

# ВЕКТОР НАУКИ Тольяттинского государственного университета

Основан в 2008 г.

№ 1 (51)

2020

16+

Ежеквартальный  
научный журнал

**Учредитель** – Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Тольяттинский государственный университет»

**Главный редактор**  
*Криштал Михаил Михайлович*, д. ф.-м. н., профессор

**Заместитель главного редактора по направлению «Металлургия и материаловедение»**  
*Мерсон Дмитрий Львович*, д. ф.-м. н., профессор

**Заместитель главного редактора по направлению «Машиностроение и машиноведение»**  
