Увеличение давления до 7 - 10 ГПа приводит к изменению механизма затвердевания: исходно заэвтектические сплавы кристаллизуются по принципу доэвтектических. При этом фазовый состав сплавов не изменяется. Исследования показали, структура однородная по всему объему для всех образцов. Выявляются округлые первичные кристаллы  $\alpha Al$  твердого раствора. Размер этих зерен  $\sim 5 - 10$  мкм, размер субзерен - менее 1 мкм. Межзеренное пространство занимает дисперсная эвтектика. Согласно рентгеноспектральному микроанализу, в состав  $\alpha Al$  твердого раствора входит  $\sim 1.5 - 2$  ат.% Ni, если затвердевание расплавов происходит под давлением 7 ГПа и увеличивается до  $\sim 2 - 3$  ат.% при затвердевании под давлением 10 ГПа. Таким образом, высокое давление способствует увеличению степени пересыщения  $\alpha Al$  твердой фазы никелем. Средняя твердость сплавов увеличивается до 2100 - 2200 МПа при 7 ГПа и 2400 - 2500 МПа при 10 ГПа.

Все исследованные образцы Al - (Co/Ni), полученные под высоким давлением, однородные, плотные, без дефектов. Структура образцов мелкокристаллическая с высокими механическими свойствами, обусловленными твердорастворным, дисперсионным и зернограничным упрочнением.

Результаты показывают эффективность влияния экстремальных воздействий, а именно, сочетания высокого давления, температуры и скорости охлаждения на структуру и свойства получаемых материалов.

Исследования выполнены с использованием оборудования ЦКП «Центр физических и физико - химических методов анализа, исследования свойств и характеристик поверхности, наноструктур, материалов и изделий» УдмФИЦ УрО РАН (г. Ижевск). Образцы под высоким давлением получены в ИФВД РАН (г. Москва, г. Троицк). Авторы благодарят д.ф.-м.н., Академика РАН В.В. Бражкина за оказанное содействие в получении образцов в камере высокого давления типа «тороид».

#### Литература

1. A. Inoue, H. Kimura // Journal of Light Metals. 2001. v. 1. no. 1. pp. 31-41.
2. V. Sidorov, O. Gornov, V. Bykov et al. // Materials Science and Engineering: A. 2007. v. 449-451. pp. 586-589.
3. A.G. Mochugovskiy, N.Yu. Tabachkova, A.V. Mikhaylovskaya // Materials Letters. 2019. v. 247. pp. 200-203.
4. S.G. Menshikova, V.V. Brazhkin // Phys. of the Sol. State. 2022. v. 64. pp. 197-203.
5. N.M. Chtchelkatchev, M.V. Magnitskaya, V.A. Sidorov et al. // Pure and Applied Chemistry. 2019. v. 91. no. 6. pp. 941-955.
6. Г.Е. Абросимова, А.С. Аронин // Физика твердого тела. 2017. Т. 59. № 11. С. 2227-2234.
7. В.В. Бражкин Влияние высокого давления на затвердевание металлических расплавов (Pb, In, Cu, двойные сплавы на основе меди): дисс...к.ф.-м. наук. М.: МФТИ, 1987. 150 с.

## О МНОГООБРАЗИИ СЦЕНАРИЕВ СТРУКТУРНЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ В БИНАРНЫХ НАНОЧАСТИЦАХ Co-Au

**К.Г. Савина, С.С. Богданов, А.Ю. Колосов, В.С. Мясниченко, Н.Ю. Сдобняков**

*Тверской государственный университет, Тверь*  
kseniya.savina.g@yandex.ru

Актуальность исследований биметаллических наночастиц Co-Au была в достаточной мере описана нами в работах [1-3], в частности, при исследовании закономерностей структурообразования для системы ядро-оболочка. В данной работе мы планируем провести более подробное исследование структурообразования в биметаллических наночастицах Co-Au. Было установлено, что выбранная биметаллическая система демонстрирует большое разнообразие конечных конфигураций наночастиц, полученных при охлаждении [4, 5], а значит можно ожидать и различных физических характеристик, проявляющихся при сочетании определенного размера и состава биметаллической наночастицы. Методом молекулярной динамики с использованием потенциала сильной связи [6] исследуются бинарные наночастицы Co-Au трёх стехиометрических составов, размер наночастиц составляет 3000 атомов. Исследуемые бинарные наночастицы нагревались до температуры плавления Co как более тугоплавкого металла, а затем охлаждались до 0,1 К со скоростью 0,3 К/пс. Шаг по времени в молекулярно-динамическом эксперименте составлял 1 фс. Далее структура полученных наночастиц исследовалась с использованием программного комплекса Ovito [7].

Анализируя полученные данные можно сделать вывод, что в составе с 25 ат.% Au преобладают кристаллические фазы, причем предпочтительными являются ГЦК и ГПУ фазы, а в составах с 50 ат.% и 75 ат.% содержанием Au образуются множественные малые ядра локальной икосаэдрической симметрии (см. рис. 1). Полученные данные хорошо согласуются с теоретическими и экспериментальными данными [8], которые предсказывают для данного диапазона (25-75%) процентного содержания кобальта в наночастице образование аморфной структуры.

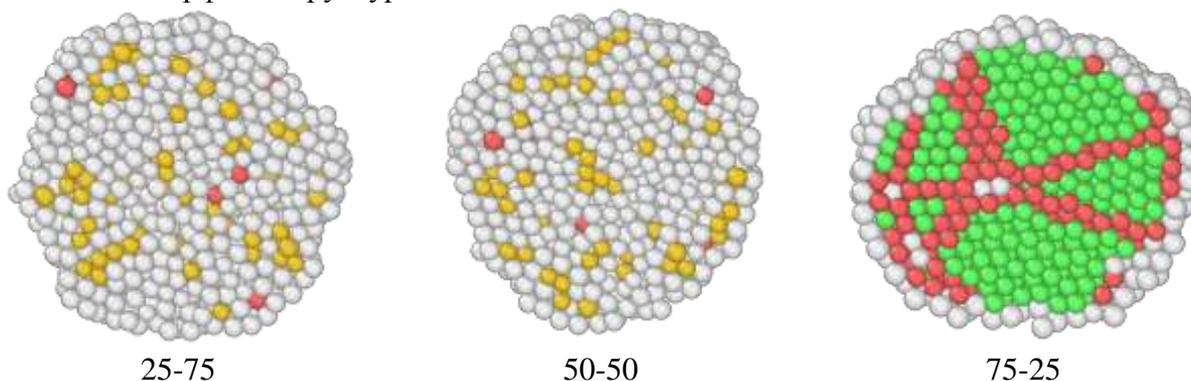


Рис. 1. Бинарные наночастицы Co-Au различного состава в сечении плоскостью при температуре 0,1 К. Цветовое обозначение атомов соответствует соотносённым им упорядоченным фазам: зеленые – ГЦК, красные – ГПУ, синие – ОЦК, желтые – ИК ядра, белые – нераспознанные.

При увеличении размера бинарных наночастиц Co-Au до 5000 атомов мы сталкиваемся как с проблемой поиска скорости охлаждения, при которой наблюдается кристаллизация, так и возможностью обнаружения отдельных сценариев, в которых кристаллизация всё-таки происходит. На рис. 2 представлены результаты охлаждения эквиатомного состава, для которого не обнаруживалось образование кристаллических фаз (доля их составляет менее 5% см. рис. 2 а) при скорости охлаждения равной 0,3 К/пс. Данный факт подтверждается как анализом структуры полученной наночастицы, так и видом калорической кривой потенциальной части внутренней энергии (см. рис. 2 б).

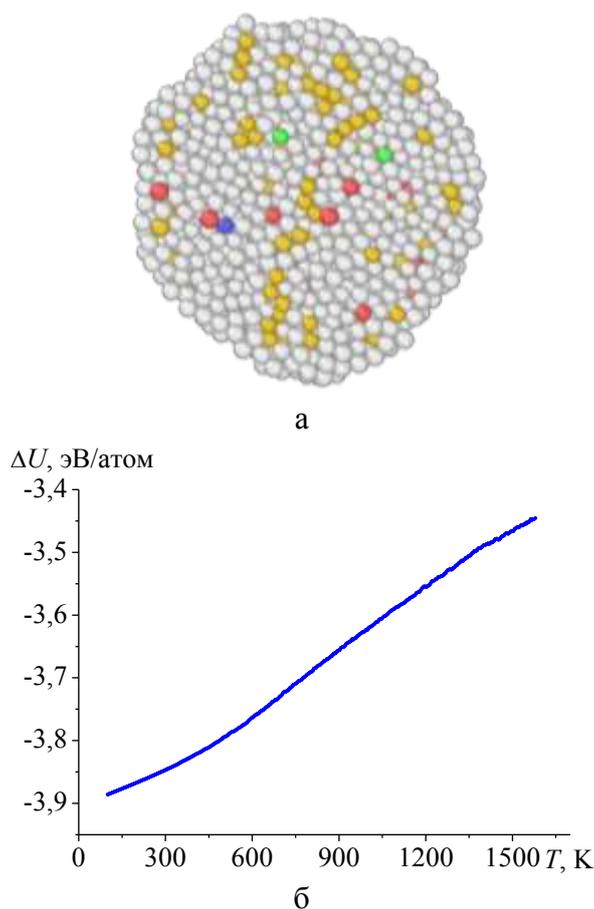


Рис. 2. Бинарная наночастица Co-Au эквипотного состава, состоящая из 5000 атомов при температуре 0,1 К (а) и калорическая кривая, соответствующая процессу охлаждения (б). Цветовое обозначение атомов соответствует рис. 1.

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки Российской Федерации в рамках выполнения государственного задания в сфере научной деятельности (проект № 0817-2023-0006).

#### Литература

1. Н.Ю. Сдобняков, А.Ю. Колосов, С.С. Богданов Моделирование процессов коалесценции и спекания в моно- и биметаллических наносистемах. Монография. Тверь: Издательство Тверского государственного университета, 2021. 168 с.
2. Н.Ю. Сдобняков, В.М. Самсонов, А.Ю. Колосов и др. // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов. 2019. Вып. 11. С. 520-534.
3. D.N. Sokolov, V.S. Myasnichenko, S.S. Bogdanov et al. // Book of Abstracts of the International Conference MELTS, September 12-18, 2021, Ekaterinburg, Russia. Ekaterinburg: Ural State Pedagogical University, 2021. P. 79.
4. Н.Ю. Сдобняков, С.С. Богданов, А.Д. Веселов и др. // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов. 2021. Вып. 13. С. 612-623.
5. С.С. Богданов, А.Д. Веселов, К.Г. Савина и др. // XII Международная научная конференция «Химическая термодинамика и кинетика», 16-20 мая 2022, Тверь: сборник научных трудов. Великий Новгород: НовГУ им. Ярослава Мудрого. 2022. С. 71-72.
6. F. Cleri, V. Rosato // Physical Review B. 1993. V. 48.I. 1. P. 22-33.
7. A. Stukowski // Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering. 2010. V. 18. I.1. P. 015012-1-015012-7.
8. H.F. Yan, H.B. Guo, Y.X. Shen, J.H. Li, B.X. Liu // Acta Materialia. 2006. V. 54. P. 5293-5304.

# ВЛИЯНИЕ СКОРОСТИ ОХЛАЖДЕНИЯ НА ПОЛУЧЕНИЕ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ФАЗ В БИНАРНЫХ НАНОЧАСТИЦ Au-Co И Ti-V

**К.Г. Савина, Р.Е. Григорьев, А.Д. Веселов, П.В. Ершов, С.А. Вересов, Д.Р. Зорин, В.С. Мясниченко, Н.Ю. Сдобняков**

*Тверской государственный университет, Тверь*  
kseniya.savina.g@yandex.ru

Металлические наночастицы, состоящие из двух или более металлов, обладают уникальными оптическими, электрическими и каталитическими свойствами. Хорошим примером может служить сплав магнитных металлов, таких как Co, с немагнитными материалами, которые приносят каталитические или оптические эффекты в конечный продукт. Сплавы Ti-V в свою очередь представляют практический интерес для изготовления высокотемпературных конструкционных деталей для аэрокосмической и автомобильной промышленности, а также для разработки ядерных реакторов. Ранее процессы структурообразования исследовались в [1]. Используя [2], установлены закономерности структурообразования бинарных наночастиц Co-Au и Ti-V в процессе кристаллизации при различных скоростях охлаждения. Скорость охлаждения позволяет управлять конечной структурой многокомпонентных наночастиц [3]. На рис. 1 представлены температурные зависимости потенциальной части удельной внутренней энергии бинарных систем Co-Au и Ti-V ( $N=1520$  атомов). Для системы Co-Au кристаллические фазы идентифицированы при скорости охлаждения  $0,2$  К/пс, а для Ti-V –  $0,15$  К/пс.

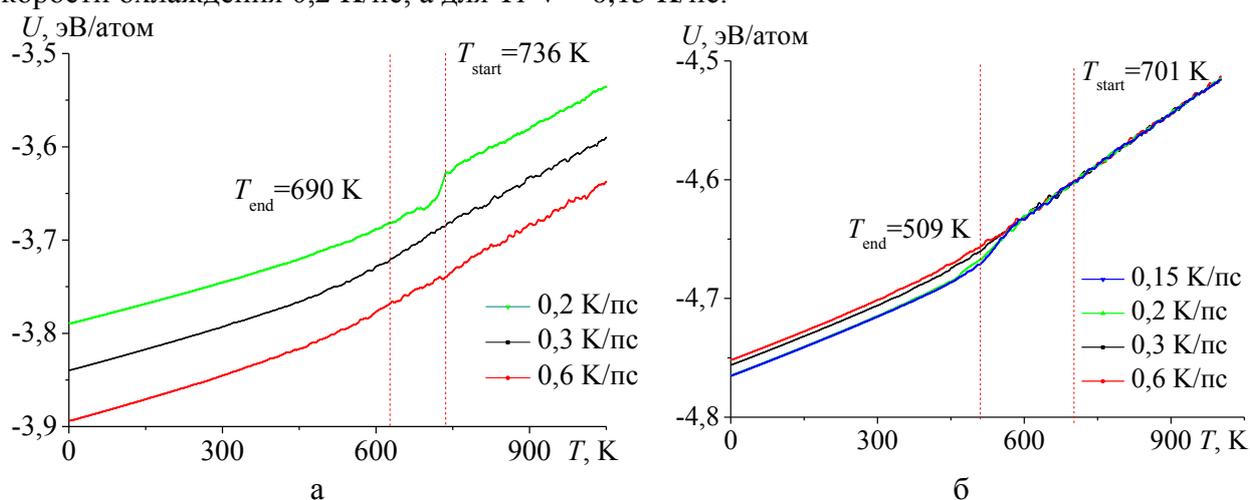


Рис. 1. Температурная зависимость потенциальной части удельной внутренней энергии наночастиц Co-Au (а) и Ti-V (б) эквиатомного состава ( $N=1520$ ) при различных скоростях охлаждения.

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки РФ в рамках выполнения государственного задания в сфере научной деятельности (проект № 0817-2023-0006).

## Литература

1. В.С. Мясниченко, П.М. Ершов, К.Г. Савина, А.Д. Веселов, С.С. Богданов, Н.Ю. Сдобняков // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов. 2021. Вып. 13. С. 568-579.
2. В.С. Мясниченко. Свидетельство № 2011615692 РФ. Молекулярнодинамическое моделирование и биоинспирированная оптимизация бинарных и тройных металлических наноструктур (КластерЭволюшн).
3. N.Yu. Sdobnyakov, V.S. Myasnichenko, Cheng-Hung San, Yu-Tsung Chiu, P.M. Ershov, V.A. Ivanov, P.V. Komarov // Materials Chemistry and Physics. 2019. V. 238. Art. No 121895. 9 p.

## ВЛИЯНИЕ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ ОСАЖДЕНИЯ НА СВОЙСТВА ВЫСОКОЭНТРОПИЙНОГО ПОКРЫТИЯ

**Я.Н. Савина<sup>1</sup>, Р.Р. Валиев<sup>1</sup>, А.Ю. Назаров<sup>1</sup>, К.Н. Рамазанов<sup>1</sup>, С.В. Овчинников<sup>1,2</sup>**

<sup>1</sup>*Уфимский университет науки и технологий, Уфа*

<sup>2</sup>*Институт физики прочности и материаловедения Сибирского отделения Российской академии наук, Томск  
savina.yana18@yandex.ru*

На сегодняшний день актуальным направлением для развития отечественного авиадвигателестроения является повышение эксплуатационных характеристик деталей газотурбинных двигателей (ГТД), таких как износостойкость, коррозионная стойкость, прочность и качество поверхности, включающие шероховатость и микротвердость. Известно, что детали ГТД работают в экстремальных условиях и для защиты их поверхности от внешних воздействий агрессивных сред применяют эрозионностойкие покрытия [1-3]. В настоящее время существует множество исследований различных типов керамических, порошковых и композиционных покрытий, обладающих высокими показателями эрозионной и коррозионной стойкости.

Повышения свойств покрытий можно добиться путем применения высокоэнтропийных сплавов (ВЭС), также известных как многокомпонентные или сплавы с несколькими основными элементами, состоящих из не менее 5 основных элементов, где содержание каждого элемента варьируется от 5 до 35 ат.% [4,5]. Смешивание элементов в этих соотношениях в виду особенностей химического состава и структуры ВЭС приводит к образованию простых фаз твердого раствора, повышению механических характеристик, термостабильности, износостойкости и коррозионной стойкости [6,7]. Переходные металлы IV–VI групп (Ti, Zr, V) в покрытиях обеспечивают более высокую твердость, эрозионную стойкость, износостойкость [8,9], введение Cr и Al приводит к образованию защитных оксидов на поверхности сплава для обеспечения его стойкости к окислению [10,11]. В этой связи исследование высокоэнтропийного нитридного покрытия, состоящего из тугоплавких элементов, таких как Ti, V, Zr, Cr, обладающего высокими механическими и эксплуатационными свойствами, является актуальным направлением [12,13].

В настоящее время исследования в области высокоэнтропийных покрытий направлены на поиск оптимального соотношения элементов для достижения высоких эксплуатационных свойств. Для этого требуется подобрать технологические параметры осаждения, которые, как известно, влияют на элементный состав и свойства получаемого покрытия.

В представленной работе ионно-плазменным методом по 4 режимам были осаждены однослойные высокоэнтропийные покрытия TiZrVCrAl на поверхность титанового сплава BT6. Осаждение высокоэнтропийного покрытия проводили на установке ННВ 6.6-И1 при одновременном проведении плазменного ассистирования сильноточным дуговым разрядом, генерируемым плазменным источником с накальным катодом (ПИНК), расположение которого обеспечивает пересечение потоков металлической и газовой плазмы. Режимы осаждения были подобраны таким образом, чтобы можно было оценить влияния трех технологических параметров (ток дуговых испарителей, давление газа, напряжение смещения) на микротвердость, шероховатость, химический состав и адгезионную прочность.

На основе проведенных исследований были выбраны оптимальные режимы осаждения высокоэнтропийного покрытия TiZrVCrAl по критериям микротвердости, адгезионной прочности, шероховатости и химического состава. Следующим шагом будет разработка многослойных и мультислойных покрытий на поверхности ультрамелкозернистого титанового сплава BT-6, что позволит обеспечить максимальную прочность покрытий.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 23-79-10118, <https://rscf.ru/project/23-79-10118/> .

#### Литература

1. R. Rajendran //Engineering Failure Analysis. 2012. Т. 26. С. 355-369.
2. A. Cavaleiro, J. T. de Hosson (ed.). Nanostructured coatings. Springer Science & Business Media, 2007.
3. Е. Н. Каблов //Авиационные материалы и технологии. 2012. Т. 5. С. 24-30.
4. J.-W. Yeh, S.-K. Chen, S.-J. Lin, J.-Y. Gan, T.-S. Chin, T.-T. Shun, T.-T. C.-H. Tsau, S.-Y. Chang //Advanced engineering materials. 2004. Т. 6. №. 5. С. 299-303.
5. B. Cantor, I. Chang, P. Knight, A. Vincent // Materials Science and Engineering: A. 2004. Т. 375. С. 213-218.
6. E.P. George, D. Raabe, R.O. Ritchie //Nature reviews materials. 2019. Т. 4. №. 8. С. 515-534.
7. Y.F. Ye, Q. Wang, J. Lu, C.T. Liu, Y. Yang //Materials Today. 2016. Т. 19. №. 6. С. 349-362.
8. A.D. Pogrebnjak, I.V. Yakushchenko, A.A. Bagdasaryan, O.V. Bondar, R. Krause-Rehberg, G. Abadias, P. Chartier, K. Oyoshi, Y. Takeda, V.M. Beresnev et al. //Materials Chemistry and Physics. 2014. Т. 147. №. 3. С. 1079-1091.
9. V. M. Beresnev et al. //Journal of Superhard Materials. 2018. Т. 40. С. 102-109.
10. C. M. Lin, C. C. Juan, C. H. Chang, C. W. Tsai, J. W. Yeh //Journal of Alloys and Compounds. 2015. Т. 624. С. 100-107.
11. T.M. Butler, K.J. Chaput, J.R. Dietrich, O.N. Senkov // Journal of Alloys and Compounds. 2017. Т. 729. С. 1004-1019.
12. X. Fu, C. A. Schuh, E. A. Olivetti //Scripta Materialia. 2017. Т. 138. С. 145-150.
13. Y. Xu, G. Li, Y. Xia//Applied Surface Science. 2020. Т. 523. С. 146529.

# СТАБИЛЬНОСТЬ ГЕТЕРОНАНОСТРУКТУР НА ОСНОВЕ СУЛЬФИДОВ ЦИНКА И СЕРЕБРА К ОКИСЛЕНИЮ

С.И. Садовников

*Институт химии твердого тела УрО РАН, Екатеринбург*  
sadovnikov@ihim.uran.ru

**Аннотация.** Гетеронаноструктуры  $(\text{ZnS})(\text{Ag}_2\text{S})_x$  с  $x$  от 0.002 до 0.50 синтезированы методом гидрохимического соосаждения. Размер наночастиц ZnS в гетеронаноструктурах составляет 2-4 нм. Отжиг гетеронаноструктур  $(\text{ZnS})(\text{Ag}_2\text{S})_x$  на воздухе при температуре от 25 до 530 °С и более приводит к изменению их фазового состава вследствие окисления кубического сульфида ZnS до гексагонального оксида цинка ZnO. Изученные гетеронаноструктуры термически стабильны при нагреве до ~200-250 °С. Их окисление начинается при температуре ~250 °С, содержание оксида цинка в гетеронаноструктурах после отжига при 530 °С достигает ~26-30 вес.%. Размер наночастиц образующегося ZnO составляет от 12 до 17-25 нм. Наибольшая потеря массы наблюдается при нагреве гетеронаноструктур от ~450 до ~580 °С и обусловлена ростом содержания ZnO, разложением  $\text{Ag}_2\text{S}$  на Ag и серу S с ее последующим окислением до газообразного оксида  $\text{SO}_2$  и его удалением.

## Введение

Полупроводниковые сульфиды ZnS и  $\text{Ag}_2\text{S}$  широко используются в различных электронных устройствах, люминофорах и катализаторах. Кубический сульфид цинка  $\alpha$ -ZnS является широкозонным полупроводником с шириной запрещенной зоны  $E_g$  3.50-3.76 эВ [1]. Двумя основными модификациями сульфида серебра являются моноклинный акантит  $\alpha$ - $\text{Ag}_2\text{S}$ , существующий при температуре ниже 180 °С, и объемноцентрированный кубический (оцк) аргентит  $\beta$ - $\text{Ag}_2\text{S}$ , который существует при температуре от 180 до 585 °С. Ширина запрещенной зоны сульфида серебра со структурой акантита  $\alpha$ - $\text{Ag}_2\text{S}$  равна 0.9-1.1 эВ [2, 3].

Изменение ширины запрещенной зоны сульфидов наблюдается при уменьшении размеров наночастиц и при создании сульфидных гетеронаноструктур [1, 2, 4]. Более простым способом является получение полупроводниковых гетеронаноструктур, состоящих из наночастиц сульфидов цинка и серебра. Ширина запрещенной зоны гетеронаноструктуры на основе ZnS и  $\text{Ag}_2\text{S}$  может меняться от 1.0 до 4.0 эВ, что позволяет варьировать положение края оптического поглощения от инфракрасного до ближнего ультрафиолетового диапазона.

Термическая стабильность фазового состава гетеронаноструктур  $(\text{ZnS})(\text{Ag}_2\text{S})_x$  важна для их применения. При нагреве гетеронаноструктур  $(\text{ZnS})(\text{Ag}_2\text{S})_x$  может происходить окисление сульфидов, поэтому для применения гетеронаноструктур  $(\text{ZnS})(\text{Ag}_2\text{S})_x$  нужно знать, насколько стабилен их фазовый состав. В литературе этих сведений нет.

В данной работе впервые изучена термическая стабильность состава сульфидных гетеронаноструктур  $(\text{ZnS})(\text{Ag}_2\text{S})_x$  с разным содержанием  $x$  сульфида серебра от 0.002 до 0.50.

## Окисление гетеронаноструктур $(\text{ZnS})(\text{Ag}_2\text{S})_x$

Окисление гетеронаноструктур изучали на термоанализаторе Netzsch STA 449C Jupiter, сопряженном с квадрупольным масс-спектрометром QMS 403C Aeolus. Измерения проводили методами термогравиметрии (ТГ) и дифференциально-сканирующей калориметрии (ДСК) при непрерывном нагреве образцов массой около 8.5 мг до 700 °С со скоростью 10 °С в потоке  $30 \text{ см}^3 \cdot \text{мин}^{-1}$  синтетического воздуха (79 %  $\text{N}_2$  + 21 %  $\text{O}_2$ ).

Изменение рентгенограмм гетеронаноструктуры  $(\text{ZnS})(\text{Ag}_2\text{S})_{0.10}$  в результате отжига на воздухе при температуре до 380 °С показано на рис. 1. Размер наночастиц ZnS в гетеронаноструктуре равен ~3-4 нм. Рост температуры отжига сопровождается увеличением интенсивности дифракционных отражений вследствие роста частиц кубического сульфида ZnS и появлением отражений гексагонального оксида ZnO. Размер наночастиц ZnS после нагрева этой гетеронаноструктуры при 330 и 380 °С составляет 15-20 и 17-24 нм. Окисление гетеронаноструктуры с образованием оксида цинка начинается при 280 °С.

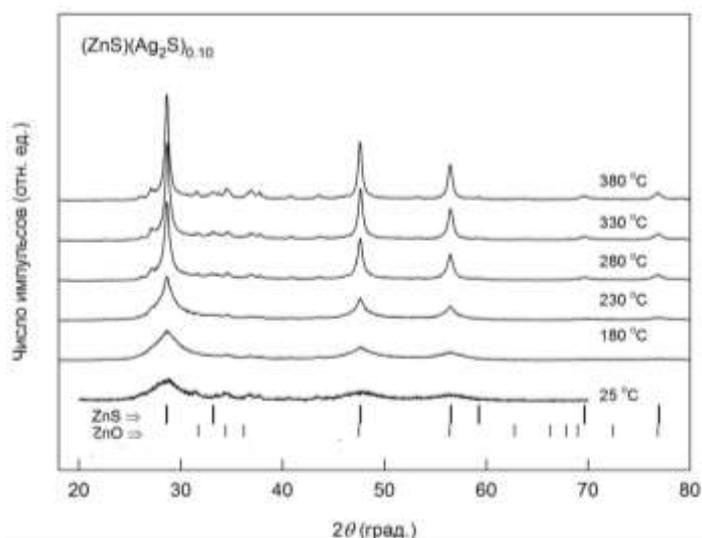


Рис. 1. Влияние температуры отжига на рентгенограммы гетеронаноструктуры с  $x = 0.10$ . Положения отражений ZnS и оксида ZnO показаны длинными и короткими штрихами.

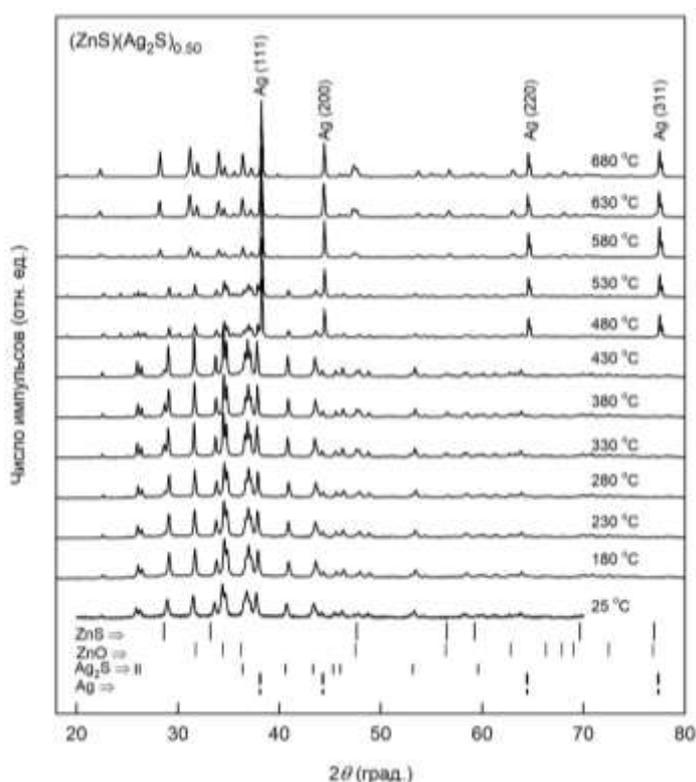


Рис. 2. Рентгенограммы гетеронаноструктуры с  $x = 0.50$  после отжига на воздухе при температуре от 25 до 680 °C. Длинные, средние и короткие штрихи - положения отражений сульфида ZnS, оксида ZnO и акантита  $Ag_2S$ , пунктирные штрихи - положение отражений металлического серебра Ag.

Изменение рентгенограмм гетеронаноструктуры  $(ZnS)(Ag_2S)_{0.50}$  при отжиге на воздухе при температуре до 680 °C показано на рис. 2. Рентгенограммы образцов, отожженных при 180-680 °C, записаны при комнатной температуре. Из-за большого содержания сульфида серебра исходная гетеронаноструктура наряду с отражениями кубического ZnS содержит отражения моноклинного акантита  $\alpha-Ag_2S$  (при  $T$  от 25 до 430 °C). Отражения оцк аргентита  $\beta-Ag_2S$ , равновесного при  $T \geq 330$  °C, не наблюдаются, так как переход акантит  $\leftrightarrow$  аргентит является обратимым и после охлаждения отожженных

образцов видны лишь отражения моноклинного акантита, Окисление гетеронаноструктуры с  $x = 0.50$  с образованием оксида ZnO начинается при 280 °C. Сульфид серебра  $\beta\text{-Ag}_2\text{S}$  при нагреве при  $T = 480$  °C и выше разлагается с выделением металлического кубического серебра Ag (см. рис. 2) и серы, которая окисляется до газообразного диоксида серы по реакции  $\text{Ag}_2\text{S} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{Ag} + \text{SO}_2 \uparrow$ . В результате на рентгенограмме гетеронаноструктуры с  $x = 0.50$  при температуре 480 °C и выше присутствуют дифракционные отражения сульфида ZnS, оксида ZnO и серебра Ag.

На рис. 3 показано изображение гетеронаноструктуры  $(\text{ZnS})(\text{Ag}_2\text{S})_{0.10}$  в режиме HAADF-STEM и распределение элементов Ag, Zn и S в ней. Гетеронаноструктура представляет собой нанокристаллическую матрицу из частиц сульфида цинка, допированную наночастицами сульфида серебра. Видно, что содержащее серебро наночастицы  $\text{Ag}_2\text{S}$  имеют размер ~5-10 нм и преимущественно находятся на поверхности наночастиц, содержащих цинк. Размер наночастиц ZnS и  $\text{Ag}_2\text{S}$  составляет около 4-6 и 10-12 нм, соответственно. Содержание элементов Ag, Zn и S в этой гетеронаноструктуре равно ~9.8, ~48.4 и ~41.6 ат.%, соответственно. Соотношение содержаний Ag и Zn согласуется с заданным при синтезе соотношением 0.2:1.0.

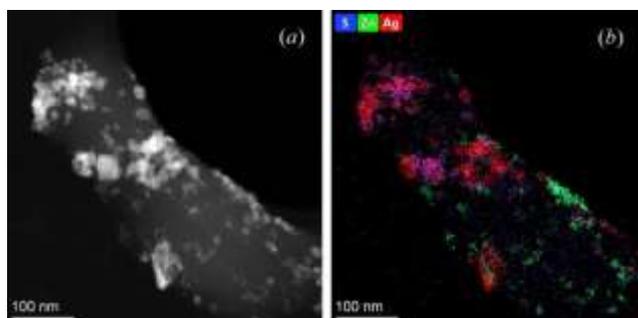


Рис. 3. (a) Просвечивающая электронная микроскопия гетеронаноструктуры  $(\text{ZnS})(\text{Ag}_2\text{S})_{0.10}$  и (b) распределение цинка, серебра и серы в ней.

Методом ДТА-ДТГ установлено испарение из гетеронаноструктур при 106 °C ~3 вес.% адсорбированной воды. При нагреве гетеронаноструктур до 254 °C происходит снижение массы образцов вследствие начала выделения газообразного  $\text{SO}_2$ . Потеря массы, происходящая при нагреве гетеронаноструктур до ~430-450 °C, связана с началом окисления сульфида ZnS и появлением оксида ZnO, имеющего меньшую молекулярную массу по сравнению с ZnS. Наибольшая потеря массы, составляющая около 12 %, наблюдается при нагреве от ~500 до ~580 °C и обусловлена ростом содержания ZnO и окислением серы, содержащейся в сульфиде серебра, которая удаляется в виде газообразного диоксида  $\text{SO}_2$ .

### Заключение

Проведенное изучение гетеронаноструктур  $(\text{ZnS})(\text{Ag}_2\text{S})_x$  показывает, что они термически стабильны при нагреве на воздухе до ~200-250 °C.

### Литература

1. С.Н. Liang, К. Terabe, Т. Hasegawa, М. Aono // Nanotechnology. 2007. V.18. No 48. Paper 485202. 5 pp.
2. С.И. Садовников, А.А. Ремпель, А.И. Гусев // Усп. химии. 2018. Т.87. № 4. С.303-327.
3. С.И. Садовников // Усп. химии. 2019. Т.88. № 6. С.571-593.
4. X. Fang, Т. Zhai, U.K. Gautam, Li L, Wu L, Bando Y, Golberg D // Progr. Mater. Sci. 2011. V.56. No 2. P.175-287.

## МЕХАНИЧЕСКИЕ И ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СОВРЕМЕННЫХ СТОМАТОЛОГИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ

**Е.В. Садырин<sup>1</sup>, С.Ю. Максуюков<sup>2</sup>, С.М. Айзикович<sup>1</sup>, М.В. Свэйи<sup>3</sup>**

<sup>1</sup> *Донской государственный технический университет, г. Ростов-на-Дону*

<sup>2</sup> *Ростовский государственный медицинский университет, г. Ростов-на-Дону*

<sup>3</sup> *Сиднейский университет, г. Сидней*

[e.sadyrin@sci.donstu.ru](mailto:e.sadyrin@sci.donstu.ru)

Кариес возникает в результате взаимодействия ацидогенных бактерий полости рта с компонентами рациона человека внутри биопленки зубного налета, что приводит к образованию органической кислоты. Биопленка выступает в качестве матрицы экзополимера, внутри которой сообщество клеток бактерий имеет коллективную физиологию. Образованная таким образом кислота способна снизить  $pH$  в области налета и проникнуть в эмаль зуба, вызывая постепенное растворение основных компонентов её структуры – кристаллов гидроксиапатита. Этот процесс называется деминерализацией. Деминерализация может начаться двумя способами: либо растворением центров кристаллов, либо воздействием на периферийные области [1]. На ранней стадии кариеса деминерализация эмали протекает без образования видимой полости (кавитации), под относительно неповрежденной поверхностью, называемой псевдоинтактной эмалью. В этом случае происходит формирование пор в приповерхностном слое эмали. За счет разницы показателей преломления пористого участка и окружающих его здоровых тканей можно обнаружить непрозрачный участок патологически измененной эмали [2]. Это явление называется кариесом в стадии белого пятна (СБП). В целом количество исследований, характеризующих фундаментальные изменения, которые возникают в тканях, поражённых кариесом в СБП, остаётся достаточно низким.

Врач-стоматолог планирует лечение раннего кариеса в зависимости от ряда факторов. В частности, при невозможности применения неинвазивных методов лечения, врач может либо использовать методы препарирования и пломбирования (обычно с использованием композитных материалов или стеклоиономерного цемента), либо прибегнуть к малоинвазивному лечению (полимерной инфильтрации). Каждая методология имеет свои преимущества и недостатки. В настоящей работе для оценки эффективности таких материалов было проведено *ex vivo* исследование физических, механических, микрогеометрических свойств пломб из композитного материала и стеклоиономерного цемента, а также инфильтрированной эмали и тканей в их окрестности с последующим сравнением результатов со свойствами здоровых тканей. Образцы зубов, использованных в ходе выполнения работы, были удалены у пациентов по ортодонтическим показаниям в стоматологической поликлинике Ростовского государственного медицинского университета (г. Ростова-на-Дону), локальный независимый этический комитет которого одобрил протокол исследования (выписка № 15/9 от 3.07.2019 г.), от пациентов были получены информированные согласия.

Был проведен статистический анализ результатов наноиндентирования и микрогеометрических исследований. Для более подробной интерпретации полученных экспериментальных данных были получены изображения микроструктуры образцов

Было показано, что композитные материалы имеют ряд преимуществ перед стеклоиономерным цементом ввиду большего сходства механических свойств с здоровой эмалью, меньшей вероятности потери адгезии на границе раздела пломба – эмаль и меньшего количества артефактов внутренней структуры. Показана возможность возникновения полимеризационных напряжений в дентине в окрестности пломбы. Патологически измененная деминерализованная эмаль, обработанная полимерным инфильтратом, несмотря на незначительное снижение значений свойств по сравнению со

здоровой тканью, оказалась в целом близка к ней как по механическим, так и по микрогеометрическим характеристикам, что свидетельствует о высоком потенциале применения данной методики. в стоматологической практике.

Исследование выполнено при поддержке гранта Российского научного фонда № 22-19-00732, <https://rscf.ru/project/22-19-00732/>. Исследования проводились в Ресурсном центре коллективного пользования НОЦ «Материалы» Донского государственного технического университета (<http://nano.donstu.ru>).

#### Литература

1. T. Yanagisawa, Y. Miake // Microscopy. 2003. № 6. С. 605-613.
2. N.O. Harris, F. Garcia-Godoy. Primary preventive dentistry. New Jersey: Pearson Education, 2004. 842 p.

## УДАРНАЯ ВЯЗКОСТЬ СЛОИСТОГО МАТЕРИАЛА ИЗ МАГНИЕВОГО СПЛАВА

Саркеева А.А.<sup>1</sup>, Химич М.А.<sup>2,3</sup>, Шаркеев Ю.Р.<sup>2,4</sup>, Круглов А.А.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>*Институт проблем сверхпластичности металлов РАН, Уфа*

<sup>2</sup>*Институт физики прочности и материаловедения СО РАН, Томск*

<sup>3</sup>*Томский государственный университет, Томск*

<sup>4</sup>*Томский политехнический университет, Томск*

aigul-05@mail.ru

Магниевого сплавы благодаря своим уникальным свойствам нашли применение в таких важных отраслях промышленности, как авиа- и ракетостроение [1]. Они обладают высокой удельной вибрационной прочностью, которая существенно выше, чем у алюминиевых сплавов и легированной стали. По сравнению с последним магнием имеет в 2,5 раза повышенную теплоемкость. Магниевого изделия не перегреваются в кратковременном полете, несмотря на низкую температуру плавления материала. Следует отметить, что за счет использования магниевых сплавов удалось снизить массу ракет на 20-30 %. Все это привело к тому, что в ракетах типа «воздух — воздух» магниевые сплавы составляют основную массу конструкции. В этой связи вопрос повышения конструкционной прочности магниевых изделий остается актуальным. В основу решений может быть положен принцип многослойности. Ранее на примере слоистого титанового сплава, полученного диффузионной сваркой (ДС), показана возможность многократного повышения его ударной вязкости [2]. ДС позволяет получать качественные соединения без заметного изменения физико-химических свойств и в отсутствие присадочных материалов. В данной работе рассмотрена возможность применения диффузионной сварки для получения слоистого материала из магниевых сплавов МЛ-19.

Для проведения ДС были вырезаны три заготовки с размерами 125x42x3.6 мм<sup>3</sup> из литого слитка. Соединяемые поверхности заготовок после шлифовки и полировки промывали спиртом и ацетоном. Заготовки собирали в пакет и помещали в штамповую оснастку между двумя силовыми плитами. Между пакетом и верхней плитой устанавливали гибкую мембрану, посредством которой передавали давление к заготовкам. Мембрана представляла собой герметичный пакет, изготовленный из двух листов титанового сплава снабженный штуцером для подачи газообразного аргона в ее полость. Сборку фиксировали клиновым прижимом и помещали в нагревательную камеру электрической вакуумной печи ОКБ-8086. ДС проводили в вакууме при температуре 370 °С в течение 180 минут. Стандартные образцы на ударный изгиб с размерами 10x10x55 мм<sup>3</sup> вырезали как из монолитного, так и трехслойного материалов. Для последних U-образный надрез наносили перпендикулярно и параллельно поверхностям соединений, так что трещина распространялась одновременно через все слои и последовательно через каждый слой, соответственно. Механические испытания проводили на копре Instron CEAST 9350 при комнатной температуре.

В результате испытаний установлено, что наибольшим значением ударной вязкости характеризуется слоистый образец, в котором трещина распространяется последовательно через каждый слой. Ударная вязкость слоистого образца, в котором трещина распространяется одновременно через все слои, сопоставима с монолитным образцом после термической обработки при температуре 370 °С.

### Литература

1. Каблов Е.Н. Авиакосмическое материаловедение // Все материалы. Энциклопедический справочник. 2008. № 3. С. 2–14.
2. Sarkeeva A.A., Kruglov A.A., Lutfullin R.Ya., Gladkovskiy S.V., Zhilyaev A.P., Mulyukov R.R. // Composites Part B: Engineering. 2020. 107838.

# ПРОЧНОСТЬ И ДЕФОРМАЦИОННОЕ ПОВЕДЕНИЕ КОМПОЗИТОВ ГРАФЕН/МЕТАЛЛ: АТОМИСТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ

**Л.Р. Сафина, К.А. Крылова, Р.Т. Мурзаев, Ю.А. Баимова**

*Институт проблем сверхпластичности металлов РАН, Уфа*  
[safli@mail.ru](mailto:safli@mail.ru)

На сегодняшний день ученые активно занимаются разработкой композитов графен/металл, которые будут сочетать в себе высокую прочность, пластичность и твердость [1]. В данной работе методом атомистического моделирования исследуются прочность и деформационное поведение композитов графен/Ni, графен/Cu и графен/Al при одноосном растяжении.

На рис. 1а показаны начальные структуры композитов графен/металл, полученные деформационно-термической обработкой [2]. Для оценки прочности, композитные материалы подвергаются одноосному растяжению. На рис. 1б показаны кривые напряжение-деформация после одноосного растяжения. Установлено, что самой высокой прочностью (89,5 ГПа) обладает композит графен/Ni. Это можно объяснить наличием сильной связи между Ni и графеном, за счет которой уже на первых этапах обработки чешуйки графена оборачиваются вокруг наночастиц Ni, формируя жесткие структурные элементы. При гидростатическом сжатии эти элементы трансформируются в прочную графеновую сетку с равномерно распределенными атомами Ni (см. рис. 1а). Композиты графен/Cu и графен/Al имеют близкие значения предела прочности 35,1 и 36,8 ГПа соответственно. Однако, в отличие от Ni, эти металлы слабо взаимодействуют с графеном [3], за счет чего в процессе деформационно-термической обработки они коагулируют. Это снижает прочность композита, поскольку крупные частицы металла мешают формированию прочной однородной графеновой сетки с большим числом ковалентных связей.

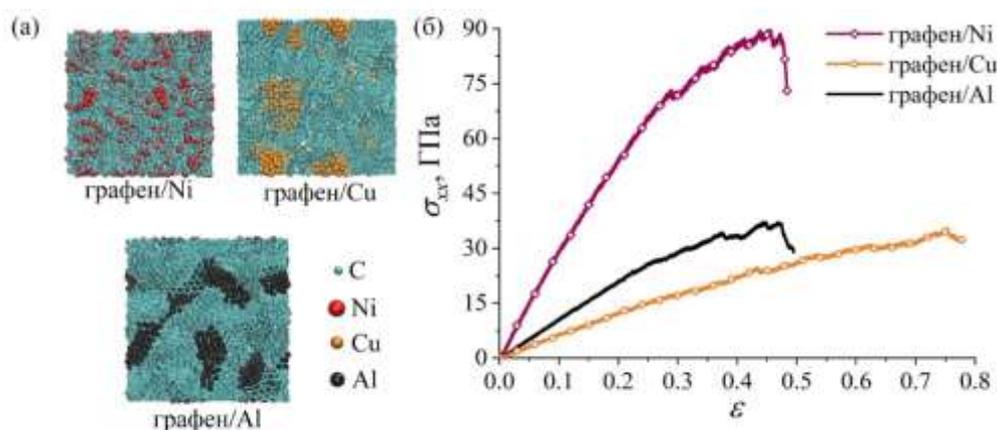


Рис. 1. (а) Начальные структуры композитов графен/металл. (б) Кривые напряжение-деформация после одноосного растяжения для композитов графен/металл.

Результаты моделирования показывают, что прочность композита с графеновой матрицей сильно зависит от металла-наполнителя. Если металл-наполнитель слабо взаимодействует с графеном, то при формировании композита образуются крупные наночастицы металла, которые препятствуют формированию однородной графеновой сетки, что снижает прочностные свойства композита.

## Литература

1. J.A. Baimova, S.A. Shcherbinin. // Materials. 2023. V. 16. № 1. P. 202.
2. L.R. Safina, J.A. Baimova, et al. // Phys. Status Solidi RRL. 2021. P. 2100429.
3. L.R. Safina, E.A. Rozhnova, et al. // Comput. Phys. Commun. 2024. V. 301. P. 109235.

## ОСВОЕНИЕ ЛАЗЕРНЫХ ТЕХНОЛОГИЙ В ИПСМ РАН

**Сафиуллин Р.В., Малышева С.П., Руденко О.А., Сафиуллин А.Р.**

*Институт проблем сверхпластичности металлов РАН, Уфа, Россия*  
dr\_rvs@mail.ru, svufa@mail.ru, d12art@mail.ru

Лазерные технологии – это современные высокотехнологичные методы, основанные на использовании лазерных излучений. Лазеры имеют широкий спектр применения в различных сферах, включая медицину, науку, промышленность и технологии. Лазерные технологии представляют собой уникальное средство для получения мощного, узконаправленного света, что обеспечивает высокую точность и контролируемость процессов [1]. Благодаря максимальной эффективности и высокой производительности, лазерные технологии в промышленности сегодня находят довольно широкое применение. Высокая точность фокусирования лазерного луча позволяет исключить вероятность деформирования поверхности обрабатываемого материала. Лазерное излучение плавит малое количество металла, что обеспечивает экономичность при проведении различного рода работ.

Лазерные технологии используются для выполнения следующих технологических операций:

- сварки;
- резки;
- маркировки и гравировки;
- термообработки;
- сверления отверстий и пр.

В настоящее время области применения лазеров расширяются с каждым днем. А все благодаря многочисленным преимуществам данной технологии. Доля энергии, употребляемой индустриально развитыми странами в виде лазерного луча, стремительно растет. Развитие многих отраслей промышленности, науки и техники, в настоящее время практически невозможно представить без применения лазеров и устройств на их основе. С появлением на рынке переносного лазерного оборудования, возможности лазерных технологий в сварочных процессах значительно расширились. Это оборудование активно используется для резки, наплавки, очистки и термообработки металлов. Лазерные технологии обладают множеством преимуществ, влияющих на характеристики продукции: они повышают качество и производительность, снижают себестоимость, обеспечивают экологическую чистоту производства и позволяют достигать высоких технических и экономических результатов. Лазерная сварка используется в различных отраслях промышленности, включая металлургию, авиастроение, судостроение, автомобилестроение и машиностроение. Ее специфические особенности делают технологию привлекательной и часто незаменимой для решения технических задач. Среди таких особенностей можно выделить:

- высокая плотность мощности, реализующая механизм «кинжального» проплавления;
- высокие механические свойства сварных соединений;
- точное дозирование энергии в зону сварки.

Лазерная сварка с использованием непрерывного излучения осуществляется на скоростях, значительно превышающих традиционные методы. Применение этой технологии уменьшает размер сварочной ванны и перегрев окружающего металла. Высокая концентрация энергии обеспечивает быстрый нагрев и охлаждение шва и околошовной зоны, что минимизирует размер зоны термического влияния и деформации сварных конструкций, а также повышает прочностные характеристики соединений. На рис. 1 схематично показано, что ширина зон термического влияния и сварного шва при лазерной сварке значительно меньше, чем при всех видах аргонодуговой сварки. Лазерные технологии характеризуются высокой экономической эффективностью благодаря малым затратам энергии на единицу

длины шва. Это определяется соотношением мощности излучения к скорости ведения процесса. При минимальном зазоре между свариваемыми кромками сварка осуществляется за счет плавления только основного металла. Глубокое проплавление позволяет исключить операцию подготовки кромок. Также отсутствует необходимость использования вакуумных камер, а простота транспортировки лазерного излучения к свариваемым деталям обеспечивает высокую маневренность и возможность обработки труднодоступных мест. Таким образом, технология процесса лазерной сварки металлов представляет собой современное и эффективное решение для различных промышленных задач, предлагая преимущества в качестве, производительности и экономичности [2].

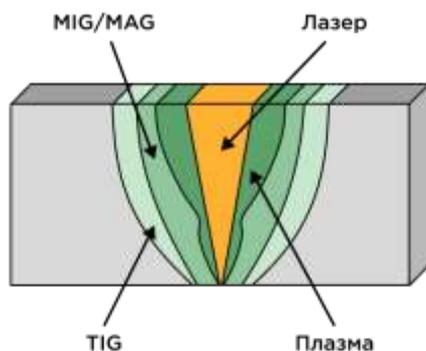


Рис. 1. Образование сварочной ванны с использованием различных источников сварки

Освоение лазерных технологий в ИПСМ РАН было начато год назад в 2023 году, после приобретения лазерного оборудования в отечественной фирме ООО Rokkels. Была приобретена система ручной лазерной сварки P-Weld 1500 (рис. 2). Это универсальное решение, простое в освоении и эксплуатации. Данное устройство позволяет проводить сварочные работы быстро и качественно. Модульная конструкция дает возможность собрать модель, которая наилучшим образом отвечает вашим требованиям. В устройстве используется волоконный многомодовый лазер мощностью до 1500 Вт. Устройство обеспечивает следующие режимы работы: непрерывный, импульсный, прихваточный, стежками и пиковый.



Рис. 2. Система ручной лазерной сварки P-Weld 1500

Также было приобретено устройство для подачи присадочной проволоки (рис. 3 а), и компактное устройство для лазерной очистки и обработки поверхностей F-Clean CS-S (рис. 3б). Для полуавтоматической лазерной сварки используется механизм подачи проволоки, который обеспечивает удобную подачу проволоки с возможностью регулировки скорости от 60 до 600 см/мин. F-Clean CS-S - компактное устройство для лазерной очистки обеспечивает безопасное и комфортное перемещение в процессе работы. При транспортировке пистолет находится внутри кейса. Мощность устройства - 50-100 Вт. Для проведения автоматизированной лазерной сварки в фирме ООО Rokkels был приобретён робот UR5e (рис. 3 в). Это универсальный, легкий промышленный коллаборативный робот, предназначенный для автоматизации работы с малым весом. UR5e идеально сбалансирован в

соотношении размеры/мощность благодаря полезной нагрузке 5 кг и радиусу 850 мм., он легко программируется и быстро настраивается. Главное преимущество автоматизированной лазерной сварки — стабильно воспроизводимый результат за короткое время без человеческого фактора. Роботизированный комплекс может осуществлять сварку и подготавливать сварной шов, а затем очищать готовое сварное соединение от окислов и следов побежалости. В результате получаются одинаковые изделия товарного вида без необходимости постобработки. Система может быть встроена в существующую производственную линию. Процесс автоматизации позволяет настраивать параметры сварки, режим работы лазера, параметры развертки лазерного излучения: изменение ширины излучения, включение и отключение в заданные моменты.



Рис. 3. Устройство для подачи присадочной проволоки (а), устройство для лазерной очистки и обработки поверхностей F-Clean CS-S (б), легкий промышленный коллаборативный робот UR5e (в)

С целью быстрого и успешного освоения приобретенного оборудования специалисты ИПСМ РАН прошли обучение в Национальной школе сварки (RWT) [2] и фирме ООО Pokkels [3]. Благодаря знаниям и опыту профессионалов из Национальной школы сварки сотрудники ИПСМ РАН освоили ручную и полуавтоматическую лазерную сварку. Удалось обучиться регулировкам режимов сварки и сварить опытные образцы стыковых соединений листовых заготовок из нержавеющей стали 12X18H10T и титановых сплавов ВТ6 и ВТ14. В фирме ООО Pokkels было проведено обучение программированию для автоматизированной лазерной сварки с помощью коллаборативного робота UR5e, а также навыкам ручной лазерной очистки с помощью аппарата F-Clean CS-S. Сваренные в автоматическом режиме образцы и обработанные пластины в настоящее время проходят исследования.

#### Литература

1. <https://www.photonics-expo.ru/ru/articles/lazernye-tekhnologii/>.
2. <https://www.ruswt.ru/>.
3. <https://www.pokkels.ru/>

# МОДЕЛЬ ВЛИЯНИЯ ПРИМЕСЕЙ НА ПЕРВИЧНУЮ РЕКРИСТАЛЛИЗАЦИЮ В ЧИСТЫХ МЕТАЛЛАХ

Н.В. Сахаров

ННГУ им. Н.И. Лобачевского, Нижний Новгород  
nvsaharov@nifti.unn.ru

Результаты экспериментальных исследований, посвященных анализу влияния примесей на первичную рекристаллизацию чистых металлов, весьма противоречивы. В одних работах наблюдается рост температуры начала рекристаллизации  $T_{HP}$  с увеличением содержания примесей, в других – падение температуры начала рекристаллизации при увеличении их концентрации [1, 2]. Энергия активации рекристаллизации  $Q$  также может монотонно возрастать или убывать с ростом содержания примесей  $C_V$ . Также встречаются работы, в которых зависимость  $Q(C_V)$  имеет более сложный вид [3].

Анализ теоретических работ, посвященных исследованию влияния примесей (химической чистоты) на первичную рекристаллизацию, показывает, что модели, которые описывали бы количественную взаимосвязь энергии активации рекристаллизации и химической чистоты материала, в настоящее время отсутствуют.

В настоящем исследовании представлены результаты построения модели влияния примесей на первичную рекристаллизацию в чистых металлах. Результаты моделирования сопоставлены с результатами экспериментальных исследований первичной рекристаллизации в меди разной чистоты.

В предлагаемой модели используются методы и подходы, развитые в теории неравновесных границ зерен [4]. Согласно этой теории, диффузионные свойства границ зерен (в том числе, коэффициент зернограничной диффузии  $D_b^*$  и энергия активации диффузии по границам зерен  $Q_b^*$ ) определяются относительным свободным объемом границ  $\alpha$ . Величина  $\alpha$  может изменяться при попадании примесей в границы зерен. Зависимость  $Q_b^*(\alpha)$  имеет следующий вид:

$$Q_b^* = Q_L + W_1 \left( \frac{\alpha^*}{\alpha_0 + \Delta\alpha} - 1 \right) + W_2 \left( \sqrt{\frac{\alpha^*}{\alpha_0 + \Delta\alpha}} - 1 \right). \quad (1)$$

В формуле (1)  $Q_L$  – энергия активации диффузии в расплаве,  $\alpha_0$  и  $\alpha^*$  – начальное и критическое значение относительного свободного объема, соответственно,  $\Delta\alpha$  – изменение относительного свободного объема, обусловленное попаданием примесей в границы (в случае уменьшения свободного объема значение  $\Delta\alpha$  отрицательно).  $W_1$  и  $W_2$  – коэффициенты, значения которых зависят от термодинамических характеристик материала: удельной теплоты плавления, энергии границы и энтальпии поверхности раздела «жидкость – кристалл» [4].

Изменение относительного свободного объема, вызванное попаданием атомов примеси в границы зерен, вычисляется из уравнения:

$$\Delta\alpha = C_b \frac{\Delta V}{V_m}, \quad (2)$$

где  $C_b$  – концентрация примеси в границах зерен,  $V_m$  – скачок объема металла при плавлении. Величина  $\Delta V$  вычисляется по формуле:

$$\Delta V = \frac{V_2 - V_1}{V_1}, \quad (3)$$

где  $V_2$  и  $V_1$  – атомный объем примеси и основного металла, соответственно. Значение  $\Delta V$  положительно, если  $V_2 > V_1$ , и отрицательно, если  $V_2 < V_1$ .

Величину  $C_b$  можно определить, зная объемную концентрацию примеси  $C_V$  и значение коэффициента распределения  $K_C$ :

$$C_b = C_V \cdot \frac{\alpha_0}{K_C}. \quad (4)$$

Подстановка (4) в (2) дает следующее выражение для изменения относительного свободного объема, обусловленного попаданием примеси в границы:

$$\Delta\alpha = \frac{\alpha_0}{V_m} C_V \frac{\Delta V}{K_C}. \quad (5)$$

При вычислении  $\Delta\alpha$ , обусловленного попаданием атомов нескольких примесей в границы зерен, предыдущая формула записывается в виде:

$$\Delta\alpha = \frac{\alpha_0}{V_m} \sum_i C_V^{(i)} \frac{\Delta V^{(i)}}{K_C^{(i)}}, \quad (6)$$

где каждой примеси соответствует свое значение индекса  $i$ . При этом предполагается, что из-за малой концентрации примесей они не взаимодействуют друг с другом; также не учитывается явление конкурентной сегрегации.

Подстановка (6) в (1) приводит к следующей формуле для вычисления  $Q_b^*$  при разных значениях  $C_V$ :

$$Q_b^*(\alpha) = W_1 \left( \frac{\alpha^*}{\alpha_0} \cdot \frac{V_m}{V_m + \sum_i C_V^{(i)} \cdot \Delta V^{(i)} / K_C^{(i)}} - 1 \right) + W_2 \left( \sqrt{\frac{\alpha^*}{\alpha_0} \cdot \frac{V_m}{V_m + \sum_i C_V^{(i)} \cdot \Delta V^{(i)} / K_C^{(i)}} - 1} \right) + Q_L. \quad (7)$$

Для сопоставления результатов моделирования с экспериментом были проведены экспериментальные исследования кинетики первичной рекристаллизации в меди чистотой 99,99%, 99,995% и 99,9995%. По результатам эксперимента были найдены значения энергии активации рекристаллизации  $Q_b^{* \text{эксп}}$ , равные 7,1  $kT_m$ , 6,8  $kT_m$  и 6,5  $kT_m$  для меди чистотой 99,99%, 99,995% и 99,9995%, соответственно.

Сопоставление результатов моделирования с результатами эксперимента осуществляли следующим образом. Из результатов химического анализа меди разной чистоты определяли концентрации основных примесей, после чего вычисляли значение величины  $\sum_i \frac{1}{i} \cdot \frac{\Delta V^{(i)}}{K_C^{(i)} \cdot V_m}$ , входящей в уравнение (7). После этого строили зависимость  $Q_b^*(C_V)$  при разных значениях исходного свободного объема  $\alpha_0$ . Далее находили такие значения  $\alpha_0^{\text{эксп}}$ , при которых экспериментальные значения  $Q_b^{* \text{эксп}}$  лежат ближе всего к графикам теоретических зависимостей. После этого при найденном значении  $\alpha_0$  вычисляли расчетное значение  $Q_b^{* \text{расч}}$  по формуле (7). Расчетное значение свободного объема  $\alpha^{\text{расч}}$  вычисляли из уравнения (6) при  $\alpha_0 = \alpha_0^{\text{эксп}}$ .

Результаты расчетов приведены в таблице 1.

Таблица 1. Экспериментальные и расчетные значения энергии активации первичной рекристаллизации и исходного свободного объема

Чистота меди	$\alpha_0^{\text{эксп}}$	$Q_b^{* \text{эксп}}, kT_m$	$Q_b^{* \text{расч}}, kT_m$	$\alpha^{\text{расч}}$
99,99%	0,41	6,5	6,5	0,41
99,995%	0,41	6,8	6,9	0,40
99,9995%	0,41	7,1	6,9	0,39

Сравнение экспериментальных величин энергии активации рекристаллизации с расчетными показывает, что результаты расчета хорошо согласуются с результатами эксперимента.

#### Литература

1. С.С. Горелик, С.В. Добаткин, Л.М. Капуткина. Рекристаллизация металлов и сплавов. М.: Издательство МИСиС, 2005. 431 с.
2. P. Bartuska. Relation between microhardness and recrystallization of nickel // Czechoslovak Journal of Physics B. 1970. V. 20. P. 1329-1332.
3. С.Н. Pitt, P.L. Tayler, D.L. Van Wagoner. The Effect of Small Amounts of Ag, Se, and Sn on the Recrystallization of Copper // Metallurgical Transactions A. 1979. V. 10. P. 809-814.
4. В.Н. Чувильдеев. Неравновесные границы зерен в металлах. Теория и приложения. М.: Физматлит, 2004. 304 с.

# ИССЛЕДОВАНИЕ КАЧЕСТВА СОЕДИНЕНИЙ ЛИСТОВ ИЗ ТИТАНОВОГО СПЛАВА ВТ6, ПОЛУЧЕННЫХ ПРИ ДИФфуЗИОННОЙ СВАРКЕ

**С.В. Семенов, С.П. Малышева, Р.В. Сафиуллин**

*Институт проблем сверхпластичности материалов РАН, Уфа  
semenov.semen2001@mail.ru*

Диффузионная сварка (ДС) – это способ сварки давлением материалов в твёрдом состоянии с формированием монолитного соединения вследствие возникновения связей на атомарном уровне, образующихся в результате максимального сближения контактных поверхностей за счёт локальной пластической деформации при повышенной температуре и обеспечивающих взаимную диффузию в приповерхностных слоях соединяемых материалов [1]. Благодаря ДС получают уникальные конструкции из различных материалов. Титановый сплав ВТ6 или его зарубежный аналог Ti-6Al-4V широко применяются в промышленности для изготовления конструкций диффузионной сваркой. Титановый сплав ВТ6 получил широкое применение в авиационной промышленности, что обусловлено уникальным сочетанием физико-механических и технологических свойств: относительно низкая плотность, высокая удельная прочность, коррозионная стойкость, жаропрочность [2].

Целью данной работы является исследование качества соединений листов из титанового сплава ВТ6, полученных при диффузионной сварке.

Материалом для исследования являлись листы из титанового сплава ВТ6 с химическим составом, соответствующим ГОСТ 19807-91, с температурой полного полиморфного превращения  $\alpha \rightarrow \beta$  970°C, а также сварные соединения из листов, полученные ДС при 800, 850 и 920°C. Известно, что для сплава ВТ6 с размером зёрен от 2 до 10 мкм традиционная температура диффузионной сварки лежит в интервале 900-925°C, время выдержки при постоянном давлении равном  $(0,1-0,2) \sigma_T$  составляет от 1 до 3 часов [3]. В данной работе была предложена традиционная температура для ДС, а также более низкая температура. ДС проводилась при температурах 800, 850 и 920°C под давлением 40 МПа на протяжении 2 часов в вакуумной печи. Исследование качества соединения проводилось в различных частях сварных образцов: в середине образцов и по краям. Качество соединения оценивалось по всей длине соединений, а протяжённость пор и средний размер пор на длине 4 мм для каждого состояния.

Исследования микроструктуры исходных листов до ДС показало, что листы имеют двухфазную структуру, представляющую собой зёрна первичной  $\alpha$  – фазы глобулярной формы и мелкодисперсную смесь  $\alpha + \beta$  – фаз, выделяющуюся по границам зёрен. Размер зерна первичной  $\alpha$  – фазы составляет  $7,43 \pm 0,13 \mu\text{m}$ , а её объёмная доля равна 67,75%.

На рис. 1 представлены зоны диффузионного соединения образцов, полученных ДС при 800, 850 и 920°C. Видно, что листы при всех исследуемых температурах соединились качественно. На протяжении всей линии соединения образцов не было зафиксировано крупных пор, непроваров, трещин. У пакета листов, полученных ДС при 800 и 850°C, изредка по линии диффузионного соединения встречаются единичные поры размером около  $0,5 \mu\text{m}$ . У пакета листов, полученного ДС при 920°C, наблюдаются также единичные поры в зоне сварного соединения, а в некоторых участках обнаружены скопления из пор, размером около  $0,5 \mu\text{m}$ , однако доля таких участков незначительна. Подобная картина наблюдалась в образцах как по середине, так и с краю. В зоне соединения микроструктура также состоит из глобулярных зёрен первичной  $\alpha$  – фазы и мелкодисперсной смеси  $\alpha + \beta$  – фаз. Размер зёрен при температурах ДС 800, 850 и 920°C незначительно увеличился. В таблице 1 представлены значения протяжённости пор по линии диффузионного соединения исследуемых образцов, средний размер пор и средний размер зерен в сварных соединениях в зависимости от температуры ДС. По таблице 1 построена зависимость протяжённости пор и среднего размера пор от температуры ДС, представленная на рис 2.

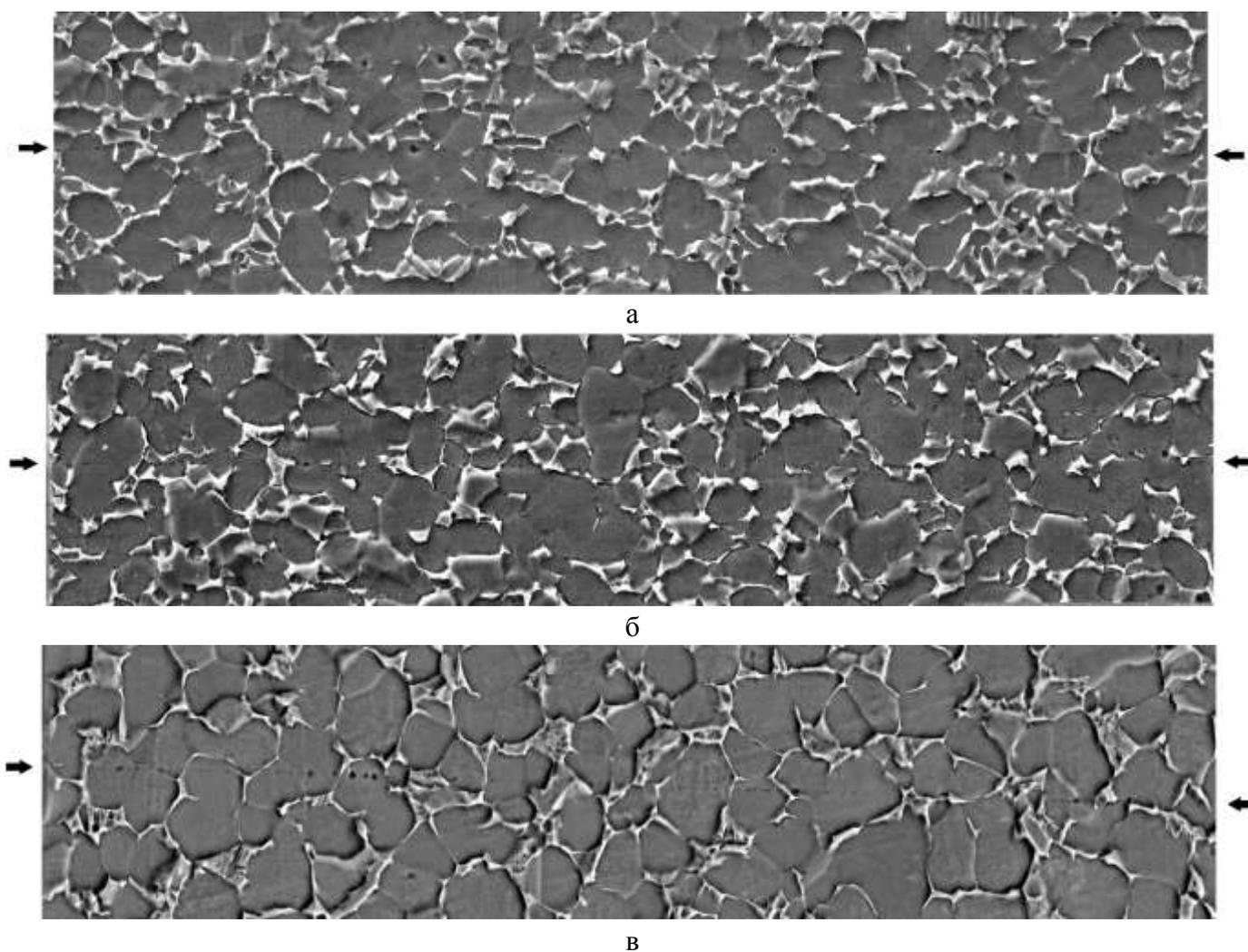


Рис. 1. Сварные соединения листов из титанового сплава ВТ6, полученные ДС при температурах: а) 800°C, б) 850°C, в) 920°C. Стрелками указаны линии соединения двух листов

Таблица 1. Результаты протяжённости пор, среднего размера пор и среднего размер зёрен первичной  $\alpha$  – фазы в сварных соединений из листов сплава ВТ6

Температура ДС, °C	Протяжённость пор, %	Средний размер пор, $\mu\text{m}$	Средний размер зёрен, $\mu\text{m}$
800	$2,60 \pm 0,62$	$0,44 \pm 0,03$	$9,68 \pm 0,16$
850	$2,35 \pm 0,46$	$0,47 \pm 0,03$	$9,89 \pm 0,09$
920	$4,32 \pm 1,80$	$0,56 \pm 0,03$	$10,99 \pm 0,11$

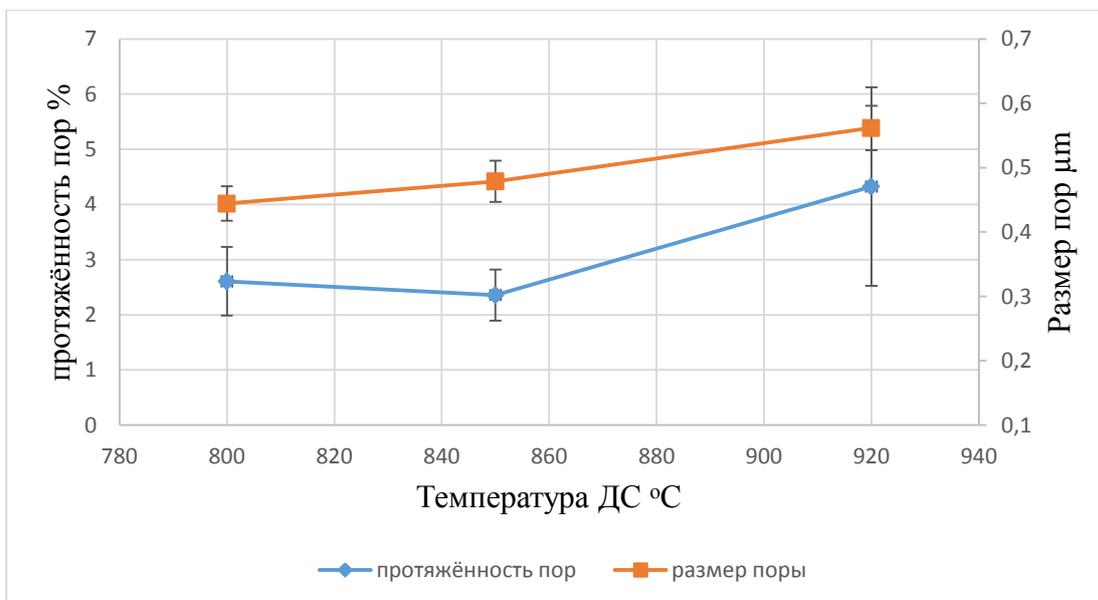


Рис. 2. Зависимость протяженности пор и размера пор от температуры ДС

Из данных таблицы 1 и рис. 2 можно заметить, что с увеличением температуры ДС протяженности пор и размера пор увеличиваются. Причём при температурах 800°C и 850°C эти значения примерны одинаковы, а при 920°C виден небольшой рост значений протяженности и размера пор. При этом так же виден рост размера зерна при ДС при 920°C на 12%. Вероятно, рост протяженности и размера пор обусловлены тем, что с повышением температуры ДС происходит рост зёрен из-за развития собирательной рекристаллизации микроструктуры. Вследствие чего более крупным зёрнам сложнее приспособляться к заполнениям неровностей при ДС, что приводит к образованию пор.

Таким образом, в результате проведённого исследования установлено, что при температурах диффузионной сварки 800, 850 и 920°C получаются качественные соединения листов из титанового сплава ВТ6. Показано, что чем ниже температура ДС (в исследованном диапазоне 800-920°C), тем меньше зерно первичной  $\alpha$  – фазы в соединениях и тем качественнее сварное соединение. Тем не менее объёмная доля пор во всех исследованных соединениях не превышает 5%. Следовательно, данная работа показала, что диффузионную сварку для листов из сплава ВТ6 с размером зёрен 5-10 мкм можно проводить при температурах 800-850°C, причём при этих температурах диффузионные соединения получаются даже более качественные, а обработка более экономически выгодная. Например, при снижении температуры обработки, по сравнению с традиционным методом ДС (при температурах 900 °C и выше) требуется менее жаропрочная и более дешёвая оснастка. Снижение температуры деформации позволит снизить затраты на электроэнергию. Кроме того, при высоких температурах в титановых сплавах образуется хрупкий альфирированный слой на поверхности получаемых изделий, а снижение температуры обработки уменьшает его толщину, что даёт возможность сократить время и затраты на последующую механическую обработку изделий. Также благодаря понижению температуры обработки в изделиях сохраняется мелкозернистый размер зерна, что обеспечивает повышенный комплекс механических свойств.

#### Литература

1. С. Н. Козловский. Введение в сварочные технологии. СПб.: Учебное пособие. Издательство Лань. 2022. 416 с.
2. И.В. Золотов, К.Н. Рамазанов // Вестник УГАТУ. 2016. Т. 20. № 2 (72). С. 23–28.
3. А.А. Круглов, М.Х. Мухаметрахимов // Вестник Нижегородского университета им. Н.И. Лобачевского. 2013. № 2 (2). С. 120–124

# МОДЕЛИРОВАНИЕ МАГНИТНЫХ СВОЙСТВ БИСЛОЙНЫХ ПЛЕНОК С РЕШЕТКОЙ АНТИТОЧЕК МЕТОДОМ МОНТЕ-КАРЛО

**С.С. Симакова, И.В. Тихомиров, С.В. Белим**

*Омский государственный технический университет, Омск*  
sofyabelim@mail.ru

Ферромагнитные пленки с решеткой антиточек являются одними из перспективных наноструктурированных объектов [1,2]. Решетка антиточек формируется на этапе напыления пленки и представляет массив пор, расположенных в узлах двумерной сетки [3,4]. Решетка антиточек имеет квадратную или гексагональную структуру. Размеры и форма пор одинаковы. Как правило, антиточки организованы в квадратную или гексагональную решетку. Размеры пор и период их расположения позволяют регулировать магнитные свойства системы [3,4], что является их определяющим свойством в устройствах спинтроники. Второй способ управления магнитным поведением пленки состоит в изготовлении бислойных пленок [5,6]. Эти системы состоят из двух слоев с различной магнитной восприимчивостью. Первый слой, называемый магнитотвердым, имеет большую коэрцитивную силу и требует больших магнитных полей для перемагничивания. Второй слой, магнитомягкий, обладает значительно более низкой коэрцитивностью. За счет взаимодействия на границе слои оказывают взаимное влияние на магнитный момент друг друга. Изменения толщины магнитомягкого слоя позволяет регулировать коэрцитивную силу и энергию перемагничивания всей пленки. Изготовление бислойных пленок с решеткой антиточек дает широкие возможности в создании пленок с заданными магнитными свойствами с помощью выбора их геометрических параметров.

В данной работе выполнено компьютерное моделирование процесса перемагничивания бислойных ферромагнитных пленок с решеткой антиточек методом Монте-Карло. При моделировании использована модель Изинга и алгоритм Метрополиса.

Моделируемая система состоит из двух ферромагнитных пленок. Толщина магнитотвердой пленки составляет  $D_1$  моноатомных слоев (ML), толщина магнитомягкой пленки -  $D_2$ . Материалы пленок обладают различной магнитной восприимчивостью. В рамках модели Изинга это приводит к различию в величине обменных интегралов взаимодействия спинов атомов. Для магнитотвердой пленки обменный интеграл равен  $J_1$ , а для магнитомягкой -  $J_2$  ( $J_1 > J_2$ ). Решетка антиточек моделируется как упорядоченный массив пор квадратного сечения со стороной  $a$ . Поры расположены в узлах квадратной сетки с периодом  $d$ . Все геометрические величины измеряются в межатомных расстояниях. Каждому атому номером  $i$  сопоставляется спин  $S_i$ , который может принимать два значения (+1/2 или -1/2). Гамильтониан системы равен сумме энергий парных взаимодействий спинов ближайших соседей.

$$\begin{aligned}
 H_0 = & -J_1 \sum_{\substack{\langle i,j \rangle \\ 0 \leq z_1, z_2 < D_1}} S_i(z_1)S_j(z_2) - J_2 \sum_{\substack{\langle i,j \rangle \\ D_1 \leq z_1, z_2 < D_1 + D_2}} S_i(z_1)S_j(z_2) \\
 & - \sqrt{J_1 J_2} \sum_{\substack{\langle i,j \rangle \\ z_1 = D_1 - 1, z_2 = D_1}} S_i(z_1)S_j(z_2) + \mu_B h_0 \sum_i S_i(z_1) \quad \#(1)
 \end{aligned}$$

Здесь запись вида  $S_i(z_1), S_j(z_2)$  обозначает величины спинов  $i, j$ , которые принадлежат системе и являются ближайшими соседями. Они находятся на слоях с аппликатами  $z_1, z_2$  соответственно. Первое слагаемое отражает взаимодействие соседних спинов в слоях магнитотвёрдой плёнки. Второе слагаемое описывает взаимодействие соседних спинов, если каждый из них принадлежит магнитомягкой плёнке. Третье слагаемое определяет взаимодействие спинов на интерфейсе, когда один из соседей является атомом магнитотвёрдого вещества, а другой магнитомягкого. Для обменных интегралов в этом случае использовано правило объединения Лоренца-Бертло. Четвёртое слагаемое описывает взаимодействие системы с внешним магнитным полем.

При моделировании удобно оперировать относительными единицами. Поэтому для упрощения анализа влияния значения обменных интегралов вводится их отношение:  $R = J_2/J_1 < 1$ . В таком случае гамильтониан можно записать в единицах обменного интеграла  $J_1$ :  $H = H_0/J_1$ , в таком случае также нормируется величина внешнего поля:  $h = h_0/J_1$ .

Система рассматривалась при температуре  $T=2.5$ , которая ниже точки Кюри для обеих пленок. Компьютерное моделирование проводилось для пленок с фиксированной толщиной магнитотвёрдого слоя  $D_1=8 ML$  ( $ML$  – моноатомный слой). Толщина магнитомягкого слоя изменялась от  $D_2=2 ML$  до  $D_2=8 ML$  с шагом  $\Delta D_2=2 ML$ . Размеры системы изменялись от  $L=32$  до  $L=96$  с шагом  $\Delta L=16$ . Отношение обменных интегралов варьировалось от  $R=0.4$  до  $R=0.8$  с шагом  $\Delta R=0.1$ . При моделировании пленки с решеткой антиточек использовались поры с линейными размерами  $a=2$ . Период решетки антиточек принимал значения:  $d=4, d=8, d=16$ . На рисунке 1 представлены петли гистерезиса для пленок с различной толщиной магнитомягкого слоя  $D_2$ , отношением обменных интегралов  $R$  и периодом решетки антиточек  $d$ .

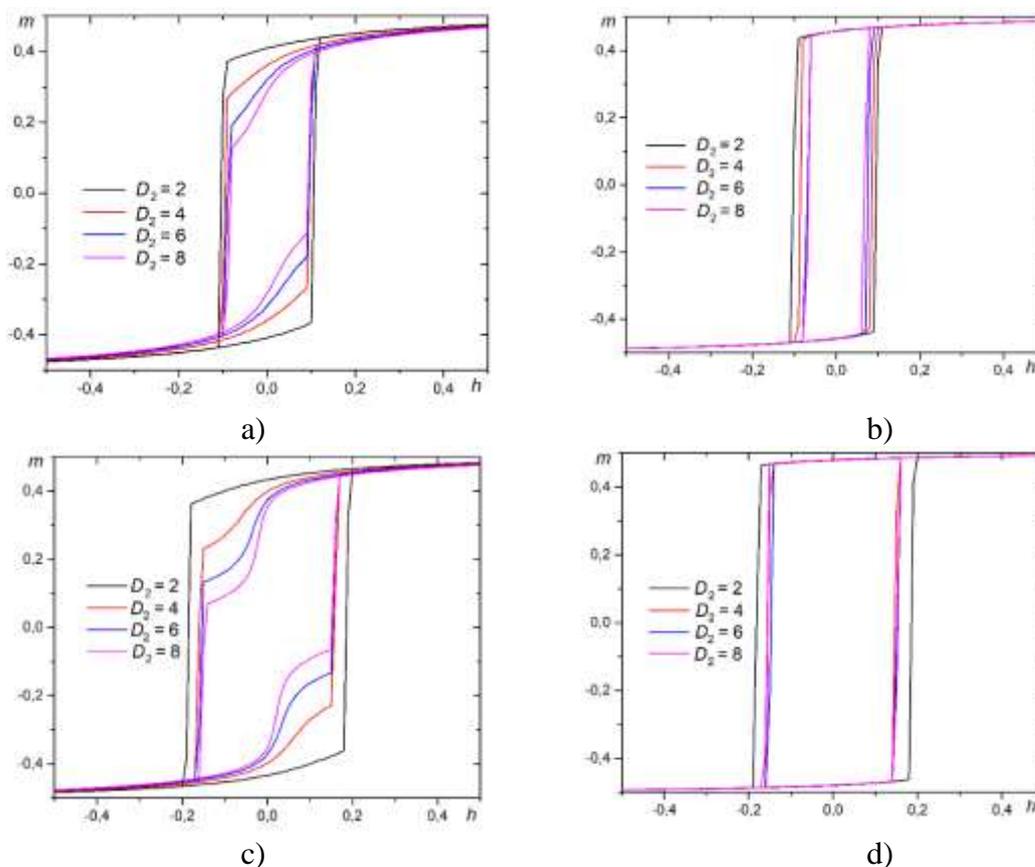


Рис. 1. Петли гистерезиса для пленок с различной толщиной магнитомягкого слоя  $D_2$ , отношением обменных интегралов  $R$  и периодом решетки антиточек  $d$ : а)  $R = 0.4, a = 2, d = 4$ , б)  $R = 0.4, a = 2, d = 8$ , в)  $R = 0.8, a = 2, d = 16$ , г)  $R = 0.8, a = 2, d = 16$ .

Как видно из рисунка 1 магнитомягкая составляющая пленки оказывает существенное влияние на процесс перемагничивания бислоистой пленки только при значительном отличии их обменных интегралов. Если обменные интегралы слоев близки по значению ( $R \geq 0.8$ ), то форма петли гистерезиса не изменяется. При этом происходит небольшое снижение коэрцитивной силы с увеличением магнитомягкого слоя.

На рисунке 2 представлены графики зависимости коэрцитивной силы  $H_C$  от отношения обменных интегралов  $R$  для пленок с толщиной магнитомягкого слоя  $D_2 = 6$  и различным периодом решетки антиоточек  $d$ .

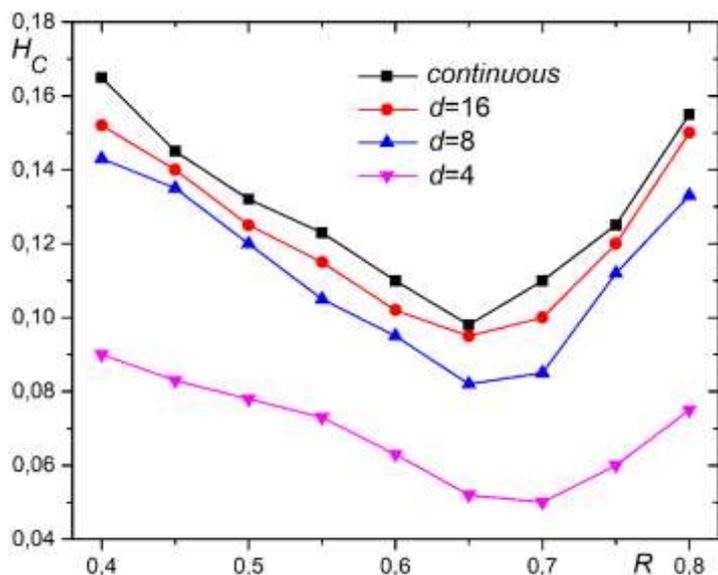


Рис. 2. Графики зависимости коэрцитивной силы  $H_C$  от отношения обменных интегралов  $R$  для пленок с толщиной магнитомягкого слоя  $D_2 = 6$  и различным периодом решетки антиоточек  $d$ .

Как видно из рисунка 2 при уменьшении периода решетки антиоточек снижается коэрцитивная сила. Это снижение можно объяснить уменьшением общего количества спинов в системе. При этом зависимость от отношения обменных интегралов имеет ярко выраженный минимум.

Исследования выполнены при финансовой поддержке РНФ в рамках научного проекта № 23-29-00108.

#### Литература

1. L.S. Moore, D. Goldhaber-Gordon // Nature Phys. 2007. V. 3. P. 295.
2. K. Seeman, H. Leiste, C. Ziebert // J. Magn. Magn. Mater. 2007. V. 316. P. e879.
3. O. N. Martyanov et al. // Phys. Rev. B. 2007. V. 75. P. 174429.
4. M. Vázquez et al. // J. Magn. Magn. Mater. 2008. V. 320. P. 1978.
5. A. Kaidatzis et al. // J. Magn. Magn. Mater. 2020. V. 498. P. 166142.
6. M. Salaheldeen et al. // Nanotechnology. 2020. V. 31. P. 485708.

## СТРУКТУРА И МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА Zn-Li-Mn, ПОДВЕРГНУТОГО ИНТЕНСИВНОЙ ПЛАСТИЧЕСКОЙ ДЕФОРМАЦИИ

**А.Р. Сиразеева, А.Р. Хасанова, Д.А. Аксенов, Р.Н. Асфандияров, Б.О. Большаков,  
М.Е. Климов, О.Б. Кулясова**

*Уфимский университет науки и технологий, г.Уфа*  
[sirazeeva.arina@mail.ru](mailto:sirazeeva.arina@mail.ru)

В современных условиях, когда развитие биомедицинских технологий происходит с удивительной скоростью, особое внимание исследователей и инженеров начинает привлекать категория биоразлагаемых ферросплавов и магниевых сплавов. Эти материалы, обладающие рядом уникальных свойств, выдвигаются на передний край разработок в группе металлических материалов, предназначенных для применения в медицинской сфере. Их выдающиеся поверхностные и механические свойства делают их особенно привлекательными для использования в качестве материалов для имплантации, что имеет огромное значение для современных медицинских процедур.

Тем не менее, несмотря на все их преимущества, магниевые сплавы и ферросплавы не являются безупречными. Они обладают определенными клиническими недостатками, которые могут снижать их пригодность для применения в клинических условиях. Эти недостатки могут стать серьезным препятствием для широкого внедрения в виде биоразлагающихся имплантатов.

В то же время, рынок материалов для медицинского применения не стоит на месте, и в последнее время на основе цинка появились инновационные биodeградируемые материалы, содержащие цинк. Эти новые материалы рассматриваются как перспективные кандидаты на роль биоразлагаемых материалов для медицинских имплантатов, и их потенциал для использования в клинической практике активно изучается специалистами в различных областях медицины и биоинженерии. Этот уникальный элемент не только является неотъемлемой частью рациона человека, но и играет чрезвычайно важную роль в поддержании его здоровья. Он активно участвует в укреплении иммунной системы, обеспечивает нормальное функционирование нервной системы и способствует проведению множества жизненно важных процессов в организме.

Если говорить о биоразлагаемых костных имплантатах, то одной из ключевых переменных, которая определяет успех их применения, является способность имплантата взаимодействовать с тканями организма. Скорость и качество процесса деградации имплантата оказывают значительное влияние на это взаимодействие.

В рамках проведенного исследования были тщательно изучены структура и механические свойства биоразлагаемого цинкового сплава Zn-0,8%Li-0,1%Mn (весовых процентов), который был подвергнут специальной обработке, включающей прокатку и интенсивную пластическую деформацию, применяя метод равноканального углового прессования.

Сплав из цинка продемонстрировал значительное улучшение характеристик прочности и пластичности после обработки. При этом он продемонстрировал умеренную пластичность, которая отсутствовала в исходном состоянии (после гомогенизации), что делает его потенциально привлекательным кандидатом для применения в области биомедицинских имплантатов.

Исследование проведено при финансовой поддержке гранта РФФИ № 24-43-00154, <https://rscf.ru/project/24-43-00154/>.

# СРАВНИТЕЛЬНЫЙ АНАЛИЗ МИКРОСТРУКТУР, ФОРМИРУЮЩИХСЯ В ПРОМЫШЛЕННОМ И МОДЕЛЬНОМ СПЛАВАХ СИСТЕМЫ Al-Cu В ПРОЦЕССЕ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОГО РАВНОКАНАЛЬНОГО УГЛОВОГО ПРЕССОВАНИЯ

О.Ш. Ситдигов

*Институт проблем сверхпластичности металлов РАН, г. Уфа  
sitdikov.oleg@imsp.ru*

Проведен анализ эволюции микроструктуры в процессе равноканального углового прессования (РКУП) при 300°C (~0,6  $T_{пл}$ ) промышленного литого сплава AA2219 (Al-6,4Cu-0,3Mn-0,18Cr-0,19Zr-0,06Fe (вес. %)) в сравнении с аналогичными данными, полученными для модельного бинарного алюминиевого сплава Al-3 вес. % Cu, не содержащего наноразмерные алюминиды переходных металлов.

Слитки сплавов AA2219 и Al-3 вес. % Cu гомогенизировали при температурах 530°C в течение 6 часов и 520°C в течение 4 часов соответственно с последующим охлаждением с печью для достижения равновесных фазовых составов. РКУП прутков диаметром 20 мм и длиной 100 мм проводили в изотермических условиях по маршруту А при 300°C до степени деформации  $\epsilon=12$ . Структуру сплавов исследовали в продольных сечениях заготовок с использованием методов оптической металлографии и сканирующей электронной микроскопии с дифракцией обратного рассеяния электронов (СЭМ-EBSD).

Полученные результаты (рис. 1-3) показали, что в сплаве 2219, подвергнутом высокотемпературному РКУП, имело место интенсивное измельчение зерен. На ранних стадиях РКУП ( $\epsilon \leq 3$ ) основные структурные изменения в сплаве были связаны с формированием однородной ячеистой/субзеренной структуры с малоугловыми ( $2^\circ \leq \Theta < 5^\circ$ ) границами, а также взаимно пересекающихся деформационных полос со среднеугловыми

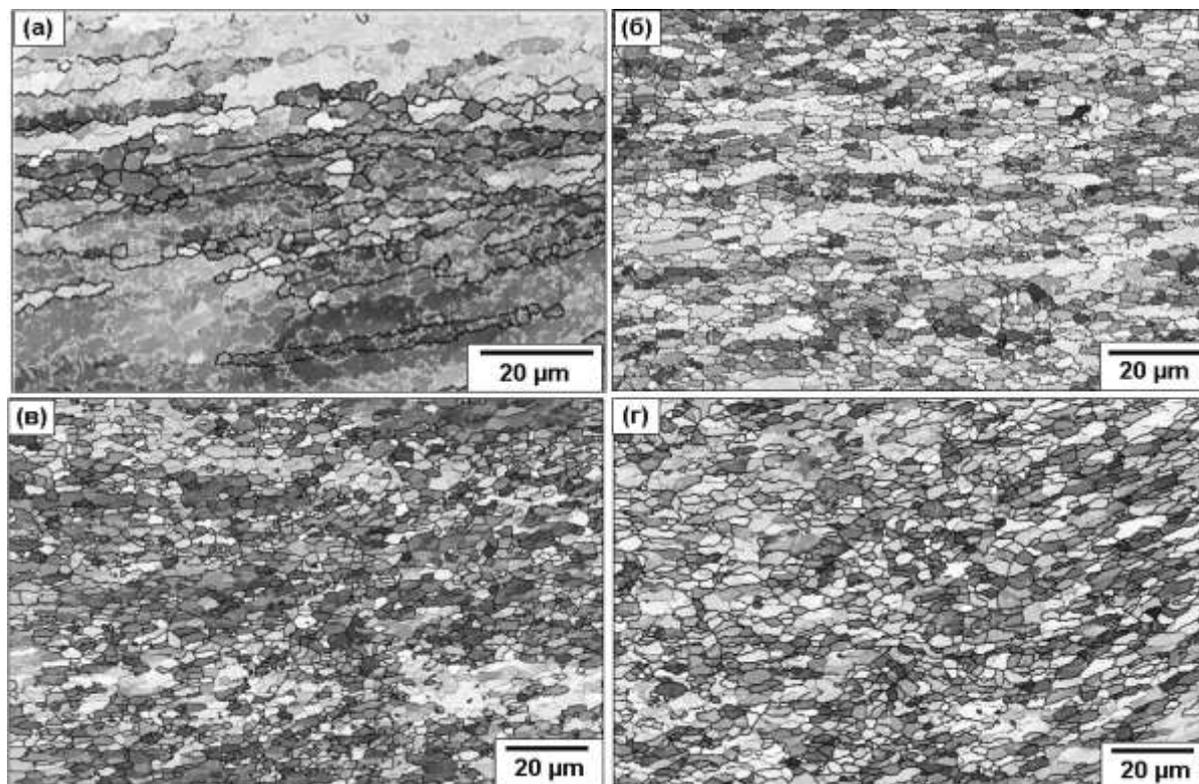


Рис. 1. Типичные СЭМ-EBSD карты восстановленных микроструктур, формирующихся в сплаве AA2219 в процессе РКУП при температуре 300°C: (а)  $\epsilon=3$ ; (б)  $\epsilon=6$ ; (в)  $\epsilon=8$ ; (г)  $\epsilon=12$ . Направление РКУП горизонтальное.

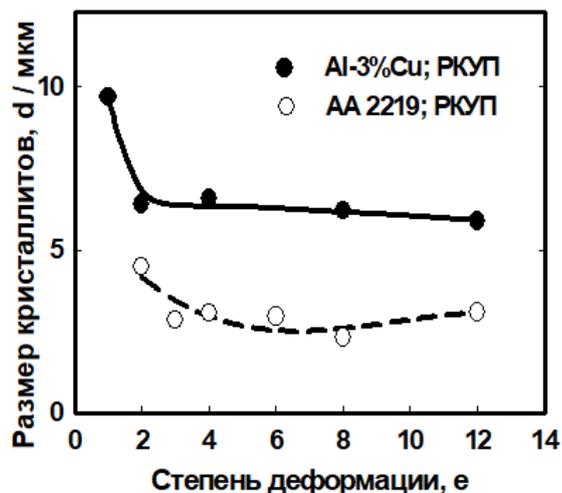


Рис. 2. Зависимость размеров зерен, формирующихся при РКУП сплавов AA2219 и Al-3%Cu, от степени деформации.

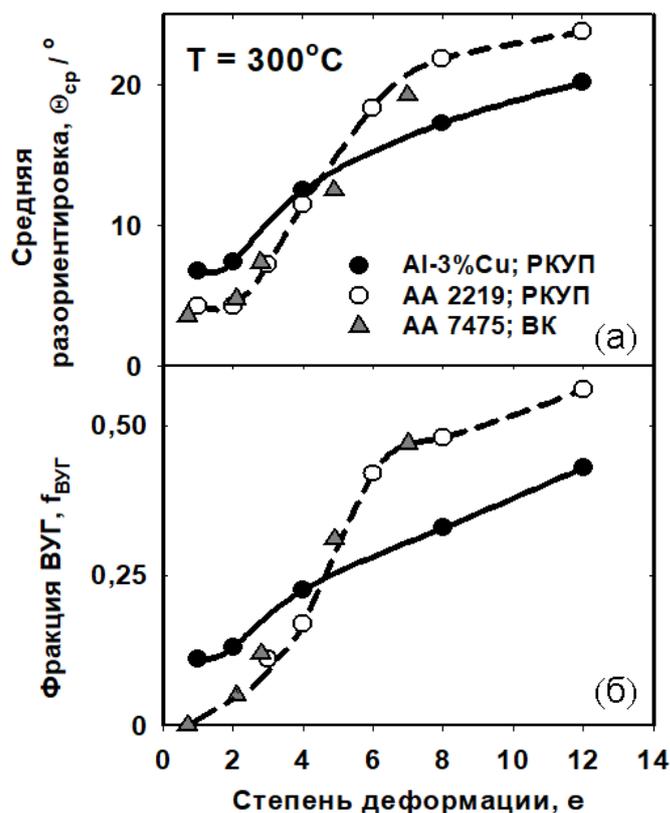


Рис. 3. Зависимости угловых параметров структуры, формирующейся при РКУП сплавов AA2219 и Al-3%Cu, от степени деформации: (а) средняя разориентировка межкристаллитных границ и (б) фракция высокоугловых границ (ВУГ). Данные для высокопрочного алюминиевого сплава AA7475, подвергнутого всесторонней ковке (ВК) при 300°C [1], приведены для сравнения.

( $5^\circ \leq \Theta < 15^\circ$ ) разориентировками границ (рис. 1а). Механизм образования новых зерен был напрямую связан с эволюцией деформационных полос в процессе РКУП. В отличие от ячеистой/субзеренной структуры, последние представляли собой перманентные структурные элементы, сохраняющие стабильность в процессе деформации. Количество деформационных

полос и их пересечений в процессе РКУП увеличивалось, что в конечном итоге приводило к фрагментации исходных зерен и последующему формированию на месте фрагментов новых кристаллитов со средним размером около 2,5-3 мкм, объемной долей около 80%, средним углом разориентировки границ около 25° и долей высокоугловых границ ( $\Theta \geq 15^\circ$ ) более 60% при  $e=12$  (рис. 1б-г, 2, 3).

При тех же условиях РКУП в сплаве Al-3 вес. % Cu формировалась микроструктура, характеризующаяся примерно в 2 раза большим размером (около 6 мкм при  $e=12$ ) (рис. 2) и в 2 раза меньшей объемной долей (около 40% при  $e=12$ ) новых кристаллитов. Эта структура также характеризовалась меньшими значениями среднего угла разориентировки межкристаллитных границ и доли высокоугловых границ (около 20° и 40% при  $e=12$  соответственно), чем в сплаве AA2219 (рис. 3). Влияние состава сплава на формирование микроструктуры при РКУП можно объяснить следующим образом.

Известно, что процесс фрагментации исходных крупных зерен деформационными полосами приводит к прогрессивной переориентации решетки матрицы в пределах этих полос, где на ранних стадиях деформации границы полос имеют среднеугловую разориентировку, а при дальнейшей деформации быстро трансформируются в высокоугловые границы [1,2]. С другой стороны, образование деформационных полос должно быть обусловлено значительной неоднородностью деформации, развивающейся в процессе обработки [2]. Возникновение градиентов деформации, предшествующих образованию деформационных полос, в сплаве AA2219 при высокой температуре 300°C могло быть связано с наличием и однородным распределением как выделений основных фаз, так и дисперсоидов. В отличие от сплава Al-3 вес. % Cu, где в структуре присутствовали только частицы  $\Theta$  фазы ( $Al_2Cu$ ), этот фактор, очевидно, обусловил гораздо более быструю эволюцию как пространственной плотности, так и разориентировок границ полос, образующихся при меньших деформациях.

Также подавление процессов формирования высокоугловых границ при более высоких температурах объясняется более высокими скоростями возврата и возрастающей ролью аннигиляции дислокаций, что ограничивает накопление дислокаций в межкристаллитных границах и приводит к формированию только субзеренной структуры [3,4]. При этом сплав Al-3 вес. % Cu характеризовался более низкой термической стабильностью, и диффузионные процессы, такие как динамический возврат и рост зерен, могли более успешно конкурировать с накоплением дефектов и образованием новых зерен при РКУП. Напротив, более высокая плотность основных упрочняющих фаз и дисперсоидов в AA2219 могла привести к более быстрому увеличению разориентировки деформационно-индуцированных дислокационных границ за счет их стабилизации и накопления в них дислокаций, а также подавления динамического возврата.

### **Благодарности**

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в соответствии с государственным заданием ИПСМ РАН. Некоторые экспериментальные результаты были получены в рамках совместных исследований с И.А. Мазуриной и И.С. Оленевой.

### **Литература**

1. O.S. Sitdikov // Lett. Mater. 2015. № 5(1). P. 74-81. DOI: 10.22226/2410-3535-2015-1-74-81
2. P.J. Hurley, F.J. Humphreys // Acta Mater. 2003. 51(4). P. 1087–1102. doi:10.1016/s1359-6454(02)00513-x.
3. Yamashita, D. Yamaguchi, Z. Horita, T.G. Langdon // Mater. Sci.Eng. 2000. A287. P. 100-106. doi:10.1016/s0921-5093(00)00836-4
4. O.S. Sitdikov, E.V. Avtokratova, R.R. Zagitov, M.V. Markushev // Lett. Mater. 2021. № 11(3). P. 332-337. doi.org/10.22226/2410-3535-2021-3-332-337.

## СМАЧИВАНИЕ РАСПЛАВОМ НИКЕЛЯ ПОВЕРХНОСТИ ВОЛЬФРАМА

Я.Ю. Слижевская<sup>1,2</sup>, В.М. Кийко<sup>2</sup>, Б.Б. Страумал<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Национальный исследовательский технологический университет «МИСИС», г. Москва

<sup>2</sup>Институт физики твердого тела РАН, г. Черноголовка Московской обл.

m2111267@edu.misis.ru

Предлагаемая работа является продолжением и расширением исследований по взаимодействию расплава никеля с твердым вольфрамом [1, 2] при растекании, адгезии, адсорбции и химических реакциях [3], а также при разработке антикоррозионных покрытий [4].

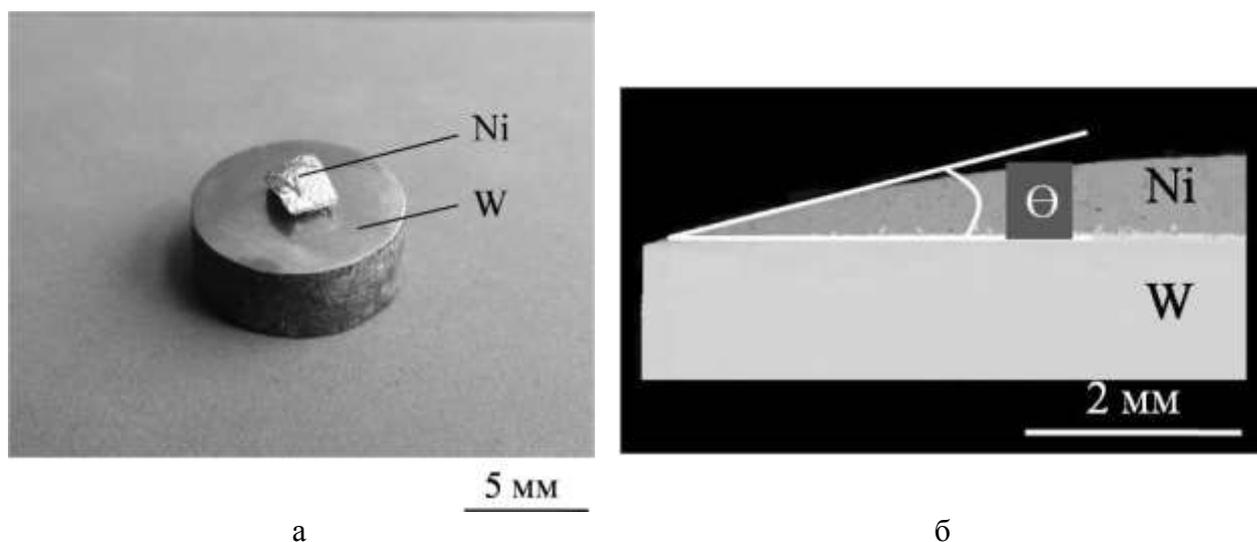


Рис. 1. Общий вид заготовки образца Ni-на-W (а); участок вертикального сечения образца, полученного после плавления никеля (б),  $\Theta$  – краевой угол смачивания

Подготовка образца к исследованию структуры на электронном сканирующем микроскопе заключалась в наплавке никеля на полированную поверхность вольфрамового образца (рис. 1а) при температуре 1550 °С в течение 1 часа в вакууме с последующим изготовлением шлифа вертикального сечения образца (рис. 1б). По границе никель – вольфрам обнаружено их взаимодействие со смачиванием по границам зерен вольфрама и никеля (белые «вертикальные штрихи» вдоль макроскопического раздела никель – вольфрам). Это взаимодействие нуждается в дальнейшем детальном изучении. Кроме того, был измерен краевой угол смачивания  $\Theta = 15^{\circ} 6' \pm 36'$ , указывающий на хорошую смачиваемость указанной пары в приведенном технологическом режиме.

### Литература

1. Sraumal B., Semenov V., Glebovsky V. and W. Gust. // Defect of diffusion forum. 1997. V. 143–147. P. 1517-1522.
2. V. Glebovsky, B. Sraumal, V. Semenov, V. Sursaeva and W. Gust. // High Temperature Materials and Processes. V. 14. Iss. 2. P. 67-73.
3. Захарова Т.В. Растекание расплавленных металлов по твердым поверхностям, смачивание, адсорбция и адгезия фаз. Автореферат на соискание доктора химических наук. Екатеринбург: Институт металлургии УрО АН. 1997.
4. Jones A., Hamann J., Lund A., Schuh C. Nanocrystalline Ni-W alloy coating for engineering applications. Plating and Surface Finishing. 2010. No. 97. 52 p.

## СМАЧИВАНИЕ ПОВЕРХНОСТИ ПОЛИКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО ВОЛЬФРАМА РАСПЛАВОМ МЕДИ

**Я.Ю. Слижевская<sup>1,2</sup>, В.М. Кийко<sup>2</sup>, Б.Б. Страумал<sup>1,2</sup>**

<sup>1</sup>Национальный исследовательский технологический университет «МИСИС», г. Москва

<sup>2</sup>Институт физики твердого тела РАН, г. Черноголовка Московской обл.

m2111267@edu.misis.ru

Медь широко используется при пайке тугоплавких металлов, в частности, вольфрама [1], при получении псевдосплавов системы медь-вольфрам и композитных материалов [2], а также при изготовлении изделий специального назначения, содержащих медь-вольфрам [3]. Изучение смачивания расплавом меди твердого вольфрама стоит в ряду многоцелевых изучений растекания, адгезии, адсорбции и их химического взаимодействия [4].

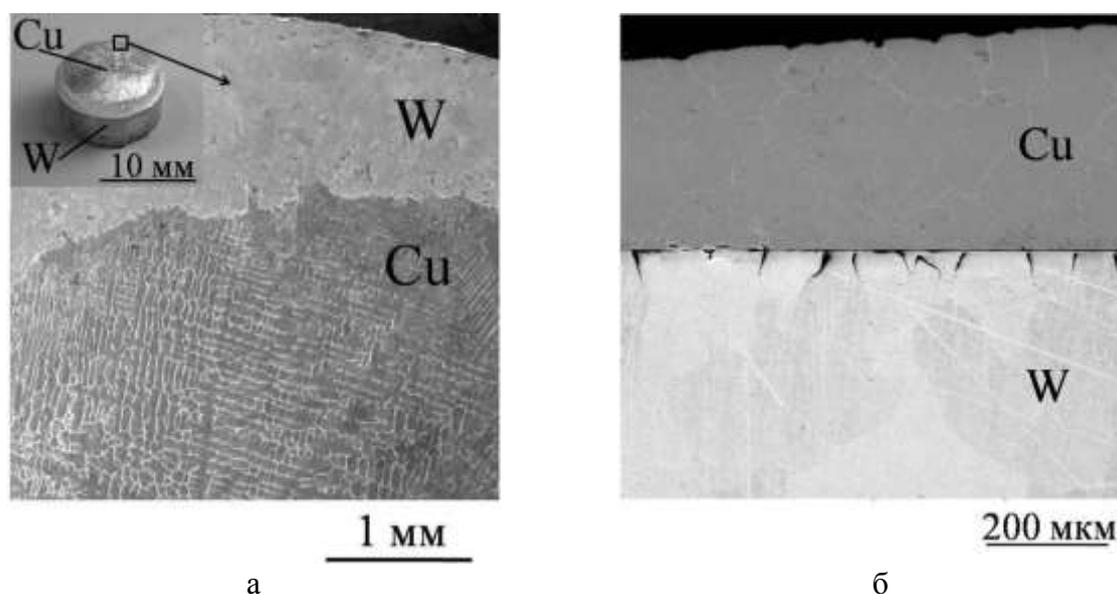


Рис. 1. Внешний вид образца Cu-на-W, полученного после плавления меди (а): на врезке выделена область поверхности образца, по стрелке показанная с большим увеличением; участок вертикального сечения образца (б)

Образец изготавливался путем плавления в вакууме брусочка меди на поверхности полированного вольфрамового цилиндра, как показано на врезке рис. 1а, в режиме 1550 °С – 1 час. Участок поверхности образца (вид сверху на рис. 1а) указывает на поликристалличность структур обоих металлов и хорошей адгезии (краевой угол смачивания  $10^{\circ}32' \pm 38'$ ) с проникновением меди по границам кристаллов вольфрама (черные вертикальные объекты на рис. 1б вдоль границы медь-вольфрам).

### Литература

1. С. М. Гуревич. Справочник по сварке цветных металлов. Киев: Наукова думка, 1981. 607 с.
2. И.В. Сокол, А.М. Сундуков. Способ получения композиционного материала на основе псевдосплава медь-вольфрам. Патент RU2098231C1. 1994.
3. М.С. Воротилин // Известия ТулГУ. Технические науки. 2011. Вып.2. С. 92-95.
4. Захарова Т.В. Растекание расплавленных металлов по твердым поверхностям, смачивание, адсорбция и адгезия фаз. Автореферат на соискание доктора химических наук. Екатеринбург: Институт металлургии УрО АН. 1997.

## ФОРМИРОВАНИЕ СТРУКТУРЫ КАРБИД-НИОБИЕВОГО КОМПОЗИТА

В.М. Кийко<sup>1</sup>, В.П. Коржов<sup>1</sup>, Я.Ю. Слижевская<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Институт физики твердого тела РАН, г. Черноголовка Московской обл.

<sup>2</sup>Национальный исследовательский технологический университет «МИСИС», г. Москва  
m2111267@edu.misis.ru

Структура композитного материала формировалась твердофазным методом [1] в процессе диффузионной сварки слоев фольги технического чистого ниобия, чередующегося со слоями однонаправленно расположенных жгутов углеродных волокон VMH-4. Процедура выполнялась в два этапа: первый – 1550 °С – 1 ч – 28 МПа, затем – второй – 1900 °С – 3 ч – 0 МПа. После первого этапа проводился контроль структуры на связность ее компонентов, и затем выполнялась термообработка второго этапа, завершающая технологический процесс.

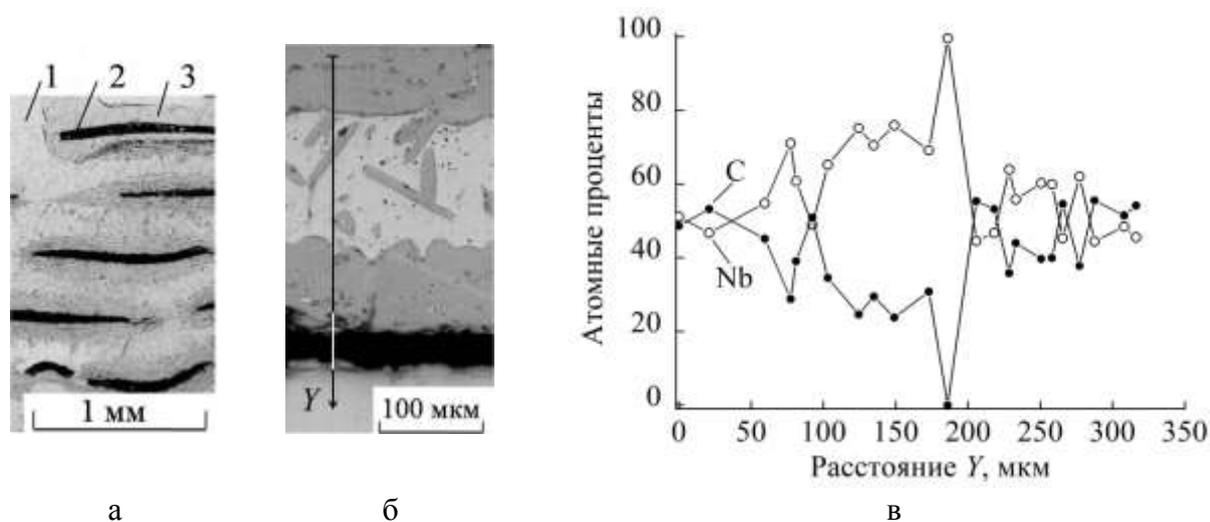


Рис. 1. Структура композита в поперечном сечении: а – ниобий (1), углеволокна (2), карбиды ниобия (3); б – участок поперечного сечения композита с осью Y, вдоль которой на рис. 1в показано распределение ниобия и углерода

Структура, рис. 1а, анализировалась с применением электронного сканирующего микроскопа, оснащенного энергодисперсионным микроанализатором, который позволил установить поэлементный состав структуры, рис. 1б, рис. 1в, на наличие ниобия и углерода, а – в дополнение – совместно с диаграммой состояния Nb-C [2] определить и соединения карбидов: Nb<sub>2</sub>C и NbC. Участок поперечного сечения композита показанный на рис. 1а и рис. 1б, представляет собой чередование слоев ниобия, углеволокон, карбидов ниобия и растворов углерода в ниобии.

Композитные образцы испытывались на трехточечный изгиб в диапазоне температур 20°С – 1400°С, и показали, что величины прочности от 350 МПа при 20°С до 100 МПа при 1400°С соответствуют необходимым уровням прочности для такого рода материалов [3, 4].

### Литература

1. Коржов В.П., Кийко В.М., Прохоров Д.В. / Перспективные материалы и технологии, монография. Т. 1. С. 358-381. Витебск: Национальная академия наук Беларуси. 2017. 468 с.
2. Диаграммы состояния двойных металлических систем под ред. Лякишева Н.П. В 3-х томах. М: Машиностроение. 1996-2000 гг.
3. Светлов И.Л. // Материаловедение. 2010. № 9. С. 29-38.
4. Светлов И.Л. // Материаловедение. 2010. № 10. С. 18-27.

## БАРОЧУВСТВИТЕЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ АЛЮМОСИЛИКАТНЫХ МИКРОСФЕР ПОКРЫТЫХ МЕДЬЮ И ОУНТ

**Д.В. Смовж<sup>1</sup>, Комаров А. Г.<sup>2</sup>, Савичев В.И.<sup>3</sup>, Шупик П.А.<sup>1</sup>, Нуриахметов З.Н.<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>*Институт Теплофизики СО РАН, г. Новосибирск*

<sup>2</sup>*Уфимский государственный нефтяной технический университет, г. Уфа*

<sup>3</sup>*ООО «БашНИПИнефть», г. Уфа*

[smovzh@itp.nsc.ru](mailto:smovzh@itp.nsc.ru)

Алюмосиликатные микросферы являются самым ценным продуктом сгорания на угольных теплостанциях [1]. В натуральном виде микросферы (ценосферы) могут применяться в качестве модификаторов свойств материалов, таких как бетон, пластики, металлы и др. [2] Ценосферы обладают рядом уникальных свойств это высокая прочность, низкая средняя плотность, благодаря наличию внутренней полости, химическая инертность и низкая стоимость [3]. Однако возможность модификации существенно расширяет перспективные области применения данного материала [4], показана возможность применения ценосфер покрытых металлическим слоем для создания композитов для электромагнитной защиты [5], каталитических систем [6] и электропроводящих полимеров [7]. Ценосфера, покрытая металлом представляет собой объект, совмещающий свойства керамического материала и тонкопленочного металлического покрытия, и может использоваться в качестве модельного объекта для исследования электрофизических свойств композитных сред, таких как зависимость диэлектрических свойств и проводимости композитов от напряжения (эффект Вранли и Когерера [8-10]) и давления в широком диапазоне параметров.

Проведенные в настоящей работе исследования открывают направление, связанное с созданием на основе композитов микросфер с диэлектрической матрицей умных материалов, изменяющих свои свойства под действием внешних возмущений. В работе предложена оригинальная схема установки для магнетронного напыления металлов на микросферы. Получены медные покрытия на микросферах и исследованы их структура и состав, рисунок 1. Методом осаждения из раствора получены композиты углеродные нанотрубки – микросферы. На основе полученных функционализированных микросфер созданы композиты с диэлектрическим маслом и исследованы их диэлектрические свойства и электропроводность при различных давлениях, в ячейке представляющей собой плоский конденсатор.

Для микросфер покрытых медной оболочкой показано, что на начальной стадии медная пленка имеет аморфную структуру, при более толстом покрытии наблюдается кристаллическая медь. Исследованы диэлектрические свойства ценосфер и композита ценосфер с трансформаторным маслом при различных давлениях. Изменений диэлектрических свойств чистых ценосфер при изменении давления не зафиксировано. Для композита трансформаторное масло – медные ценосферы с аморфной медью на поверхности было обнаружено скачкообразное изменение сопротивления композита на 7 порядков, при давлении 40 атмосфер. Для композита трансформаторное масло и медные сферы с кристаллической медью на поверхности также обнаружено скачкообразное увеличение, но при дальнейшем увеличении давления проводимость также резко уменьшается. Для микросфер модифицированных углеродными нанотрубками сопротивление композитов с трансформаторным маслом изменяется на два порядка при изменении давления от 0 до 20 атмосфер, при этом изменение сопротивления существенно различается при изотропном и анизотропном сжатии. Обнаруженные в работе эффекты могут быть использованы для создания барочувствительных материалов на основе микросфер с металлическим и наноуглеродным покрытиями.

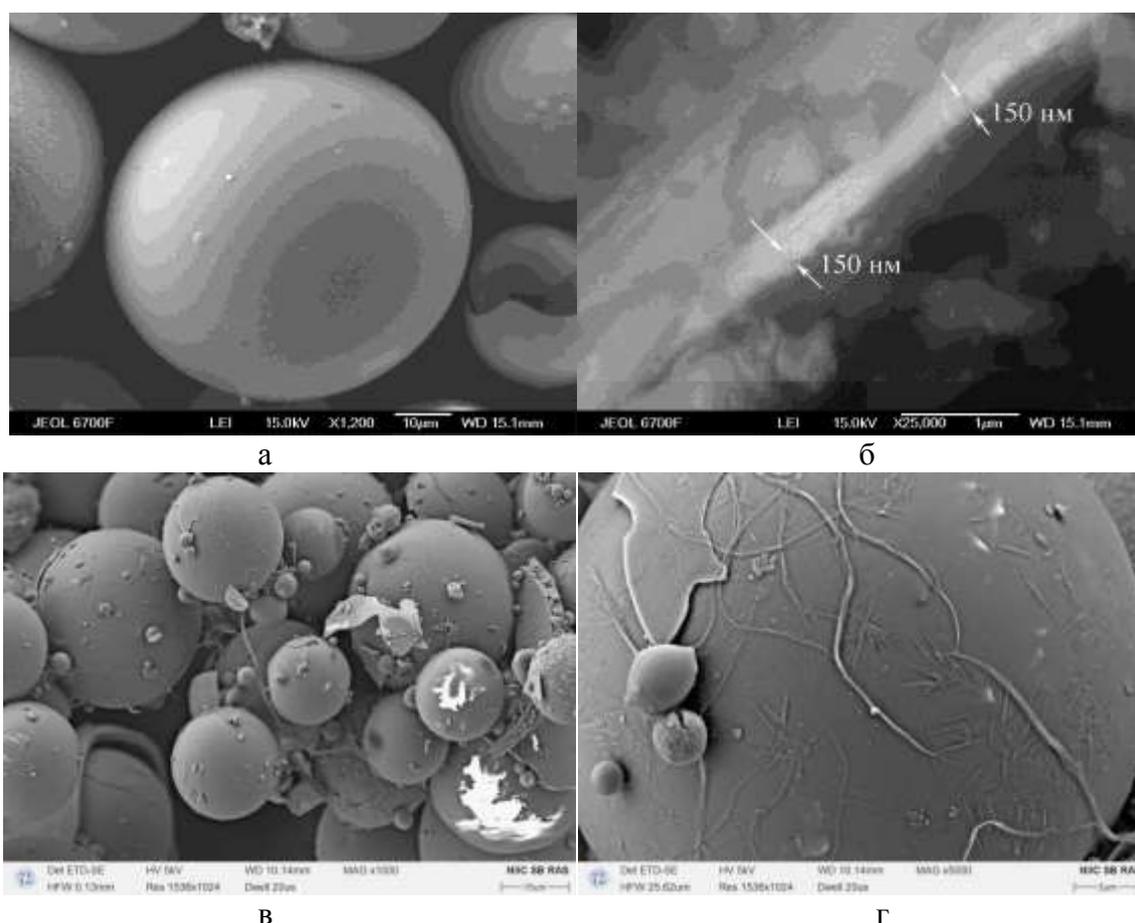


Рис. 1. Изображения сканирующего электронного микроскопа микросфер покрытых медной оболочкой а,б и однослойными углеродными нанотрубками в,г.

#### Литература

1. Shende D. Z., Wasewar K. L., Wadtkar S. S. Target-Specific Applications of Fly Ash Cenosphere as Smart Material //Handbook of Nanomaterials and Nanocomposites for Energy and Environmental Applications. – 2021. – С. 3349-3369.
2. Ranjbar N., Kuenzel C. Cenospheres: A review //Fuel. – 2017. – Т. 207. – С. 1-12.
3. Fomenko E. V. et al. Characterization of fly ash cenospheres produced from the combustion of Ekibastuz coal //Energy & Fuels. – 2015. – Т. 29. – №. 8. – С. 5390-5403.
4. Meng X., Shen X. Preparation of FeCo-, FeNi-and NiCo-alloy coated cenosphere composites by heterogeneous precipitation //Particuology. – 2012. – Т. 10. – №. 3. – С. 334-338.
5. Yu X., Shen Z. The electromagnetic shielding of Ni films deposited on cenosphere particles by magnetron sputtering method //Journal of Magnetism and Magnetic Materials. – 2009. – Т. 321. – №. 18. – С. 2890-2895.
6. Surolia P. K., Tayade R. J., Jasra R. V. TiO<sub>2</sub>-coated cenospheres as catalysts for photocatalytic degradation of methylene blue, p-nitroaniline, n-decane, and n-tridecane under solar irradiation //Industrial & Engineering Chemistry Research. – 2010. – Т. 49. – №. 19. – С. 8908-8919.
7. Chalivendra V. B. et al. Processing and mechanical characterization of lightweight polyurethane composites //Journal of materials science. – 2003. – Т. 38. – С. 1631-1643.
8. Hirlimann C. Understanding the Branly effect //arXiv preprint cond-mat/0703495. – 2007.
9. Bose J. C. On a self-recovering coherer and the study of the cohering action of different metals //Proceedings of the IEEE. – 1998. – Т. 86. – №. 1. – С. 244-247.
10. Falcon E., Castaing B. Electrical conductivity in granular media and Branly's coherer: A simple experiment //American journal of physics. – 2005. – Т. 73. – №. 4. – С. 302-307.

## ЭЛЕКТРОННАЯ СТРУКТУРА ДОПИРОВАННЫХ МЕДЬЮ И ПЛАТИНОЙ ЗОЛОТЫХ КЛАСТЕРОВ Au<sub>25</sub>

Е.Р. Созыкина, В.П. Бескачко

*Южно-Уральский государственный университет, Челябинск*  
sozykinaer@susu.ru

Исследования золотых кластеров и наночастиц не теряют своей актуальности уже продолжительное время в связи с их потенциальными приложениями во множестве областей: от биологических люминофоров до компонентов наноплазмоники [1].

Золотые нанокластеры (AuNC) – это универсальные квантово-размерные золотые наночастицы, состоящие из очень небольшого количества, менее 250, атомов. Диаметр AuNC лежит в диапазоне от субнанометра до 2 нм. Эти нанокластеры демонстрируют контролируемую атомную структуру сверхмалого размера, высокую биосовместимость, инертность и выдающуюся химическую стабильность.

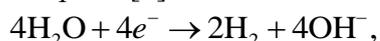
AuNC имеют высокое отношение площади поверхности к объему и поверхность, которую можно модифицировать с помощью различных лигандов, содержащих, например, амины, фосфины или тиолы, которые обладают высоким сродством к золотым поверхностям. Использование функциональных групп для закрепления на лигандах, антителах или белках открывает широкий спектр приложения в медицине: методы обнаружения, биоэлектроника, точная организация наночастиц в комплексы на определенных участках ДНК.

Золотые наночастицы и наностержни могут связываться с биологическими молекулами [2] и образовывать агрегаты внутри клеток. Поэтому помимо вопросов взаимодействия таких наночастиц между собой и с определенными целевыми молекулами часто требуется учитывать влияние окружающей среды, например, растворителя. В работе [3] всесторонне исследовали взаимодействие оснований нуклеиновых кислот с нанокластером Au<sub>13</sub>, используя теорию функционала электронной плотности с поправкой на дисперсионные взаимодействия. Было обнаружено, что нуклеиновые основания связываются с золотым кластером посредством высокополярной и частично ковалентной связи. При этом неявная модель растворителя и явное включение молекул воды в расчет приводили к разным схемам связывания.

В работе [4] показано, что золотые кластеры из 20-30 атомов демонстрируют разнообразные структурные мотивы, включая пирамидальные, плоскоклеточные, трубчатые и компактные структуры типа ядро/оболочка.

В работе [5] обнаружено, что биметаллические кластеры Au и Pd демонстрируют большую стабильность, чем кластеры только из Au или только из Pd. Наиболее устойчивыми в случае малых кластеров оказываются конфигурации с приблизительно равным содержанием двух металлов. Синергетическая стабилизация для почти сбалансированных составов связана с числом смешанных связей Pd-Au, которое достигает максимума для этих составов. Следовательно, наиболее стабильная конфигурация получается системой ядро-оболочка: атомы Pd образуют ядро, а атомы Au образуют оболочку. О похожей структуре ядро-оболочка сообщается и в случае кластера Au<sub>25</sub>(SR)<sub>18</sub>, где R – радикал [6, 7].

Кластеры вида Au<sub>25</sub>(SR)<sub>18</sub> имеют большие перспективы использования в качестве катализаторов реакции выделения кислорода [8]



являющейся критически важной в решении проблемы изменения климата. Представитель этого класса кластеров, тиолатный кластер Au<sub>25</sub>(SCH<sub>3</sub>)<sub>18</sub>, показан на рис. 1а. Можно заметить, что в центре этого кластера расположен высокосимметричный золотой кластер Au<sub>13</sub>: центральный атом золота равноудален от 12 ближайших соседей. Наиболее стабильная форма немодифицированного Au<sub>25</sub> совершенно другая [4]. Он представляет собой полую

клетку, похожую на оболочку, его симметрия существенно ниже. Это означает, что лиганды существенно влияют на структуру  $\text{Au}_{25}(\text{SCH}_3)_{18}$ .

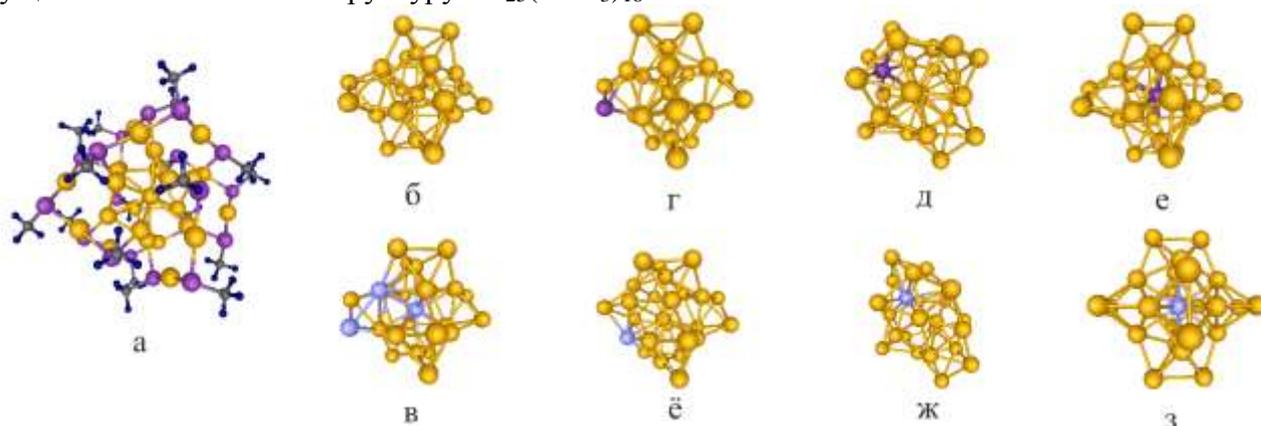


Рис. 1. Атомная структура: а) тиолатный кластер  $\text{Au}_{25}(\text{SCH}_3)_{18}$ ; б) кластер  $\text{Au}_{25}$ ; в) кластер  $\text{Au}_{25}$  с обозначенными позициями замещения; г-е) кластеры  $\text{Au}_{24}\text{Cu}$ ; ё-з) кластеры  $\text{Au}_{24}\text{Pd}$

В работе [9] исследовали влияние связывания ряда лигандов с малыми кластерами золота на геометрию и энергетику кластера и пришли к выводу о том, что в более крупных кластерах со многими лигандами должна реализовываться значительная конформационная свобода из-за флуктуаций среды растворителя.

Объектом моделирования в настоящей работе выступал нанокластер  $\text{Au}_{25}$  (рис. 1б), полученный путем удаления лигандов из кластера  $\text{Au}_{25}(\text{SCH}_3)_{18}$ , в котором один из атомов замещался на атом меди или палладия. Моделирование проводилось методом DFT, реализованном в пакете VASP с использованием обменно-корреляционного функционала PBE и псевдопотенциалов PAW.

После удаления лигандов структуру кластера оптимизировали. Полученный нанокластер  $\text{Au}_{25}$  (рис. 1б) имеет метастабильную конфигурацию, так как в работе [4] была найдена существенно менее симметричная структура для основного состояния. Не являются высокосимметричными и кластеры золота меньшего размера (как из чистого золота, так и с атомами меди и палладия) [10]. На рис. 1в показаны различные позиции замещения атома Au на Cu и Pd. При замене одного атома в  $\text{Au}_{25}$  происходят небольшие изменения геометрии (рис. 1 г-з). Это связано с тем, что радиусы замещающих атомов  $r_{\text{Cu}} = 1,28 \text{ \AA}$  и  $r_{\text{Pd}} = 1,38 \text{ \AA}$  меньше, радиуса атома золота  $r_{\text{Au}} = 1,44 \text{ \AA}$ .

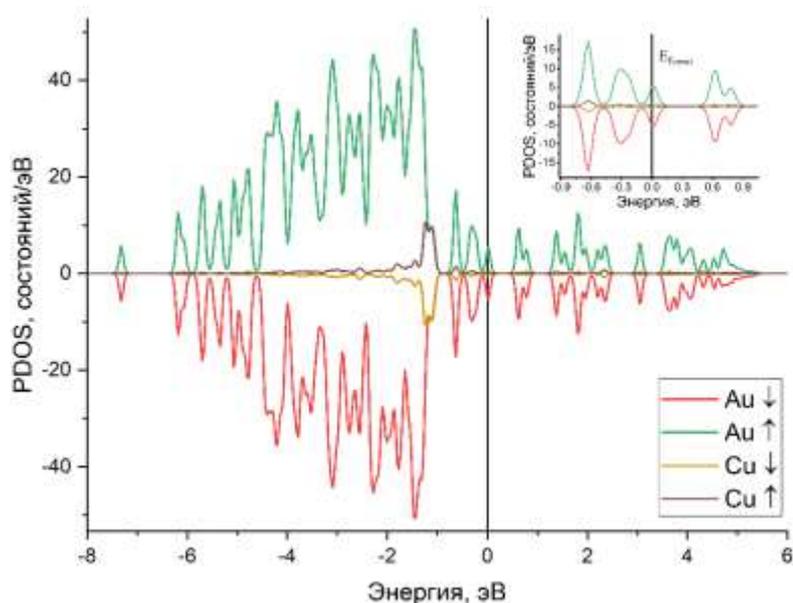


Рис. 2. PDOS кластера  $\text{Au}_{24}\text{Cu}$  с атомом меди, максимально удаленным от центра

Наиболее выгодными по энергии оказались допированные кластеры, изображенные на рис. 1д и 1ж. В случае замещения атома золота в центре кластера или на максимальном удалении от центра энергия кластера после оптимизации геометрии оказывалась выше. Можно заметить, что эти минимальные по энергии конфигурации оказались самыми низкосимметричными. Между тем, при замещении атома золота в центре кластера структура остается высокосимметричной.

Стоит отметить, что большая часть теоретических работ по изучению кластеров золота выполнена с использованием атомноподобных базисов, которые, хотя и экономичнее в плане требуемых вычислительных ресурсов при описании направленных связей, неизбежно содержат ошибку суперпозиции базисного набора. В настоящем исследовании приводятся результаты моделирования в базисе плоских волн, где эта ошибка отсутствует.

Анализ парциальной плотности состояний (PDOS) показал, что плотность состояний на уровне Ферми не равна нулю для золотого кластера и допированного медью кластера (рис. 2). Однако, для допированного палладием кластера плотность состояний обращается в нуль на уровне Ферми.

#### Литература

1. T. Iqbal, A. Azam, A. Majid, et al. // *Optical and Quantum Electronics*. 2022. V. 54. P. 74.
2. M.K. Shukla, M. Dubey, E. Zakar, J. Leszczynski // *Journal of Physical Chemistry C*. 2009. V. 113. № 10. P. 3960-3966.
3. G.H. Shahnazari, M.D. Ganji // *Scientific Reports*. 2021. V 11. № 1. P. 1-15.
4. P.V. Nhat, N.T. Si, M.T. Nguyen // *Journal of Physical Chemistry A*. 2020. V. 124. № 7. P. 1289-1299.
5. G. Zanti, D. Peeters // *Journal of Physical Chemistry A*. 2010. V. 114. № 38. P. 10345-10356.
6. S. Hossain, Y. Niihori, L. V. Nair, et al. // *Accounts of Chemical Research*. 2018. V. 51. № 12. P. 3114-3124.
7. M. Walter, M. Moseler // *Journal of Physical Chemistry C*. 2009. V. 113. № 36. P. 15834-15837.
8. O. López-Estrada, N. Mammen, L. Laverdure, et al. // *ACS Catalysis*. 2023. V. 13. № 13. P. 8997-9006.
9. S. Goel, K.A. Velizhanin, A. Piryatinski, et al. // *Journal of Physical Chemistry Letters*. 2010. V. 1. № 6. P. 927-931.
10. Q. Du, X. Wu, P. Wang, et al. // *Journal of Physical Chemistry C*. 2020. P. 124. № 13. P. 7449-7457.

## ФОТОЧУВСТВИТЕЛЬНОСТЬ ГРАФЕНА С НАНОЧАСТИЦАМИ ТИТАНА

**Д.В. Сорокин<sup>1,2</sup>, Т.И. Гареев<sup>1,2</sup>, О. В. Зайцев<sup>1,2</sup>, Д. В. Смовж<sup>1,2</sup>**

<sup>1</sup>*Институт теплофизики им. С.С. Кутателадзе СО РАН, Новосибирск*

<sup>2</sup>*Новосибирский государственный университет, Новосибирск*

d.sorokin@g.nsu.ru

Уникальные оптические и электронные свойства графена привлекают значительное внимание для создания на его основе высокопроизводительных оптоэлектронных устройств. Существующие технологии синтеза и переноса графена на кремниевые подложки позволяют производить графен высокого качества в больших масштабах, обеспечивая перспективную платформу для фотодетекторов, солнечных элементов и т. д. [1]. Несмотря на достигнутый прогресс в исследовании гетероперехода графен-кремний, все ещё остаются ключевые вопросы, которые необходимо решить на пути к коммерциализации подобных устройств. Например, будучи контактной конфигурацией Шоттки, характеристики гетероперехода графен/кремний в значительной степени определяются качеством границы раздела между графеном и кремнием.

В данной работе продемонстрирован способ усиления фоточувствительности графена на кремниевой подложке n-типа, основанный на модификации поверхности графена наночастицами титана методом магнетронного распыления. С помощью спектроскопии комбинационного рассеяния света, обнаружено, что нанесение наночастиц титана на графеновую плоскость приводит к увеличению отношения  $I_D/I_G$  и появлению плеча на высокочастотной стороне пика G, с волновым числом  $1618\text{ см}^{-1}$ , что соответствует фоновой моде  $D'$ . Возникающие особенности в спектрах комбинационного рассеяния света указывают на то, что осаждение наночастиц титана вызывает образование дефектов в структуре графена. В результате, для средней массовой толщины при распылении титановой мишени 3, 7, 13 ангстрем чувствительность (отношение индуцированного фототока к падающей оптической мощности) составила 3, 8, 24 мА/Вт соответственно. Таким образом, модификация поверхности графена методом магнетронного распыления может использоваться для создания устройств различной степени светочувствительности.

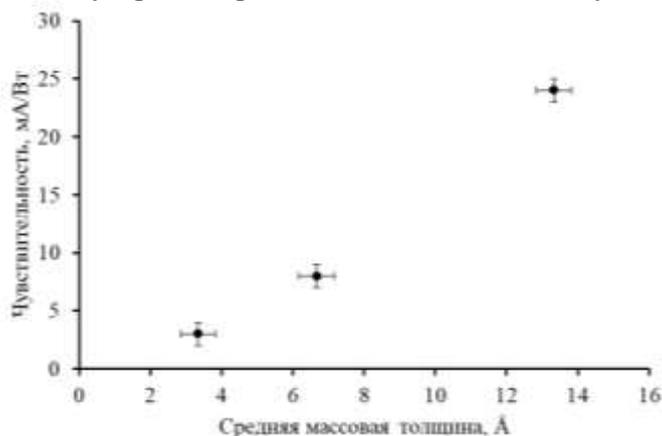


Рис. 1. Чувствительность графеновых образцов с различной степенью модификации поверхности наночастицами титана

### Литература

1. Huang K. et al. Progress of graphene–silicon heterojunction photovoltaic devices //Advanced Materials Interfaces. – 2018. – Т. 5. – №. 24. – С. 1801520.

# ВЛИЯНИЕ ТЕРМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ НА МИКРОСТРУКТУРУ И МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТВЕРДОФАЗНЫХ СОЕДИНЕНИЙ НИКЕЛЕВЫХ СПЛАВОВ ЭК61 И ЭП975

**Е.М. Степухов<sup>1</sup>, Э.В. Галиева<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>Уфимский университет науки и технологий, г. Уфа

<sup>2</sup>Институт проблем сверхпластичности металлов РАН, г. Уфа

[egorstepukhov@mail.ru](mailto:egorstepukhov@mail.ru)

В настоящее время актуальными для авиационной промышленности являются исследования, связанные с получением неразъемных соединений в твердом состоянии при изготовлении биметаллических деталей. Для получения качественных твердофазных соединений из жаропрочных никелевых сплавов перспективным является использование процесса сварки давлением (СД) в условиях сверхпластичности соединяемых материалов.

Данная работа посвящена исследованию влияния термической обработки на микроструктуру и прочность сварных соединений в сочетании сплавов ЭК61 и ЭП975.

Материалами для исследований являлись деформируемые никелевые сплавы ЭК61 и ЭП975. В сплаве ЭК61 предварительно посредством всесторонней изотермическойковки была сформирована ультрамелкозернистая микроструктура. Сплав ЭП975 использовался с мелкозернистой микроструктурой.

Сварка давлением проводилась по схеме одноосного сжатия при следующих температурах: 850, 900, 925°C, во всех случаях начальная скорость деформации была  $10^{-4} \text{ с}^{-1}$ . Сварные образцы были подвергнуты термической обработке, включающей закалку с температуры 980°C и старение при температуре 730°C. Прочность сварных образцов, оценивалась по результатам механических испытаний на одноосное растяжение плоских образцов при комнатной температуре на испытательной машине Instron 5982. Микроструктурные исследования проводили на растровом электронном микроскопе Mira 3LMH (TESCAN, Чехия).

Микроструктурные исследования сварных образцов после термической обработки показали, что значительных микроструктурных изменений в сплаве ЭП975 не произошло, а в сплаве ЭК61 ультрамелкозернистая микроструктура трансформировалась в крупнозернистую микроструктуру. В результате термической обработки зона диффузионного взаимодействия расширилась до 10 - 20 мкм.

По результатам механических испытаний на растяжение сварных образцов было установлено, что во все случаях разрушение произошло по зоне ТФС. Установлено, что максимальная прочность наблюдается в образцах, полученных сваркой при  $T=850^\circ\text{C}$  и составляет 0,8 от прочности сплава ЭК61, а минимальная прочность достигается в образцах, полученных при температуре 925°C. Вероятно, это связано с тем, что в сплаве ЭК61 после СД при  $T=925^\circ\text{C}$  вследствие частичного растворения  $\delta$ -фазы, произошло разупрочнение сплава ЭК61, а также зоны соединения. После термической обработки прочность повысилась на 5% для сварных образцов, полученных сваркой давлением при  $T=900$  и  $925$ , и сохранилась на том же уровне в сварных образцах, полученных при  $T=850^\circ\text{C}$ .

***Работа выполнена при финансовой поддержке Стипендии Президента РФ молодым учёным и аспирантам СП-4002.2022.1.***

## ОБРАЗОВАНИЕ СИЛИЦИДОВ И НИЗКОТЕМПЕРАТУРНЫЙ РАСПАД В ЖАРОПРОЧНОМ ТИТАНОВОМ СПЛАВЕ ВТ8М-1

А.Г. Стоцкий, Г.С. Дьяконов

*Уфимский университет науки и технологий, Уфа*  
stockii\_andrei@mail.ru

Жаропрочные титановые сплавы активно используются в двигателестроении, прежде всего, как материал с высокой удельной прочностью. Температура их эксплуатации находится в диапазоне 200-550°C. Как правило, после обработки при высоких температурах предусмотрена низкотемпературная ступень отжига (старение), которую проводят при достаточно низких температурах (500-600°C). Данная операция позволяет уменьшить уровень остаточных напряжений, стабилизировать структуру и часто обеспечивает некоторое повышение прочности сплава. Во время старения происходит распад метастабильного твердого раствора. Немногочисленные данные указывают на то, что в титановых сплавах может происходить дораспад твердого раствора с образованием третичной  $\alpha$ -фазы при температурах неполного отжига [1]. Также установлено, что в титановых сплавах в процессе пластической деформации и/или последующего отжига возможно выделение вторичных частиц/сегрегаций в теле зерна и на границах зерен, которые могут дать определенный вклад в прочность материала за счет дисперсионного механизма упрочнения [2]. Подобный эффект наблюдали даже в технически чистом титане, подвергнутом интенсивной пластической деформации и низкотемпературному отжигу, что привело к дополнительному повышению прочности за счет выделения сегрегаций примесей в приграничных областях зерен [3].

В данной работе в качестве материала исследования использовался титановый двухфазный ( $\alpha+\beta$ ) сплав ВТ8М-1 (Ti-5.7Al-3.8Mo-1.2Zr-1.3Sn-0.2Si), который относится к числу жаропрочных и может работать при температурах до 450°C. Из данного сплава изготавливаются лопатки компрессора газотурбинных двигателей (ГТД). Для повышения механических свойств сплава была применена ротационная ковка (РК), которая проводилась при температуре 750°C с постепенным обжатием по диаметру с 70 мм до 32 мм и обеспечила существенное изменение структуры сплава. Накопленная истинная степень деформации составила  $\epsilon \sim 1,56$ . Это обеспечило существенное изменение структуры сплава позволило внести в материал истинную деформацию равную 1,56.

Титановый сплав ВТ8М-1, помимо других легирующих элементов, в своем составе содержит цирконий и кремний. В двухфазных титановых сплавах данные элементы могут образовывать интерметаллидные фазы [4-6]. В литературных источниках обнаруживается небольшое количество информации о термодинамических условиях выделения силицидов в двухфазных титановых сплавах и единичные упоминания в отношении сплава ВТ8М-1. Однако при исследовании особенностей микроструктуры сплава ВТ8М-1 после деформационной обработки методом РК, которая проводилась при относительно низкой температуре по сравнению с традиционной деформационно-термической обработкой (ДТО), было обнаружено выделение интерметаллидных частиц типа  $S_2 - (Ti, Zr)_6Si_3$ . В результате было показано, что формирование данных частиц происходит преимущественно на межфазных границах и границах зерен, местах наиболее термодинамически выгодных для выделения сегрегаций (рис. 1 а, б).

Для оценки термической стабильности структуры сплава ВТ8М-1 и изменения частиц были проведены статические отжики при  $T=450^\circ\text{C}$  с длительностью до 500 часов, а также проведены испытания на длительную прочность. По результатам испытаний было установлено, что частицы  $S_2$  не претерпевают изменений в структуре, однако наблюдается выделение наноразмерной третичной  $\alpha$ -фазы как результат дораспада твердого раствора (рис. 1 в, г).

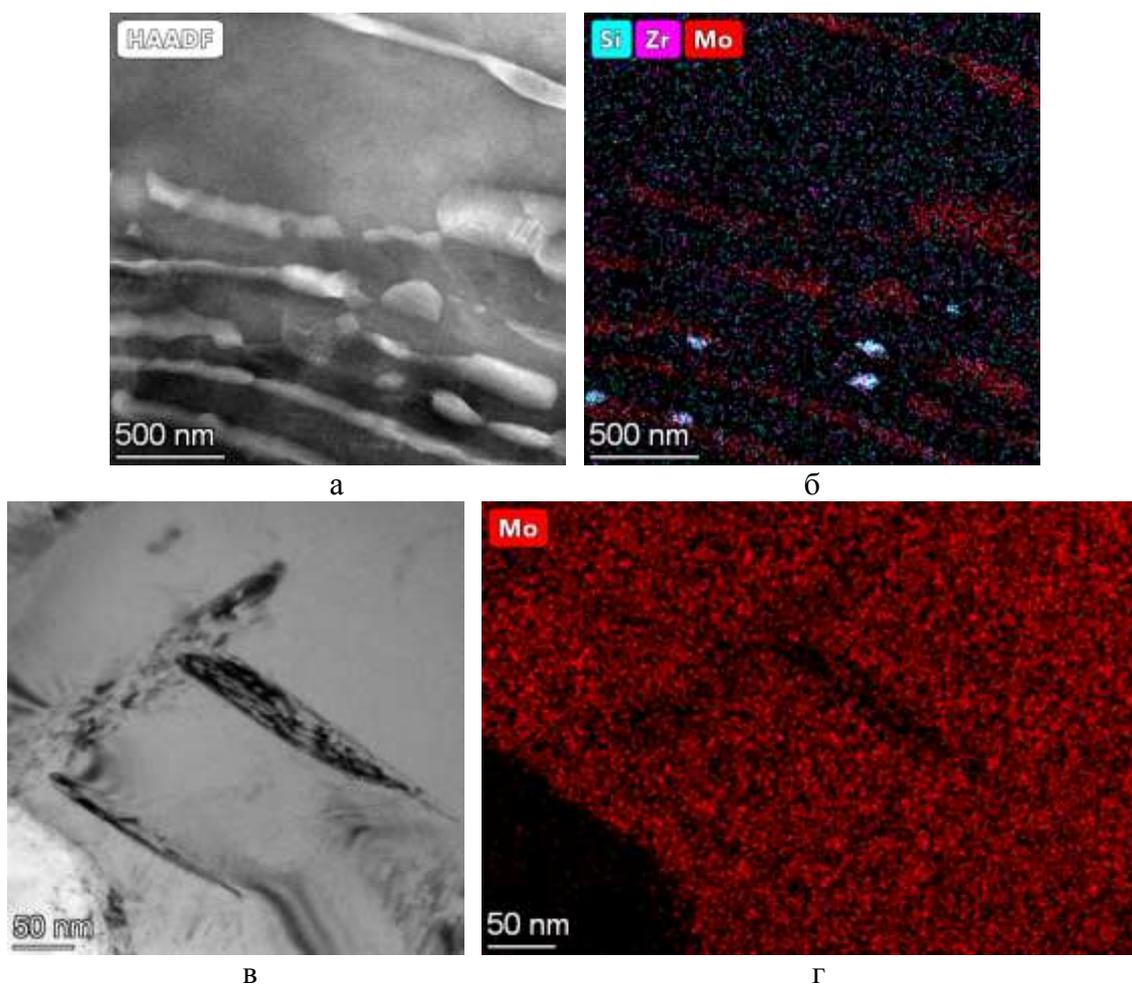


Рис 1. Карты распределения химических элементов в сплаве VT8M-1 с выделением частиц  $S_2$  (а, б) и образованием третичной  $\alpha$ -фазы (в, г)

Очевидно, что выделение дисперсных частиц вторичных фаз в структуре сплава при ДТО и при последующей эксплуатации может оказать значительное влияние на термостабильность и жаропрочность при рабочих температурах. Поэтому в данной работе обсуждаются особенности структуры и механические свойства сплава VT8M-1, подвергнутого ротационной ковке и последующей термической обработке.

#### Благодарности

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 23-79-00074, <https://rscf.ru/project/23-79-00074/>.

#### Литература

1. О.С. Кашапов, Т.В. Павлова, В.С. Калашников, А.В. Заводов // Труды ВИАМ. 2018. №8 (68). С. 3-22.
2. R.Z. Valiev, I.V. Alexandrov, N.A. Enikeev, M.Yu. Murashkin, I.P. Semenova // Rev. Advanced Materials Science. 2010. №25. С. 1-10.
3. I.P. Semenova, G.H. Salimgareeva, G. Da Costa, W. Lefebvre, R.Z. Valiev // Advanced Engineering Materials. 2010. Vol. 12, № 8. С. 803-807.
4. A. K. Singh, C. Ramachandra, V. Singh // Journal of materials science letters. 1992. №11. С. 218-221.
5. A. K. Singh, C. Ramachandra // Journal of materials science. 1997. №32. С. 229-234.
6. C. Ramachandra, V. Singh // Defence Science Journal. 1986. Vol. 36, №2. С. 207-220.

# МИКРОСТРУКТУРА И МИКРОТВЕРДОСТЬ *IN-SITU* КОМПОЗИТА АА6063/NiO ПОСЛЕ МНОГОПРОХОДНОЙ ОБРАБОТКИ ТРЕНИЕМ С ПЕРЕМЕШИВАНИЕМ

И.С. Сугоняко<sup>1</sup>, Д.Б. Кабирова<sup>2</sup>, Н.Ф. Хайретдинов<sup>2</sup>,  
Р.Ф. Фазлыяхметов<sup>2</sup>, М.Ф. Имаев<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Уфимский государственный нефтяной технический университет, Уфа

<sup>2</sup>Институт проблем сверхпластичности металлов РАН, Уфа

[sgniilya@mail.ru](mailto:sgniilya@mail.ru)

Применение алюминиевых сплавов иногда затруднено из-за их относительно низких прочностных свойств. Эффективным методом упрочнения алюминиевых сплавов является создание композитов на их основе методом обработки трением с перемешиванием (ОТП) [1]. Для формирования композита в заготовке из алюминиевого сплава вырезают канавки или отверстия, которые заполняют мелкодисперсным порошком армирующих частиц. Далее проводят ОТП: сначала инструментом без наконечника с целью закрытия канавок, затем инструментом с наконечником для создания композита. Под действием высоких температур и сдвиговых деформаций некоторые виды армирующих частиц могут *in-situ* химически взаимодействовать с алюминиевой матрицей с образованием на их поверхности хрупкой оболочки из продуктов реакции. Эти оболочки разрушаются с образованием наноразмерных частиц, которые разносятся потоком материала в зоне перемешивания. По мере увеличения числа проходов ОТП увеличивается количество наночастиц, что способствует значительному повышению прочности и твердости композита [2]. В качестве армирующих порошков для формирования *in-situ* композитов перспективны оксиды металлов, т.к. реакции их взаимодействия с алюминиевой матрицей имеют высокие абсолютные значения энергии Гиббса. Одним из таких оксидов является NiO [3]. Общая *in situ* реакция взаимодействия Al и NiO имеет следующий вид [4]:



Целью данной работы было исследовать влияние многопроходной ОТП на микроструктуру и микротвердость композита АА6063/NiO.

В качестве исходной заготовки использовали листы алюминиевого сплава АА6063 размером 100x100x3 мм<sup>3</sup>. Перед ОТП в листе вырезали 6 канавок размерами 1x1,5x90 мм<sup>3</sup>, в которые засыпали мелкодисперсный порошок NiO размером агломератов до 40 мкм. Для закрытия канавок провели 1 проход инструментом без наконечника. Затем выполнили 4, 10 и 20 проходов инструментом с длиной наконечника 2 мм. Скорость вращения инструмента составляла 1000 об/мин, а скорость подачи – 3 см/мин. Конструкция инструмента представлена в работе [5]. Такой же эксперимент проводили для сплава АА6063 без армирующих частиц. Микроструктуру изучали на растровом электронном микроскопе Tescan Vega. Измерение микротвердости проводили на микротвердомере МВТ-71У4.2 с нагрузкой в 50 гс и временем выдержки 10 с. Измерение проводили на поперечных шлифах вдоль зоны перемешивания на расстоянии 1 мм от внешней поверхности листа.

В композите по мере увеличения количества проходов ОТП происходило увеличение количества частиц Al<sub>3</sub>Ni и уменьшения NiO, что свидетельствует о влиянии числа проходов на полноту реакции (1). После 10-ти и 20 проходов обнаружено появление крупных частиц Al<sub>3</sub>Ni, образование которых объясняется действием механизмов коагуляции и коалесценции [6].

На рис. 1 представлен график зависимости микротвердости композита и исходного сплава АА6063 от числа проходов ОТП.

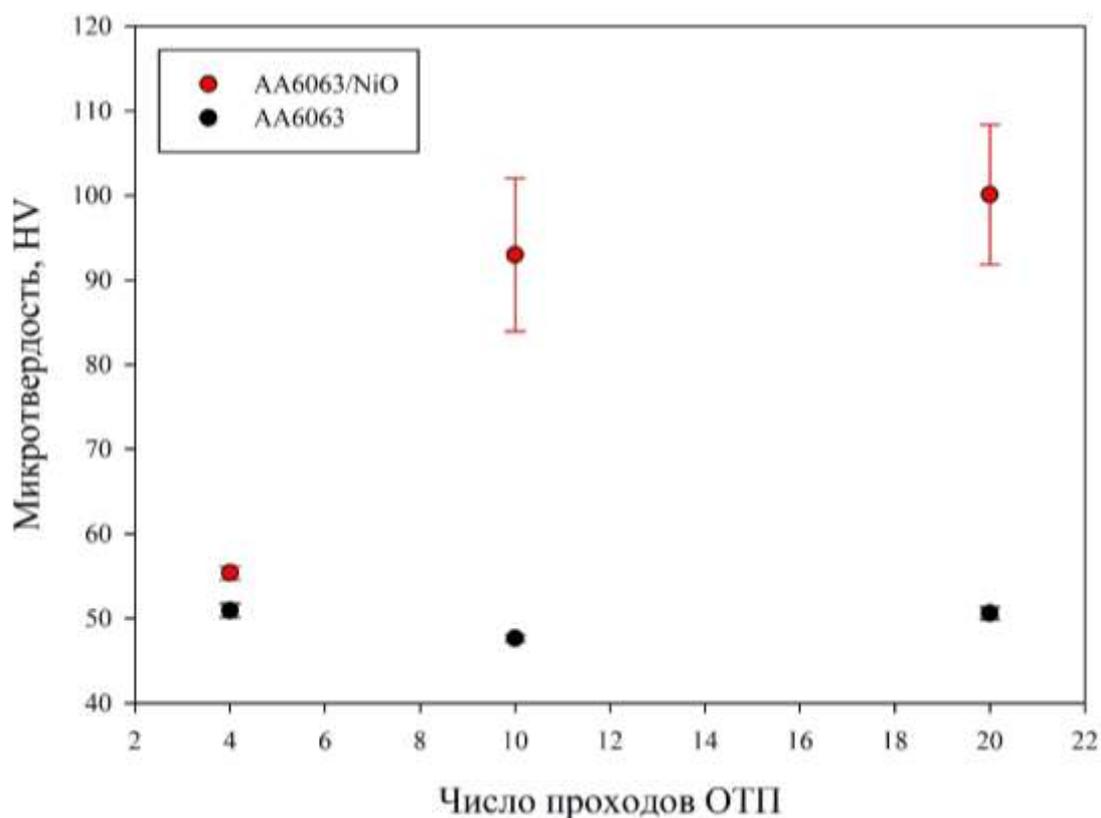


Рис. 1. Зависимость микротвердости сплава AA6063 и композита AA6063/NiO от числа проходов ОТП.

Видно, что с увеличением числа проходов ОТП среднее значение микротвердости композита значительно возрастает по сравнению с микротвердостью сплава AA6063. При этом в композите после 10-ти и 20-ти проходов ОТП наблюдается некоторое количество точек со значительным всплеском или падением микротвердости. Всплеск микротвердости связан с более интенсивным протеканием *in-situ* реакции. Падение микротвердости связано с укрупнением частиц  $Al_3Ni$ .

### Вывод

Многопроходная ОТП композита AA6063/NiO позволяет существенно увеличить микротвердость. После 10-ти и 20-ти проходов ОТП среднее значение микротвердости композита почти на 50 HV превышает микротвердость неармированного сплава AA6063. После 10-ти и 20-ти проходов ОТП обнаружено появление крупных частиц  $Al_3Ni$ , формирование которых объясняется действием механизмов коалесценции и коагуляции.

### Литература

1. R.S. Mishra, Z.Y. Ma, I. Charit // Mater. Sci. Eng. A341 (2003) 307-310.
2. A. Shahi, M.H. Sohi, D. Ahmadkhaniha, N. Ghambari // Int. J. Manuf. Technol. – 2014. – Vol. 75 – P. 1331-1337.
3. A.Kh. Valeeva, M.F. Imayev // Letters on Materials. – 2021. – Vol. 11, №. 4 (44). – P. 544-547.
4. F.A. Mehraban, F. Karimzadeh, M.H. Abbasi // JOM. 2015. – Vol. 67, №. 5. – P. 998-1006.
5. А.Х. Валеева, А.Х. Ахунова, Д.Б. Кабирова, М.Ф. Имаев, Р.Ф. Фазлыяхметов // Письма о материалах. – 2021. – Т. 11, № 2(42). – С. 119-124.
6. I.S. Sugonyako, D.B. Kabirova, N.F. Khayretdinov, R.F. Fazlyakhmetov, M.F. Imayev // Letters on Materials. – 2023. – Vol. 13, Iss. 4s – P. 431-437.

# ОСОБЕННОСТИ ДЕФОРМАЦИОННОГО ПОВЕДЕНИЯ СЛОИСТЫХ АМОРФНО-КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ КОМПОЗИТОВ ПРИ БОЛЬШИХ ПЛАСТИЧЕСКИХ ДЕФОРМАЦИЯХ

**Сундеев Р.В.<sup>1,2</sup>, Шалимова А.В.<sup>1</sup>, Рогачев С.О.<sup>3</sup>**

<sup>1</sup> ФГУП «ЦНИИчермет им. И.П.Бардина», Москва

<sup>2</sup> РТУ МИРЭА, Москва

<sup>3</sup> НИТУ «МИСиС», Москва

sundeev55@yandex.ru

Сейчас активно развивается представление о том, что наряду с термической аморфизацией сплавов, аморфное состояние в металлических сплавах можно получить и в результате экстремальных деформационных воздействий. Известно, что большие пластические деформации (кручение под высоким давлением (КВД), равноканальное угловое прессование, аккумуляруемая прокатка, всесторонняя ковка, винтовая экструзия и др.) позволяют достичь в металлических материалах больших величин деформации, недостижимых традиционными методами деформирования. Среди различных способов больших пластических деформаций можно особенно выделить метод КВД, который позволяет в лабораторных условиях исследовать физику больших пластических деформаций на широком спектре материалов (включая металлы, сплавы, аморфные материалы, керамики, полимеры и т.д.). Одним из преимуществ метода КВД является возможность исследования создания мультислоистых монокристаллических композитов с чередующимися слоями металлических сплавов. Такой метод деформации дает возможность создавать многоуровневые композиции с фазовыми составляющими за пределами диаграммы фазового равновесия, что позволяет получать индивидуальные наноструктуры с заданными физико-механическими свойствами. При этом в литературе мало работ, описывающих систематическое исследование структурных аспектов формирования мультиметаллического композита из топологически разнородных металлических слоев (в аморфном и кристаллическом состоянии) в режиме нарастающей совместной деформации при КВД.

В работе представлены результаты поведения естественного слоистого аморфно-кристаллического композита  $Ti_{50}Ni_{25}Cu_{25}$  с одинаковыми по химическому составу, но различными по структуре фазами в ходе деформации КВД при комнатной температуре. Использовались различные методы структурных исследований: растровая электронная микроскопия, высокоразрешающая просвечивающая электронная микроскопия, рентгеноструктурный анализ. Проводилось измерение твердости индентирования и модуля индентирования по поперечному сечению образцов. Выделены три области композита, различающиеся по структуре: аморфная, кристаллическая и переходная. Показано, что в различных частях композита – кристаллической и аморфной, в ходе КВД одновременно осуществляются два различных механизма деформации.

Также проведены детальные исследования механизмов консолидации мультиметаллического композита из двух разнородных сплавов  $Ti_{50}Ni_{25}Cu_{25}$  и  $Fe_{50}Ni_{33}B_{17}$  в ходе деформации КВД при комнатной температуре. Установлено наличие консолидации разнородных слоев в ходе КВД. Определяемый экспериментально химический состав фрагментов сплавов в районах консолидации после КВД, соответствует исходному составу используемых сплавов. Следовательно, все наблюдаемые типы переходных областей (границ) между слоями препятствуют заметной взаимной диффузии элементов между разнородными слоями. Исследованы структурные аспекты процесса консолидации. Выявлено, что ведущую роль в консолидации разнородных слоев при КВД играет способ соединения материалов путем их совместной большой пластической деформации.

# КОЛОРИМЕТРИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ДИСПЕРСИЙ ПОЛЫХ СФЕРИЧЕСКИХ КРЕМНЕЗЁМНЫХ ЧАСТИЦ В РАСТВОРЕ ГЛИЦЕРИН-ВОДА

Н.С. Сухинина, В.М. Масалов, А.А. Жохов, Г.А. Емельченко

*Институт физики твёрдого тела имени Ю.А. Осипьяна РАН, Черноголовка*  
subhinina@issp.ac.ru

Полые сферические кремнезёмные частицы субмикронных и микронных размеров обладают уникальным сочетанием физико-химических свойств, таких как химическая инертность, термостойкость, большая сорбционная ёмкость, биосовместимость, низкие значения плотности и теплопроводности. Это делает их перспективными для многих применений: разработки новых композиционных материалов с повышенной термостойкостью, пониженной плотностью и теплопроводностью, создания контейнеров для хранения водорода в молекулярной форме и адресной доставки лекарств в медицине, в качестве компонентов анодных материалов для литий-ионных аккумуляторов. Полые частицы диоксида кремния могут найти применение в качестве основы для создания белого пигмента, который может быть использован для замещения диоксида титана в пищевой и фармацевтической промышленности. Необходимость замены диоксида титана связана с тем, что некоторые страны признали его небезопасным для здоровья человека. Так, Европейское агентство по безопасности продуктов питания (EFSA) в 2021 г. после получения результатов оценок риска для здоровья сочло E171 (диоксид титана) «небезопасным» в качестве пищевой добавки [1]. После чего Европейский Союз принял решение запретить применение  $\text{TiO}_2$  в качестве пищевой добавки в соответствии с Регламентом (ЕС) № 2022/63, опубликованном в Официальном журнале Европейского Союза. Поэтому создание белого пигмента на основе полых кремнезёмных частиц с непроницаемой для жидких сред оболочкой является крайне актуальным направлением развития технологий для медицинской и пищевой промышленности.

В данной работе были разработаны методики синтеза и термообработки сферических кремнезёмных частиц субмикронных размеров и исследованы колориметрические свойства дисперсий таких частиц в растворе глицерин-вода.

Полые сферические частицы диоксида кремния с различной толщиной оболочки были синтезированы темплатным методом [2]. В качестве шаблонов использовали полученные эмульсионной полимеризацией монодисперсные сферические частицы полиметилметакрилата (ПММА) диаметром  $379,2 \pm 8,5$  нм (среднеквадратичное отклонение – 2,3%) (рис. 1а). На поверхности полимерных частиц гидролизом винилтриметоксисилана (ВТМС) в присутствии гидроксида аммония в качестве катализатора формировали кремнийорганические оболочки различной толщины. Для получения заданной толщины кремнезёмных оболочек была разработана методика расчёта количества и порядка подачи ВТМС в систему. Полученные гибридные частицы типа «ядро-оболочка» ПММА- $\text{SiO}_2$  сушили при комнатной температуре и отжигали при 500-900 °С. Размеры и морфологию полимерных, гибридных ПММА- $\text{SiO}_2$  и полых кремнезёмных частиц контролировали с помощью электронной микроскопии (сканирующий электронный микроскоп Zeiss Supra 50 VP) (рис. 1). Полые частицы имели размер ~348, 384, 420, 460, 491 нм и толщину оболочки ~20, 40, 60, 80 и 100 нм соответственно. Измерение колориметрических характеристик (светлоту и цветность) дисперсий полых кремнезёмных частиц с различным массовым содержанием (0,125, 0,25, 0,5, 1, 2 и 4 масс. %) в растворе глицерин-вода (1:1 по массе) производили с помощью колориметра 3nh NR-20XE в цветовых системах CIE  $L^*a^*b^*$  и CIELCh.

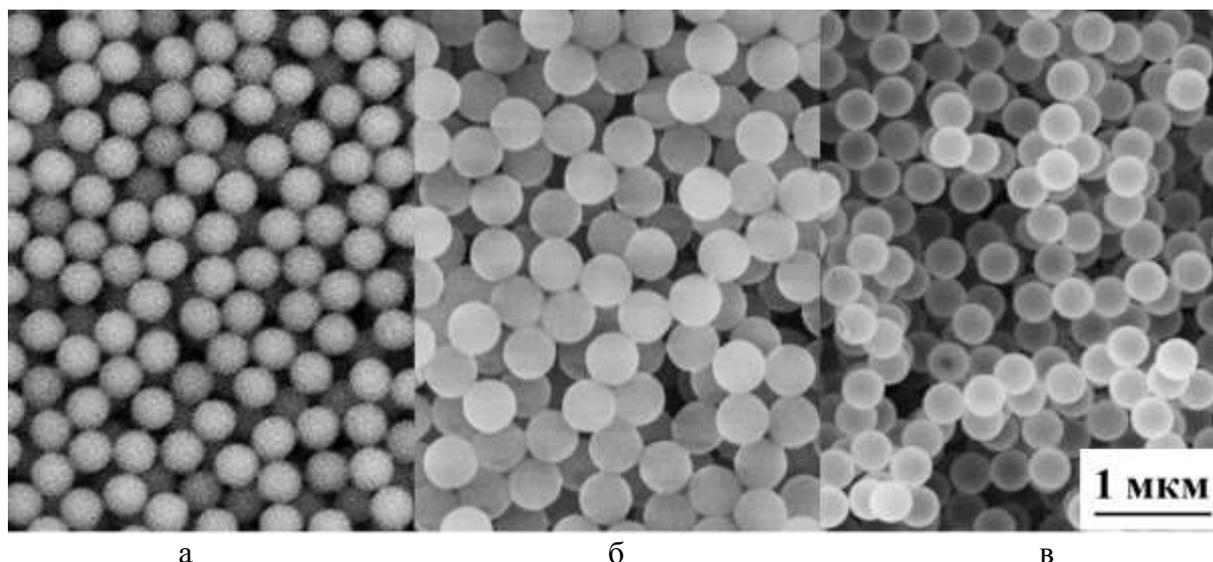


Рис. 1. РЭМ-изображения сферических частиц ПММА диаметром  $\sim 380$  нм (а), частиц ПММА-SiO<sub>2</sub> диаметром  $\sim 460$  нм (б) и полых частиц SiO<sub>2</sub> диаметром  $\sim 365$  нм.

На рис. 2 представлены зависимости величины светлоты ( $L$ ) дисперсий полых кремнезёмных частиц с различной толщиной оболочек от их массовой концентрации в растворе глицерин-вода. Как видно из рис. 2а, величины  $L$  суспензий нарастают в зависимости от массовой концентрации частиц и выше концентраций 2 масс. % достигают значений 87-93 для частиц с толщинами оболочек во всём исследованном диапазоне (20-100 нм). Суспензии полых частиц с одинаковой массовой концентрацией демонстрируют увеличение значений светлоты (белизны) с уменьшением толщины кремнезёмной оболочки, при этом чем ниже концентрация частиц, тем более выражена эта зависимость (рис. 2б).

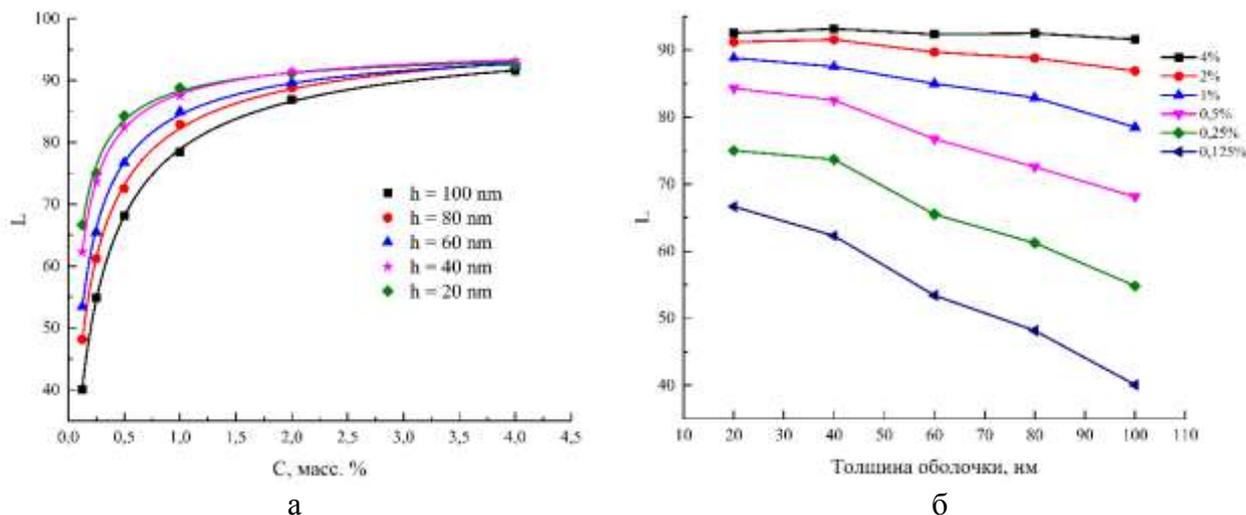


Рис. 2. Зависимости величины светлоты  $L$  суспензий полых частиц диоксида кремния в растворе глицерин-вода 1:1 от их массовой концентрации (а) и толщины оболочки (б).

Зависимости величины цветности  $C$  (chroma, относительная насыщенность в системе CIELCh) дисперсий полых кремнезёмных частиц от массовых концентраций и толщины оболочек представлены на рис. 3. Считается, что величина цветности  $C$  для белых пигментов не должна превышать значения 4. Как видно из рисунка 3 величины цветности всех полученных образцов составили менее 2,5. При этом минимум показателя цветности суспензий зависит от толщины стенки полых кремнезёмных частиц. Так, с уменьшением толщины стенки от 100 до 20 нм массовая концентрация кремнезёма, при которой наблюдается минимум величины цветности, снижается от 2 до 0,5 масс. %.

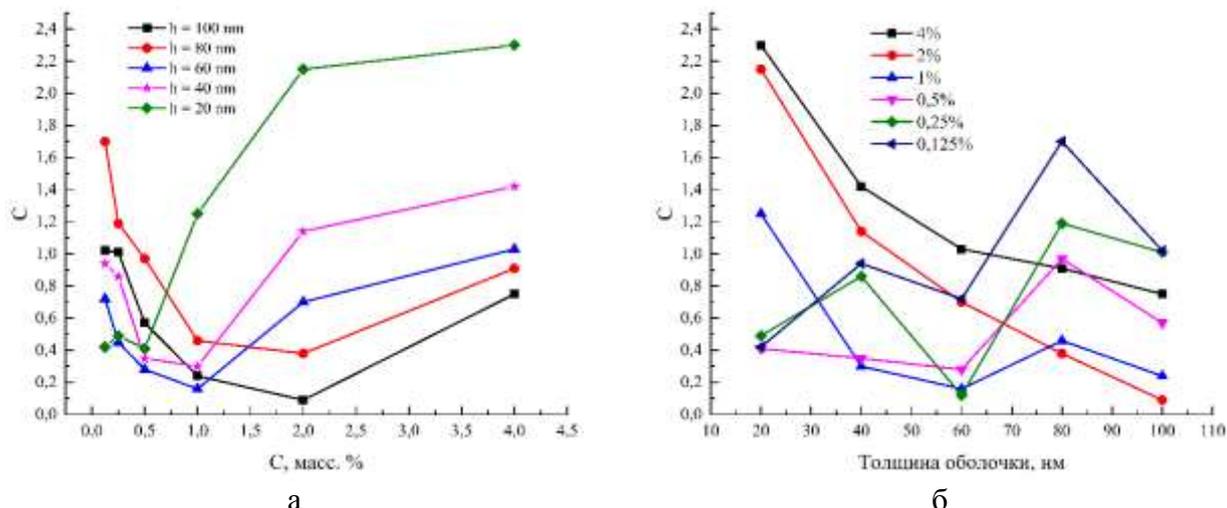


Рис. 3. Зависимости величины цветности суспензий  $C$  полых частиц диоксида кремния с различной толщиной оболочки от их массовой концентрации (а) и толщины оболочки (б).

Колориметрические характеристики дисперсий полых частиц диоксида кремния в исследованном диапазоне диаметров с толщиной оболочек 20-100 нм сопоставимы с характеристиками диоксида титана, что делает такие частицы перспективными для использования в качестве белого пигмента в жидких средах, в частности для замены диоксида титана в продукциях пищевой и фармацевтической промышленности.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФ (проект № 24-23-00347) с использованием оборудования ЦКП ИФТТ РАН.

#### Литература

1. EFSA Panel on Food Additives and Flavourings (FAF), M. Younes, G. Aquilina, et al. // EFSA J. 2021. 19. e06585.
2. В.М. Масалов, Н.С. Сухина, И.И. Ходос и др. // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. 2021. № 11., С. 68-74.

## СТРУКТУРА И СВОЙСТВА ТВЕРДОФАЗНЫХ СОЕДИНЕНИЙ ИЗ СПЛАВОВ НА ОСНОВЕ НИКЕЛЯ ЭК61 И ЭП741НП

Тагирова А. А.<sup>1</sup>, Галиева Э.В.<sup>1</sup>, Валитов В.А.<sup>1,2</sup>, Классман Е.Ю.<sup>1</sup>

<sup>1</sup> *Институт проблем сверхпластичности металлов РАН, Уфа, Россия*

<sup>2</sup> *Уфимский университет науки и технологий, Уфа, Россия*

azaliya\_tagirova72@mail.ru

Жаропрочные никелевые сплавы (ЖНС) широко применяются для изготовления различных деталей двигателей для аэрокосмической техники [1]. В настоящее время перспективным методом изготовления твердофазных соединений (ТФС) из ЖНС является сварка давлением (СД) в условиях сверхпластичности, которая позволяет получать качественные соединения и сохранять исходные свойства свариваемых металлов [**Ошибка! сточник ссылки не найден.**].

В качестве материалов для исследований были выбраны порошковый сплав ЭП741НП и железоникелевый деформируемый сплав ЭК61. В исходном состоянии сплав ЭП741НП имел крупнозернистую микроструктуру со средним размером зерен матричной  $\gamma$ -фазы 30–80 мкм, в теле зерен равномерно выделены дисперсные частицы  $\gamma'$ -фазы. Сплав ЭК61 имел ультрамелкозернистую микроструктуру дуплексного типа со средним размером зерен матричной  $\gamma$ -фазы и частицами  $\delta$ -фазы менее 1 мкм.

Сварку давлением осуществляли при температуре 850°C. Для исследований микроструктуры и оценки микротвердости в зоне ТФС образцы вырезались на электроэрозионном станке с последующим шлифованием.

Анализ микроструктуры сварных образцов показал, что в зоне ТФС, обозначенной стрелками на рисунке 1, видна четкая линия, которая является границей раздела сплавов ЭК61 и ЭП741НП. В зоне ТФС обнаружены единичные округлые поры, относительная протяженность которых не превышает 15 %. Микроструктура соединяемых сплавов ЭК61 и ЭП741НП как в зоне ТФС, так и в основном материале по сравнению с исходным состоянием практически не изменилась.

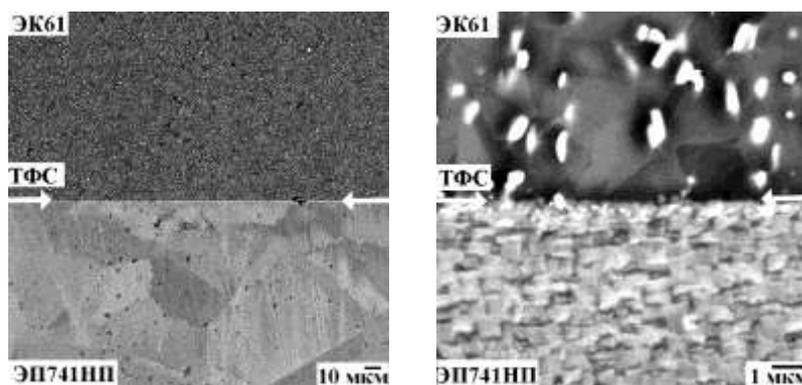


Рис. 1. Микроструктура зоны ТФС ЭК61//ЭП741НП

Результаты энергодисперсионного анализа (Рис. 2) показали, что в результате сварки давлением при температуре 850°C происходит изменение концентрации хрома (Cr) и кобальта (Co), что свидетельствует о формировании диффузионной зоны. Ширина диффузионной зоны после сварки давлением составила 28 мкм.

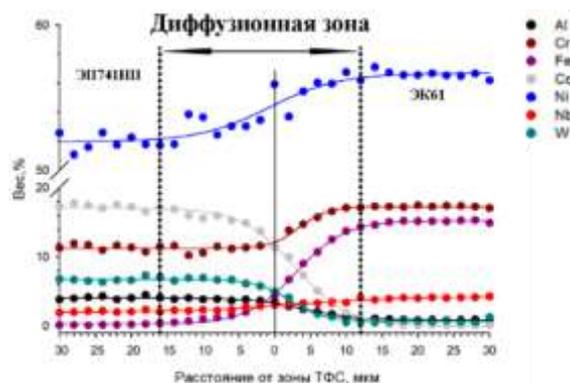


Рис. 2. Распределение легирующих элементов в зоне твердофазного соединения ЭК61//ЭП741НП

Результаты измерений микротвердости сплавов ЭК61 и ЭП741НП в исходном состоянии, а также после сварки давлением представлены в Таблице 1. Установлено, что значение микротвердости сплава ЭП741НП после сварки давлением уменьшилась, а в сплаве ЭК61 увеличилась, а в зоне ТФС имеет промежуточное значение.

Таблица 1. Микротвердость сплавов ЭК61 и ЭП741НП в исходном состоянии и после сварки давлением

	ЭК61	В зоне ТФС	ЭП741НП
Исходное состояние	390±23 HV	-	564±35 HV
После СД	413±17 HV	481±16 HV	540±29 HV

В Таблице 2. представлены прочностные характеристики после СД: предел прочности  $\sigma_b$ , предел текучести  $\sigma_{0,2}$  и относительное удлинение  $\delta$ . Исследование показало, что при комнатной температуре максимальная прочность сварных соединений ЭК61//ЭП741НП достигла 604 МПа, что составляет 0,43 от прочности сплава ЭК61.

Таблица 2. Механические свойства при растяжении при 20°C сварных образцов сплава ЭК61//ЭП741НП, полученных после СД при температуре 850°C.

Комбинация сплавов	$\sigma_b$ , МПа	$\sigma_{0,2}$ , МПа	$\delta$ , %
ЭК61 // ЭП741НП	604	570	8

Приведённые результаты свидетельствуют о том, что сварка давлением с использованием сверхпластической деформации позволяет получать соединение в твёрдом состоянии порошкового сплава ЭП741НП и ЭК61.

#### Литература

1. Ч.Т. Симс, Н.С. Столофф, У.К. Хагель. Жаропрочные материалы для аэрокосмических и промышленных энергоустановок. М.: Металлургия. В 2-х кн.—Пер. с англ, 1995. 384 с.
2. Э. В. Галиева, Н. В. Батаев, В. А. Валитов, Р. Я. Лутфуллин. Твердофазная сварка разнородных никелевых сплавов ЭП741НП и ЭК61 с различной геометрией поверхности соединения // Фундаментальные проблемы современного материаловедения. 2017. Т. 14. №. 4. С. 507-512.

# СТРУКТУРА И МЕХАНИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ ВЫСОКОПРОЧНОГО АЛЮМИНИЕВОГО СПЛАВА ПОСЛЕ ДЕФОРМАЦИИ КРУЧЕНИЕМ ПОД ВЫСОКИМ ДАВЛЕНИЕМ ДО МАЛЫХ И БОЛЬШИХ СТЕПЕНЕЙ

**В.В. Терешкин, Е.В. Автократова, С.В. Крымский,  
О.Ш. Ситдиков, М.В. Маркушев**

*Институт проблем сверхпластичности металлов РАН, Уфа  
stierieshkin@mail.ru*

Методами оптической и электронной микроскопии, рентгеноструктурного анализа и механических испытаний исследовали структурно-механическое поведение слитка высокопрочного промышленного алюминиевого сплава 1965 (Al-Zn-Mg-Cu-Sc-Zr) на различных этапах деформационной обработки кручением под высоким давлением (КВД). На примере данного сплава представляло интерес выяснить пределы деформационного структурирования матрицы, преодолевая влияние интенсивной пластической деформации (ИПД) на его статическую прочность становится значимым.

Образцы  $\varnothing 20 \times 1,5$  мм, вырезанные из серийно гомогенизированного слитка, подвергли закалке, деформации на наковальне Бриджмена осадкой и последующим кручением от 0,1 до 10 оборотов под давлением 6 ГПа при комнатной температуре и финальному естественному старению.

Структура сплава пред ИПД была представлена равноосными зёрнами диаметром около 25 мкм, в теле которых были относительно равномерно распределены наноразмерные алюминиды переходных металлов (ПМ). Вдоль всех границ зёрен и в тройных стыках располагались грубые избыточные фазы размером до 10 мкм и объёмной долей 2-3 %, а также присутствовали двусторонние зоны, свободные от алюминидов ПМ, шириной 1,5 мкм.

На основе данных аттестации структуры матрицы и вторых фаз сплава на разных этапах обработки рассмотрены уровни, стадии и механизмы его наноструктурирования и упрочнения. Установлено, что структурные изменения и упрочнение сплава при КВД имеют строгую корреляцию. Выдержка под давлением приводила к максимальному приросту прочности сплава, вызванную увеличением плотности дислокаций на несколько порядков. При приложении кручения формировалась субструктура, которая к 2-м оборотам трансформировалась в развитую наноячеистую структуру, приводившую к демонстрации сплавом максимальных значений условных пределов прочности и относительного удлинения. Переход к большим пластическим деформациям сопровождался формированием неравновесной и неоднородной нанофрагментированной структуры и снижением всех показателей статической прочности сплава. При КВД одновременно изменялась морфология и пространственное распределение избыточных фаз и алюминидов ПМ.

Проанализированы структурные факторы, ответственные за обнаруженное поведение сплава. Обсуждена роль вторых фаз в структуро- и свойство-формировании сплава.

Сделан вывод о том, что КВД с малыми степенями и последующее естественное старение обеспечили уникальный баланс механических свойств сплава, выражающийся в одновременном улучшении характеристик его прочности и пластичности, за счет формирования гомогенной нанодисперсно-упрочненной наноячеистой структуры. Напротив, формирование нано-(суб)зеренной структуры при ИПД привело к потере его конструкционной прочности из-за катастрофической потери пластичности.

*Исследование выполнено в рамках выполнения основных заданий ИПСМ РАН. Работы проводились на базе Центра коллективного пользования ИПСМ РАН «Структурные и физико-механические исследования материалов».*

# КОМПЬЮТЕРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ МУАРОВЫХ СТРУКТУР ГРАФЕНА НА ПОДЛОЖКЕ *Ir (111)*

**И.В. Тихомиров, С.В. Белим**

*Омский государственный технический университет, Омск*  
ivtikhomirov@omgtu.tech

Графен – это новый перспективный материал, обладающий необычными физическими свойствами, такими как высокая прочность, уникальная электро- и теплопроводность [1,2]. Графен представляет собой слой углерода в один атом с гексагональной кристаллической 2D структурой. Связь атома углерода с соседними атомами в графене обеспечивают три электрона участвующие в создании ковалентной связи с  $sp^2$ -гибридизацией. Четвертый электрон может образовывать связь с металлической подложкой. Взаимодействие графена с подложкой является важным вопросом при его практическом применении. В системах графен/металл появляются новые механические и электрические свойства [3,4]. Одной из особенностей взаимодействия графена с подложкой является появление муаровых структур. Муаровые структуры приводят к новым физическим явлениям в графене: муаровые фононы, муаровые экситоны и новые проявления сверхпроводимости.

Муаровые структуры представляют собой периодические 3D деформации пленки графена. Период муаровых структур намного больше расстояния между ближайшими атомами. Он зависит от физических и химических свойств подложки, а также от ориентации пленки графена относительно кристаллической решетки подложки [5]. Муаровые структуры обнаруживаются экспериментально с помощью просвечивающей электронной микроскопии. Муаровая структура состоит из одинаковых элементарных ячеек. Каждая элементарная ячейка делится на несколько областей, отличающихся друг от друга расположением атомов углерода относительно атомов металла.

В работе проведено компьютерное моделирование эпитаксиальной пленки графена на поверхности подложки иридия (*111*) с гранецентрированной кубической решеткой (*ГЦК*). Кристаллическая структура графена описывалась гексагональной решеткой в виде пчелиных сот с периодом  $b = 2,46 \text{ \AA}$ . Поверхность кристалла подложки *Ir (111)* моделировалась правильными треугольными решетками атомов с периодом  $a_{111} = a/\sqrt{2} = 2,7153 \text{ \AA}$ , где  $a = 3,840 \text{ \AA}$  – период *ГЦК*-решетки иридия. Расстояние между слоями атомов иридия, то есть межплоскостное расстояние (*111*), составляло  $d_{111} = a/\sqrt{3} = 2,2170 \text{ \AA}$ . При численном моделировании использовался алгоритм Метрополиса.

Для расчета энергии связей атомов углерода между собой и с атомами подложки использовался парный межатомный потенциал Леннарда-Джонса:

$$U(r) = 4\varepsilon \sum_{ij} \left( \left( \frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^6 \right),$$

где  $\varepsilon$  и  $\sigma$  – параметры потенциала Леннарда-Джонса;  $r_{ij}$  – расстояние между  $i$ -ым и  $j$ -ым атомами. Параметры потенциала взаимодействия атомов *C* и *Ir* рассчитывались согласно правилам объединения Уолдмана-Хаглера:

$$\sigma_{C Ir} = \left( \frac{\sigma_C^6 + \sigma_{Ir}^6}{2} \right)^{1/6};$$
$$\varepsilon_{C Ir} = \sqrt{\varepsilon_C \varepsilon_{Ir}} \cdot \left( \frac{\sqrt{\sigma_C \cdot \sigma_{Ir}}}{\sigma_{C Ir}} \right)^6.$$

Апробация методов и расчет параметров потенциала Леннарда-Джонса проводились для недеформированной пленки графена,  $\alpha$ -графита и 3D-кристалла иридия.

Согласно проведенным численным экспериментам, атомы углерода смещаются в направлении перпендикулярном поверхности подложки, формируя муаровые структуры (рисунок 1).

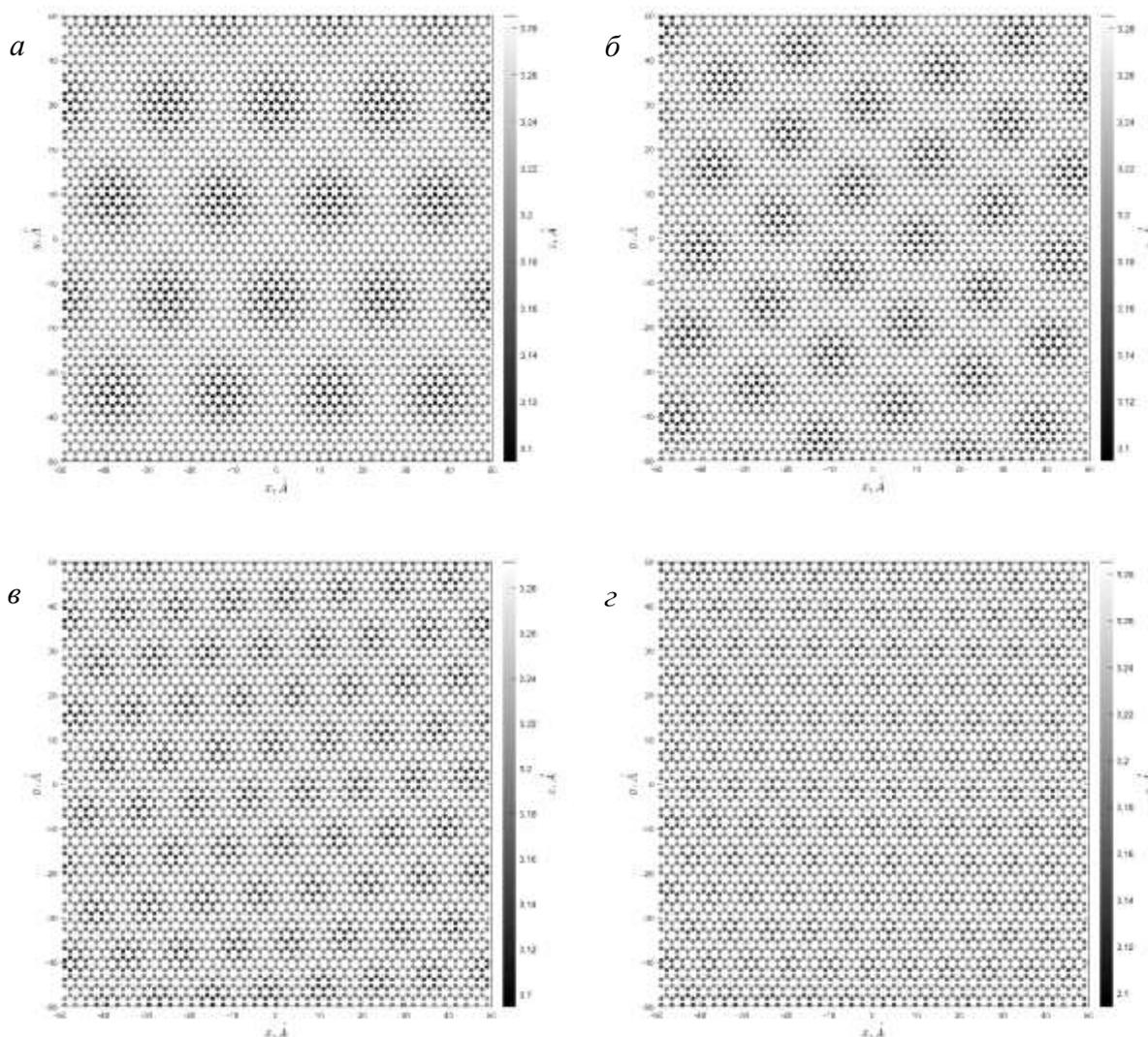


Рис. 1. Распределение вертикальных координат атомов пленки графена в плоскости  $(x, y)$ :

а)  $\theta = 0^\circ$ ; б)  $\theta = 5^\circ$ ; в)  $\theta = 10^\circ$ ; г)  $\theta = 15^\circ$ .

Из рисунка видно, что в пленке графена даже при угле  $\theta = 0^\circ$  образуется муаровая структура, представляющая собой периодическую волнообразную поверхность из атомов углерода. Впадины муаровой структуры (темные области) соответствуют минимальному значению расстояния от атомов пленки до поверхности подложки. Впадины располагаются в виде правильной треугольной решетки. Это происходит по двум причинам: из-за разницы периодов решетки графена и решетки поверхностного слоя атомов подложки и наличия угла  $\theta$  между направлением «зигзаг» в графене и направлением  $[110]$  в кристалле подложки. Период муаровых структур зависит от угла  $\theta$  и уменьшается при повороте пленки графена относительно кристаллической структуры поверхности подложки (рисунок 2).

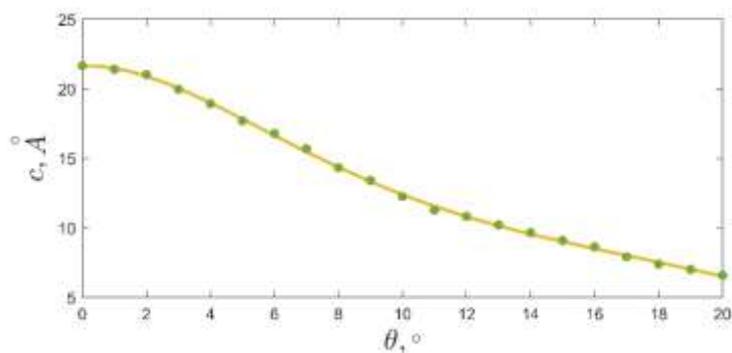


Рис. 2. Зависимость периода муаровых структур от угла  $\theta$  между направлением «зигзаг» в графене и направлением  $[110]$  в кристалле подложки.

Исследования выполнены при финансовой поддержке РФФ в рамках научного проекта № 23-29-00108.

#### Литература

1. C. Lee, X. Wei, J. W. Kysar, J. Hone // *Science*. 2008. № 321. С. 385.
2. M. Batzill // *Surf. Sci. Rep.* 2012. № 67. С. 83.
3. M. Cao, D. B. Xiong, L. Yang, S. Li, et al. // *Adv. Funct. Mater.* 2019. № 29. С. 1806792.
4. D. G. Papageorgiou, I. A. Kinloch, R. J. Young // *Prog. Mater. Sci.* 2017. №90. С. 75.
5. I. V. Tikhomirov, E. V. Bogdanova // *IEEE Xplore Digital Library, Dynamics*. 2023. С. 1.

# ФОТОИНДУЦИРОВАННОЕ РАСЩЕПЛЕНИЕ ВОДЫ НА ПОВЕРХНОСТИ НАНОЧАСТИЦ

У.Ж. Толеген, Ф.У. Абуова

*Евразийский Национальный университет имени Л.Н.Гумилева, Астана, Казахстан*  
t-ulzhan@list.ru

В ближайшем будущем возникнет нехватка энергетических ресурсов из-за продолжающегося увеличения численности населения земли и чрезмерного использования ископаемых видов топлива. В настоящее время около 85% энергии, потребляемой для повседневной жизни, транспорта, сельского хозяйства, промышленности и т.д., используется в качестве ископаемого топлива, но запасы ископаемого топлива истощаются и вызывают экологические проблемы [1]. В последнее время водород привлек внимание как невозобновляемый источник энергии из-за его высокой плотности энергии и отсутствия выбросов парниковых газов [2]. Для устойчивого производства водорода эффективным методом считалось расщепление воды с использованием солнечной энергии, поскольку солнечная энергия считается наиболее распространенным источником энергии на Земле, и вода также присутствует в огромных количествах [3]. С 1972 года для расщепления воды с получением водорода используется прямая солнечная энергия [4]. Расщепление воды может осуществляться с помощью фотохимических (PC) или фотоэлектрохимических реакций (FEX). В обоих процессах полупроводник действует как фотоактивный материал [5]. Чтобы поглощать видимый свет, полупроводниковые материалы должны иметь ширину запрещенной зоны от 1,23 эВ до 3 эВ. Большое количество фотокаталитических материалов, таких как ZnO, WO<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub>, CDs, нитриды графита-углерода, в основном изучаются для расщепления воды, но из-за широкой запрещенной зоны, более высокой скорости рекомбинации зарядов и плохого поглощения в видимом свете они демонстрируют очень низкую эффективность преобразования солнечной энергии в водород [6]. Поэтому для использования в фотоэлектрохимических реакциях (FEX) требуется фотокатализатор, активный в видимом свете.

В последнее время все большее внимание привлекают материалы на основе перовскита с широким спектром свойств, таких как ферромагнитные, сегнетоэлектрические, диэлектрические, пьезоэлектрические и хорошие полупроводниковые свойства. Эти материалы обладают сильной фотокаталитической активностью и стабильны при воздействии видимого света [7]. Целью статьи является определение эффективности перовскитных материалов на основе титаната в реакциях фотоэлектрохимического расщепления воды.

За последние десятилетия только 3,9% мирового спроса на водород удовлетворялось с помощью технологии расщепления воды. Как правило, процесс фотолиза осуществляется двумя способами:

- (1) Фотоэлектролиз с использованием элементов фотоэлектрохимических реакций
- (2) Фотолиз с использованием мощных катализаторов, таких как TiO<sub>2</sub> и т.д.

В процессе фотокатализа для получения водорода световая энергия солнечного света преобразуется в химическую энергию [8].

## Литература

1. Paul C. Stern, Benjamin K. Sovacool and Thomas Dietz. 2016. Nature Climate Change. 6. 547– 555.
2. Pimentel D., Bailey O., Kim P., Mullaney E., Calabrese J. and Walman L..1999. Journal of Environmental Dev Sustain. 1. 1939.
3. Sampath S. and Sellappa K.. 2020. Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects .42. 719-729.

4. Avigail Landman, Hen Dotan and Gennady E. Shter 2017. *Nature Materials*. 16. 646–651.
5. Jian J., Jiang G., van de Krol R., Wei B. and Wang H.. 2018. *Nano Energy*. 51. 457-480.
6. Tarawaipa and Pichayaon. 2010. *International Journal of Hydrogen Energy*. 35. 12428-12442.
7. Muhamad Asri Bin Adnan a, Khuzaimah Arifin, Lorna Jeffery Minggu and Mohammad B. Kassim 2018 *International Journal of Hydrogen Energy* 43 23209-23220.
8. Sarkawt A.Hussen and Shujahadeen B.Aziz. 2021. *Optik*. 241. 166963.

# ВЛИЯНИЕ Zr НА МАКСИМАЛЬНЫЕ ЗНАЧЕНИЯ МАГНИТОРЕЗИСТИВНОГО ЭФФЕКТА НАНОКОМПОЗИТОВ МЕТАЛЛ-ДИЭЛЕКТРИК

Т.В. Трегубова, О.В. Стогней

*Воронежский государственный технический университет, Воронеж*  
ttv1507@ya.ru

Пленки наноконпозитов  $\text{Co}_x(\text{MgF}_2)_{100-x}$  ( $14 \leq x$ , ат. %  $\leq 62$ ),  $(\text{Co}_{50}\text{Fe}_{50})_x(\text{MgF}_2)_{100-x}$  ( $8 \leq x$ , ат. %  $\leq 26$ ) и  $(\text{Co}_{45}\text{Fe}_{45}\text{Zr}_{10})_x(\text{MgF}_2)_{100-x}$  ( $7 \leq x$ , ат. %  $\leq 55$ ) были получены методом ионно-лучевого распыления в атмосфере чистого аргона. Изменение расстояния между диэлектрическими навесками, размещенными на металлической пластине позволило получить системы с плавно изменяющимися соотношениями металлических и диэлектрическими составляющими композита. Толщина пленок каждой системы, также, переменна и не превышает 3 мкм. Электрические и магниторезистивные свойства композитов исследованы с помощью двухзондового потенциометрического метода. Магниторезистивный эффект исследован в условиях комнатной температуры в переменном магнитном поле от 0 до 9 кЭ.

Все исследуемые системы являются перколяционными, что подтвердили исследования электрических свойств. Установлено, что резкое снижение значений электрического сопротивления происходит при содержании металлической фазы 28 ат.% Me в системе  $\text{Co}_x(\text{MgF}_2)_{100-x}$ , 18 ат.% Me в системе  $(\text{CoFe})_x(\text{MgF}_2)_{100-x}$  и 30 ат.% Me в системе  $(\text{CoFeZr})_x(\text{MgF}_2)_{100-x}$ . Максимум магниторезистивного (MR) эффекта в композитах соответствует порогу перколяции (рис.1), при этом, максимальное значение магнитосопротивления чувствительно к добавлению циркония. В системах  $\text{Co}_x(\text{MgF}_2)_{100-x}$  и  $(\text{CoFe})_x(\text{MgF}_2)_{100-x}$  максимальное значение MR достигает 8 % и 7,5%, соответственно. В системе  $(\text{CoFeZr})_x(\text{MgF}_2)_{100-x}$  максимальные значения MR значительно ниже и соответствуют 3,25%. Полученные результаты обсуждаются в рамках исследования структуры композитов и формирования соответствующих фаз диэлектрической кристаллической матрицы, а также в рамках модели спин-зависимого туннелирования.

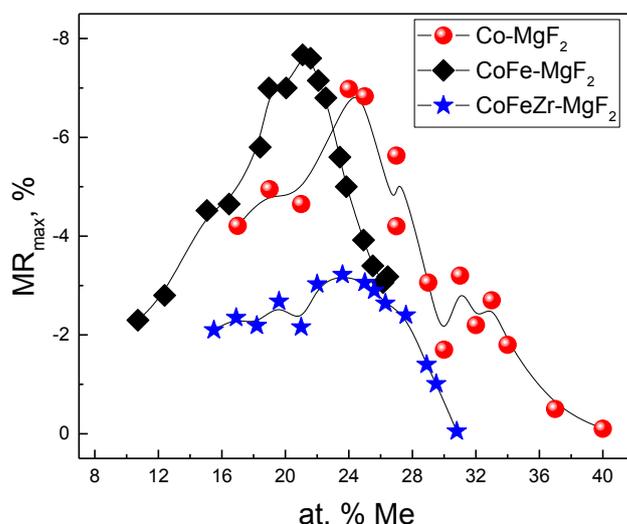


Рис. 1. Концентрационная зависимость магнитосопротивления для наноконпозиционных система  $\text{Co-MgF}_2$ ,  $\text{CoFe-MgF}_2$  и  $\text{CoFeZr-MgF}_2$

*Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках государственного задания (проект № FZGM-2023-0006)*

# МИКРОСТРУКТУРА И СВОЙСТВА НОВОГО ИНТЕРМЕТАЛЛИДНОГО $\gamma$ -TiAl СПЛАВА ДЛЯ ПРИМЕНЕНИЯ В КАЧЕСТВЕ МАТЕРИАЛА ЛОПАТОК ТУРБИНЫ НИЗКОГО ДАВЛЕНИЯ В ПЕРСПЕКТИВНЫХ АВИАЦИОННЫХ ДВИГАТЕЛЯХ

Д.М. Трофимов, В.М. Имаев, Р.М. Имаев

*Институт проблем сверхпластичности металлов РАН, Уфа*  
denis@imsp.ru

В настоящее время  $\gamma$ -TiAl сплавы применяются в качестве материала лопаток турбины низкого давления (ТНД) в газотурбинных двигателях (ГТД), производимых западными компаниями. Из сплава Ti-(47-48)Al-2Nb-2Cr (ат.%) (48-2-2) с помощью литья и механической обработки изготавливаются лопатки последних двух ступеней ТНД для эксплуатации при температурах до 650-700°C в серийных двигателях GE9x и LEAP (General Electric, США). Коммерческие полеты самолетов с лопатками из сплава 48-2-2 начались в 2012 году. Для двигателя PW1100GTF (Pratt & Whitney, США), начиная с 2016 года, лопатки ТНД последней ступени начали изготавливать из TNM-сплава состава Ti-(43-43.5)Al-4Nb-1Mo-0.1B (ат.%) с температурой эксплуатации до 750°C, используя литье, изотермическую штамповку при 1150-1200°C с последующей термической, механической и электрохимической обработкой. Между тем важной практической задачей является повышение температуры эксплуатации лопаток ТНД из  $\gamma$ -TiAl сплава до 800°C и выше. В частности, это чрезвычайно актуально для повышения энергоэффективности разрабатываемого двигателя ПД-35 со сверхвысокой тягой. С этой целью в ИПСМ РАН был разработан и запатентован TNZ-сплав состава Ti-(43.5-44.5)Al-6(Nb,Zr,Hf)-0.15B (ат.%). Следующие соображения были использованы при разработке нового сплава: i) сплав должен быть затвердевающим полностью через  $\beta$ -фазу, что позволяет избежать острой дендритной ликвации, характерной для перитектически затвердевающих сплавов, и измельчить структуру слитка в ходе твердофазных превращений; ii) легирующие элементы должны быть близки к нейтральным и не вызывать неблагоприятных фазовых превращений; iii) содержание  $\beta(\beta_0)$ -фазы должно быть близким к нулю, поскольку эта фаза ограничивает жаропрочность и жаростойкость сплава при температурах  $\geq 750^\circ\text{C}$ ; iv) легирующие элементы должны обеспечивать эффективное твердорастворное упрочнение.

Для TNZ-сплава состава Ti-44Al-6(Nb,Zr,Hf)-0.15B (ат.%) был разработан эффективный способ деформационной обработки, основанный на использовании небольшой деформации сжатием в изотермических условиях в упорядоченной фазовой области, с последующей двухстадийной термической обработкой. В сплаве были получены 4 микроструктурных состояния с дуплексной и пластинчатой структурой, для которых исследованы механические свойства на растяжение и ползучесть. Установлено, что с увеличением пластинчатой составляющей и уменьшением толщины пластин хрупко-вязкий переход в сплаве наблюдался при более высокой температуре, что коррелировало с повышением сопротивления ползучести сплава. Выявлено главное отличие TNZ-сплава от «летающего» TNM-сплава: более высокая температура хрупко-вязкого перехода и повышенное сопротивление ползучести и окислению при близких микроструктурных параметрах. Показано, что это достигается благодаря термически более стабильной структуре TNZ-сплава, что, в свою очередь, является результатом действия совокупности факторов: i) минимального (близкого к нулю) содержания ОЦК  $\beta(\beta_0)$ -фазы; ii) повышенного твердорастворного упрочнения за счет легирования Zr и Hf; iii) пониженной степени тетрагональности  $\gamma(\text{TiAl})$ -фазы и пониженного несоответствия параметров решеток («мисфита») фаз  $\gamma(\text{TiAl})$  и  $\alpha_2(\text{Ti}_3\text{Al})$ .

В докладе будут рассмотрены микроструктура, механические свойства и сопротивление окислению TNZ-сплава, а также обсуждаться возможность применения TNZ-сплава в качестве материала лопаток ТНД в перспективных ГТД.

# ГРАФЕНОВЫЙ АЭРОГЕЛЬ, ЗАПОЛНЕННЫЙ НИКЕЛЕМ: НОВЫЙ ВИД КОМПОЗИТНОГО МАТЕРИАЛА

И.И. Тувалев, Р.Т. Мурзаев, П.В. Полякова

*Институт проблем сверхпластичности металлов РАН, Уфа*  
[illumnus102@gmail.com](mailto:illumnus102@gmail.com)

Композитные материалы представляют собой многокомпонентные системы, сочетающие матрицу и армирующие наполнители для достижения улучшенных механических свойств. В последние годы особое внимание уделяется композитам с неметаллической матрицей, обладающим высокой прочностью, термостойкостью и коррозионной стойкостью. Среди них композиты, на основе графеновых нанолент и углеродных нанотрубок, которые демонстрируют исключительные механические и проводящие свойства.

Углеродные сотовые структуры (УСС) благодаря своей уникальной пористой структуре представляют собой перспективные материалы для создания новых композитов. Графеновые наноленты, соединенные  $sp^2$ -гибридизацией в гексагональную периодическую структуру, обеспечивают высокую прочность материала. Эти углеродные сотовые структуры, недавно полученные экспериментально, обладают высоким потенциалом для применения в составе композитов [1].

В данной работе методом молекулярной динамики исследуются механические свойства такого композита. Исследована стабильность структуры с разным соотношением углерода и никеля, исследовано деформационное поведение, а также проведен сравнительный анализ с чистым кристаллом никеля и углеродной сотовой структурой без никеля. Для моделирования использовался программный пакет LAMMPS и гибридные межатомные потенциалы. На рис. 1 представлен пример исходной структуры композита на основе УСС, которая исследовалась в работе [2].

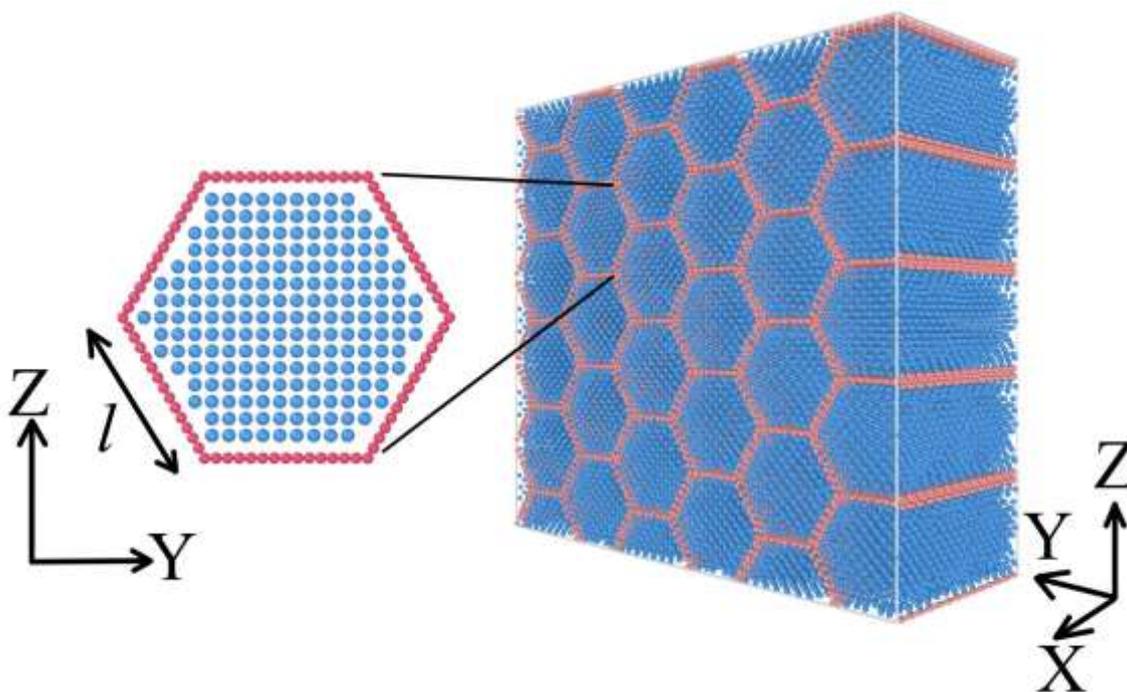


Рис.1. Исходная структура композитного материала.

Были созданы структуры с различным размером плеча  $l$  углеродной сотовой структуры, а именно 12 Å, 17 Å, 27 Å и 59 Å. Это позволило создать структуры с концентрацией углерода в системе 34,9%, 25%, 17% и 8% соответственно.

При моделировании в системе действовали периодические граничные условия, температура поддерживалась вблизи 0 К. Для определения взаимодействий в системе использовался ряд потенциалов, а именно EAM потенциал для моделирования взаимодействий никель-никель и AIREBO для взаимодействий углерод-углерод. Для взаимодействий углерод-никель использован гибридный парный потенциал Морзе.

Для исследования устойчивости структуры и подготовки ее к дальнейшим исследованиям была проведена релаксация, на рис. 2 представлен анализ ближайших соседей (анализ типа кристаллической решетки).

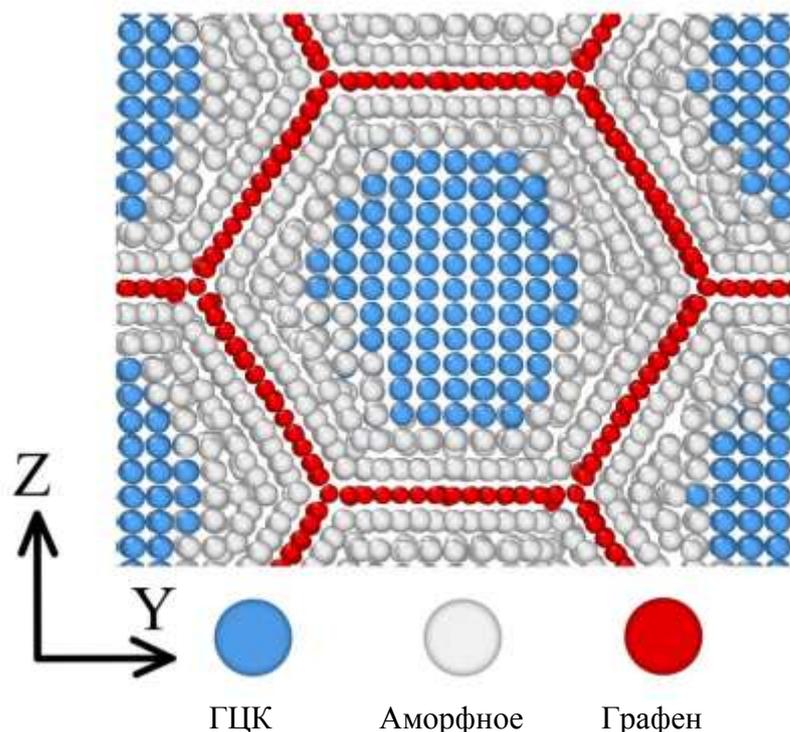


Рис. 2. Проекция отрелаксированного композита на плоскость YZ.

Здесь голубыми атомами показаны атомы никеля, имеющие ГЦК решетку. Серым цветом показаны атомы, для которых кристаллическая решетка не определена. Красным цветом показаны атомы углерода. Видно, что в результате релаксации никель имеет другую решетку на границе с графеновой стенкой. В центре гексагонов никель сохранял свою первоначальную ГЦК решетку. Изменения не коснулись УСС матрицы. Подобное явление наблюдалось и у композитов с другим размером плеча, однако, чем больше был размер плеча, тем больше был объем никеля с ГЦК решеткой внутри ячеек. Таким образом, основные изменения коснулись никеля на границе с графеном, что можно считать признаком высокой степени устойчивости структуры.

Далее прикладывалась растягивающая нагрузка вдоль двух направления графеновой сетки (зигзаг и кресло) для определения прочности материала и механизмов деформации, результаты представлены на рисунке 3.

Из рис. 3 видно, что высокой прочностью на растяжение обладает УСС и композит при растяжении вдоль оси Y. При смене оси растяжения у УСС существенно снижается прочность растяжения и напряжение разрыва.

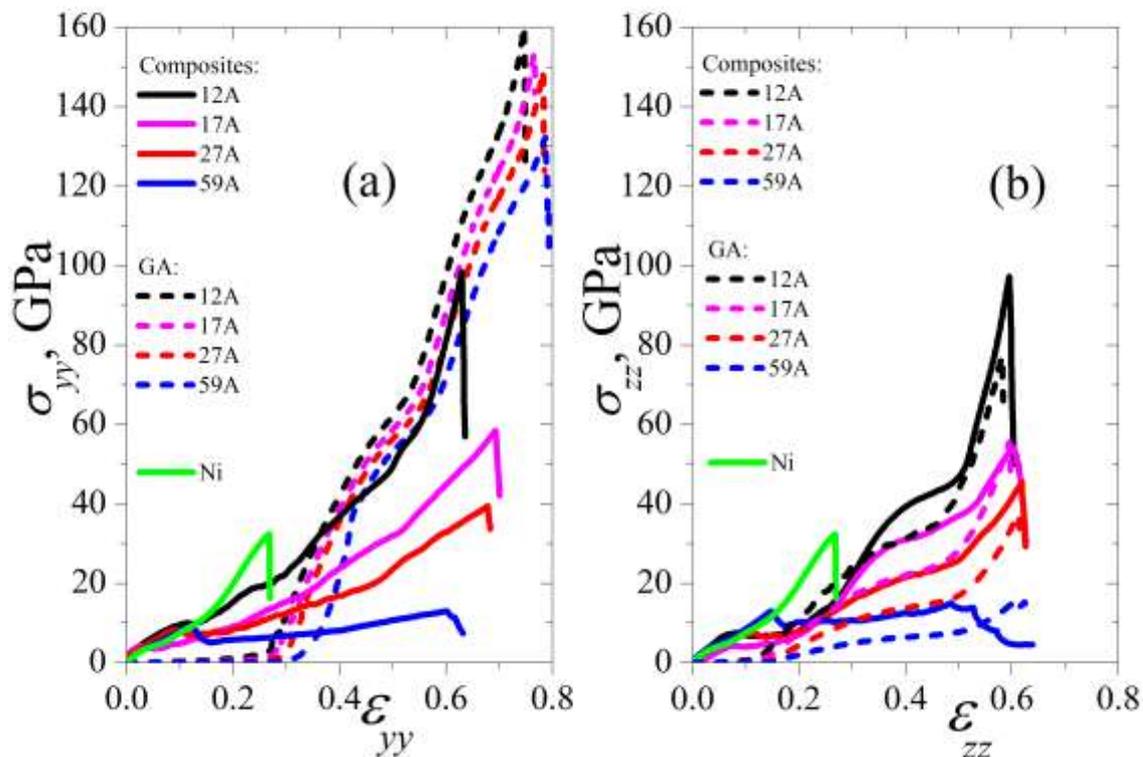


Рис. 3. Графики зависимости напряжения от деформации для графеновых аэрогелей (ГА), Композитов и никеля: (а) при растяжении вдоль оси Y, (б) при растяжении вдоль оси Z.

На графике напряжение-деформация для УУС есть область, где которой напряжение не растет: происходит схлопывание пор материала, что не влияет на напряженность структуры.

Чем больше плечо УУС, тем меньше прочность структуры, что объясняется увеличением количества никеля. Пора при растяжении будет появляться именно внутри углеродной ячейки при большом размере плеча. Наблюдается значительное увеличение прочности по сравнению с чистым никелем. Анизотропия прочности объясняется анизотропией структуры УУС, где есть, подобно графену, два направления решетки – кресло и зигзаг. В композитах ярко выражена корреляция между размером плеча и напряжением разрыва, однако деформация разрыва колеблется несущественно.

*Работа авторов поддержана грантом РФФ № 20-72-10112-П.*

#### Литература

1. Krainyukova N. V., Zubarev E. N. Carbon honeycomb high capacity storage for gaseous and liquid species //Physical review letters. 2016. V. 116. №. 5. P. 055501.
2. Baimova J. A., Shcherbinin S. A. Strength and Deformation Behavior of Graphene Aerogel of Different Morphologies //Materials. 2023. V. 16. №. 23. P. 7388.

# ФУНКЦИОНАЛИЗАЦИЯ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК И ИХ ПРИМЕНЕНИЕ В НАНОФАРМАКОЛОГИИ

**Р.Р. Хайдаров<sup>1</sup>, О.У. Гапурова<sup>1</sup>, Praveen Thaggikuppe Krishnamurthy<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>Институт Ядерной Физики АН РУз, Ташкент, Узбекистан

<sup>2</sup>Department of Pharmacology, JSS College of Pharmacy (JSS Academy of Higher Education & Research), Tamil Nadu, India  
renat2@gmail.com

В данной работе приводятся основные научные результаты, полученные в рамках реализации в 2021-2023 гг. совместного Узбекско-Индийского проекта № UZB-Ind-2021-77 "Поверхностно модифицированные углеродные нанотрубки, загруженные сурвивином и паклитакселом, для лечения немелкоклеточного рака легкого», финансируемого Агентством инновационного развития Республики Узбекистан. Проект был посвящен решению вопросов создания наноносителей для адресной доставки лекарственных веществ, которая позволяет увеличить концентрацию доставляемых средств в определенном месте и блокировать или ограничить их накопление в здоровых органах и тканях. Направленный транспорт позволяет также повысить продолжительность и эффективность действия лекарства, снизить побочные эффекты. Разработаны и запатентованы методы синтеза и поверхностного модифицирования углеродных нанотрубок (УНТ), позволяющих получить нанокомпозиты в следующих модификациях: 1) «нанотрубка-полиэтиленмин»; 2) «нанотрубка – паклитаксел», 3) «нанотрубка-моноклональные антитела против антигена CD133», 4) «нанотрубка- сурвивин – паклитаксел - моноклональные антитела против антигена CD133» (CD133-SWCNT-Survivin-PTX) (Рис. 1-2).

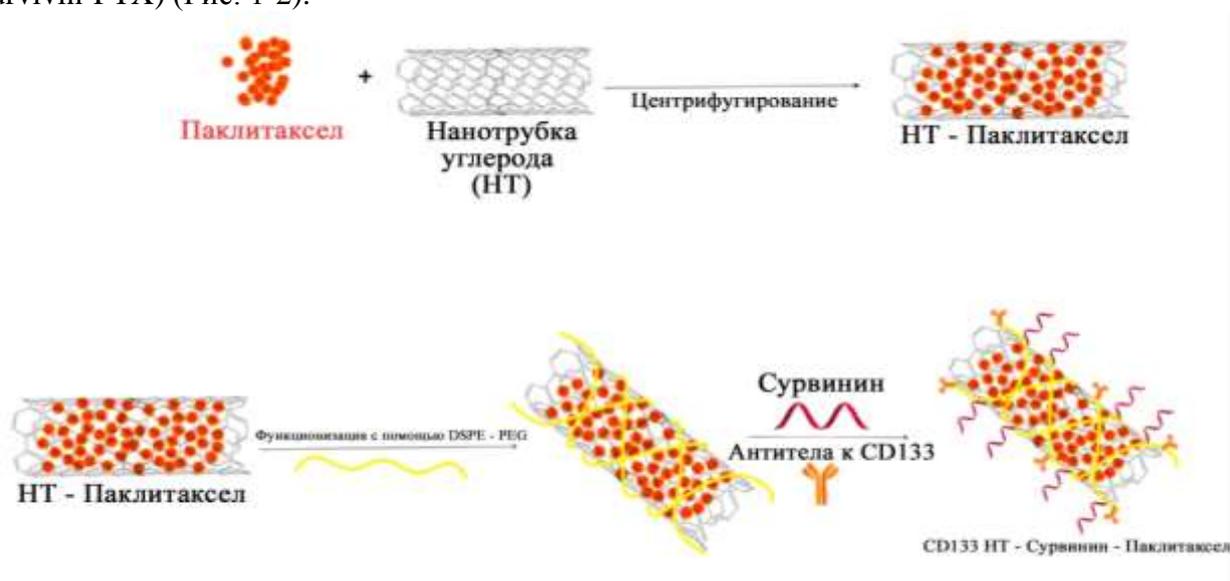


Рис. 1. Синтез наноструктуры CD133-SWCNT-Survivin-PTX.



Рис. 2. Доставка лекарственных средств в клетку

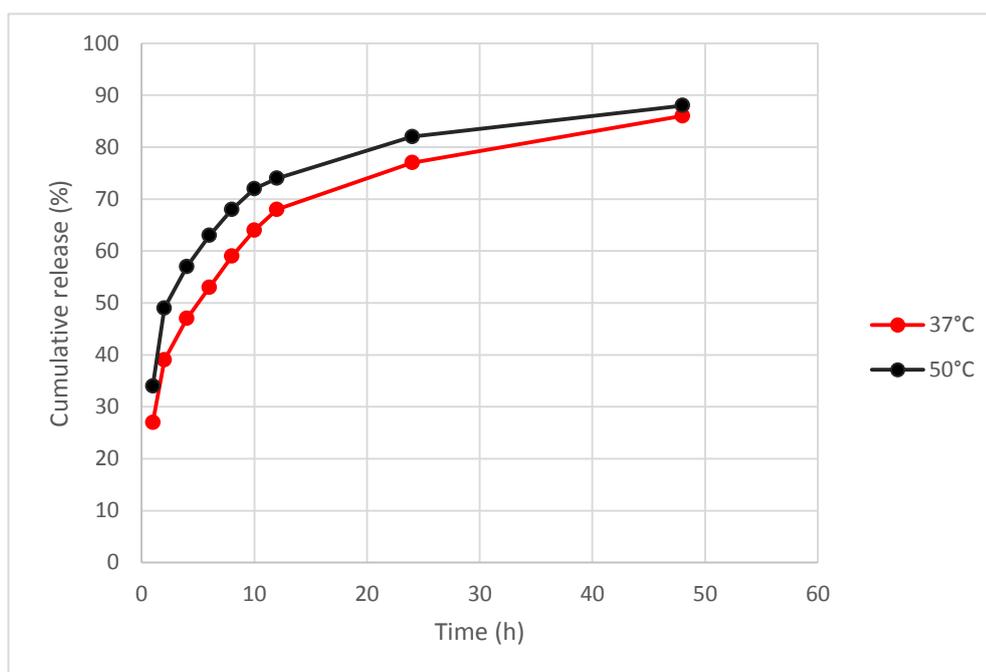


Рис. 3 – Высвобождение паклитаксела из нанокompозита CD133-SWCNT-Survivin-PTX

Изучена скорость высвобождения паклитаксела из синтезированной нанокompозиции CD133-SWCNT-Survivin-PTX методом диализа. Использован метод жидкостной хроматографии на HPLC (Thermo Fisher Scientific, Waltham, USA). Как показано на рисунке 3, паклитаксел высвобождается быстрее при 50 °C, чем при 37 °C, что позволяет предположить, что более высокая температура способствует высвобождению паклитаксела из синтезированной нанокompозиции CD133-SWCNT-Survivin-PTX. Основная доля паклитаксела высвобождается в первые 12 часов (при более высокой температуре 50 °C высвобождается 72% паклитаксела, в то время как при 37 °C высвобождается 64% паклитаксела).

По предварительным оценкам стоимость полученной в рамках проекта наноконпозиции CD133-SWCNT-Survivin-PTX для доставки лекарственных средств более чем в 5 раз ниже, чем даже у более простых по составу и потенциально менее эффективных зарубежных прототипов (SWCNT-PTX), что после проведения клинических испытаний позволит получить коммерчески жизнеспособный инструмент для решения задачи направленной доставки лекарственных средств.

#### Литература

1. Ammu R.K., Kumari G.K., Praveen T. K., Khaydarov R.R. Tumor microenvironment and nanotherapeutics: intruding the tumor fort // *Biomaterials Science*.2021. № 9 (23). PP. 7667-7704.
2. Ammu R.K., Kumari G.K., Praveen T. K., Khaydarov R.R. et al. Methods for enhancing dispersibility of carbon nanotubes // *Emerging Applications of Carbon Nanotubes in Drug and Gene Delivery*. Editor: Prashant Kesharwani: Woodhead Publishing, Elsevier. 2023.PP. 95-118.
3. Ammu R.K., Kumari G.K., Praveen T. K., Khaydarov R.R. et al. Gene cargo delivery aspects of carbon nanotubes // *Emerging Applications of Carbon Nanotubes in Drug and Gene Delivery*: Elsevier. 2023.PP. 157-174.

## ФОРМИРОВАНИЕ IN-SITU КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ ТЕРМОУПРОЧНЯЕМОГО АЛЮМИНИЕВОГО СПЛАВА И ОКСИДОВ МЕТАЛЛОВ ПРИ ОБРАБОТКЕ ТРЕНИЕМ С ПЕРЕМЕШИВАНИЕМ

**Хайретдинов Н.Ф.<sup>1</sup>, Кабирова Д.Б.<sup>1</sup>, Сугоняко И.С.<sup>2</sup>, Фазлыяхметов Р. Ф.<sup>1</sup>, Имаев М.Ф.<sup>1,2</sup>.**

<sup>1</sup>Институт проблем сверхпластичности металлов РАН, г. Уфа, Россия

<sup>2</sup>Уфимский государственный нефтяной технический университет, г. Уфа, Россия

nafis@imsp.ru

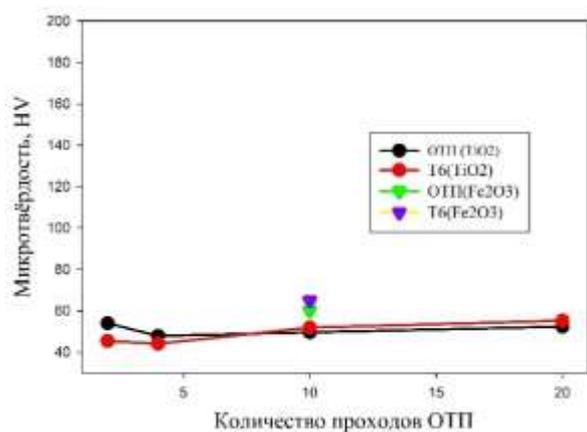
Одним из способов повышения микротвердости и износостойкости алюминиевых сплавов является формирование композитов на их основе. По способу получения композиты делят на два вида: *ex-situ* и *in-situ* композиты. В *ex-situ* композитах армирующие частицы не взаимодействуют с матрицей, в то время как в *in-situ* композитах происходит химическая реакция армирующих частиц с матрицей.

Перспективным способом формирования *in-situ* композита является обработка трением с перемешиванием (ОТП). В данном методе композит создается путем ввода мелкодисперсного порошка армирующих частиц в предварительно вырезанные в заготовке пазы и последующей многопроходной ОТП. В качестве армирующих порошков часто используют оксиды металлов, обладающие высоким модулем упругости, твердостью и высокой температурой плавления [1]. Благодаря высоким температурам и сдвиговым деформациям, возникающим при ОТП, в композите протекает экзотермическая химическая реакция взаимодействия алюминия с армирующими частицами. Выделяющееся при каждом проходе ОТП тепло ускоряет протекание реакции при последующих проходах, в результате чего формируется высокая плотность упрочняющих частиц интерметаллида и оксида алюминия [2].

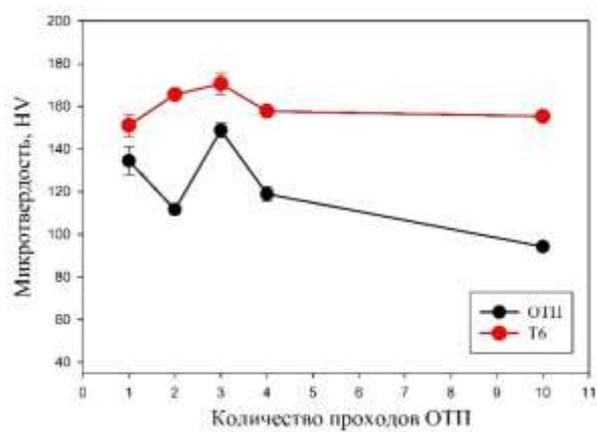
Цель работы заключалась в установлении закономерностей формирования методом ОТП *in-situ* композитов с высокой микротвердостью на основе термообрабатываемого алюминиевого сплава и оксидов металлов.

В качестве исходной заготовки использовали листы алюминиевого сплава АА6063 размером 100x100x3 мм<sup>3</sup>. Перед ОТП в листе вырезали 6 пазов размерами 1x1,5x90 мм<sup>3</sup>, в которые засыпали порошки TiO<sub>2</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CuO, NiO и трамбовали его вручную. Пазы с порошком предварительно закрывали плечом инструмента без пина. Далее в ходе основного этапа ОТП осуществляли 1-20 проходов инструментом с пином длиной 2 мм. ОТП проводили при следующих режимах: скорость вращения – 1000 об/мин, скорость подачи - 3 см/мин, угол наклона инструмента 2°. Микротвердость композитов измеряли вдоль линии, расположенной на расстоянии около 1 мм от поверхности контакта с инструментом. После ОТП проводили термообработку Т6: выдержка при 570(475°С), 10 мин, закалка + старение при 170°С, 14 ч.

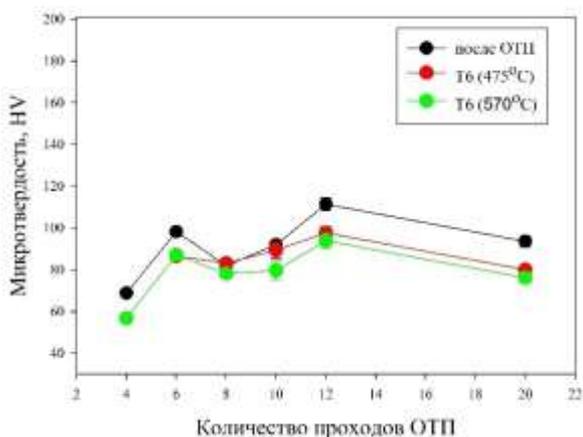
На рис. 1 представлены распределения средних значений микротвердости в зоне перемешивания в зависимости от количества проходов ОТП и последующей термообработки Т6. В композитах АА6063+TiO<sub>2</sub> и АА6063+Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> независимо от количества проходов ОТП микротвердость в зоне перемешивания не достигает уровня основного материала в состоянии Т6 (82 НВ) (рис.1 а). Наибольшая микротвердость наблюдается у композита АА6063+CuO (рис. 1б). Прирост микротвердости начинается сразу после 1-го прохода. После 3-х проходов микротвердость достигает максимума в 150 НВ. В композите АА6063+NiO после ОТП также наблюдается прирост микротвердости, но максимум достигается после 12-ти проходов (рис. 1 в). Важно отметить, что микротвердость композита АА6063+NiO после ОТП превышает микротвердость основного материала в состоянии Т6. Однако, термообработка Т6 после ОТП привела к некоторому снижению микротвердости композита после всех проходов ОТП.



а



б



в

Рис.1. Микротвердость композитов после многопроходной ОТП и термообработки Т6 с армирующими частицами: а)  $TiO_2$ ; б)  $CuO$ ; в)  $NiO$ .

В зависимости от вклада армирования в микротвердость и способности к дисперсионному упрочнению после ОТП композиты можно разделить на 3 типа:

- 1) Композиты с  $TiO_2$  и  $Fe_2O_3$ . Вклад в общую микротвердость от армирования меньше, чем от дисперсионного упрочнения.
- 2) Композит с  $NiO$ . Вклад в микротвердость от армирования больше, чем от дисперсионного упрочнения. Основной вклад в микротвердость композита дают армирующие частицы и продукты их взаимодействия с алюминиевой матрицей.
- 3) Композит с  $CuO$ . Вклад в микротвердость от армирования и дисперсионного упрочнения соизмерим. Микротвердость композита определяется суммой вкладов от армирующих частиц и дисперсионного упрочнения.

#### Литература

1. N. Gangil, A.N. Siddiquee, S. Maheshwari // Journal of Alloys and Compounds. – 2017. – Vol. 715. – P. 91-104.
2. A. Shahi, M.H. Sohi, D. Ahmadkhaniha, N. Ghambari // Int. J. Manuf. Technol. 2014. – Vol. 75 – P. 1331-1337.

## НАНОПРОВОЛОКИ ИЗ ТРОЙНЫХ СПЛАВОВ – ОСОБЕННОСТИ СИНТЕЗА И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА

Д.Р. Хайретдинова<sup>1,2</sup>, И.М. Долуденко<sup>2</sup>, И.С. Волчков<sup>2</sup>, Улыбышев Д.А.<sup>1</sup>, Л.В. Панина<sup>1</sup>, Д.Л. Загорский<sup>2</sup>, В.М. Каневский<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Национальный исследовательский технологический университет МИСИС, Москва

<sup>2</sup>Отделение Института кристаллографии им. А.В. Шубникова Курчатовского комплекса кристаллографии и фотоники Национального исследовательского центра «Курчатовский институт»

[hairetdr@gmail.com](mailto:hairetdr@gmail.com)

Нанопроволоки (НП) перспективны для создания миниатюрных магнитов с высокой коэрцитивной силой без использования редкоземельных металлов, для энергонезависимой памяти и других применений в электронике. Последнее особенно важно для обработки большого количества данных для «облачных технологий». Отдельные НП интересны для применений в биологии и медицине, например, для адресной доставки лекарств и раковой терапии. Все описанные выше применения требуют точного контроля состава, геометрических размеров, кристаллической структуры и магнитных свойств НП.

Изменение соотношения компонентов в сплавах из ферромагнитных и немагнитных металлов позволяет варьировать их магнитные свойства в широких пределах. Так, одним из эффективных способов изменения магнитной анизотропии, намагниченности насыщения и других магнитных параметров сплавов на основе железа является добавление в состав Co, Ni или других 3d элементов [1, 2].

Большинство работ по НП посвящены одно- или двухкомпонентным сплавам. Однако, как и для объёмного материала, можно предположить, что переход на более сложные составы позволит значительно расширить диапазон изменения свойств. В частности, добавление меди может привести к усилению магнитожёстких свойств в FeCo НП [3]. Известно, что определенное количество примеси Cu в сплавах FeCo и FeNi может влиять на магнито-кристаллическую анизотропию [4].

В настоящей работе продолжено исследование особенностей получения трёхкомпонентных НП методом матричного синтеза в порах полимерных трековых мембран (ПТМ) из полиэтилентерефталата (ПЭТФ) и изменения их свойств в зависимости от состава.

Для проведения синтеза НП в качестве матриц были выбраны ПТМ из ПЭТФ производства ОИЯИ (г. Дубна). Толщина пленок составляла 12 мкм, плотность пор –  $1.2 \cdot 10^9$  пор/см<sup>2</sup>, диаметр пор – 100 нм.

Для получения  $Fe_xCo_yCu_{(100-x-y)}$  НП использовались водные растворы сернокислых солей соответствующих металлов в следующих концентрациях:  $FeSO_4 \cdot 7H_2O$  – 24 г/л,  $CoSO_4 \cdot 7H_2O$  – 63 г/л,  $CuSO_4 \cdot 5H_2O$  – 0.5 г/л. В электролите использовались добавки: борная кислота ( $H_3BO_3$ ) в концентрации 25 г/л использовалась в качестве буферной добавки для поддержания pH, аскорбиновая кислота (в концентрации около 2 г/л) использовалась для предотвращения окисления ионов  $Fe^{2+}$  до трехвалентного состояния, лаурилсульфат натрия (ПАВ, в концентрации около 1 г/л) использовался для увеличения смачиваемости поверхности пор и для предотвращения образования крупных пузырьков  $H_2$ , образующихся в ходе электроосаждения.

Электрохимическое осаждение проводилось с использованием потенциостат-гальваностата Elins P-2X (Electrochemical Instruments, Россия) по двухэлектродной схеме. Процесс проводился в потенциостатическом режиме с диапазоном напряжения осаждения 0.9-2 В. Исследование морфологии и элементного состава полученных образцов проводилось методом растровой электронной микроскопии (РЭМ) на растровом электронном микроскопе JSM 6000 plus (JEOL, Япония) с приставкой для энергодисперсионного анализа (ЭДС). Исследования фазового состава НП проводились методом рентгенофазового анализа (РФА)

на порошковом дифрактометре X'PERT PRO MPD (PANalytical, Нидерланды), с излучением  $\lambda\text{-CuK}\alpha = 0.154$  нм. Исследования магнитных свойств НП проводились методом вибрационной магнитометрии в двух ориентациях образца – при поле, приложенном параллельно нормали к плоскости образца (ООР) и в плоскости пленки (IP).

Результаты РЭМ показали схожесть морфологии НП, получаемых из разных электролитов. Рост НП достаточно равномерен, во всех случаях различим фронт заполнения матрицы. Средняя длина НП увеличивалась по мере увеличения напряжения осаждения, что связано с увеличением скорости реакции электрохимического осаждения. Причиной этого также является достижение критического тока осаждения для всех ионов, что приводит к уменьшению доли побочных реакций при электроосаждении.

На следующем этапе методом ЭДС был определён элементный состав для каждого образца. Результаты элементного анализа образцов НП, полученных при различных ростовых напряжениях, показаны на рисунке 1.

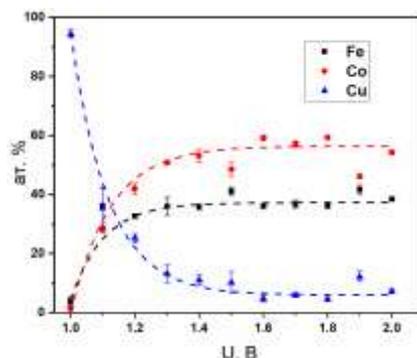


Рис. 1. Зависимость состава  $\text{Fe}_x\text{Co}_y\text{Cu}_{(100-x-y)}$  НП от напряжения осаждения

Из рисунка 1 видно, что изменение состава НП в зависимости от напряжения осаждения имеет нелинейный характер с выходом на плато при напряжении выше 1.6 В. Преимущественное осаждение ферромагнитных металлов для обоих составов происходит при напряжении, превышающем 1 В. Концентрация Cu с ростом напряжения уменьшается. При этом значения концентрации Cu ниже 10 ат. % наблюдаются при достижении напряжения 1.6 В. Также видно, что в полученных структурах не сохраняется отношение ферромагнитных металлов, заданное отношением соответствующих ионов в электролите. Известно, что при получении НП из двухкомпонентных железосодержащих сплавов, имеет место явление аномального соосаждения железа, приводящее к отклонению состава НП в сторону большей концентрации Fe [5].

Для исследований методом РФА были выбраны образцы  $\text{Fe}_x\text{Co}_y\text{Cu}_{(100-x-y)}$  с наименьшим и наибольшим содержаниями Cu, а также промежуточный состав, с содержанием Cu ~15%. На рисунке 2 представлены дифрактограммы исследуемых образцов. На дифрактограммах присутствует пик при  $2\theta \sim 44.8^\circ$ , соответствующий плоскости (110) ОЦК FeCo. Положение дифракционного пика согласуется с литературными данными для НП состава  $(\text{FeCo})_{1-x}\text{Cu}_x$  ( $x = 0.1\text{--}0.5$ ) [6].

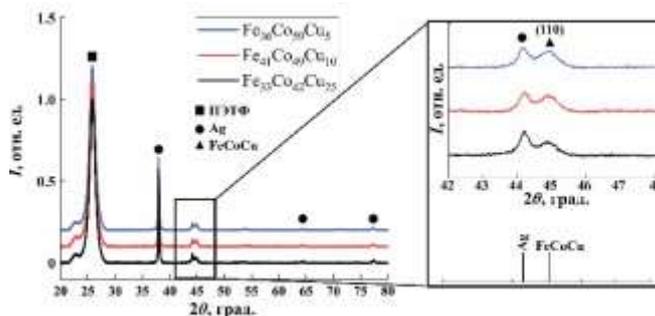


Рис. 2. Рентгеновские дифрактограммы образцов НП

Для ряда образцов была проведена вибрационная магнитометрия, из которой были получены основные магнитные характеристики НП: коэрцитивная сила ( $H_c$ ) и приведенная остаточная намагниченность ( $M_r/M_s$ ) (рисунок 3).

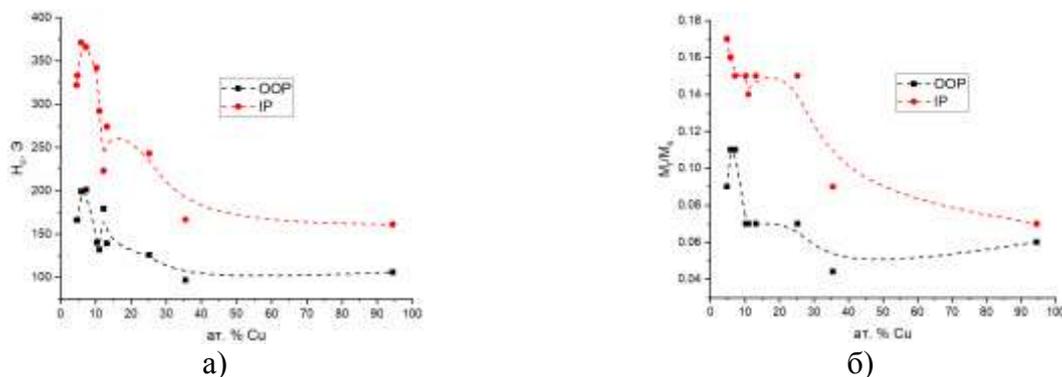


Рис. 3. Зависимость а)  $H_c$  и б)  $M_r/M_s$  от содержания Cu в составе НП

$H_c$  оказывается большей в направлении IP для всех образцов. Если предположить, что средний угол отклонения намагниченности от направления OOP  $\alpha$ , то коэрцитивная сила в направлении OOP  $H_c = H_{c0}/\cos\alpha$ , тогда как для направления IP  $H_c = H_{c0}/\cos(\pi/2-\alpha)$ , где  $H_{c0}$  соответствует  $H_c$  за счет смещения доменов для параллельной ориентации магнитного поля и оси легкого намагничивания. То есть при значениях угла  $\alpha < 45^\circ$  значение  $H_c$  для направления IP оказывается выше.

Максимальное значение  $H_c$  достигается при поле в конфигурации IP и содержании Cu 6 ат. % и составляет 370 Э, что превышает значения  $H_c$  для бинарного сплава FeCo с аналогичным отношением элементов [7]. При этом, при дальнейшем уменьшении содержания Cu (при соответствующем увеличении напряжения осаждения) наблюдается снижение  $H_c$ , что может быть связано со структурными особенностями таких НП, например, их повышенной пористостью за счет увеличения выхода газообразного водорода. Отметим, что это увеличение достигнуто при случайном выборе концентрации и можно предположить, что дальнейшая работа в этом направлении позволит добиться значительно большего эффекта.

Таким образом, в работе показано, что можно контролировать магнитные и структурные свойства массивов НП на основе твердых растворов FeCoCu с помощью изменения концентрации меди в их составе, что позволит массивы магнитных наноструктур с заданными свойствами, применимыми в области магнитной микро- и наноэлектроники и микромагнитов.

Работа по росту и структурной характеристике НП выполнена в рамках государственного задания НИЦ «Курчатовский институт». Измерения и анализ магнитных свойств НП выполнены на базе НИТУ МИСИС.

#### Литература

1. C.P. Tabrett, I.R. Sare, M.R. Ghomaschi // International materials reviews. 1996. V. 2. № 41. PP. 59-82.
2. F.R.S W. Hume-Rothery, B.R. Coles // Advances in Physics. 1954. V. 3. № 10. P. 149-242.
3. C. Bran, Yu.P. Ivanov, J. García et al. // Journal of Applied Physics. 2013. V. 114. № 4. P. 043908
4. E.M. Palmero, R. Salikhov, U. Wiedwald et al. // Nanotechnology. 2016. V. 27. № 36. P. 365704
5. Д.Л. Загорский, И.М. Долуденко, Д.Р. Хайретдинова // Мембраны и мембранные технологии. 2023. Т. 13. № 2. С. 137-149.
6. N. Ahmad, M.Z. Shafiq, S. Khan et al. // Journal of Superconductivity and Novel Magnetism. 2020. V. 33. P. 1495-1505.
7. L.V. Panina, D.L. Zagorskiy, Shymskaya A. et al. // Physica Status Solidi A. 2022. V. 219. № 3. P. 2100538

## МИКРОСТРУКТУРА И ТЕКСТУРА КОМПОЗИТА АА6063/TiO<sub>2</sub> ПОСЛЕ ОБРАБОТКИ ТРЕНИЕМ С ПЕРЕМЕШИВАНИЕМ И ТЕРМООБРАБОТКИ Т6

**Хасанов Б. М.<sup>1</sup>, Кабирова Д.Б.<sup>2</sup>, Хайретдинов Н.Ф.<sup>2</sup>, Имаев М.Ф.<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>Уфимский университет науки и технологий, Уфа

<sup>2</sup>Институт проблем сверхпластичности металлов РАН, Уфа  
dilara@imsp.ru

Композиты на основе алюминиевых сплавов широко применяют во многих отраслях промышленности. В последнее время активно изучают процесс создания композитов методом многопроходной обработки трением с перемешиванием (ОТП) [1-3]. ОТП - твердофазный процесс, позволяющий получить композиты с высокой плотностью мелких армирующих частиц. Такие композиты обладает высокой твердостью, прочностью и износостойкостью [1-3]. При использовании в качестве основы композита термоупрочняемого алюминиевого сплава при ОТП в зоне перемешивания и термического воздействия происходит растворение упрочняющих частиц, сопровождающееся разупрочнением [4, 5]. Для восстановления прочности после ОТП требуется провести последеформационную термообработку на твердый раствор и искусственное старение (Т6). В этой связи не ясно как высокотемпературный отжиг под закалку повлияет на структуру сформированного при ОТП композита.

Целью работы было исследовать влияние термообработки Т6 на стабильность микроструктуры и текстуры композита АА6063/TiO<sub>2</sub>, подвергнутого многопроходной ОТП.

Для создания композита использовали листовые заготовки сплава АА6063 размерами 100x100x3 мм<sup>3</sup>. В заготовках вырезали шесть канавок размерами 1x1,5x90 мм<sup>3</sup> с расстоянием между канавками 1 мм, которые заполняли мелкодисперсным порошком TiO<sub>2</sub>. ОТП проводили по режиму: скорость вращения инструмента – 1000 об/мин, скорость подачи – 3 см/мин, осевое усилие – 2 кН, угол наклона инструмента 2°. Количество проходов инструмента со сменой направления составляло 2, 4, 10 и 20. Термообработку Т6 проводили по следующему режиму: отжиг при 570°C, 10 мин, закалка в воду + старение при 170°C, 10 ч. Образцы для структурных исследований вырезали поперек зоны перемешивания. Микроструктуру исследовали на РЭМ Tescan Vega, а EBSD анализ проводили на РЭМ Tescan Mira, оснащенный приставкой EBSD HKL Oxford. Для составления EBSD-картин использовали базу данных NIST. Малоугловыми границами (МУГ) считали границы с углами разориентировки в интервале 2-15°, а большеугловыми (БУГ) - с углами разориентировки более 15°.

Исходный размер зерен алюминиевой матрицы составляет около 70 мкм. На рис. 1 представлено влияние количества проходов ОТП на размер зерен/субзерен в состояниях композита после ОТП и последующей термообработки Т6. Размер зерен/субзерен композита не превышает 3 мкм. Термообработка Т6 практически не повлияла на размер зерен/субзерен, что объясняется тормозящим действием частиц TiO<sub>2</sub>.

В исходном состоянии соотношение МУГ/ БУГ составляет 60/40, а термообработка Т6 приводит к его уменьшению до 53/47 (рис. 2). После 2-х проходов ОТП соотношение МУГ/БУГ составляет 55/45, в то время как ТО Т6 увеличивает его до 70/3. После 10-ти и 20-ти проходов устанавливается стабильное соотношение примерно 60/40, причем термообработка Т6 слабо на него влияет.

В исходном листе сплава АА6063 наблюдается достаточно острая аксиальная текстура (001), т.е. вдоль направления прокатки ориентирована нормаль к плоскости (001) (рис. 3). В композите после 4-х проходов ОТП происходит полное размытие текстуры, формируется практически бестекстурное состояние. Увеличение количества проходов ОТП до 20, приводит к формированию устойчивой текстуры (110) (рис. 4, 5).

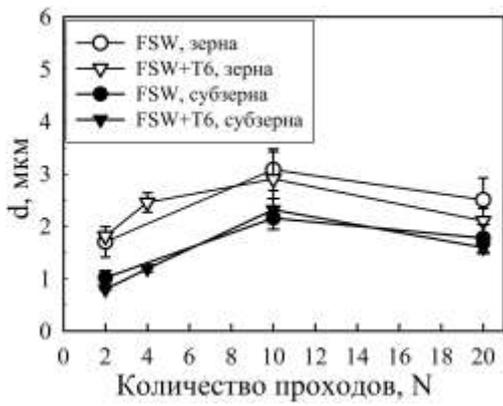


Рис. 1. Зависимость размера зерен/субзерен от количества проходов ОТП и последующей термообработки Т6.

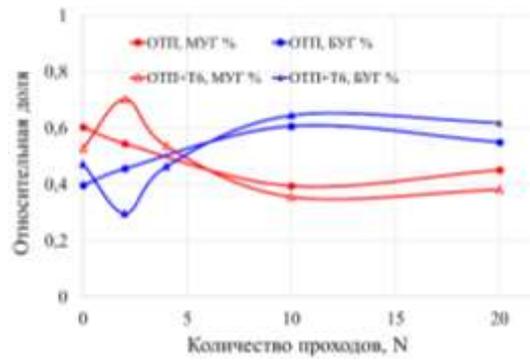


Рис. 2. Доли МУГ и БУГ после различных режимов ОТП. Точки на оси ординат соответствуют сплаву АА6063 в исходной состоянии.



Рис. 3. Прямая и обратная полюсные фигуры исходного листа сплава 6063.

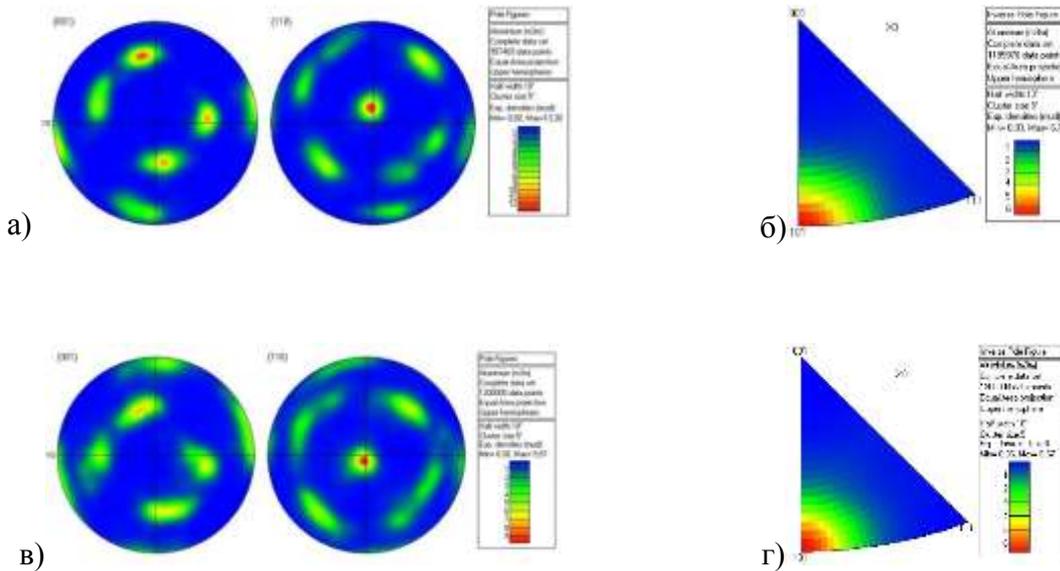


Рис. 4. Прямая (а, в) и обратная полюсные фигуры (б, г) образцов композита после 10-ти проходов ОТП (а, б) и (в, г) 10-ти проходов ОТП +Т6.

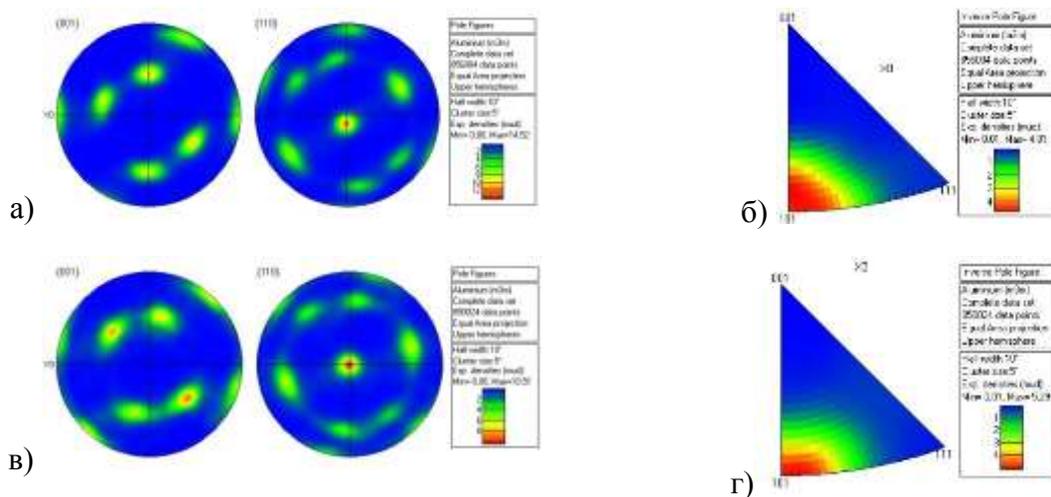


Рис. 5. Прямая (а, в) и обратная полюсные фигуры (б, г) образцов композита после 20-ти проходов ОТП (а, б) и (в, г) 20-ти проходов ОТП + Т6.

*Заключение.* В композите AA6063/TiO<sub>2</sub> в результате ОТП сформировалась мелкозернистая микроструктура с развитой субструктурой. Текстура при ОТП претерпела превращение от исходной аксиальной (001), через бестектурное состояние после 4-х проходов, до устойчивой текстуры (110) после 10-ти и 20-ти проходов. Микроструктура композита продемонстрировала высокую устойчивость к высокотемпературному отжигу: термообработка Т6 практически не повлияла на размеры зерен/субзерен, спектры углов разориентировок, а также текстуру.

#### Литература

1. A. Devaraju, A. Kumar, A. Kumaraswamy, B. Kotiveerachari. Influence of reinforcements (SiC and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) and rotational speed on wear and mechanical properties of aluminum alloy 6061-T6 based surface hybrid composites produced via friction stir processing, *Materials & Design*, 2013, **51**, 331-341. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2013.04.029>.
2. Zhenglin Du, Ming Jen Tan, Jun Feng Guo, Guijun Bi, Jun Wei. Fabrication of a new Al-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CNTs composite using friction stir processing. *Materials Science and Engineering: A*, 2016, **667**, 125-131, <https://doi.org/10.1016/j.msea.2016.04.094>.
3. Guoqiang Huang, Jie Wu, Wentao Hou, Yifu Shen. Microstructure, mechanical properties and strengthening mechanism of titanium particle reinforced aluminum matrix composites produced by submerged friction stir processing, *Materials Science and Engineering: A*, 2018, **734**, 353-363. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2018.08.015>.
4. Peng, Li., Yiqi, Tong., Xingxing, Wang., Yutaka, S., Sato., Honggang, Dong. Microstructures and Mechanical Properties of AlCoCrFeNi<sub>2.1</sub>/6061-T6 Aluminum-Matrix Composites Prepared by Friction Stir Processing. *Materials Science and Engineering A*, 2022, **863**, 144544. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2022.144544>
5. Maji, P., Ghosh, S.K., Nath, R.K. et al. Microstructural, mechanical and wear characteristics of aluminum matrix composites fabricated by friction stir processing. *J. Braz. Soc. Mech. Sci. Eng.*, 2020, **42**, 191. <https://doi.org/10.1007/s40430-020-02279-5>

## СТРУКТУРА И МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СПЛАВА Zn-Li, ПОДВЕРГНУТОГО ИНТЕНСИВНОЙ ПЛАСТИЧЕСКОЙ ДЕФОРМАЦИИ

**А.Р. Хасанова, О.Б. Кулясова, А.Р. Сиразеева**

*Уфимский университет науки и технологий, г. Уфа*  
[hasanova-0303@mail.ru](mailto:hasanova-0303@mail.ru)

В случаях повреждения костной ткани в медицине принято проводить лечение, направленное на реконструкцию костных структур, с применением имплантатов из таких неразлагаемых материалов, как титан и его сплавы, системы кобальт-хром и нержавеющие стали. Использование имплантатов из подобных материалов имеет ряд недостатков – возможность отравления человеческого организма составными компонентами сплавов и необходимость повторной операции с целью извлечения имплантата.

Разлагаемые же материалы полностью биосовместимы и сами деградируют в человеческом организме, т.е. не потребуются повторная операция для извлечения имплантата. К таким материалам относятся цинк и его сплавы, которые в отличие от более известного материала этого вида – магния, имеют удовлетворительную скорость коррозии и не выделяют водород при разложении. Однако они обладают существенным недостатком – низкие механические свойства, которые можно решить при помощи легирования и интенсивной пластической деформацией.

В настоящей работе изучены структура и механические свойства биоразлагаемого цинкового сплав Zn-0,8%Li (вес. %), подвергнутого прокатке и интенсивной пластической деформации методом равноканального углового прессования.

Исследование структуры сплава показало, что эвтектическая фаза начинает приобретать зеренное строение, а фаза  $\beta$ -LiZn<sub>4</sub> вытягивается по направлению течения металла при деформации.

Цинковый сплав продемонстрировал значительное повышение пределов прочности и текучести, а также наличие небольшой пластичности, которой в исходном состоянии не наблюдалось.

Исследование проведено при финансовой поддержке гранта РНФ № 24-43-00154, <https://rscf.ru/project/24-43-00154/>.

# ТЕНЗОР НАПРЯЖЕНИЙ ДЛЯ РАЗЛИЧНЫХ СТРУКТУРНЫХ СОСТОЯНИЙ СПЛАВА Mg–Zn–Zr–Ce, СФОРМИРОВАННЫХ ИНТЕНСИВНОЙ ПЛАСТИЧЕСКОЙ ДЕФОРМАЦИЕЙ

**М.А. Химич<sup>1,2</sup>, Н.А. Лугинин<sup>1</sup>, А.И. Толмачев<sup>1</sup>, К.А. Просолов<sup>1</sup>, Ю.П. Шаркеев<sup>1,3</sup>**

<sup>1</sup>Институт физики прочности и материаловедения СО РАН, Томск

<sup>2</sup>Национальный исследовательский Томский государственный университет, Томск

<sup>3</sup>Национальный исследовательский Томский политехнический университет, Томск

[khimich@ispms.ru](mailto:khimich@ispms.ru)

Деформируемый магниевый сплав средней прочности МА20 разработан сравнительно недавно, но уже получил широкое применение в самолето- и ракетостроении [1]. Его широкое использование при изготовлении деталей самолетов и летательных аппаратов обусловлено невысокой плотностью, технологичностью, высокой удельной прочностью, жесткостью и свариваемостью. Тот же комплекс свойств в сочетании с химическим составом (таблица 1) [2] и модулем упругости, сопоставимым с модулем костной ткани, сделали возможным его применение при производстве медицинских имплантатов [3,4]. Особое внимание уделяется сплавам на основе магния благодаря их биорезорбируемости [5]. Однако, применение данного сплава в медицине требует повышения его прочности, измельчения зеренной структуры, а также контроля скорости резорбции и предотвращения выделения водорода при растворении магниевых имплантатов в организме [6]. Интенсивная пластическая деформация позволяет решить эти проблемы.

Таблица 1. Химический состав сплава МА20

Эл-т	Fe	Si	Mn	Ni	Ce	Al	Cu	Zr	Be	Mg	Zn	Прим.
мас. %	≤ 0.04	≤ 0.05	≤ 0.04	≤ 0.005	0.12-0.25	≤ 0.02	≤ 0.03	0.05-0.12	≤ 0.002	97.94-98.83	1.0-1.5	0.3

Известно, что сплав МА20 не является однофазным [7]. Его химический состав и способ получения обеспечивают присутствие мелкодисперсных фаз гидридов церия и циркония в количествах, не превышающих 5% от объема слитка, а также интерметаллидных фаз. Термообработки, интенсивная пластическая деформация и внешние воздействия, которым подвергается сплав, помимо существенных изменений прочностных свойств и измельчения структуры приводят к изменению напряженно-деформированного состояния как поверхностного слоя, так и всего объема изделия, что в свою очередь может привести к локальным и объемным фазовым превращениям, которые отразятся на физико-механических и эксплуатационных свойствах конечного изделия [8]. Таким образом, оценка уровня остаточных напряжений на каждом этапе обработки вплоть до создания конечного изделия является важной самостоятельной исследовательской и технологической задачей.

В настоящей работе исследовались образцы сплава МА20 (Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов, ВИАМ, Москва) в различных структурных состояниях. Способ получения образцов в крупнокристаллическом, мелкозернистом и ультрамелкозернистом состояниях описан в [9]. Для оценки остаточных напряжений выбирались образцы в виде плоскопараллельных пластин. Остаточные напряжения определялись рентгенографически по методу  $\sin^2\psi$  [10,11]. Исследования проводились на оборудовании центра коллективного пользования «Нанотех» ИФПМ СО РАН.

Необходимые для реализации метода значения упругих констант сплава были взяты из [12] и составляли: 4100 кГ/мм<sup>2</sup> (41 ГПа) – модуль Юнга и 0,35 – коэффициент Пуассона. Так как остаточные напряжения являются характеристикой конкретной

кристаллографической плоскости, а для основной фазы сплава МА20 (Mg) характерна гексагональная кристаллическая решетка, компоненты тензора напряжений, главные напряжения и направляющие косинусы для каждого из полученных состояний сплава определялись по четырем плоскостям:  $(10\bar{1}0)$ ,  $(0002)$ ,  $(11\bar{2}0)$  и  $(10\bar{1}1)$ . Исходя из соотношения

$$\sigma = \sqrt{S_1^2 + S_2^2 + S_3^2},$$

где  $S_1$ ,  $S_2$  и  $S_3$  – главные напряжения [13], рассчитывались значения полного напряжения для каждой из кристаллографических плоскостей.

В результате проведенных исследований было выявлено, что при последовательном увеличении степени деформации главные напряжения для плоскости  $(10\bar{1}0)$  достигают максимального значения в мелкозернистом состоянии сплава; для взаимно перпендикулярных плоскостей  $(0002)$  и  $(11\bar{2}0)$  уменьшаются в мелкозернистом состоянии и увеличиваются в ультрамелкозернистом состоянии; для плоскости  $(0002)$  уменьшение и увеличение полных напряжений составляет 23%, в то время как для плоскости  $(11\bar{2}0)$  – 1%; для плоскости  $(10\bar{1}1)$  полные напряжения практически не изменяются в любом из сформированных состояний сплава.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда № 23-13-00359: <https://rscf.ru/project/23-13-0035>.

#### Литература

1. Е.Ф. Волкова, В.В. Антипов // Энциклопедический справочник. 2012. № 5.
2. ГОСТ 14957-76 Сплавы магниевые деформируемые. Марки. Введен 01.01.1978. М., 1978, 4 с.
3. M. Ali, M.A. Hussein, N. Al-Aqeeli // J. Alloys Compd. 2019. Vol. 792. P. 1162–1190. Doi: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.04.080>.
4. J. Walker, S. Shadanbaz, T.B. Woodfield, M.P. Staiger, G.J. Dias // J. Biomed. Mater. Res. B Appl. Biomater. 2014. Vol. 102. P. 1316–1331. Doi: <https://doi.org/10.1002/jbm.b.33113>.
5. S. Ganeshan, S.L. Shang, Y. Wang, Z.K. Liu, // Acta Mater. 2009. Vol. 57. P. 3876–3884. Doi: <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2009.04.038>
6. K. Edalati, A. Bachmaier, V.A. Beloshenko, et. al. // Mater. Res. Lett. 2022. Vol. 10. P. 163–256. Doi: <https://doi.org/10.1080/21663831.2022.2029779>
7. Е.Ф. Волкова, Г.И. Морозова, И.В. Исходжанова // Металловедение и термическая обработка металлов. 2009. № 10.
8. A. Mazilkin, B. Straumal, A. Kilmametov, P. Straumal, B. Baretzky // Materials Transactions. 2019. Vol. 60. No. 8. P. 1489-1499. Doi: <https://doi.org/10.2320/matertrans.MF201938>
9. N. Luginin, A. Eroshenko, M. Khimich, K. Prosolov, A. Kashin, P. Uvarkin, A. Tolmachev, I. Glukhov, A. Panfilov, Y. Sharkeev // Metals. 2023. Vol. 13. 1847. Doi: <https://doi.org/10.3390/met13111847>.
10. С.П. Буркин, Г.В. Шимов, Е.А. Андрюкова. Остаточные напряжения в металлопродукции. Екатеринбург: Изд-во Урал. ун-та, 2015. 248 с.
11. E.K.S. Maawad. Residual Stress Analysis and Fatigue Behavior of Mechanically Surface Treated Titanium Alloys. Geesthacht: Helmholtz-Zentrum Geesthacht Zentrum für Material- und Küstenforschung GmbH, 2013. 111 p.
12. J. Long, G. Xiao, Q. Xia, X. Wang // Journal of Magnesium and Alloys. 2022. Vol. 20, No. 54. 16 p. Doi: <https://doi.org/10.1016/j.jma.2022.11.009>.
13. F.P. Beer, E.R. Johnston Jr., J.T. DeWolf, D.F. Mazurek. Statics and Mechanics of Materials. New York: McGraw-Hill, 2011. 736 p.

## ВЫСОКОЭНТРОПИЙНЫЕ МЕТАЛЛИЧЕСКИЕ СТЕКЛА: ЧТО ЭТО ОЗНАЧАЕТ С ФИЗИЧЕСКОЙ ТОЧКИ ЗРЕНИЯ?

А.С. Макаров<sup>1</sup>, Г.В. Афонин<sup>1</sup>, Р.А. Кончаков<sup>1</sup>, Е.В. Гончарова<sup>1</sup>,  
Н.П. Кобелев<sup>2</sup>, В.А. Хоник<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Воронежский государственный педагогический университет, Воронеж, Россия

<sup>2</sup>Институт физики твердого тела РАН, Черноголовка, Россия

v.a.khonik@yandex.ru

В середине 2000-х годов в литературе появились публикации о так называемых высокоэнтропийных металлических стеклах (ВЭМС), содержащих 5 или более металлических компонентов в концентрации от 5 до 35 ат.%. Эти стекла характеризуются большой энтропией смешения  $\Delta S_{mix} = -R \sum_{i=1}^N c_i \ln c_i \geq 1.5 R$ , где  $R$ - универсальная газовая постоянная,  $c_i$ - атомная доля  $i$ -го элемента и  $N$  – число элементов. Для данного набора химических элементов, составляющих стекло, энтропия смешения максимальна в случае эквиатомного состава.

Многочисленные исследования показали, что ВЭМС имеют относительно высокую термическую стабильность, низкую атомную подвижность, замедленную диффузию и кинетику кристаллизации, хорошие механические и магнитные свойства, высокую устойчивость к облучению. Иногда утверждается, что ВЭМС сочетают высокие свойства как стандартных металлических стекол (МС), так и кристаллических высокоэнтропийных сплавов. При этом указанная формула для расчета  $\Delta S_{mix}$  учитывает только число элементов и их атомные доли, но не принимает во внимание химическую природу этих элементов, межатомные связи, изменения энтропии при стекловании расплава, скорость закалки расплава и другие характеристики реальных МС. Возникает вопрос о физической природе структурного состояния и свойств ВЭМС. Убедительные ответы на этот вопрос в литературе отсутствуют.

Нами проведены калориметрические исследования 30-ти МС с энтропиями смешения  $\Delta S_{mix}/R$  от 0.8 для простых 3-х компонентных стекол до 1.8 для 6-компонентных эквиатомных ВЭМС (составы и величины  $\Delta S_{mix}/R$  указаны ниже в Таблице). На этой основе рассчитаны температурные зависимости избыточной энтропии  $\Delta S$  по отношению к материнскому кристаллическому состоянию. Температурная зависимость этой величины определяется нами исходя из общих термодинамических представлений с помощью калориметрических данных как [1]

$$\Delta S(T) = \frac{1}{\dot{T}} \int_T^{T_{cr}} \frac{\Delta W(T)}{T} dT,$$

где  $\Delta W = W_{gl} - W_{cr}$  – дифференциальный тепловой поток,  $W_{gl}$  и  $W_{cr}$  – тепловые потоки от образца стекла и того же образца после полной кристаллизации, соответственно, определяемые дифференциальной сканирующей калориметрией,  $\dot{T}$  – скорость нагрева и  $T_{cr}$  – температура полной кристаллизации. Видно, что если температура  $T = T_{cr}$ , то  $\Delta S = 0$  и, таким образом, функция  $\Delta S(T)$  представляет собой избыточную энтропию стекла по отношению к материнскому кристаллу. На рис.1 (а) в качестве примера показан дифференциальный тепловой поток ВЭМС  $Zr_{35}Hf_{17.5}Ti_{5.5}Al_{12.5}Co_{7.5}Ni_{12}Cu_{10}$ , имеющий вполне обычный вид. На рис.1 (b) представлена температурная зависимость избыточной энтропии  $\Delta S$ , рассчитанной по вышеприведенной формуле с помощью показанного на рис.1 (а) теплового потока. Как видно,  $\Delta S$  сначала почти не меняется с температурой, потом быстро растет при приближении к температуре стеклования  $T_g$  и далее падает до нуля вследствие кристаллизации стекла. На графике стрелками показаны значения избыточной энтропии при

комнатной температуре  $\Delta S_{rt}$ , при температуре стеклования  $\Delta S_{Tg}$  и в состоянии переохлажденной жидкости (т.е. выше  $T_g$ )  $\Delta S_{sql}$ .

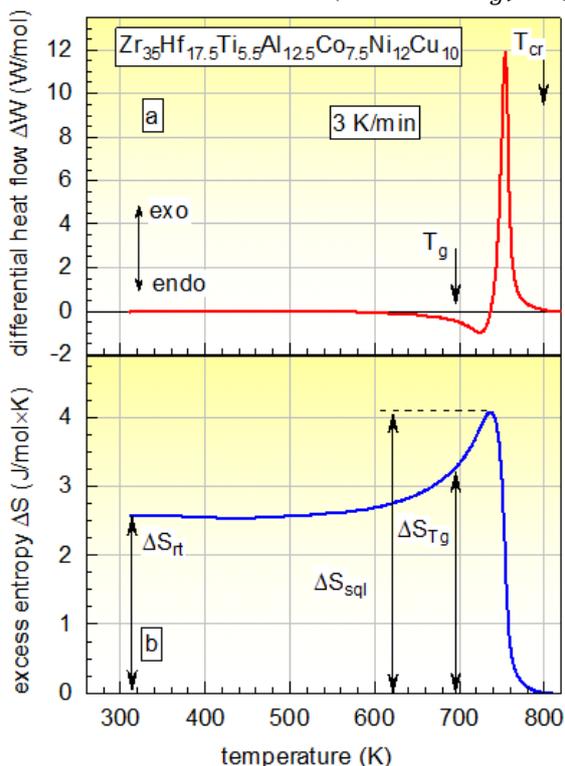


Рис.1. Дифференциальный тепловой поток ВЭМС  $Zr_{35}Hf_{17.5}Ti_{5.5}Al_{12.5}Co_{7.5}Ni_{12}Cu_{10}$  (a) и рассчитанная на его основе температурная зависимость избыточной энтропии  $\Delta S$  (b) этого стекла. Температура стеклования  $T_g$  и температура полной кристаллизации  $T_{cr}$  указаны стрелками. Показаны значения избыточной энтропии при комнатной температуре  $\Delta S_{rt}$ , в состоянии переохлажденной жидкости  $\Delta S_{sql}$  и при температуре стеклования  $\Delta S_{Tg}$ .

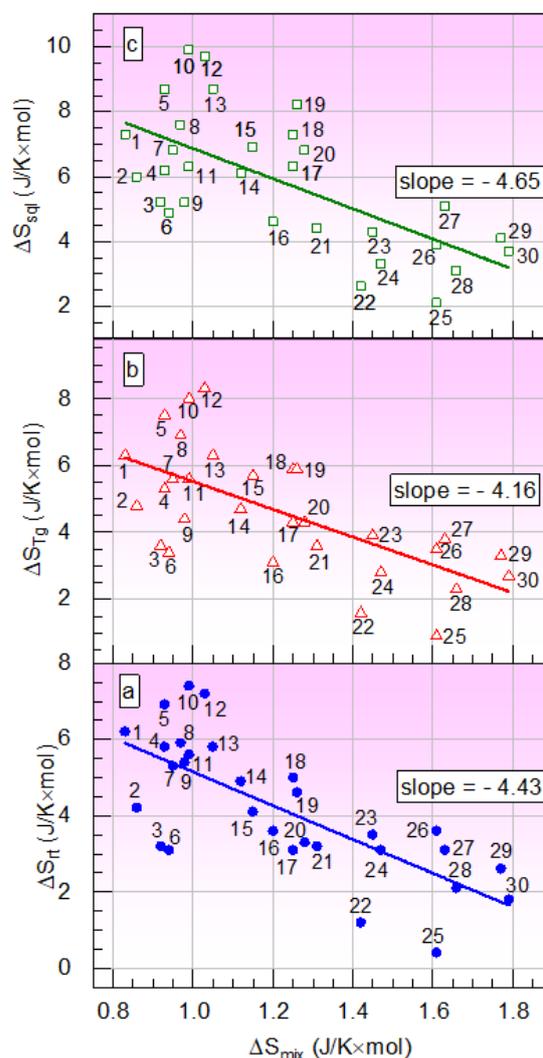


Рис.2. Избыточная энтропия при комнатной температуре  $\Delta S_{rt}$  (a), при температуре стеклования  $\Delta S_{Tg}$  (b) и в состоянии переохлажденной жидкости  $\Delta S_{sql}$  (c) в зависимости от энтропии смешения  $\Delta S_{mix}$ . Цифры указывают составы МС согласно Таблице. Видно, что во всех случаях избыточная энтропия уменьшается с ростом энтропии смешения [2].

На рис.2 представлены зависимости величин  $\Delta S_{rt}$ ,  $\Delta S_{Tg}$  и  $\Delta S_{sql}$  от энтропии смешения  $\Delta S_{mix}$ . Цифры на этом рисунке соответствуют химическим составам стекол согласно Таблице. Видно, что избыточные энтропии  $\Delta S$  МС при всех характеристических температурах (комнатной температуре, температуре стеклования и температуре пика  $\Delta S$  в состоянии переохлажденной жидкости) убывают с энтропией смешения  $\Delta S_{mix}$ .

Таблица. Исследуемые металлические стекла и их энтропия смешения  $\Delta S_{mix}/R$ .

No	Composition (at. %)	$\Delta S_{mix}/R$	No	Composition (at. %)	$\Delta S_{mix}/R$
1	Cu <sub>48</sub> Zr <sub>48</sub> Al <sub>4</sub>	0.83	16	Zr <sub>48</sub> Cu <sub>34</sub> Ag <sub>8</sub> Al <sub>8</sub> Pd <sub>2</sub>	1.20
2	Zr <sub>47.5</sub> Cu <sub>47.5</sub> Al <sub>5</sub>	0.86	17	Pd <sub>43.2</sub> Cu <sub>28</sub> Ni <sub>8.8</sub> P <sub>20</sub>	1.25
3	Zr <sub>46</sub> Cu <sub>46</sub> Al <sub>8</sub>	0.92	18	Zr <sub>57</sub> Nb <sub>5</sub> Al <sub>10</sub> Cu <sub>15.4</sub> Ni <sub>12.6</sub>	1.25
4	Cu <sub>49</sub> Hf <sub>42</sub> Al <sub>9</sub>	0.93	19	Pt <sub>42.5</sub> Cu <sub>27</sub> Ni <sub>9.5</sub> P <sub>21</sub>	1.26
5	La <sub>55</sub> Ni <sub>10</sub> Al <sub>35</sub>	0.93	20	Pd <sub>40</sub> Cu <sub>30</sub> Ni <sub>10</sub> P <sub>20</sub>	1.28
6	Zr <sub>50</sub> Cu <sub>40</sub> Al <sub>10</sub>	0.94	21	Zr <sub>52.5</sub> Ti <sub>5</sub> Cu <sub>17.9</sub> Ni <sub>14.6</sub> Al <sub>10</sub>	1.31
7	Zr <sub>47</sub> Cu <sub>45</sub> Al <sub>7</sub> Fe <sub>1</sub>	0.95	22	Zr <sub>31.6</sub> Hf <sub>13.4</sub> Al <sub>8.7</sub> Ag <sub>8.4</sub> Cu <sub>37.8</sub>	1.42
8	Zr <sub>56</sub> Co <sub>28</sub> Al <sub>16</sub>	0.97	23	Ti <sub>32.8</sub> Zr <sub>30.2</sub> Cu <sub>9</sub> Ni <sub>5.3</sub> Be <sub>22.7</sub>	1.45
9	Zr <sub>46</sub> Cu <sub>45</sub> Al <sub>7</sub> Ti <sub>2</sub>	0.98	24	Zr <sub>31</sub> Ti <sub>27</sub> Be <sub>26</sub> Cu <sub>10</sub> Ni <sub>6</sub>	1.46
10	La <sub>55</sub> Al <sub>25</sub> Co <sub>20</sub>	0.99	25	Ti <sub>20</sub> Zr <sub>20</sub> Hf <sub>20</sub> Cu <sub>20</sub> Be <sub>20</sub>	1.61
11	Zr <sub>55</sub> Co <sub>25</sub> Al <sub>20</sub>	0.99	26	Ti <sub>20</sub> Zr <sub>20</sub> Hf <sub>20</sub> Ni <sub>20</sub> Be <sub>20</sub>	1.61
12	Zr <sub>65</sub> Al <sub>10</sub> Ni <sub>10</sub> Cu <sub>15</sub>	1.03	27	Zr <sub>35</sub> Hf <sub>13</sub> Al <sub>11</sub> Ag <sub>8</sub> Ni <sub>8</sub> Cu <sub>25</sub>	1.63
13	Pd <sub>40</sub> Ni <sub>40</sub> P <sub>20</sub>	1.05	28	Zr <sub>40</sub> Hf <sub>10</sub> Ti <sub>4</sub> Y <sub>1</sub> Al <sub>10</sub> Cu <sub>25</sub> Ni <sub>7</sub> Co <sub>2</sub> Fe <sub>1</sub>	1.66
14	Zr <sub>50</sub> Cu <sub>34</sub> Ag <sub>8</sub> Al <sub>8</sub>	1.12	29	Zr <sub>35</sub> Hf <sub>17.5</sub> Ti <sub>5.5</sub> Al <sub>12.5</sub> Co <sub>7.5</sub> Ni <sub>12</sub> Cu <sub>10</sub>	1.77
15	Zr <sub>46</sub> Cu <sub>36.8</sub> Ag <sub>9.2</sub> Al <sub>8</sub>	1.15	30	Ti <sub>16.7</sub> Zr <sub>16.7</sub> Hf <sub>16.7</sub> Cu <sub>16.7</sub> Ni <sub>16.7</sub> Be <sub>16.7</sub>	1.79

При этом избыточная энтропия  $\Delta S$  прямо отражает степень структурной неупорядоченности стекла и его склонность к релаксации при термообработке. Поэтому следует сделать вывод о том, что так называемые «высокоэнтропийные стекла» (т.е. стекла с высокой энтропией смешения  $\Delta S_{mix} \geq 1.5 R$ ) являются *наиболее упорядоченными* и *наименее склонными к релаксации свойств* при термообработке [3]. Имеющиеся в литературе данные о свойствах ВЭМС подтверждают этот вывод.

#### Литература

1. A.S. Makarov, G.V. Afonin, J.C. Qiao, A.M. Glezer, N.P. Kobelev, V.A. Khonik. Determination of the thermodynamic potentials of metallic glasses and their relation to the defect structure // Journal of Physics: Condensed Matter. 2021. V.33. P. 435701.
2. G.V. Afonin, J.C. Qiao, A.S. Makarov, R.A. Konchakov, E.V. Goncharova, N.P. Kobelev, V. A. Khonik. High entropy metallic glasses, what does it mean? // Appl. Phys. Lett. 2024. V.124, P.151905.
3. A.S. Makarov, G.V. Afonin, R.A. Konchakov, V.A. Khonik, J.C. Qiao, A.N. Vasiliev, N.P. Kobelev, Dimensionless parameter of structural ordering and excess entropy of metallic and tellurite glasses // Scr. Mater. 2024, v.239, p.115783

Работа поддержана Российским научным фондом в рамках проекта № 23-12-00162.

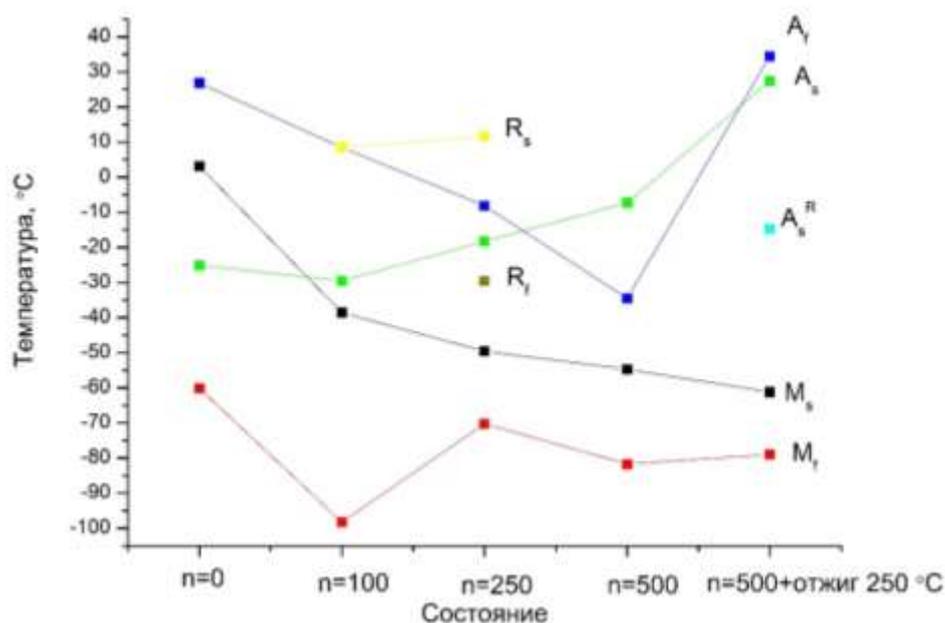
## АНАЛИЗ МИКРОСТРУКТУРЫ И КАЛОРИМЕТРИЧЕСКИХ КРИВЫХ СПЛАВА $Ti_{49.2}Ni_{50.8}$ ПРИ МНОГОКРАТНЫХ МАРТЕНСИТНЫХ ПРЕВРАЩЕНИЯХ

А.А. Чуракова<sup>1,2</sup>

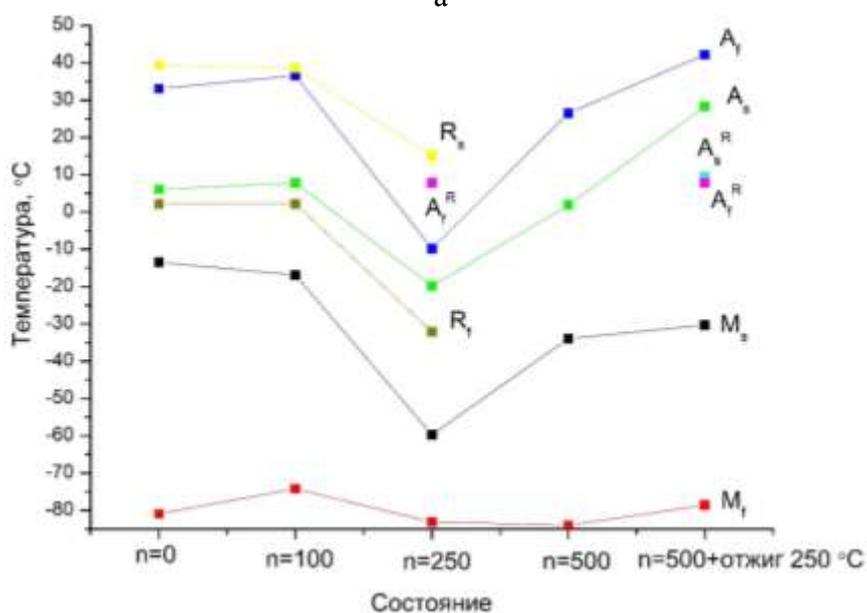
<sup>1</sup>*Институт физики молекул и кристаллов – обособленное структурное подразделение  
Уфимского федерального исследовательского центра, Уфа*

<sup>2</sup>*Уфимский университет науки и технологий, Уфа  
churakova\_a@mail.ru*

Сплавы с памятью формы (например, TiNi) широко используются в качестве функциональных материалов в различных отраслях промышленности [1-3]. Одним из потенциальных методов повышения прочностных и функциональных характеристик сплава TiNi является термоциклирование (ТЦ). Характеристики образования структуры в процессе старения являются предметом обширных исследований в сплавах TiNi. В частности, многочисленные научные группы проводили исследования влияния температуры и времени изотермического отжига на размеры, морфологию и распределение частиц фазы  $Ti_3Ni_4$ . Таким образом, изучение влияния старения на микроструктуру и свойства сплава TiNi с предварительным термоциклированием представляет собой значительный интерес, учитывая необходимость повышения прочности и функциональной стабильности материала. Использование методов интенсивной пластической деформации структуры позволяет уменьшить размер зерна, способствуя формированию ультрамелкозернистой (УМЗ) или нанокристаллической (НК) структуры в этих сплавах. В данном исследовании применялся метод комбинированной обработки, включающей термоциклирование и последующее старение на сплаве TiNi с крупнозернистой и ультрамелкозернистой структурой. Исследования проводились на сплаве Ti-50,8 ат.% Ni в крупнозернистом и ультрамелкозернистом состояниях после термоциклирования и последующими отжигами в диапазоне температур от 250 до 400 градусов Цельсия. В результате такой обработки наблюдается образование и накопление дислокаций в структуре с увеличением числа циклов как в КЗ состоянии, так и в УМЗ состоянии. После максимального количества циклов и последующего отжига при низких и высоких температурах наблюдалось дополнительное увеличение плотности дислокаций. В некоторых областях структуры в УМЗ состоянии также было обнаружено присутствие частиц старения. Данные, полученные в крупнозернистом состоянии, показывают, что на кривых ДСК при прямом мартенситном превращении появляется отчетливый экзотермический пик. Напротив, при обратном мартенситном превращении наблюдается эндотермический пик, который связан с возникновением высокотемпературной аустенитной фазы B2 из мартенситной фазы B19'. После термоциклирования в течение 100 циклов наблюдался пик от промежуточной фазы R при прямом мартенситном превращении и снижение температур мартенситных превращений ( $M_n$ ,  $A_k$ ). После завершения максимального количества циклов наблюдались разнонаправленные изменения температуры, включая небольшое снижение температуры начала прямого превращения ( $M_n$ ) и температуры окончания обратного превращения ( $A_k$ ), а также повышение температуры конца прямого превращения ( $M_k$ ) и начала обратного превращения ( $A_n$ ). Вследствие влияния многократных мартенситных превращений в структуре после 250 циклов и последующего низкотемпературного отжига в ультрамелкозернистом состоянии наблюдается выделение частиц  $Ti_3Ni_4$ .



а



б

Рис. 1. Графики изменения температур мартенситных превращений в сплаве  $Ti_{49.2}Ni_{50.8}$  в различных состояниях: крупнозернистом (а), ультрамелкозернистом (б)

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 22-73-00289, <https://rscf.ru/project/22-73-00289/>). Работа выполнена в молодежной лаборатории "Комбинированные поверхностные и объемные методы обработки функциональных и конструкционных материалов" ИФМК УФИЦ РАН.

1. Khachin, V.N., Pushin, V.G., Kondratyev, V.V. Titanium Nickelide: Structure and Properties. M.: Nauka. 1992, p. 161.
2. Brailovski, V., Prokoshkin, S., Terriault, P., Trochu, F. Shape Memory Alloys: Fundamentals, Modeling, Applications. Montréal. Ecole de technologie supérieure (ETS). 2003, p. 851.
3. Otsuka, K., Wayman, C.M. Shape Memory Materials. Cambridge University Press. Cambridge. 1999, p. 284.

# ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ И ПОВЕРХНОСТИ СПЛАВА $Ti_{49.2}Ni_{50.8}$ В СОСТОЯНИЯХ С ПРЕДВАРИТЕЛЬНЫМ ТЕРМОЦИКЛИРОВАНИЕМ ПОСЛЕ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ ИСПЫТАНИЙ В БИОЛОГИЧЕСКИХ СРЕДАХ

А.А. Чуракова<sup>1,2</sup>, Э.И. Исхакова<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Институт физики молекул и кристаллов – обособленное структурное подразделение Уфимского федерального исследовательского центра, Уфа

<sup>2</sup>Уфимский университет науки и технологий, Уфа

churakovaa\_a@mail.ru

Сплавы с эффектами памяти формы широко используются в качестве функциональных материалов в различных отраслях [1]. Но практически отсутствуют данные по коррозионным и электрохимическим свойствам сплавов TiNi, особенный интерес представляет исследование механического поведения в коррозионных средах, и анализ коррозионной усталости сплавов TiNi с различной микроструктурой. Исследования влияния предварительного термоциклирования (как имитации реальных условий работы сплавов никелида титана) на коррозионное поведение в крупнозернистом (КЗ) и ультрамелкозернистом (УМЗ) состояниях проводили на сплаве  $Ti_{49.2}Ni_{50.8}$  в биологических растворах 0,9% NaCl, раствор Рингера и Хэнкса. С измельчением структуры наблюдается снижение плотности тока коррозии, наименьшая плотность тока коррозии - в растворе Рингера. В состояниях с дополнительным термоциклированием наблюдается повышение потенциала коррозии, при этом наименьшие значения плотности тока коррозии в растворах Рингера и Хэнкса в УМЗ состоянии. На поверхности образцов наблюдаются значительные коррозионные поражения в виде питтингов. В КЗ состоянии питтинги более мелкие и их размер около 0,8-1 мкм, в то время как на образце с УМЗ структурой питтинги более крупные и в размерах достигают 2 мкм. Объемная доля коррозионных поражений в УМЗ значительно превышает объемную долю в КЗ состоянии. Испытания показали, что данный сплав более коррозионностойкий в растворе Хэнкса.

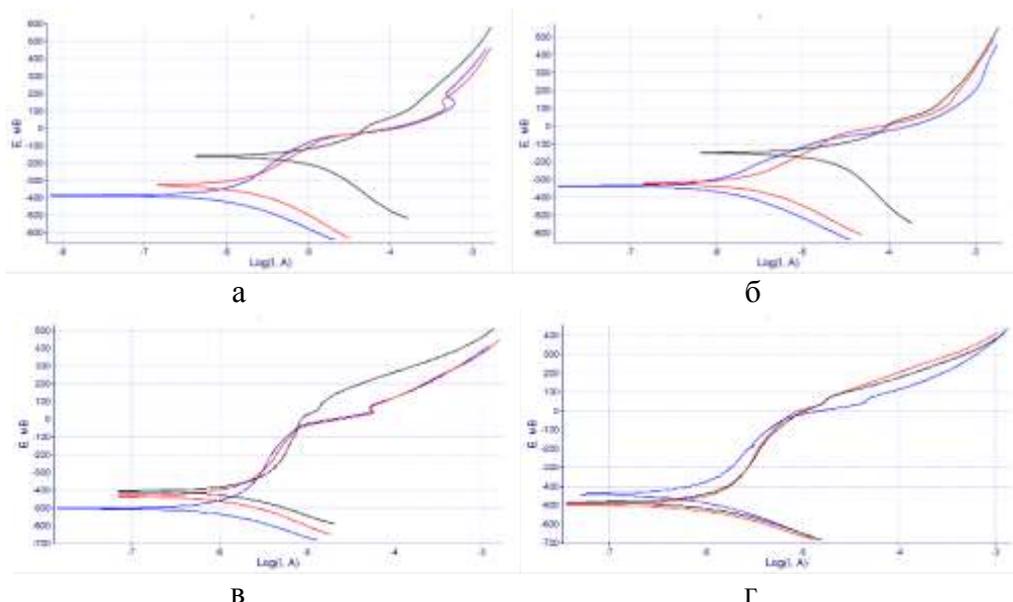


Рис. 1. Поляризационные кривые сплава  $Ti_{49.2}Ni_{50.8}$  в крупнозернистом (а), ультрамелкозернистом (б) состояниях, в крупнозернистом (в), ультрамелкозернистом (г) состояниях с последующим термоциклированием, где синяя – раствор Рингера, красная – 0,9% NaCl, черная – раствор Хэнкса

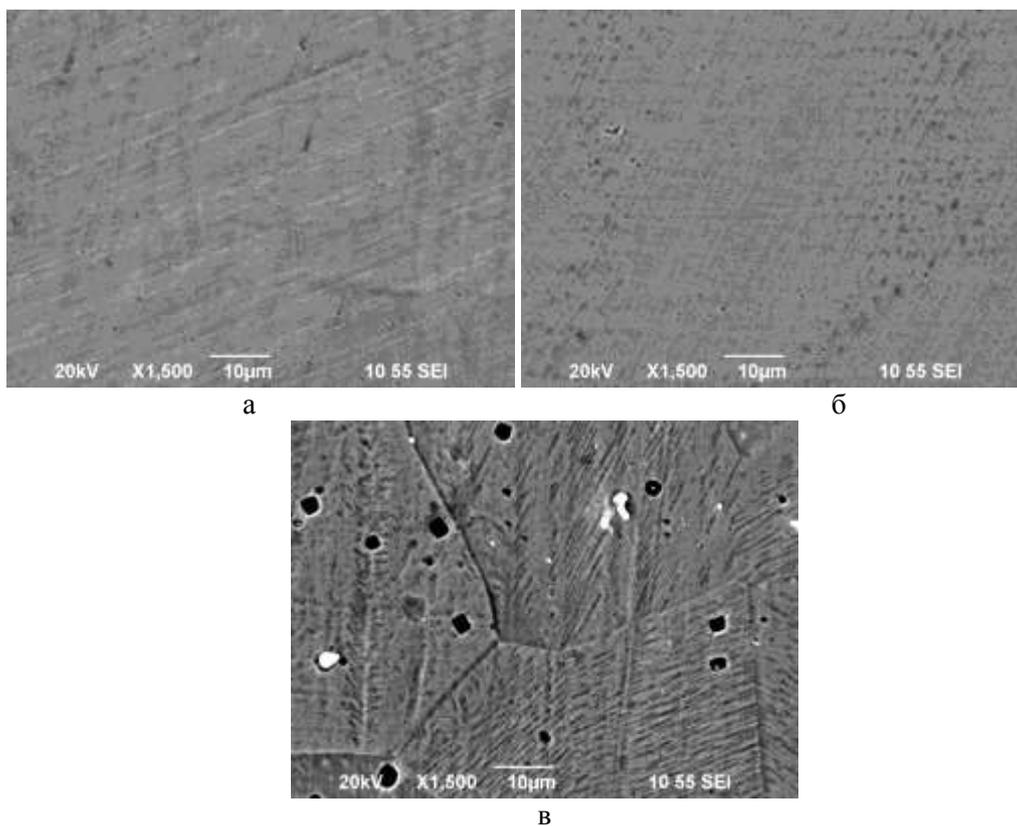


Рис. 2. Поверхность закаленных образцов после коррозионных испытаний в растворах 0,9% NaCl(а), растворе Рингера (б), растворе Хэнкса (в)

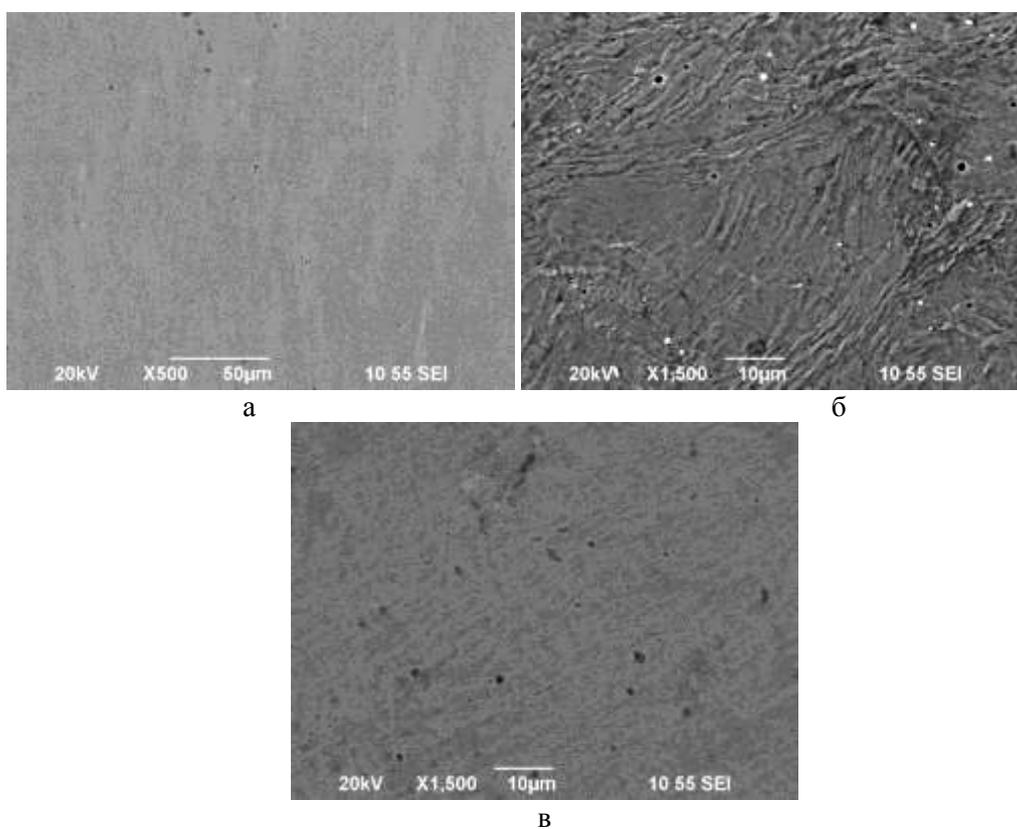


Рис.3. Поверхность ультрамелкозернистых образцов после коррозионных испытаний в растворах 0,9% NaCl (а), растворе Рингера (б), растворе Хэнкса (в)

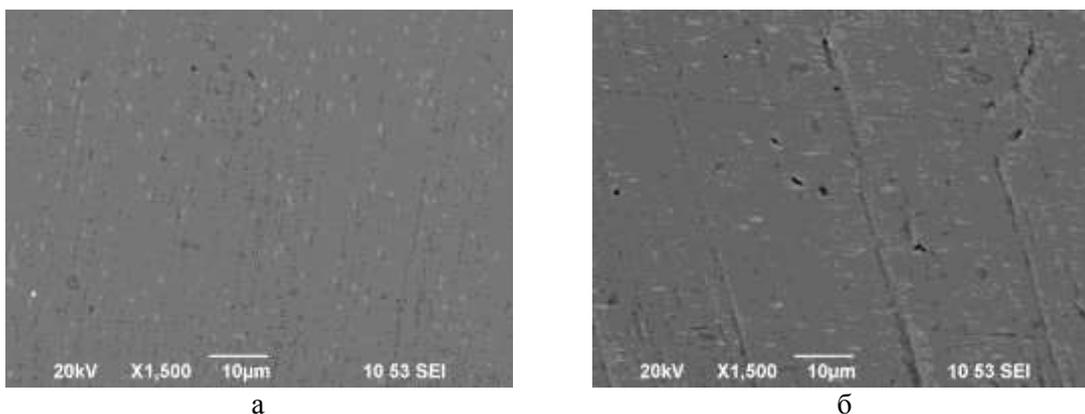


Рис. 4. Поверхность сплава в крупнозернистом состоянии (а) и ультрамелкозернистого состояния (б) с термоциклированием после коррозионных испытаний в растворе Рингера

На поверхности образцов наблюдаются значительные коррозионные поражения в виде питтингов. В крупнозернистом состоянии питтинги более мелкие и их размер около 0,8-1 мкм, в то время как в ультрамелкозернистом состоянии питтинги более крупные и в размерах достигают 2 мкм. Объемная доля коррозионных поражений значительно превышает объемную долю на закаленном.

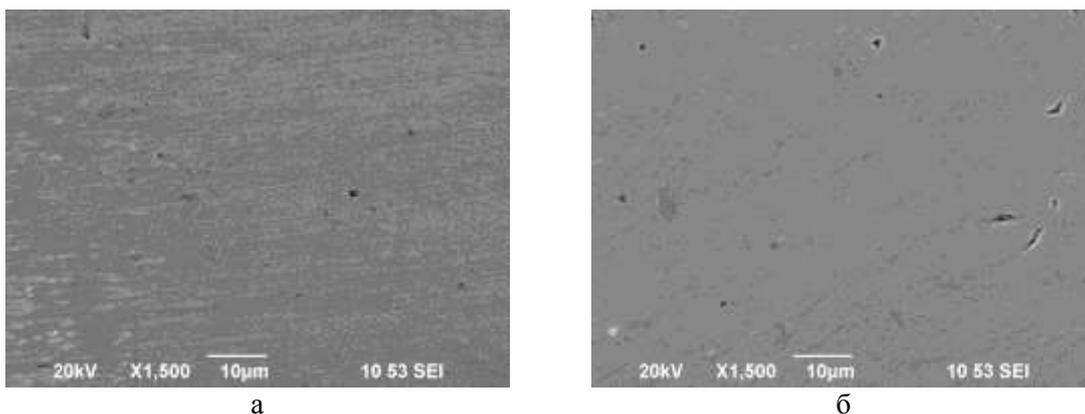


Рис. 5. Поверхность сплава в крупнозернистом состоянии (а) и ультрамелкозернистого состояния (б) с термоциклированием после коррозионных испытаний в растворе Хэнкса

*Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (грант № 22-73-00289, <https://rscf.ru/project/22-73-00289/>).*

1. Хачин В.Н., Пушин В.Г., Кондратьев В.В. Никелид титана: Структура и свойства. М.: Наука, 1992. 161 с.

## ВЛИЯНИЕ СХЕМЫ КРУЧЕНИЯ ПОД ВЫСОКИМ ДАВЛЕНИЕМ НА ПРОЧНОСТНЫЕ СВОЙСТВА АМОРФНОГО СПЛАВА $Zr_{55}Cu_{30}Ni_5Al_{10}$

**М.Р. Шагиев, К.С. Назаров**

*Институт проблем сверхпластичности металлов РАН, Уфа*  
marat@imsp.ru

Аморфный сплав  $Zr_{55}Cu_{30}Ni_5Al_{10}$  был подвергнут монотонному и циклическому кручению под высоким давлением без признаков разрушения. Для кручения использовали специализированную оснастку с плоскими бойками  $\varnothing 10$  мм, установленную на гидравлическом прессе. Предварительно нагруженные давлением  $p=6$  ГПа образцы  $\varnothing 8 \times 1$  мм подвергали кручению со скоростью  $\omega=0,6$  оборотов/мин на  $N_{\Sigma}=10$  оборотов. Причем  $N_{\Sigma}=10$  реализовывалось по различным схемам: 1)  $N=10$  - 10 оборотов в одном направлении (монотонная схема); 2)  $N_{\Sigma}=10$  (5+5-) - 5 оборотов в одном направлении, а затем 5 - в обратном (циклическая схема); 3)  $N_{\Sigma}=10$  (1+1-) - с чередованием направлений кручения после каждого полного оборота (циклическая схема). После кручения образцы имели вид дисков с неровными краями диаметром приблизительно 10 мм и толщиной около 0,5 мм (Рис. 1). Рентгенофазовый анализ показал, что все исследуемые образцы находятся в аморфном состоянии.

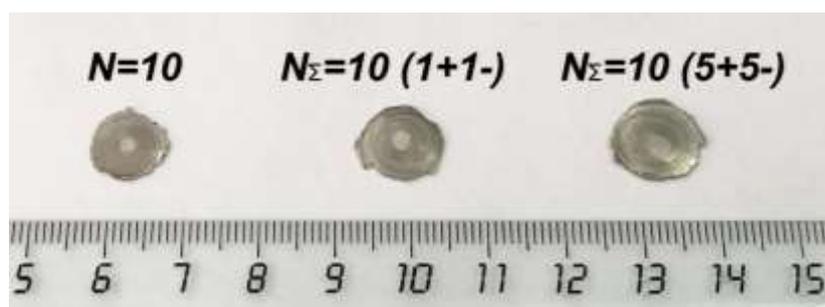


Рис. 1. Фотография образцов из сплава  $Zr_{55}Cu_{30}Ni_5Al_{10}$  после кручения под высоким давлением на  $N_{\Sigma}=10$  по различным схемам

В Таблице 1 приведены значения температур стеклования,  $T_g$ , и первичной кристаллизации,  $T_x$ , а также ширины области переохлажденной жидкости,  $\Delta T = T_x - T_g$ , определенные по результатам ДСК анализа. Исходный литой сплав имеет самое стабильное аморфное состояние, с наиболее низкой  $T_g=401,7^\circ\text{C}$  и высокой  $T_x=479,4^\circ\text{C}$ . Кручение по различным схемам приводит к небольшому повышению температуры стеклования, до  $T_g=403,5-404,3^\circ\text{C}$ , и снижению температуры кристаллизации, до  $T_x=477,6-478,1^\circ\text{C}$ . Ширина области переохлажденной жидкости сужается с  $77,7^\circ\text{C}$  до  $73,3-74,4^\circ\text{C}$ , причем наименьшее снижение  $\Delta T$  наблюдается в состоянии после  $N_{\Sigma}=10$  (1+1-).

Таблица 1. Термодинамические характеристики сплава  $Zr_{55}Cu_{30}Ni_5Al_{10}$  до и после кручения под высоким давлением по различным схемам

Состояние	$T_g, ^\circ\text{C}$	$T_x, ^\circ\text{C}$	$\Delta T, ^\circ\text{C}$
Исходное литое	401,7	479,4	77,7
НРТ, $N=10$	404,0	478,1	74,1
НРТ, $N_{\Sigma}=10$ (5+5-)	404,3	477,6	73,3
НРТ, $N_{\Sigma}=10$ (1+1-)	403,5	477,9	74,4

Таблица 2 содержит значения микротвердости сплава  $Zr_{55}Cu_{30}Ni_5Al_{10}$  до и после кручения под высоким давлением по различным схемам, измеренные под воздействием нагрузки 300 гс в течение 10с. Микротвердость во всех образцах после кручения оказалась выше, чем в исходном литом состоянии. Причем использование циклических схем, особенно с меньшим количеством оборотов за цикл, привело к большему упрочнению (росту микротвердости), по сравнению с монотонным кручением на  $N=10$ . Это указывает на то, что после кручения на  $N_{\Sigma}=10$  в сплаве  $Zr_{55}Cu_{30}Ni_5Al_{10}$  достигается синергетический эффект повышения пластичности (за счет увеличения свободного объема) и прочности (по-видимому, за счет остаточных напряжений, а возможно из-за расслоения аморфной фазы или начала выделения наноразмерных частиц). Результаты данной работы также показывают, что применение циклической схемы при кручении под высоким давлением приводит к большему упрочнению аморфного сплава  $Zr_{55}Cu_{30}Ni_5Al_{10}$  по сравнению с монотонным кручением.

Таблица 2. Микротвердость сплава  $Zr_{55}Cu_{30}Ni_5Al_{10}$  до и после кручения под высоким давлением по различным схемам

Состояние	Микротвердость		
	HV <sub>0.3</sub>	HRC	HB
Исходное литое	512	49,9	488
НРТ, N=10	528	51,0	502
НРТ, N <sub>Σ</sub> =10 (5+5-)	535	51,5	509
НРТ, N <sub>Σ</sub> =10 (1+1-)	548	52,2	521

# ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ ОБРАБОТКИ НА ТВЕРДЫЙ РАСТВОР НА МИКРОСТРУКТУРУ И МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОЛИКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО Re-СОДЕРЖАЩЕГО НИКЕЛЕВОГО СПЛАВА

**Р.В. Шахов, Р.И. Зайнуллин, А.А Ганеев, Ш.Х. Мухтаров, В.М. Имаев**

*Институт проблем сверхпластичности металлов РАН, Уфа*  
[shakhov@imsp.ru](mailto:shakhov@imsp.ru)

Высоколегированные поликристаллические жаропрочные никелевые сплавы используются в газотурбинных двигателях (ГТД) для изготовления деталей ротора, которые испытывают воздействие одновременно высоких температур и нагрузок. Для повышения эксплуатационных характеристик ГТД требуется разработка новых, более жаропрочных никелевых сплавов [1], что ведет к усложнению химического состава сплавов. В частности, тугоплавкий рений, ранее добавлявшийся только в монокристаллические сплавы [2], стал использоваться в качестве легирующей добавки в поликристаллических сплавах [1, 3]. Примером такого высоколегированного никелевого сплава является исследуемый в данной работе сплав СДЖС-15. Химический состав сплава СДЖС-15: Ni-28(Cr,Co)-12.5(Al,Ti,Nb,Ta)-9(Mo,W,Re)-0.17(C,La,Y,Ce,B) (вес. %). Температура полного растворения  $\gamma'$  фазы была определена как  $T_s=1220\pm 5^\circ\text{C}$ . Для этого сплава в литом состоянии были разработаны режимы гомогенизационного отжига, горячей деформации, определены оптимальные условия для прохождения динамической и постдинамической рекристаллизации. Для варьирования размера  $\gamma$ -зерна были проведены различные обработки на твердый раствор, при этом все состояния были состарены по одному режиму.

Заготовки сплава в литом состоянии подвергли гомогенизационному отжигу, деформационно-термической обработке, включавшей в себя штамповку в толстостенном контейнере при температурах на  $40-70^\circ\text{C}$  ниже температуры полного растворения  $\gamma'$  фазы с промежуточными отжигами, обработку на твердый раствор и двухступенчатое старение при  $860$  и  $750^\circ\text{C}$  [4]. Проведены испытания образцов сплава, подвергнутых различной обработке на твердый раствор на растяжение и ползучесть. Для описания кривых ползучести были использованы модели Качанова-Работнова [5] и Омега [6]. Микроструктура сплава, показавшая наилучший комплекс механических свойств, состояла из  $\gamma$  зерен размером  $5-15$  мкм, около  $15$  об.% первичных выделений  $\gamma'$  фазы по границам  $\gamma$  зерен размером  $3-8$  мкм, вторичных выделений  $\gamma'$ -фазы размером  $0,1-0,2$  мкм и карбидов типа MC и  $M_{23}C_6$ . Сплав с такой структурой демонстрировал превосходные механические свойства, по прочности и жаропрочности превосходящие свойства известных сплавов.

## Литература

1. А.В. Логунов. Жаропрочные никелевые сплавы для лопаток и дисков газовых турбин. Рыбинск: ООО «Издательский дом «Газотурбинные технологии». 2017. 854 с.
2. J.R. Li, Z.G. Zhong, D.Z. Tang, S.Z. Liu, P. Wei, P.Y. Wei, Z.T. Wu, D. Huang, M. Han // *Superalloys 2000*. 2000. P. 777-783.
3. H. Merrick, R.C. Benn, P.R. Bhowal // Patent US 6468368 B1. Publ. date: 22.10.2002.
4. A. Ganeev, R. Zainullin, R. Shakhov, Sh. Mukhtarov, V. Imayev // *Materials Physics & Mechanics*. 2021. V. 47. N. 5. P. 665-675.
5. L.M. Kachanov // *Int. J. Fract.* 1999. V.97. N.1. P. 11–8.
6. M. Prager // *J. Press. Vessel Technol.* 1995. V.117. N.2. P. 95–103.

# МИКРОСТРУКТУРА МНОГОСЛОЙНОГО ОБРАЗЦА, ПОЛУЧЕННОГО МЕТОДОМ ПОСЛОЙНОЙ УЛЬТРАЗВУКОВОЙ СВАРКИ УЛЬТРАМЕЛКОЗЕРНИСТОГО НИКЕЛЯ

**Э.Р. Шаяхметова, М.А. Мурзинова, А.А. Мухаметгалина, А.А. Назаров**

*Институт проблем сверхпластичности металлов РАН, Уфа*  
[elvinar@imsp.ru](mailto:elvinar@imsp.ru)

Цель данной работы - проанализировать структуру и линейную плотность соединений в образцах, полученных методом послойной ультразвуковой сварки пластин никеля с исходной ультрамелкозернистой структурой, и оценить структурные изменения, вызванные консолидацией, в объёмах соединяемых пластин.

В качестве материала для проведения исследований использовался технически чистый никель. Заготовки диаметром 12 мм и толщиной 1.2 мм, вырезанные из отожжённого прутка, подвергали кручению под высоким давлением в наковальнях Бриджмена с канавками. Деформацию проводили со скоростью 2 об/мин под давлением 6 ГПа при комнатной температуре. Общее число оборотов составило 10. В результате были получены пластины толщиной 0.7 мм с микротвердостью по Виккерсу  $2755 \pm 9$  МПа. В пластинах сформировалась ультрамелкозернистая (фрагментированная) структура с размерами кристаллитов 0.2-0.5 мкм.

Послойную ультразвуковую сварку проводили с амплитудой колебаний сварочного наконечника 20-22 мкм, при частоте 20 кГц, с усилием зажима 6.0 кН, в течение 2 с на лабораторной установке. Использовали сварочный наконечник шириной 4.5 мм и длиной 6 мм с зубчатым рельефом.

Показано, что послойная сварка высокопрочных пластин никеля сопровождалась образованием трещин (вероятно, усталостных) вблизи контактирующих поверхностей и отслаиванием материала. Между слоями консолидированного образца присутствовали дефекты соединения в виде извилистых цепочек пор и узких щелей. Линейная плотность соединений, измеренная по изображениям, полученным при увеличениях микроскопа  $\times 200$  и  $\times 1000$ , не превышала 65 и 30%, соответственно. Разогрев пластин в процессе послойной ультразвуковой сварки вызывал нормальный рост зерен и появление двойников отжига в объеме каждого слоя. В центре консолидированного образца размеры равноосных зерен уменьшались примерно от 4.5 мкм в объеме первого слоя до 2 мкм в объеме четвертого слоя. В каждом слое, по мере удаления от центра сварной точки к ее краю, размеры зерен тоже уменьшались и приближались к исходному за пределами отпечатка сварочного наконечника на расстоянии более 5 мм от центра сварной точки. Формирование градиентной структуры вдоль сварной точки обусловлено соответствующим градиентом температуры, типичным для выбранной схемы послойной сварки. Вблизи контактирующих поверхностей структура крайне неоднородна. В зонах соединения наблюдались равноосные зерна размерами 3 - 7 мкм. Наблюдались участки, где в зоне соединения сформировался слой, состоящий из равноосных зерен размерами 0.3 – 2 мкм. Между мелкими зернами часто присутствовали хаотично расположенные поры размерами около 1 мкм. Рядом с мелкозернистыми слоями наблюдались аномально крупные зерна, размеры которых в направлении вибрации составляли нескольких десятков микрометров, а в перпендикулярном направлении 5 - 15 мкм. Наиболее вероятно, что аномально крупные зерна формировались в зонах контакта соединяемых пластин с выступами сварочного наконечника или подложки.

***Исследование выполнено при финансовой поддержке государственного задания ИПСМ РАН (регистрационный номер 124022900006-2). Микроструктурные исследования проводились на базе ЦКП ИПСМ РАН "Структурные и физико-механические исследования материалов".***

## УЛЬТРАЗВУКОВАЯ СВАРКА МЕДИ С ИСХОДНОЙ КРУПНОЗЕРНИСТОЙ И УЛЬТРАМЕЛКОЗЕРНИСТОЙ СТРУКТУРОЙ

Э.Р. Шаяхметова, М.А. Мурзинова, А.А. Мухаметгалина, А.А. Назаров, Э.М. Юсупов

*Институт проблем сверхпластичности металлов РАН, Уфа*  
[elvinar@imsp.ru](mailto:elvinar@imsp.ru)

Целью настоящей работы было исследование влияния исходной структуры пластин меди на усилия разрушения и микроструктуру образцов, полученных ультразвуковой сваркой (УЗС).

Для выполнения экспериментов была выбрана медь марки М1 (ГОСТ 1173-2006) с содержанием примесей не более 0.04% по массе. Пластины с крупнозернистой (КЗ) структурой вырезали из промышленного листа толщиной 0,8 мм. Пластины с ультрамелкозернистой (УМЗ) структурой вырезали из прутка, полученного равноканальным угловым прессованием (РКУП). Чтобы исключить влияние масштабного фактора на механические свойства, пластины из КЗ и УМЗ меди имели близкие размеры, около 30 мм × 20 мм, и одинаковую толщину 0.8 мм.

Перед выполнением УЗС поверхности пластин обезжиривали спиртом и ацетоном. УЗС проводили на установке УУСМ 6-20, с частотой колебаний 20 кГц и амплитудой – 26-27 мкм; давление на сварную точку составляло 51 МПа, подведенная энергия – 1500 Дж. Использовали наковальню и сварочный наконечник с зубчатым рельефом.

Микроструктуру исследовали методами растровой электронной микроскопии с применением ориентационного анализа. За величину зерна принимали эквивалентный диаметр, за погрешность измерения – среднеквадратичное отклонение. Испытания на срез при растяжении выполняли в соответствии с требованиями ГОСТ 6996-66.

Результаты структурных исследований показали, что размер зерен в исходных пластинах отличался в 10 раз и составлял  $d_{cp}=9.5\pm 8.5$  в промышленном листе и  $d_{cp}=0.8\pm 0.8$  мкм в пластинах, вырезанных из РКУП прутков.

Микроструктуру сваренных образцов исследовали в зонах контакта и в объеме пластин. После УЗС в зоне контакта пластин, независимо от их исходного состояния, формировался слой с измельченной зеренно-субзеренной структурой: средние размеры зерен были близкими и составляли  $d_{cp}=1.5\pm 1.1$  мкм и  $d_{cp}=1.9\pm 1.4$  мкм в образцах, с исходной КЗ и УМЗ структурой, соответственно. В объеме образцов, полученных из пластин с КЗ структурой, размер зерен менялся незначительно и составлял  $d_{cp}=6.9\pm 6.2$  мкм. В образцах, полученных из пластин с УМЗ структурой, размер зерен после УЗС увеличивался до  $d_{cp}=13.6\pm 1.6$  мкм в объеме пластин под сварочным наконечником и до  $d_{cp}=6.1\pm 5.3$  мкм на расстоянии 3 мм от его края.

Наблюдения показали, что нестабильность исходной УМЗ структуры способствовала росту зерен и миграции их границ через поверхность контакта пластин.

Во время механических испытаний все образцы с исходной КЗ структурой, разрушались по поверхности соединения, усилия разрушения составляли  $2530\pm 65$  Н. Образцы с исходной УМЗ структурой, разрушались с отрывом сварной точки при нагрузке 1888 Н. В последнем случае, разрушение происходило по периметру пластины под действием растягивающей нагрузки, сечение которой сужалось, что объясняет низкие значения разрушающей нагрузки и не характеризует прочность полученного твердофазного соединения.

*Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 22-19-00617 (<https://rscf.ru/project/22-19-00617/>). Микроструктурные исследования проводились на базе ЦКП ИПСМ РАН "Структурные и физико-механические исследования материалов".*

## ИЗМЕНЕНИЕ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ СПЛАВА СИСТЕМЫ Mg-Zn-Zr ПОД ДЕЙСТВИЕМ РКУП С УЛЬТРАЗВУКОМ

Д.А. Аксенов<sup>1</sup>, М.А. Шишкунова<sup>1,2</sup>, А.Г. Рааб<sup>1,3</sup>, Р.Н. Асфандияров<sup>1,2</sup>, Ю.Р. Сементеева<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Институт физики молекул и кристаллов УФИЦ РАН, Уфа

<sup>2</sup>Уфимский университет науки и технологий, Уфа

<sup>3</sup>Уфимский государственный нефтяной технический университет, Уфа  
shishkunomashaa@gmail.com

В настоящее время большое внимание уделяется разработке биорезорбируемых имплантационных систем. Магниевые сплавы в этой связи являются перспективными материалами. Для данных сплавов основными задачами являются повышение коррозионной стойкости и прочностных характеристик. Получение равноосного вида измельченной структуры позволяет сделать огромный шаг к решению поставленных задач. Одним из эффективных методов получения измельченной структуры является РКУП. Однако в связи с плохой деформируемостью магниевых материалов, деформация проводится при высоких для него температурах, и основную роль в измельчении играет процесс рекристаллизации. В данной работе реализован уникальный подход совмещения процесса РКУП с ультразвуковым воздействием. Известно, что при деформации с ультразвуком реализуется акустопластический эффект, снижающий нагрузки при деформационном процессе. Помимо этого, воздействие ультразвука на объем металла эффективно воздействует на дислокационную структуру, что может приводить к более эффективному измельчению. Таким образом целью работы является установление влияния ультразвука при РКУП на структуру модельного биорезорбируемого сплава системы Mg-Zn-Zr.

В качестве исходного принято состояние сплава Mg-8,6Zn-1,2Zr после отжига при 420 °С в течении 48 часов. Деформация методом РКУП проводилась при трех разных температурах –400, 300 и 200 °С. Скорость деформирования составляла 1,3 мм/с. Ультразвук подводился с нижней стороны вертикального канала матрицы. Амплитуды колебания составляли 5 и 10 мкм. Частота держалась в диапазоне резонанса от 20,3 до 20,5 кГц. Образцы диаметром 10 мм подвергались 1 проходу РКУП с целью установления первоначальных изменений в структуре сплава Mg-8,6Zn-1,2Zr. После совмещенной обработки проводились структурные исследования с помощью световой микроскопии и рентгеноструктурного анализа (РСА). Проведены исследования микротвердости и характеристик прочности, а также иммерсионные коррозионные испытания в растворе Рингера в соответствии с ASTM G31.

В результате исследований установлено, что РКУП с ультразвуком позволяет получить более однородную структуру сплава Mg-8,6Zn-1,2Zr, по сравнению с образцами после РКУП без ультразвукового воздействия. Наилучшие результаты по однородности достигнуты при деформации с амплитудой ультразвука 5 мкм и температуре 300 °С. Средний размер зерен составляет  $5\pm 3$  мкм. Наибольший прирост прочности наблюдается также при амплитуде 5 мкм. При температурах деформации 300 и 400 °С РКУП с ультразвуковым воздействием ведет к увеличению пластичности сплава Mg-8,6Zn-1,2Zr, а максимальный предел прочности 310 МПа достигается при РКУП с амплитудой ультразвука 10 мкм и температуре 300 °С. Наиболее благоприятно на сопротивление коррозии влияет РКУП амплитудой ультразвука 5 мкм. Достигнуто минимальное значение скорости коррозии 4,5 мм/год при РКУП с УЗ 5 мкм и температуре 300 °С, что практически в 2 раза меньше значения для исходного отожженного состояния.

*Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда, проект № 22-79-10325.*

## ВЛИЯНИЕ РАЗЛИЧНЫХ СПОСОБОВ ДЕФОРМАЦИИ НА ФАЗОВЫЕ И СТРУКТУРНЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ В ЧИСТОМ ТИТАНЕ

**Н.А. Шурыгина<sup>1,2</sup>, Р.В. Сундеев<sup>1,2</sup>, Е.Н. Блинова<sup>1</sup>, А.В. Шалимова<sup>1</sup>, А.А. Велигжанин<sup>3</sup>**

<sup>1</sup>Центральный научно-исследовательский институт черной металлургии, Москва

<sup>2</sup>МИРЭА – Российский технологический университет, Москва

<sup>3</sup>НИЦ «Курчатовский институт», Москва

shnadya@yandex.ru

Для повышения физико-механических характеристик титана в настоящее время используются различные методы больших пластических (мегапластических) деформаций. За счет существенного измельчения структуры, изменения плотности и конфигурации дефектов и других элементов структуры обеспечивается получение необходимого комплекса свойств.

Целью данной работы является систематическое структурное исследование фазового превращения  $\alpha$ -Ti в ходе двух различных способов деформации: приложение высокого давления без сдвига и кручение под высоким квазигидростатическим давлением (КВД). В качестве материала для исследования был выбран технически чистый титан VT1-0 ( $\alpha$ -фаза), полученный методом вакуумной выплавки и последующей прокатки полос до толщины 50 мкм. КВД проводили в камере Бриджмена при комнатной температуре. Использовали два вида деформации образцов в камере Бриджмена: 1) к образцам было приложено только высокое квазигидростатическое давление ( $P = 6$  ГПа) без кручения, выдержка 10 минут; 2) другая часть образцов была продеформирована КВД при той же величине давления ( $P = 6$  ГПа) скорость вращения подвижного бойка – 1 об/мин, число полных оборотов подвижной наковальни ( $N$ ) было равно 1 и 4. Объемные доли  $\alpha$ - и  $\omega$ -фаз ( $V_i$ , отн.ед.) рассчитывали по данным рентгеноструктурного анализа (РСА). Структурные исследования проводили с помощью просвечивающего электронного микроскопа JEM 200CX при ускоряющем напряжении 160 кВ. Измерения микротвердости  $HV$  выполняли на микротвердомере LECO M 400A при нагрузке 50 г и времени нагружения 5 с. Все исследования локальной структуры и микротвердости проводились в областях, соответствующих половине радиуса дискообразных образцов. Локальную атомную структуру как исходных образцов, так и образцов после деформации исследовали методом спектроскопии поглощения рентгеновских лучей (EXAFS-спектроскопии) с использованием синхротронного излучения «КИСИ-Курчатов» вблизи  $K$ -края поглощения титана ( $E_0 = 4966$  эВ). Метод EXAFS позволяет исследовать локальное атомное окружение поглощающего атома на расстояниях до 4-5 Å. Такая чувствительность позволяет исследовать наночастицы с размерами в единицы нанометров, которые сложно увидеть рентгеновской дифракцией и электронной микроскопией.

В работе показано, что исследования методами РСА и ПЭМ показывают, что приложение только давления 6 ГПа в течение 10 минут не приводит к фазовым превращениям в структуре сплава VT1-0. Значение микротвердости  $HV$ , после выдержки под давлением составляет 2,66 ГПа и соответствует уровню значения микротвердости  $\alpha$ -Ti в исходном состоянии. Изменений формы Фурье-трансформант спектров EXAFS не происходит.

Для интерпретации протяженной тонкой структуры спектров поглощения (EXAFS) в качестве исходной модели использована модифицированная альфа-фаза титана. В аппроксимацию были включены 3 координационные сферы титана из альфа-фазы с начальными расстояниями 2.91 Å (координационное число (КЧ)  $n=12$ ) и 4.10 Å ( $n=6$ ), 5.06 Å ( $n=18$ ). В результате воздействия КВД (при  $N = 1$  и 4 оборотах), в области 3-4 Å происходят значимые изменения локальной структуры титана, связанные с изменением фазового состава образца. В этой области проявляется вторая координационная сфера  $\beta$ -фазы титана ( $R=3.3$  Å), причем ее радиус увеличивается после КВД при  $N = 1$  и 4 оборотах.

Ранее в нашей работе [1] было показано, что при КВД технически чистого титана при 293К в камере Бриджмена развивается фазовое превращение  $\alpha \rightarrow \omega$  мартенситного типа, причем,  $\omega$ -фаза возникает уже при  $N = 1/4$  оборота в количестве  $V_\omega = 0.08$  и ее относительный объем плавно увеличивается с увеличением  $N$  до значения  $V_\omega = 0.23$  при  $N=4$ . Методами РСА и ПЭМ удается обнаружить только  $\alpha$ - и  $\omega$ -фазы титана. Из литературных данных известно, что в  $\alpha$ -Ti кроме  $\alpha \rightarrow \omega$  превращения существует еще высокотемпературный  $\alpha \rightarrow \beta$  фазовый переход [2]. В настоящей работе высокотемпературный  $\alpha \rightarrow \beta$  переход был зафиксирован в ходе КВД при комнатной температуре с помощью EXAFS-спектроскопии. После деформации, соответствующей КВД  $N=1$  величина расстояния  $R$  первой координационной сферы (КС) практически коррелирует со значением  $R$  для исходного состояния. Во второй КС наблюдается уменьшение значения  $R$ , то есть материал как бы «уплотняется» при деформации, соответствующей  $N=1$ . В Фурье-трансформанте спектра поглощения возникает дополнительный пик на расстоянии 3.3 Å, которое не характерно ни для  $\alpha$ - и ни для  $\omega$ -фаз. Однако такое возможно в локальной структуре, характерной для  $\beta$ -фазы (табл. 1). Поэтому для учета возможного образования  $\beta$ -фазы титана в модель была добавлена еще одна координационная сфера с начальным  $R = 3.3$  Å с варьируемым координационным числом КЧ $_\beta$ . Поскольку спектроскопия EXAFS чувствительна до расстояния  $\sim 5$  Å, имеющиеся данные не позволяют оценить размер образующихся частиц  $\beta$ -фазы. Вероятнее всего  $\beta$ -фаза титана формируется в нанокристаллическом виде с размерами кристаллитов  $\sim 1-2$  нм, поэтому ее сложно фиксировать при использовании методов РСА и ПЭМ.

Таблица 1. Параметры локального окружения атома титана для  $\alpha$ -,  $\omega$ - и  $\beta$ -фазы на основании кристаллической структуры. Сравнение экспериментальных результатов и табличных данных [3]

R, Å (экспер.)	альфа-фаза (P63/mmc)		омега-фаза (P6/mmm)				бета-фаза (Im3m)	
	R, Å	КЧ	R, Å	КЧ	R, Å	КЧ	R, Å	КЧ
3,3	2,8740	4	2,8200	2	2,6559	3	2,8635	8
	2,8743	2	3,0069	12	2,8200	2	<b>3,3065</b>	6
	2,9064	6	4,6000	6	3,0069	6	4,6761	12
	4,0872	2	4,9946	12	3,8738	6		
	4,0876	4			4,6000	6		
	4,6667	2			4,9946	6		

По результатам РСА, ПЭМ, EXAFS-спектроскопии и измерения микротвердости  $HV$  сплава ВТ1-0 было установлено, что приложение давления 6 ГПа с выдержкой в течение 10 минут без кручения в камере Бриджмена не приводит к фазовым превращениям. Структура деформированного  $\alpha$ -Ti не отличается от структуры сплава в исходном состоянии. В ходе исследования локальной структуры сплава методом EXAFS-спектроскопии, после КВД при комнатной температуре (при 1 и 4 оборотах) в области 3-4 Å происходят значимые изменения локальной структуры титана, связанные с изменением фазового состава сплава. В этой области проявляется вторая координационная сфера высокотемпературной  $\beta$ -фазы титана ( $R = 3.3$  Å). Вероятнее всего, в этом случае,  $\beta$ -фаза формируется в нанокристаллическом виде с размерами кристаллитов  $\sim 1-2$  нм. Показана возможность осуществления в ходе КВД (при комнатной температуре) превращения  $\alpha \rightarrow \beta$ , связанного с аномально высокой скоростью диффузии и локальным повышением температуры в полосах скольжения.

#### Литература

1. N.A. Shurygina, A.O. Cheretaeva, A.M. Glezer, D.L. D'yakov, I.V. Chshetin, R.V. Sundeev et al. // Bulletin of the Russian Academy of Sciences: Physics. 2018. V. 82. № 9. P.1113–1124.
2. Г.И. Носова. Фазовые превращения в сплавах титана // М: Metallurgy, 1968. 180 с.
3. V.V. Srabionyan, A.L. Bugaev, V.V. Pryadchenko et al. //Journal of Physics and Chemistry of Solids. 2014. V. 75. № 4. P. 470-476.

## РЕЛАКСАЦИЯ НАПРЯЖЕНИЙ В ВЫСОКОЭНТРОПИЙНЫХ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ СТЕКЛАХ

С.Л. Щербаков<sup>1</sup>, Г.В. Афонин<sup>1</sup>, Н.П. Кобелев<sup>2</sup>, В.А. Хоник<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Воронежский государственный педагогический университет, Воронеж, Россия

<sup>2</sup>Институт физики твердого тела РАН, Черноголовка, Россия

shcherbakov.sl@yandex.ru

Высокоэнтропийные сплавы (ВЭС) впервые были получены в начале 2000-х гг. и до сих пор привлекают внимание исследователей, поскольку обладают уникальными свойствами в сравнении с обычными конструкционными сплавами: высокой твердостью, исключительной износостойкостью, устойчивостью к коррозии и окислению, жаропрочностью и др. [1]. Важнейшей характеристикой ВЭС считается энтропия смешения компонентов, которая определяется по формуле  $\Delta S_{mix} = -R \sum_{i=1}^N c_i \ln c_i$ , в которой  $R$  – молярная газовая постоянная,  $c_i$  – атомная доля  $i$ -го элемента и  $N$  – число элементов. Сплавы принято считать высокоэнтропийными, если  $\Delta S_{mix} \geq 1.5 R$ , что достигается в соединениях, содержащих не менее пяти основных металлических компонентов с долей каждого от 5 до 35 ат.% [2], при этом максимальные значения конфигурационной энтропии достигаются в случае эквиатомных составов.

Путем быстрой закалки расплавов ВЭС в начале 2010-х гг. были получены образцы многокомпонентных эквиатомных сплавов в некристаллическом состоянии [3]. Такие некристаллические сплавы стали называть высокоэнтропийными металлическими стеклами (ВЭС) [3]. Как показали многочисленные исследования последнего десятилетия, ВЭС сочетают в себе ряд уникальных характеристик стандартных металлических стекол и кристаллических высокоэнтропийных сплавов: высокую релаксационную стойкость, высокую коррозионную стойкость, способность к сверхпластической формовке, высокие твердость, износостойкость, стойкость к царапанью, способность к полировке до практически атомно-гладкой поверхности, чрезвычайно большие пределы упругости и прочности и др. [4-5].

Некристаллическая структура ВЭС определяет термодинамический стимул для структурной релаксации, которая приводит к изменению ряда физических свойств при термообработке. В настоящее время известно, что ВЭС являются более устойчивыми к кристаллизации в сравнении со стандартными металлическими стеклами (МС). При этом вопрос взаимосвязи релаксационной способности с высокоэнтропийным состоянием ВЭС до сих пор остается неясным. Такую связь можно ожидать, поскольку скорость ползучести и релаксации напряжений контролируется энергией активации, которая, как принято считать, определяется нерелаксированным модулем сдвига. Последний, в свою очередь, в рамках межузельной теории Гранато определяет избыточные термодинамические потенциалы.

В настоящей работе посредством изучения кинетики релаксации крутящего момента исследовалась релаксационная способность ВЭС в сравнении со стандартными металлическими стеклами. Для исследований были выбраны стекла  $Zr_{46}Cu_{36.8}Ag_{9.2}Al_8$ ,  $Pd_{43.2}Cu_{28}Ni_{8.8}P_{20}$ ,  $Zr_{35}Hf_{13}Al_{11}Ag_8Ni_8Cu_{25}$ ,  $Zr_{40}Hf_{10}Ti_4Y_1Al_{10}Cu_{25}Ni_7Co_2Fe_1$  и  $Ti_{16.67}Zr_{16.67}Hf_{16.67}Cu_{16.67}Ni_{16.67}Be_{16.67}$ , первые два из которых являются стандартными МС (энтропия смешения  $1.15R$  и  $1.25R$ , соответственно), и три ВЭС (энтропия смешения  $1.63R$ ,  $1.66R$  и  $1.79 R$ , соответственно). Образцы прямоугольного сечения вырубались из ленты, приготовленной методом одновалкового спиннингования, с помощью специальных гильотинных пресс-ножниц. Измерения релаксации крутящего момента осуществлялись с помощью специальной деформационной крутильной микромашины в процессе линейного нагрева со скоростью 3 К/мин. Свежеприготовленные образцы в исходном состоянии нагружались при комнатной температуре начальным крутящим моментом  $M_0$  так, что

напряжения на поверхности образцов достигали значения 250 МПа и далее в процессе нагрева с постоянной скоростью измерялась релаксация напряжений. Результаты измерений представлены на Рис.1 в виде зависимостей относительного крутящего момента  $M/M_0$  ( $M_0$  – первоначально приложенный крутящий момент) от нормированной температуры  $T/T_g$ . Стрелками на этом рисунке показаны температуры начала интенсивной релаксации крутящего момента. Для стандартных стекол мы видим значения  $0.65T_g$  и  $0.7T_g$ . Из рисунка также видно, что интенсивная релаксация высокоэнтропийных стекол начинается при существенно более высоких температурах  $0.73T_g$  -  $0.84T_g$ . Кроме этого, величина остаточных напряжений при температуре стеклования  $T_g$  очень близка к нулю для стандартных стекол, в то время как напряжения на образцах ВЭМС падают лишь до 9%, 23% и 70% для  $Zr_{35}Hf_{13}Al_{11}Ag_8Ni_8Cu_{25}$ ,  $Zr_{40}Hf_{10}Ti_4Y_1Al_{10}Cu_{25}Ni_7Co_2Fe_1$  и  $Ti_{16.67}Zr_{16.67}Hf_{16.67}Cu_{16.67}Ni_{16.67}Be_{16.67}$ , соответственно. При этом падение напряжений до нулевого значения на образцах последних двух ВЭМС с наибольшими значениями энтропии смешения достигается лишь при температурах  $1.1T_g$  и  $1.24T_g$ .

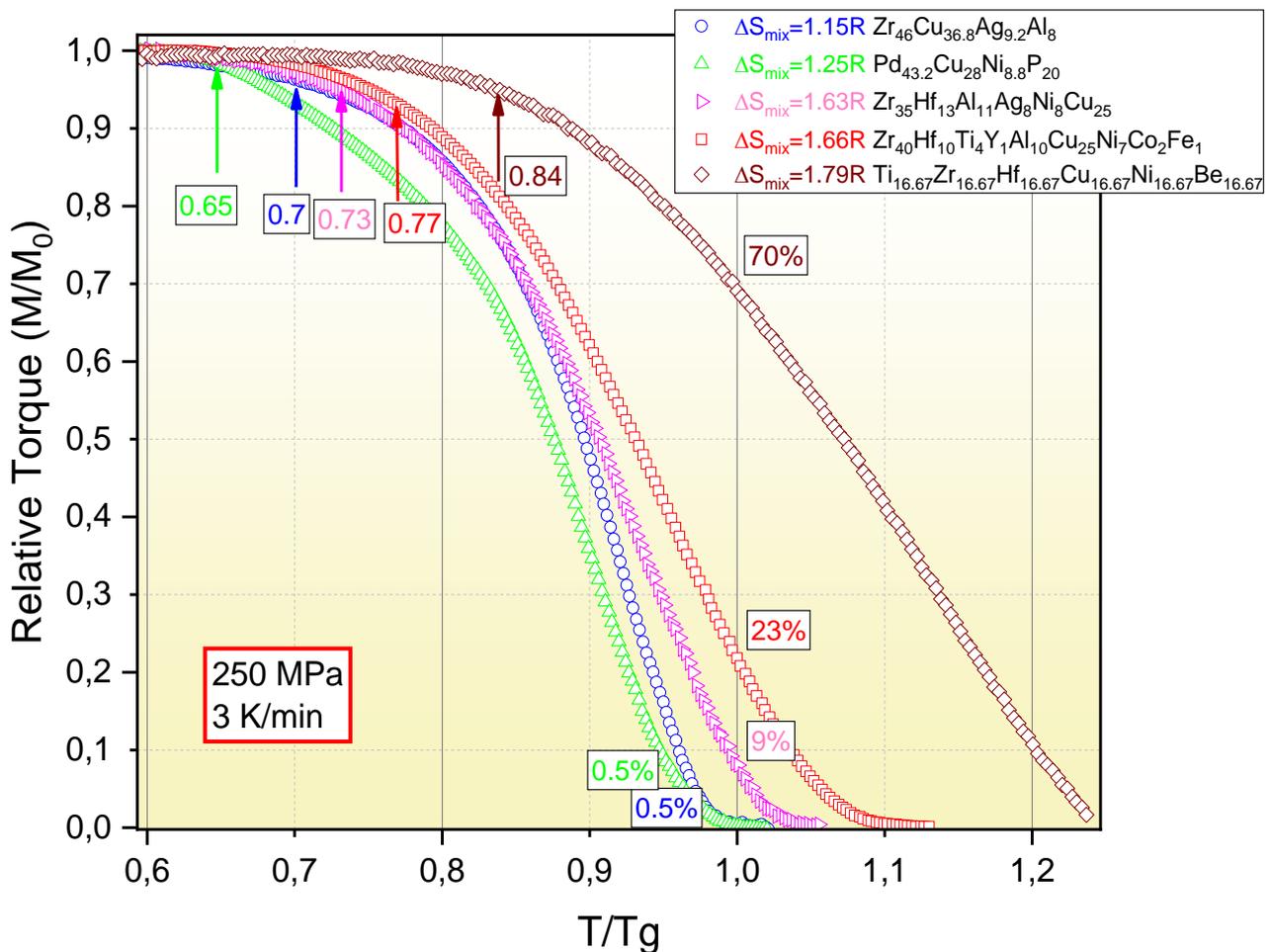


Рис.1. Кинетика релаксации крутящего момента для стандартных стекол  $Zr_{46}Cu_{36.8}Ag_{9.2}Al_8$ ,  $Pd_{43.2}Cu_{28}Ni_{8.8}P_{20}$  (энтропия смешения  $S_{mix}$  равна 1.15R и 1.25R, соответственно) и высокоэнтропийных металлических стекол  $Zr_{35}Hf_{13}Al_{11}Ag_8Ni_8Cu_{25}$ ,  $Zr_{40}Hf_{10}Ti_4Y_1Al_{10}Cu_{25}Ni_7Co_2Fe_1$  и  $Ti_{16.67}Zr_{16.67}Hf_{16.67}Cu_{16.67}Ni_{16.67}Be_{16.67}$  (энтропия смешения 1,63R, 1.66R и 1.79 R, соответственно) при скорости нагрева 3 К/мин в зависимости от нормированной температуры  $T/T_g$ . Температуры начала интенсивной релаксации напряжений показаны стрелками. Видно, что интенсивная релаксация высокоэнтропийных стекол начинается при существенно более высоких температурах.

Стоит отметить, что практически во всех случаях наблюдается корреляция между значением конфигурационной энтропии (энтропии смешения) и степенью релаксации крутящего момента при температурах вблизи  $T_g$ . Однако, нарушение этой зависимости наблюдается для двух стандартных металлических стекол со средней энтропией смешения. Это может быть связано с тем, что  $Pd_{43.2}Cu_{28}Ni_{8.8}P_{20}$  является одним из лучших стеклообразующих сплавов, а также это стекло обладает наибольшей способностью к сверхпластической формовке. Это в свою очередь может быть связано с особенностями температурной зависимости вязкости этого стекла и показывает, что роль энтропии смешения, а также избыточной энтропии стекла в сравнении с кристаллом существенная, но не всегда определяющая. Тем не менее, основываясь на полученных результатах измерений релаксации напряжений, можно сделать вывод о меньшей релаксационной способности ВЭМС в сравнении со стандартными МС. При этом релаксационная способность в большинстве случаев падает с ростом конфигурационной энтропии. Это находится в хорошем соответствии с результатами измерений ползучести, что в очередной раз подтверждают гипотезу о том, что релаксационная способность ВЭМС контролируется избыточной энтропией стекла по отношению к материнскому кристаллу [6,7]. Если при этом учесть, что избыточная энтропия  $\Delta S$  отражает степень структурной неупорядоченности стекол [8] и их склонность к релаксации при термообработке, можно сделать вывод о том, что ВЭМС более упорядочены в сравнении со стандартными МС и менее склонны к процессам структурной релаксации при термообработке [7,8], что в свою очередь может представлять особый интерес для практического применения этих материалов.

#### Литература

1. M.H. Tsai, J.W. Yeh. High-entropy alloys: a critical review. *Materials Research Letters* 2014, v.2, p.107.
2. J.W. Yeh, S.K. Chen, S. J. Lin, J.Y. Gan, T. S. Chin, T.T. Shun, C.H. Tsau, and S.Y. Chang. Nanostructured high-entropy alloys with multiple principal elements: novel alloy design concepts and outcomes. *Advanced Engineering Materials* 2004, v.6, p.299.
3. W.H. Wang. High-entropy metallic glasses. *The Journal of The Minerals, Metals & Materials Society*, 2014, v.66, p.2067.
4. Y. Tong, J.C. Qiao, C. Zhang, J.M. Pelletier, Y. Yao. Mechanical properties of  $Ti_{16.7}Zr_{16.7}Hf_{16.7}Cu_{16.7}Ni_{16.7}Be_{16.7}$  high-entropy bulk metallic glass. *Journal of Non-Crystalline solids*, 2016, v.452, p.57-61.
5. Y. Chen, Z.W. Dai, J.Z. Jiang. High entropy metallic glasses: Glass formation, crystallization and properties. *Journal of Alloys and Compounds*, 2021, v.866, p.158852.
6. G.V. Afonin, J.C. Qiao, A.S. Makarov, R.A. Konchakov, E.V. Goncharova, N.P. Kobelev, V. A. Khonik. High entropy metallic glasses, what does it mean? // *Appl. Phys. Lett.* 2024. V.124, P.151905.
7. Р.А. Кончаков, А. С. Макаров, Г. В. Афонин и др. Связь хрупкости металлических стекол с энтропией смешения и избыточной энтропией по отношению к материнскому кристаллу // *Письма в ЖЭТФ*, том 119, вып. 6, с. 446 – 451
8. A.S. Makarov, G.V. Afonin, R.A. Konchakov, V.A. Khonik, J.C. Qiao, A.N. Vasiliev, N.P. Kobelev. Dimensionless parameter of structural ordering and excess entropy of metallic and tellurite glasses // *Scr. Mater.* 2024, v.239, p.115783

Работа поддержана Российским научным фондом в рамках проекта № 23-12-00162.

## ОСОБЕННОСТИ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ В ТОНКИХ ПЛЕНКАХ СИСТЕМЫ Cr-Mn-W

А.А. Юшков<sup>1</sup>, А.С. Калашникова<sup>1</sup>, А.А. Фещенко<sup>1</sup>, В.О. Васьковский<sup>1,2</sup>,  
В.Н. Лепаловский<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Уральский федеральный университет им. Б.Н. Ельцина, 620002 Екатеринбург

<sup>2</sup>Институт физики металлов им. М.Н. Михеева УрО РАН, Екатеринбург

yushkov.anton@urfu.ru

Тонкие пленки системы ферромагнетик/антиферромагнетик в настоящее время представляют интерес как основа для создания оперативной магнитнорезистивной памяти MRAM и устройств спинтроники [1,2]. В таких средах антиферромагнетик способствует закреплению магнитного момента в прилежащем ферромагнитном слое посредством эффекта обменного смещения [2]. Антиферромагнитный материал должен обладать высокой температурной стабильностью свойств, высоким удельным сопротивлением и коррозионной стойкостью. К таким материалам относится сплав Cr-Mn [3,4]. Однако эффективность обменного взаимодействия напрямую связана с энергией магнитной анизотропии  $E_a$  антиферромагнетика, и, как показывают проведенные ранее исследования, для бинарного сплава Cr-Mn характерна относительно низкое значение  $E_a$  [4]. Энергией магнитной анизотропии пропорциональна константе магнитной анизотропии и объему кристаллитов. Таким образом,  $E_a$  может быть повышена как путем увеличения объема антиферромагнитных кристаллов, так и путем увеличения значения константы анизотропии. Данные параметры могут быть изменены путем допирования материала. В качестве допанта был выбран вольфрам, который за счет спин-орбитальной связи и гибридизации энергетических подзон, может усиливать анизотропию сплавов 3d-металлов [5]. В данной работе исследовалось влияние содержания W и толщины пленки на рост кристаллов.

В целях исследования процессов кристаллизации в тонких пленках системы Cr-Mn-W были получены две серии образцов. В первой серии пленок постоянного состава  $(Cr_{70}Mn_{30})_{85}W_{15}$  варьировалась толщина пленок от 15 до 65 нм. Во второй серии пленок постоянной толщиной 50 нм менялся состав от 3 до 30 массовых процентов W. Образцы были получены магнетронным распылением на установке AJA ATC Orion-8 в атмосфере Ar при давлении  $2 \cdot 10^{-3}$  мм рт. ст. Применялся режим сораспыления мишеней Cr, Mn и W; путем регулирования мощности, подводимой к мишеням, изменялся состав слоя. Параллельно плоскости подложки прикладывалось постоянное магнитное поле напряженностью 250 Э и высокочастотное электрическое смещение мощностью 14 Вт. Напыление производилось на кристаллы NaCl для дальнейшего отделения. Подложки покрывались защитным аморфным слоем Ta (5нм), так же защитный слой напылялся поверх основного. Толщина контролировалась с помощью стилусного профилометра Dektak 150. Исследование структуры пленок было проведено на просвечивающем электронном микроскопе (ПЭМ) JEOL JEM-2100, оснащенный катодом Шоттки, при ускоряющем напряжении 200 кВ. Были выполнены съемки в режимах светлого и темного поля, дифракции, высокого разрешения.

### Образцы переменной толщины

В образце пленки толщиной с толщиной слоя Cr-Mn-W 15 нм, Рис. 1 а, не наблюдается кристаллического контраста в режиме светлого поля. Посредством дифракции и съемки в режиме темного поля в образце выявляются монокристаллы фазы Cr (ОЦК 229) с ориентировкой оси зоны [001], средним размером 0,6 мкм, в окружении нанодисперсной матрицы. Образец с толщиной основного слоя 30 нм, Рис. 1 б, замощен кристаллами фазы Cr произвольных форм и ориентировок осей зон, средним размером 1,3 мкм, содержащих зонно-осевые картины (ЗОК) и изгибные контуры (ИК). Наличие ИК и ЗОК указывает на сильное внутреннее искажение кристаллической решетки [6]. Образец толщиной основного слоя 65 нм, Рис. 1 в, содержит кристаллы в аморфной матрице, диаметрами порядка 2 мкм. Кристаллизация так же в фазе Cr, ориентировка [001].

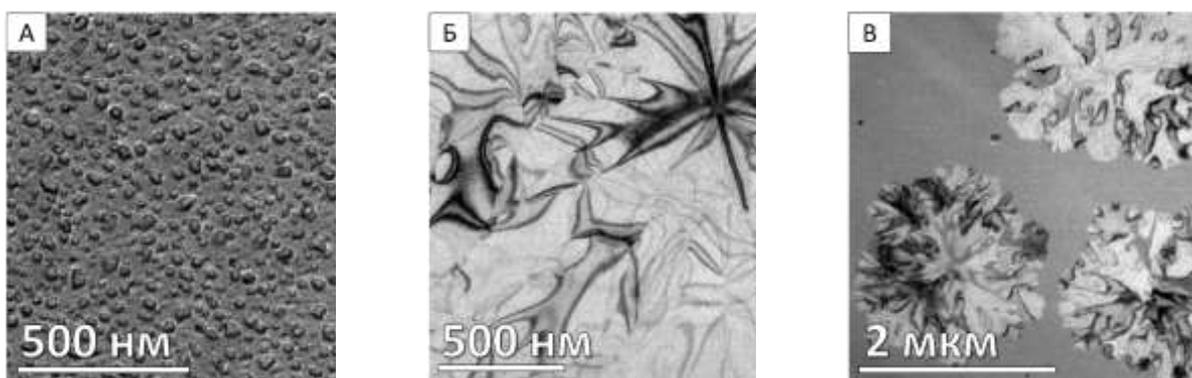


Рисунок 1. ПЭМ-снимки образцов системы Cr-Mn-W различной толщины: а – 15 нм; б – 30 нм; в – 65 нм.

### Образцы переменного состава

Добавление 3% W по массе к системе Cr-Mn приводит к формированию в пленке монокристаллов размером порядка 0,3 мкм, чего не наблюдается в пленке чистого Cr-Mn (мелкокристаллической). Кристаллы видны в режимах ПЭМ светлого и темного полей по ИК и ЗОК, Рис. 2 а, б. В образце с содержанием W 15% по массе средний размер кристаллов составил 1,7 мкм, их границы хорошо различимы как в светлом, так и темном поле, Рис. 2 в, г, ориентировка [001]. В образце с 30% W кристаллиты образуют дендритные структуры, радиально расходящиеся из немногочисленных центров кристаллизации, Рис. 2 д, е. Средний размер вытянутых кристаллитов 2,4х0,4 мкм, ориентировки фазы Cr произвольны.

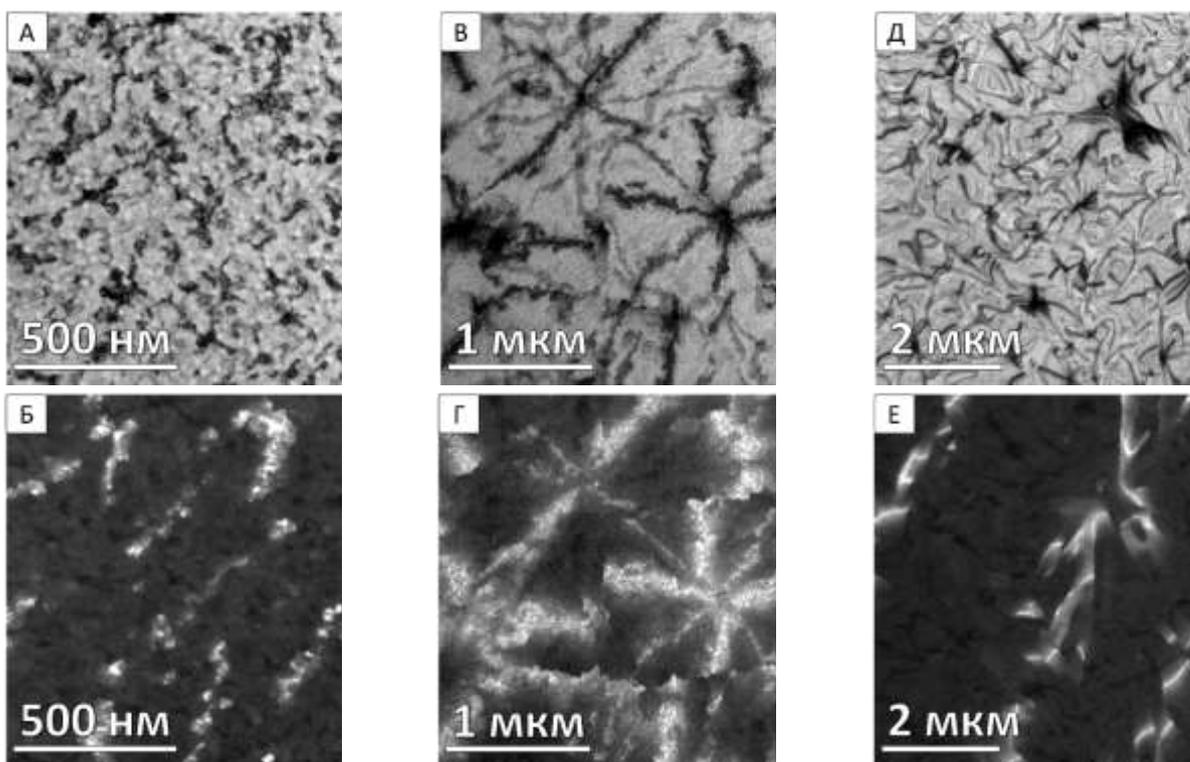


Рисунок 2. ПЭМ-снимки образцов системы Cr-Mn-W различного состава: а – 3% W; б – 15% W; в – 30% W.

У центральных и вторичных рефлексов полученных электронограмм часто видны побочные пятна, Рис. 3 а, б, симметрия расположения которых повторяет симметрию основной картины. На снимках высокого разрешения, Рис. 3 б, видны полосы муара. В совокупности это указывает на слоистую структуру образцов, с регулярным

рассогласованием межплоскостных расстояний. Этот эффект заметен в образцах от 5% W и от 30 нм толщины.

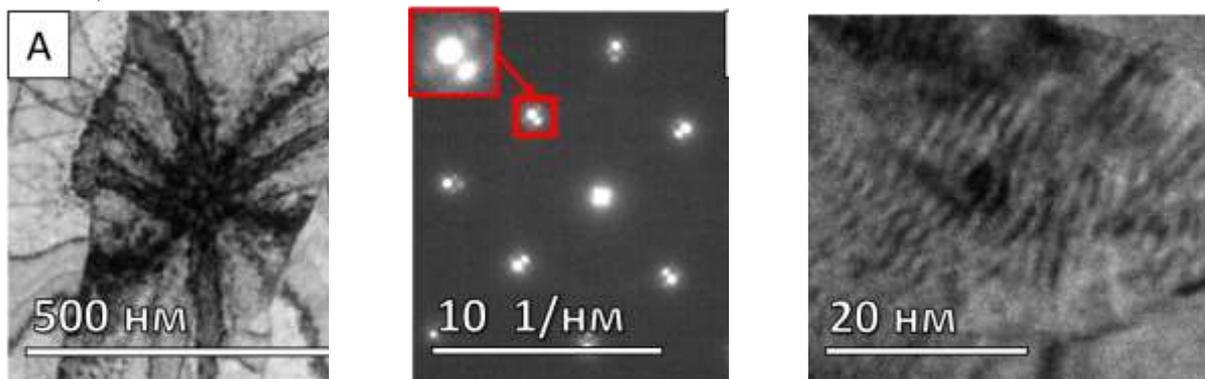


Рисунок 3. а – ЗОК в образце Cr-Mn-W; б – соответствующая электронограмма ориентировки [001] Cr и рефлексами, окруженными побочными дифракционными пятнами (один из них на врезке); в – картина муара в образце.

Таким образом, кристаллизация усиливается в пленках толщиной свыше 15 нм – растет число центров кристаллизации и площадь, заполненная кристаллической фазой. Кристаллизация подавляется при толщине пленки свыше 65 нм.

С ростом содержания вольфрама в пленках уменьшается число центров кристаллизации, при сохранении общей кристаллической структуры пленки. Изменение морфологии пленок, появление большого числа ЗОК, отвечающих произвольным кристаллографическим ориентировкам, обилие картин муара указывают на рост разупорядочения кристаллической решетки в образцах. При дальнейшем повышении содержания вольфрама ожидаема аморфизация пленок, либо смена фазового состава.

#### Литература

1. Gomonay, E. V., & Loktev, V. M. (2014). Spintronics of antiferromagnetic systems. *Low Temperature Physics*, 40(1), 17-35.
2. O'grady, K., Fernandez-Outon, L. E., & Vallejo-Fernandez, G. (2010). A new paradigm for exchange bias in polycrystalline thin films. *Journal of Magnetism and Magnetic materials*, 322(8), 883-899.
3. Feng, W., Choi, J., Dung, D. D., Cho, S., & Hao, X. (2010). Structural and magnetic phase diagrams of epitaxial Cr-Mn alloy thin films. *Journal of Applied Physics*, 108(7).
4. Фещенко, А. А., Москалев, М. Е., Северова, С. В., Горьковенко, А. Н., Лепаловский, В. Н., Селезнева, Н. В., Васьковский, В. О. (2023). Влияние структурно-композиционных факторов на реализацию эффекта обменного смещения в пленках (Cr-Mn)/Fe 20 Ni 80. *Fizika metallov i metallovedenie*, 124(9), 830-837.
5. Васьковский, В. О., Волочаев, М. Н., Горьковенко, А. Н., Кравцов, Е. А., Лепаловский, В. Н., Фещенко, А. А. (2021). Структурные особенности и магнитные свойства пленок Co-W. *Физика твердого тела*, 63(7), 915-922.
6. Kolosov, V. Y., & Thölen, A. R. (2000). Transmission electron microscopy studies of the specific structure of crystals formed by phase transition in iron oxide amorphous films. *Acta Materialia*, 48(8), 1829-1840.

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки РФ, проект FEUZ- 2023- 0020.

# САМОРАСТПРОСТРАНЯЮЩИЙСЯ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫЙ СИНТЕЗ НИТРИДНО-КАРБИДНЫХ ПОРОШКОВЫХ КОМПОЗИЦИЙ Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>- SiC

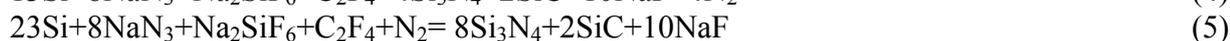
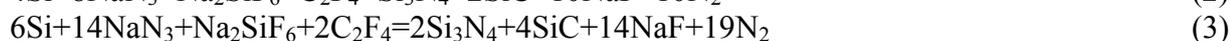
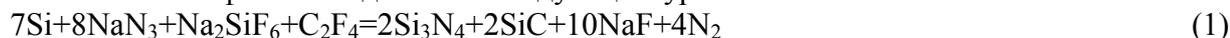
**А.Ф. Якубова, Ю.В. Титова, Г.С. Белова, И.А. Уварова**

*Самарский государственный технический университет, г. Самара*  
minekhanovaaf@mail.ru

Благодаря, своим превосходным механическим свойствам при повышенных температурах Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> и SiC хорошо известны, как идеальные материалы для высокотемпературных конструкционных материалов среди многих керамических материалов. Однако, их механические свойства значительно отличаются. Например, Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> обладает превосходной ударной вязкостью и прочностью при комнатной температуре, но его высокотемпературная прочность часто ниже, чем у SiC, из-за скольжения границ зерен, ослабления стекловидных граничных фаз зерен и образования полостей [1]. Комбинация Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> и SiC обладает уникальным сочетанием хороших механических характеристик, химической инертности, высокой износостойкости, коррозионной стойкости, стойкости к тепловому удару, ударной вязкости и термической стабильности, и, соответственно, были предприняты многочисленные усилия для разработки объемного Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-композиции на основе карбида кремния для использования преимуществ обоих компонентов [2, 3].

По сравнению с другими методами, метод самораспространяющегося высокотемпературного синтеза привлекателен тем, что время процесса получения порошковых композиций невелик, а низкие энергозатраты и высокий выход чистых продуктов являются явным преимуществом [4].

В настоящей работе представлены экспериментальные результаты получения Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-SiC с использованием галоидной соли и азиды натрия по технологии СВС-Аз с мольным соотношением фаз от 1:4 до 4:1 по следующим уравнениям:



В качестве исходного сырья использовались: порошок Si марки КР0 (содержание основного вещества ≥ 98,8 мас.%), порошок NaN<sub>3</sub> классификации «Ч» (содержание основного вещества ≥ 98,71 мас.%), порошок Na<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub> классификация «Ч» (содержание основного вещества 99,1 мас.%), порошок C<sub>2</sub>F<sub>4</sub> марки MDLV 312 (содержание основного вещества ≥ 99,00 мас.%), Исследования проводились на образцах цилиндрической формы диаметром D = 30 мм. Высота образцов определялась из выражения: H = 1,5·D. Давление азота в реакторе составляло 4 МПа.

В ходе экспериментов были определены морфологии частиц (рис. 1 а-1 д) полученного порошка, количественный рентгенофазовый анализ. Которые показали образование нужных нам фаз, результаты показаны в таблице 1.

Таблица 1. Параметры горения шихтовых композиций для синтеза Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-SiC

Составы шихтовых композиций в соответствии с реакциями (1)–(5)	Состав продуктов горения, масс. %			
	β-Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	SiC	C	Si
7Si+8NaN <sub>3</sub> +Na <sub>2</sub> SiF <sub>6</sub> +C <sub>2</sub> F <sub>4</sub>	72,9	17,0	10,1	-
4Si+8NaN <sub>3</sub> +Na <sub>2</sub> SiF <sub>6</sub> +C <sub>2</sub> F <sub>4</sub>	62,4	29,5	6,3	-
6Si+14NaN <sub>3</sub> +Na <sub>2</sub> SiF <sub>6</sub> +2C <sub>2</sub> F <sub>4</sub>	57,2	29,2	10,4	3,2
13Si+8NaN <sub>3</sub> +Na <sub>2</sub> SiF <sub>6</sub> +C <sub>2</sub> F <sub>4</sub>	83,0	11,3	5,7	-
23Si+8NaN <sub>3</sub> +Na <sub>2</sub> SiF <sub>6</sub> +C <sub>2</sub> F <sub>4</sub> +N <sub>2</sub>	84,8	6,0	6,2	3,0

На рисунке 1 представлены результаты микроструктурного анализа продуктов горения смеси « $x\text{Si}-y\text{NaN}_3-z\text{Na}_2\text{SiF}_6-u\text{C}_2\text{F}_4-\text{N}_2$ » после операции промывки в дистиллированной воде.

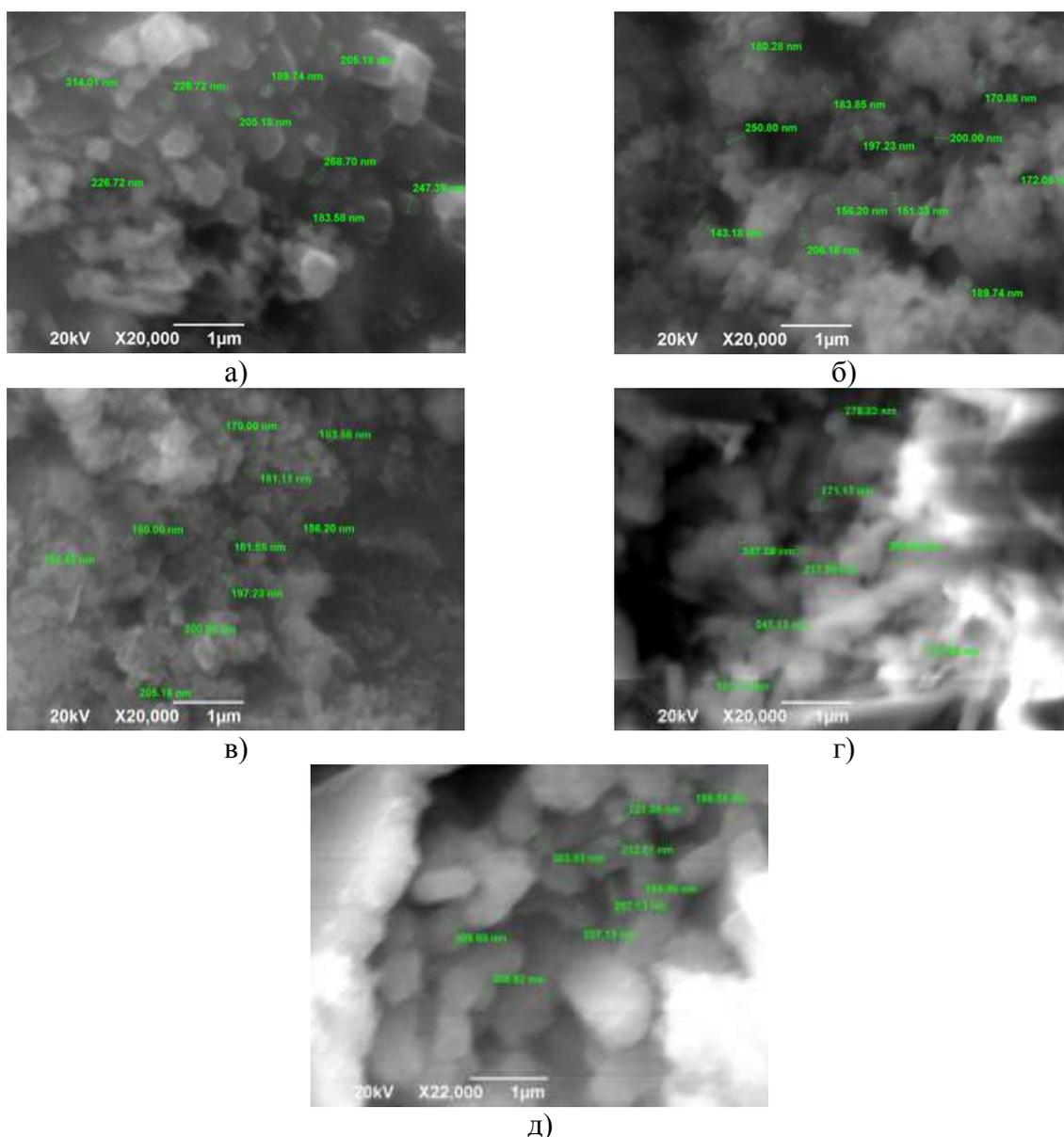


Рис.1. Морфология частиц продуктов горения исходных смесей уравнений (1)–(5):  
а)  $7\text{Si}+8\text{NaN}_3+\text{Na}_2\text{SiF}_6+\text{C}_2\text{F}_4$ , б)  $4\text{Si}+8\text{NaN}_3+\text{Na}_2\text{SiF}_6+\text{C}_2\text{F}_4$ , в)  $6\text{Si}+14\text{NaN}_3+\text{Na}_2\text{SiF}_6+2\text{C}_2\text{F}_4$ ,  
г)  $13\text{Si}+8\text{NaN}_3+\text{Na}_2\text{SiF}_6+\text{C}_2\text{F}_4$ , д)  $23\text{Si}+8\text{NaN}_3+\text{Na}_2\text{SiF}_6+\text{C}_2\text{F}_4+\text{N}_2$ .

Из представленных данных с учетом результатов рентгенофазового анализа можно сделать вывод о том, что в результате горения исследуемых систем образуется волокна нитрида кремния и равноосные частицы карбида кремния размером частиц от 100 нм до 350 нм.

Таким образом, методом СВС-Аз удается получить высокодисперсную композицию  $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiC}$ , однако наряду с целевыми фазами присутствует свободный углерод от 5,7 до 10,4 масс. % и свободный кремний для соотношения фаз 1:4 (3,2 масс. %) и 4:1 (3,0 масс. %). Высокодисперсную композицию  $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiC}$  такого состава можно использовать в качестве эффективных модификаторов литейных алюминиевых сплавов и армирующей фазы в дисперсно-упрочненных алюмоматричных композитах с повышенными свойствами.

#### Литература

1. T. Hirano, K. Niihara, Microstructure and mechanical properties of Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/SiC composites, Mater. Lett. 22 (1995) 249–254, <https://doi.org/10.3724/SP.J.1077.2014.13469>.
2. S. Wang, J. Li, W. Yuan, H. Zhu, C. Deng, Effect of sintering temperature and particle size on porous SiC/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> composite ceramics, Adv. Mater. Res. (2012) 449–452. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMR.399-401.449>, 399–401.
3. C. Real, J.M. Cordoba, M.D. Alcalá, Synthesis and characterization of SiC/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> composites from rice husks, Ceram. Int. 44 (2018) 14645–14651, <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.05.090>
4. Zientara D., Mirosław M.B., Lis J. Alon-based materials prepared by SHS technique. JEurCeramSoc2007;27: 775–9.

*Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (тема №FSSE-2023-0003) в рамках государственного задания Самарского государственного технического университета.*

# ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКАЯ ДЕГРАДАЦИЯ ГУМИНОВЫХ КИСЛОТ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ВОЛОКОН ФЕРРИТА НИКЕЛЯ, ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ ЭЛЕКТРОФОРМОВАНИЯ

**Якупов Р.Ц.<sup>1,2</sup>, Яблонский И.В.<sup>1,3</sup>, Герасименко Ю.Е.<sup>1</sup>, Бузько В.Ю.<sup>1,2,3</sup>**

<sup>1</sup> Кубанский Государственный Университет, Краснодар

<sup>2</sup> Кубанский Государственный Аграрный Университет, Краснодар

<sup>3</sup> Кубанский Государственный Технологический Университет, Краснодар

yakupov@nano-fiber.ru

Большинство природных водоёмов, в том числе не подвергнутых антропогенному воздействию загрязнены гуминовыми веществами, такими как гуминовые кислоты и фульвокислоты. Использование таких вод в бытовых целях без предварительной водоподготовки может привести к образованию канцерогенных и токсичных производных гуминовых веществ [1].

Одним из наиболее перспективных решений данной проблемы является фотокаталитическое окисление загрязняющих гуминовых веществ. Данный метод является высокоэкологичным и экономическим выгодным [2].

Наиболее изученным фотокатализатором на сегодняшний день является диоксид титана ( $\text{TiO}_2$ ) [3]. Несмотря на высокую фотокаталитическую активность этого материала значение ширины запрещенной зоны  $\text{TiO}_2$  (3,2 эВ) не позволяет использовать в качестве источника излучения видимый свет.

Для решения данной проблемы было предложено использовать полупроводники с меньшим значением ширины запрещённой зоны (1,5-2,0 эВ). Такими материалы являются ферриты, например никель-цинковый феррит, фотокаталитическая активность которого была изучена ранее [4]. Также в работе [4] было продемонстрировано, что большое влияние на фотокаталитическую активность оказывает высокая удельная площадь поверхности фотокатализатора, которой обладают материалы, полученные методом электроформования.

В данной работе изучены фотокаталитические свойства волокон никелевого феррита. Для их получения в 10%-ном водном растворе поливинилового спирта были растворены нитраты никеля (II) и железа (III), данный раствор был подвергнут электроформованию. Полученные прекурсорные волокна сушили при температуре 85 °С для удаления остатков растворителя, после чего обжигали в муфельной печи при температуре 600 °С.

Морфологию поверхности полученного волокнистого материала изучали сканирующей электронной микроскопией. Диаметр полученных волокон варьируется от 600 нм до 1 мкм. Изготовленные волокна феррита никеля состоят из наноразмерных частиц.

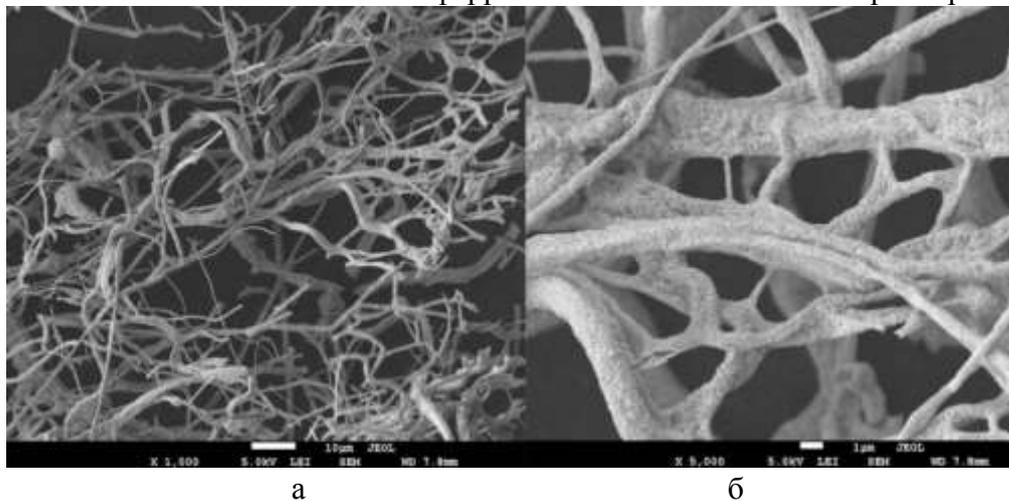


Рис. 1. Микрофотографии с увеличением  $\times 1500$  (а),  $\times 5000$  (б) микроструктуры синтезированного образца феррита никеля.

На рисунке 2а представлены данные ИК-спектроскопии. На представленном ИК-спектре наблюдается интенсивная полоса на  $546\text{ см}^{-1}$ , отвечающая собственным валентным колебаниям связей Me-O в тетраэдрическом и октаэдрическом окружениях фазы никелевого феррита. В спектре комбинационного рассеяния (рис. 2б) синтезированных волокон феррита никеля на рис. 2б наблюдаются шесть рамановских активных мод первого порядка, отнесенных к  $A_{1g}(1)$ ,  $A_{1g}(2)$ ,  $T_{2g}(3)$ ,  $T_{2g}(2)$ ,  $E_g$  и  $T_{2g}(1)$ , что согласуется с литературными данными [3]. В ферритах-шпинелях наиболее сильные моды выше  $600\text{ см}^{-1}$  соответствуют симметричному растяжению кислорода в тетраэдрических группах  $AO_4$ , поэтому моды около  $690\text{ см}^{-1}$  в данном случае можно рассматривать как симметрию  $A_g$ , при этом, вследствие замены некоторых катионов железа на ионы никеля в тетраэдрическом окружении, полоса  $A_{1g}$  расщепляется на два рефлекса  $A_{1g}(1)$  и  $A_{1g}(2)$ . Пик  $E_g$  около  $330\text{ см}^{-1}$  обусловлен симметричным изгибом кислорода относительно катиона в тетраэдрическом окружении.  $F_{2g}(2)$  при  $420\text{ см}^{-1}$  и  $F_{2g}(3)$  при  $540\text{ см}^{-1}$  соответствуют колебаниям октаэдрической группы:  $F_{2g}(2)$  обусловлено асимметричным растяжением, а  $F_{2g}(3)$  - асимметричным изгибом кислорода.  $F_{2g}(1)$  при  $220\text{ см}^{-1}$  обусловлено трансляционным движением всего тетраэдра.

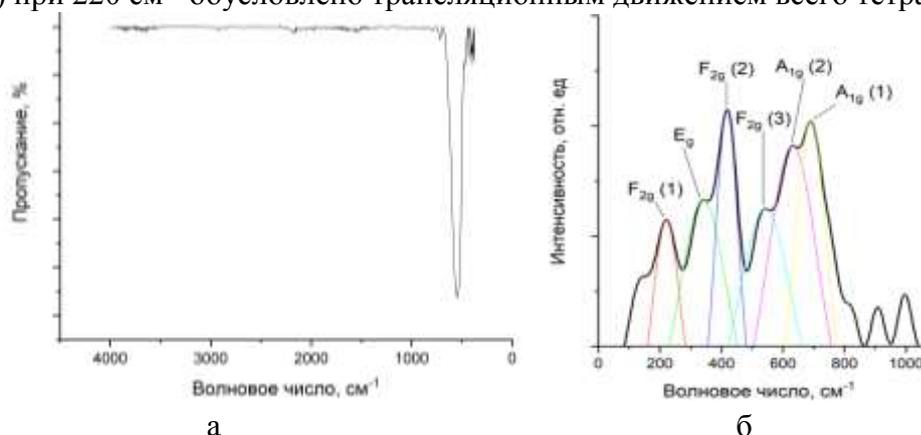


Рис. 2. ИК-спектр (а) и спектр комбинационного рассеяния (б) исследуемого образца.

Для полученного материала из спектра диффузного отражения, преобразованного в соответствии с уравнением Кубелки-Мунка, приведённом на рисунке 3а, с помощью соотношения Тауца было рассчитано значение ширины запрещенной зоны для волокон никелевого феррита, которое составило  $1,77\text{ эВ}$ . Данное значение ширины запрещенной зоны может свидетельствовать о том, что полученный материал может обладать фотокаталитической активностью при экспозиции под видимым светом.

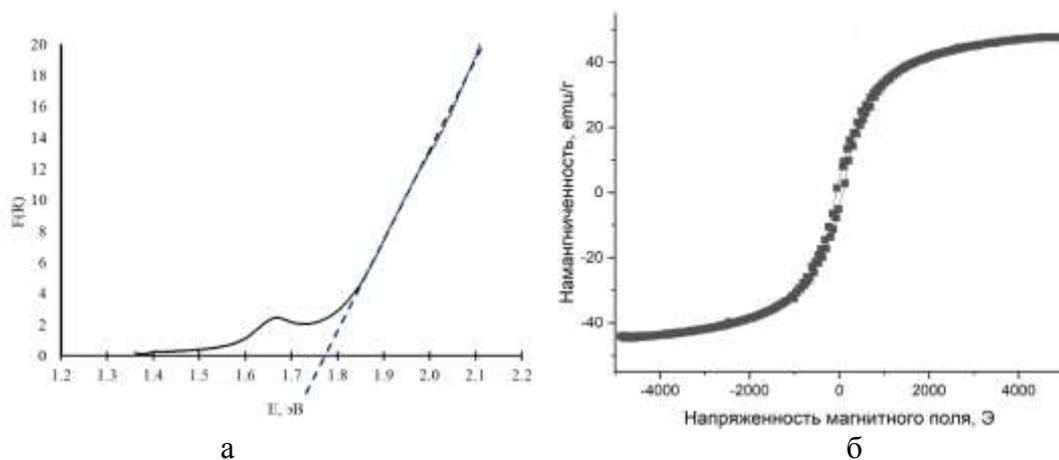


Рис. 3. Спектр диффузного отражения, преобразованный в соответствии с уравнением Кубелки-Мунка (а), петля магнитного гистерезиса (б).

Спектр магнитного гистерезиса волокон феррита никеля (рис 3б) демонстрирует выраженный магнитомягкий характер. Максимальное значение намагниченности насыщения

для изготовленных волокон  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  составляет 50,1 ед/г. Показанная высокая магнитная восприимчивость волокон никелевого феррита, облегчает манипуляцию ими в потоке жидкости с помощью внешнего магнитного поля.

Фотокаталитическая активность волокон никелевого феррита, по отношению к раствору гуминовых кислот, была изучена в проточном реакторе, схематичное изображение которого представлено на рисунке 4а. На рисунке 4б приведен спектр используемого источника излучения. Степень деградации гуминовых кислот контролировали спектрофотометрически, спектры поглощения представлены на рисунке 4в.

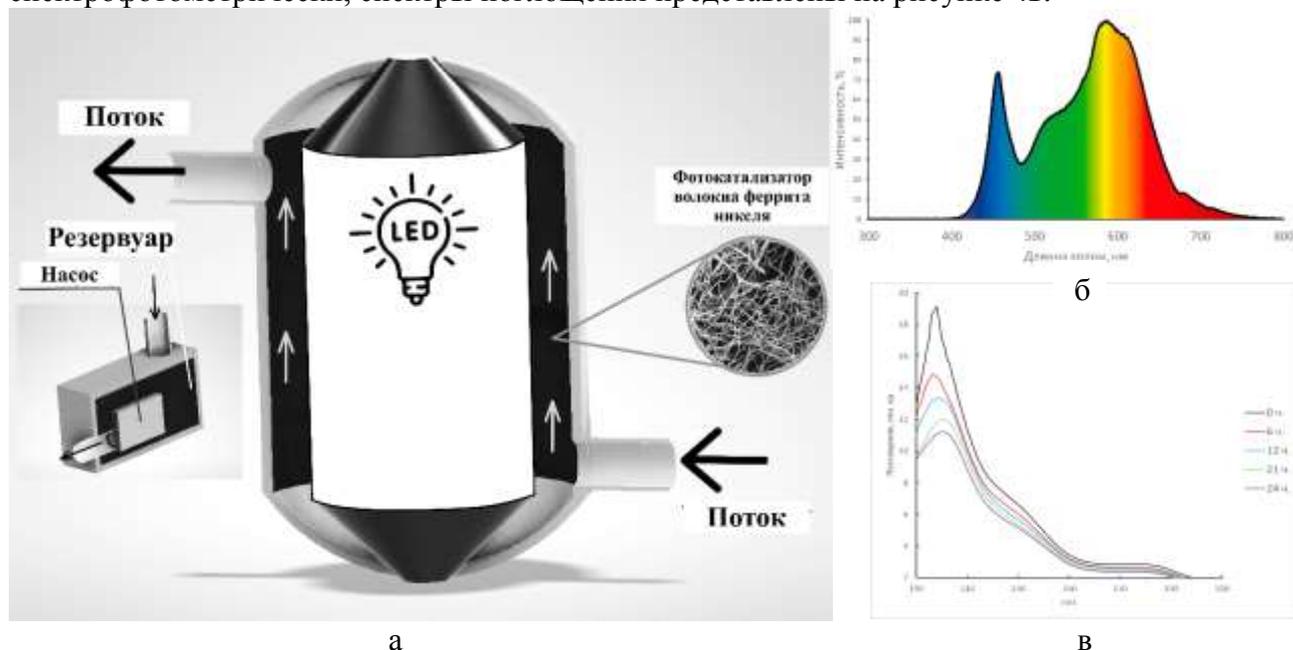


Рис. 4. Схема проточного реактора для изучения фотокаталитических свойств (а), спектр излучения используемого источника видимого излучения (б), спектры поглощения растворов гуминовых кислот (в).

Как видно на рисунке 4в форма линии поглощения раствора изменяется, что свидетельствует об окислительном распаде гуминовых веществ на низкомолекулярные предшественники, а падение общей интенсивности поглощения напрямую связано с полным разрушением гуминовых веществ. Степень деградации гуминовых веществ спустя 24 часа фотокаталитической очистки составила 43%.

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и образования РФ (проект государственного задания FZEN-2023–0006).

#### Литература

1. Lin, Q. Disinfection byproduct formation from algal organic matters after ozonation or ozone combined with activated carbon treatment with subsequent chlorination/ Q. Lin, F. Dong, C. Li, J. Cui // *Journal of Environmental Sciences*. – 2021. – V. 104. – P. 233-241.
2. Lee, D. E. State-of-the-art review on photocatalysis for efficient wastewater treatment: Attractive approach in photocatalyst design and parameters affecting the photocatalytic degradation/ Lee D.E., Kim M.K., Danish M., Jo W.K. // *Catalysis Communications*. – 2023. – P. 106764.
3. Armaković S. J. Titanium dioxide as the most used photocatalyst for water purification: An overview/ S. J. Armaković, M. M. Savanović, S. Armaković // *Catalysts*. – 2022. – V. 13. – №. 1. – P. 26.
4. Synthesis of Nanostructured Fibers of Nickel-Zinc Ferrite and Study of Their Photocatalytic Activity / S. N. Ivanin, V. Yu. Buz'ko, R. P. Yakupov [et al.] // *Russian Journal of General Chemistry*. – 2024. – V. 94, №. 3. – P. 608-615.
5. Kumar A., Sharma P., Varshney D. Structural, vibrational and dielectric study of Ni doped spinel Co ferrites:  $\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$  ( $x= 0.0, 0.5, 1.0$ )/ A. Kumar, P. Sharma, D. Varshney // *Ceramics International*. – 2014. – V. 40. – №. 8. – P. 12855-12860.

## ВЛИЯНИЕ ОРИЕНТАЦИИ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК НА МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НАНОКОМПОЗИТА Ni3Al

**У.И. Янковская<sup>1</sup>, П.В. Захаров<sup>1</sup>, М.Д. Старостенков<sup>2</sup>, А. С. Нарсеев<sup>1</sup>, А.В. Маркидонов<sup>3</sup>**

<sup>1</sup> Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого, Санкт-Петербург

<sup>2</sup> Алтайский государственный технический университет им. Ползунова, Барнаул

<sup>3</sup> Кузбасский гуманитарно-педагогический институт Кемеровского государственного университета, Новокузнецк

zalaevau@gmail.com

Углеродные нанотрубки (УНТ) в результате многолетних исследований признаны идеальным армирующим элементов высокопроизводительных композитов, имеющих широкое применение. В данной работе наноструктура моделируется как линейно-упругая композитная среда, состоящая из поликристалла с металлической матрицей и однородной цилиндрической углеродной нанотрубки с различными углами наклона.

Ключевые слова: поликристалл, моделирование, углеродная нанотрубка, механические свойства, молекулярная динамика.

Впервые попытка использовать механические свойства УНТ как армирующего элемента была применена в случае композитов с полимерной матрицей [1]. Успехи в данном направлении привели к экспериментам по армированию композитов с металлической матрицей с помощью УНТ [2, 3].

При изготовлении композитов, в частности с металлической матрицей, УНТ располагаются хаотично. В работе [4] обнаружили, что ориентация УНТ может влиять на предел прочности по сравнению с ориентацией чистого Al, и незначительно влиять на модуль упругости. В данной работе для изучения влияния угла наклона углеродных нанотрубок на механические свойства нанокompозитов рассмотрены молекулярные имитационные модели композита Ni<sub>3</sub>Al-УНТ. Углеродная нанотрубка моделируется как сплошной полый упругий материал цилиндрической формы с различными углами наклона. Нагрузка применена вдоль направления {001}. На рисунке 1 приведена имитационная модель с УНТ расположенной вдоль оси прикладываемой нагрузки.

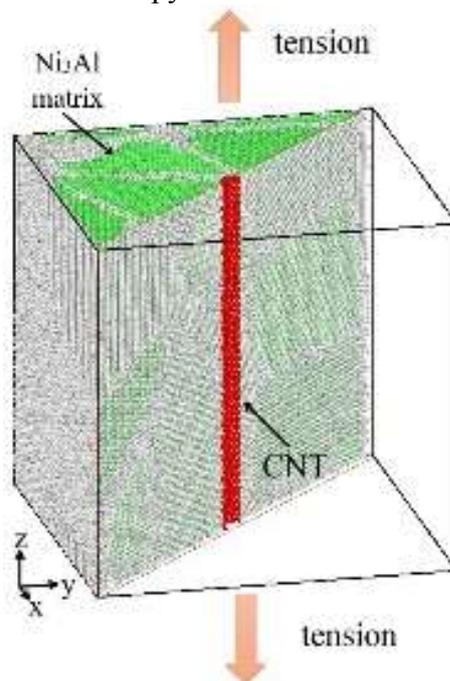


Рис. 1. Модель поликристалла Ni<sub>3</sub>Al с внедренной УНТ вдоль оси прикладываемой нагрузки

В таблице 1 приведены значения модуля Юнга и предела прочности для композита Ni3Al-УНТ с различными углами наклона.

Таблица 1. Значения Модуля Юнга и предела прочности для композита Ni3Al-УНТ

<i>Угол наклона УНТ, °</i>	<i>Модуль Юнга, ГПа</i>	<i>Предел прочности, ГПа</i>
0	212,34	8,3
30	210,78	5,8
45	209,15	4,5
90	208,23	3,7

Показано, что углеродные нанотрубки, расположенные вдоль направления приложенной нагрузки, имеют лучший армирующий эффект.

В данной работе выявлено, что с увеличением угла наклона УНТ от оси нагрузки предел прочности резко снижается с 8,3 до 3,7 ГПа. Отмечено, что ориентация УНТ в меньшей степени влияет на изменения модуля Юнга, но существенно влияет на предел прочности.

#### Литература

1. G. Lee, M. Sung, J.H. Youk, J. Lee, W.R. Yu // Improved tensile strength of carbon nanotube-grafted carbon fiber reinforced composites / Compos. Struct. 2019. № 220. pp. 580-591.
2. H.J. Choi, D.H. Bae // Strengthening and toughening of aluminum by single-walled carbon nanotubes / Mater. Sci. Eng. A. 2011. 528 (6). pp. 2412–2417.
3. A. Agarwal, S.R. Bakshi, D. Lahiri // Carbon Nanotubes: Reinforced Metal Matrix Composites / CRC Press. Boca Raton. 2018.
4. D. M. Park, J. H. Kim, S. J. Lee, G. H. Yoon // Analysis of geometrical characteristics of CNT-al composite using molecular dynamics and the modified rule of mixture (MROM) / Journal of Mechanical Science and Technology. 2018. Vol. 32(12). P. 5845–5853.

## ВЛИЯНИЕ ЧАСТИЦ $\text{FeZn}_{13}$ НА КОРРОЗИОННЫЕ СВОЙСТВА В ЦИНКОВОМ СПЛАВЕ

Абдрахманова Э.Д., Хафизова Э.Д., Поленок М.В.

*Уфимский университет науки и технологий, Уфа*  
[elmira.abdr2019@mail.ru](mailto:elmira.abdr2019@mail.ru)

Применение биорезорбируемых имплантатов в медицине облегчит постоперационное восстановление пациента, а также позволит избежать рисков, связанных с возникновением воспалительных реакций [1]. Цинк и его сплавы обладают подходящей скоростью коррозии, обеспечивающей растворение имплантата после заживления перелома [2]. Легирующие элементы играют важную роль в растворении цинковых сплавов в коррозионной среде. Цель настоящей работы установить влияние частиц в биорезорбируемом цинковом сплаве  $\text{Zn-1\%Fe-1\%Mg}$  на коррозионные свойства.

В настоящей работе проведены коррозионные испытания на биорезорбируемом цинковом сплаве  $\text{Zn-1\%Fe-1\%Mg}$ , содержащим частицы  $\text{FeZn}_{13}$ . Образцы исследовались в исходном состоянии и после кручения под высоким давлением (КВД) со степенью деформации 6.4% для достижения максимального измельчения структурных элементов.

Коррозионные испытания проводились гравиметрическим методом в соответствии с ASTM G1-03-E с разной выдержкой образцов в коррозионной среде – растворе Рингера (состав: 8,6 г/л NaCl; 0,3 г/л KCl; 0,25 г/л CaCl<sub>2</sub>, физраствор pH 7). Для поддержания pH=7 раствор постоянно обновляли, однако очистка и взвешивание производились только по истечении испытательного срока 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80 и 90 дней. Испытания проходили при постоянной температуре  $38 \pm 1$  °С. Скорость коррозии  $C_R$  мм/год рассчитывали согласно ASTM G3-6359.

В результате исследований обнаружено, что коррозия протекает интенсивнее за счет микрогальванического эффекта между фазой  $\text{FeZn}_{13}$ , выступающей в роли катода, и эвтектической структуры  $\text{Zn+Mg}_2\text{Zn}_{11}$ , выступающей в роли анода. Фаза представлена как частицами размером 1,5 мкм, так и крупными включениями до 280 мкм.

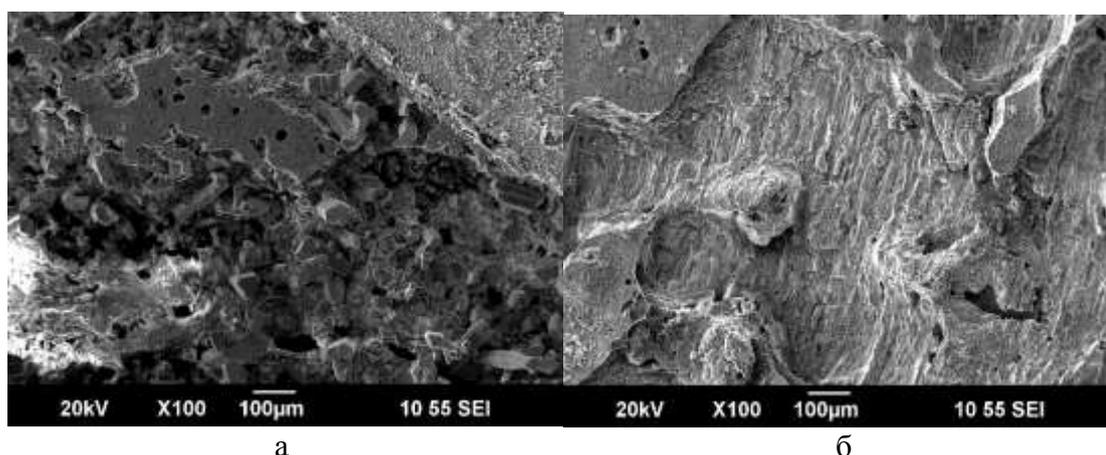


Рисунок 1. Рельеф поверхности в ходе коррозионных испытаний после выдержки 90 дней; а – исходное состояние, б – после деформации.

Интенсивное разрушение поверхности наблюдается в местах скопления частиц железосодержащей фазы. Деформационная обработка приводит к равномерному распределению частиц  $\text{FeZn}_{13}$  по всему объёму образца, что позволяет устранить язвенный характер коррозии, а также измельчает крупные частицы до 50 мкм.

*Работа выполнена за счет средств Программы стратегического академического лидерства Уфимского университета науки и технологий (ПРИОРИТЕТ-2030)".*

## ВЛИЯНИЕ ЭКСТРУЗИИ НА СТРУКТУРУ И ПРОЧНОСТНЫЕ СВОЙСТВА МАГНИЕВОГО СПЛАВА Mg-Zn-Ca

**Г.Д. Худододова, О.Б. Кулясова, Е.П. Волкова, Р.К. Исламгалиев, Р.З. Валиев**

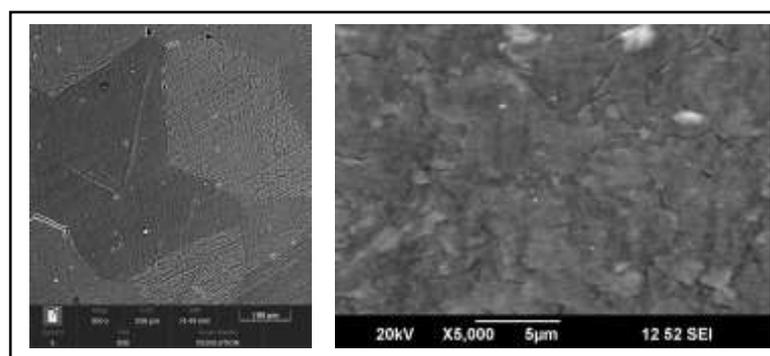
*Уфимский университет науки и технологий, Уфа*  
khudododova.gd@gmail.com

Магний – один из наиболее перспективных металлов для изготовления биоразлагаемых имплантатов, которые могут найти широкое применение в биомедицинских целях [1]. Тем не менее, при разработке новых имплантатов необходимо повысить прочностные свойства и коррозионную стойкость магниевых сплавов, сохраняя их биосовместимость при выборе легирующих элементов. В этом случае имплантат в целом поддерживал бы костеобразование [2], подавлял бы эффект экранирования напряжений, характерный для имплантатов из материалов, имеющих значительно более высокий модуль Юнга, чем человеческая кость [3], и полностью деградировал бы без каких-либо негативных последствий для организма человека.

Целью настоящей работы является определение прочностных характеристик объемных биомедицинских магниевых сплавов, полученных методом экструзии. В качестве исходного материала был выбран литой магниевый сплав Mg-1%Zn-0,06%Ca (вес.%), полученный с Соликамского завода. Образцы были подвергнуты гомогенизационному отжигу (для устранения дендритной ликвации) при температуре 450°C, в течение 24 часов с последующей закалкой в воду [4]. Далее для получения ультрамелкозернистой структуры образцы диаметром 10 мм были предварительно деформированы методом РКУП при температуре 350°C, и далее экструзии с коэффициентом вытяжки – 4 и степенью деформации равным 3,91 до проволоки диаметром 5 мм.

Структура гомогенизированного состояния состояла из крупных зерен размером 220 мкм, структура была неоднородной (рисунок 1, а). После экструзии неоднородность в структуре сохраняется, видны зерна размером от 500 нм до 3 мкм (рисунок 1б)

Механические испытания на растяжение гомогенизированных образцов показали предел прочности на 140 МПа, с пластичностью 15%. После обработки методом РКУП+экструзия предел прочности сплава увеличился до 335 МПа с сохранением пластичности 13%. Твердость была, соответственно, 44 HV и 81 HV (рисунок 2, таблица 1).



а

б

Рис. 1. Структура образцов Mg-1%Zn-0,06%Ca сплавов после: гомогенизационного отжига (а), экструзия (б)

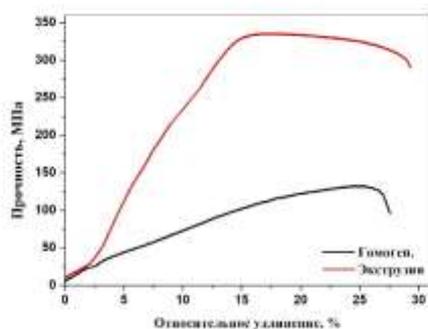


Рис. 2. Кривые механических испытаний на растяжение сплава Mg-1%Zn-0,06%Ca до и после экструзии

Таблица 1. Механические свойства на растяжение малых образцов и твердость сплава Mg-1%Zn-0,06Ca

Состояние	$\delta_B$ , МПа	$\delta$ %	HV
Гомогенизация	140	15	44
Экструзия	335	13	81

Работа выполнена при поддержке РФФ № 24-43-20015. Экспериментальная часть работы выполнена с использованием оборудования ЦКП «Нанотех» ФГБОУ ВО «УУНиТ».

#### Литература

1. F. Witte. The history of biodegradable magnesium implants: a review // *Acta biomaterialia*. 2010. Т. 6. №. 5. С. 1680-1692.
2. H.Zhou et al. Magnesium-based biomaterials as emerging agents for bone repair and regeneration: From mechanism to application // *Journal of Magnesium and Alloys*. 2021. Т. 9. – №. 3. С. 779-804.
3. Q. H. Zhang, A. Cossey, J. Tong. Stress shielding in per prosthetic bone following a total knee replacement: effects of implant material, design and alignment // *Medical engineering & physics*. 2016. Т. 38. №. 12. С. 1481-1488.
4. O.B. Kulyasova, G.D. Khudododova, G.S. Dyakonov, Y. Zheng, R.Z. Valiev. Effect of Microstructure Refinement on the Corrosion Behavior of the Bioresorbable Mg-1Zn-0.2Ca and Mg-1Ca Alloys. *Materials*. 2022, Т.15, 6749.

## ВЛИЯНИЕ ЦИНКОВОГО ПОКРЫТИЯ НА КОРРОЗИОННЫЕ СВОЙСТВА МАГНИЕВОГО СПЛАВА

Хафизова Э.Д., Нугаманов Ф.В., Маслов А. А., Назаров А. Ю., Абдрахманова Э.Д.,  
Поленок М.В.

Уфимский университет науки и технологий, Уфа  
[ela.90@mail.ru](mailto:ela.90@mail.ru)

Магниевого сплавы безусловно подходят по биосовместимости для биорезорбируемых имплантатов для остеосинтеза. Данные имплантаты постепенно растворяются в процессе сращивания костей с высвобождением нетоксичных продуктов коррозии. Однако магний и его сплавы характеризуются низкими механическими и коррозионными свойствами, что ограничивает их использование в качестве материалов для имплантатов. Одним из возможных способов преодоления быстрого растворения материала в коррозионной среде является нанесения биопокрывтия на имплантат [1], что позволит избежать преждевременную резорбцию имплантата, а также может ускорить заживление травм и предотвратить его отторжение.

Цель настоящей работы установить влияние цинкового покрытия, нанесенного магнетронным напылением, на скорость коррозии биорезорбируемого магниевого сплава МА14.

В настоящей работе представлены результаты сравнительных исследований коррозионных свойств биорезорбируемого магниевого сплава МА14 без покрытия и с цинковым покрытием. Для нанесения покрытий использовался сбалансированный магнетрон с возможностью разбалансировки, а также источник газовой плазмы несамостоятельного дугового разряда "ПИНК". Использовался режим стабилизации по мощности 300 Вт, источник питания работал в импульсном биполярном режиме с частотой 50 кГц с временем положительного импульса 3 мкс. Смещение варьировалось и подавалось на образцы в аналогичном импульсном режиме. Напыление покрытия на часть образцов производилось при ассистировании источником газовой плазмы "ПИНК".

Коррозионные испытания проводились при разной выдержке образцов в коррозионной среде – растворе Рингера (состав: 8,6 г/л NaCl; 0,3 г/л KCl; 0,25 г/л CaCl<sub>2</sub>, физраствор pH 7) при постоянной температуре 38±1 °С. Для поддержания pH=7 раствор постоянно обновляли, однако очистка и взвешивание производились только по истечении испытательного срока. Определяли параметры коррозионных повреждений с помощью сканирующего зондового микроскопа (nt-mdt integra primac), метод основан на измерении объема прокорродировавшего металла в процессе взаимодействия с коррозионной средой запрессованных в шлиф образцов исследуемых материалов [2]. В работе представлена количественная оценка морфологии поверхности материала и обсуждены механизмы коррозии.

*Работа выполнена за счет средств Программы стратегического академического лидерства Уфимского университета науки и технологий (ПРИОРИТЕТ-2030).*

### Литература

1. Li LY, Cui LY, Zeng RC, Li SQ, Chen XB, Zheng Y, Kannan MB. Advances in functionalized polymer coatings on biodegradable magnesium alloys - A review. Acta Biomater. 2018 Oct 1;79:23-36. doi: 10.1016/j.actbio.2018.08.030. Epub 2018 Aug 25. PMID: 30149212.
2. Данилов В. А. Количественная оценка скорости коррозии металлических материалов с помощью конфокальной лазерной сканирующей микроскопии / В. А. Данилов, Д. Л. Мерсон // Письма о материалах. – 2021. – Т. 11. – № 3. – С. 291-297. Bowen, P. K.; Drelich, J.; Goldman, J: Zn exhibits ideal physiological corrosion behavior for bioabsorbable stents Advanced Materials, 25 (2013), pp 2577–2582.

При подготовке электронного издания использовались следующие программные средства:

- Adobe Acrobat – текстовый редактор;
- Microsoft Word – текстовый редактор.

Все права защищены. Книга или любая ее часть не может быть скопирована, воспроизведена в электронной или механической форме, в виде фотокопии, записи в память ЭВМ, репродукции или каким-либо иным способом, а также использована в любой информационной системе без получения разрешения от издателя. Копирование, воспроизведение и иное использование книги или ее части без согласия издателя является незаконным и влечет уголовную, административную и гражданскую ответственность.

*Научное издание*

## **УЛЬТРАМЕЛКОЗЕРНИСТЫЕ И НАНОСТРУКТУРНЫЕ МАТЕРИАЛЫ**

*Сборник трудов  
Открытой школы-конференции стран СНГ  
(г. Уфа, 30 сентября – 4 октября 2024 г.)*

*Электронное издание сетевого доступа*

*За достоверность информации, изложенной в статьях,  
ответственность несут авторы.  
Статьи публикуются в авторской редакции*

Подписано к использованию 30.09.2024 г.  
Гарнитура «Times New Roman». Объем 8,28 Мб.  
Заказ 121.

*ФГБОУ ВО «Уфимский университет науки и технологий»  
450008, Башкортостан, г. Уфа, ул. Карла Маркса, 12.*

Тел.: +7-908-35-05-007  
e-mail: ric-bdu@yandex.ru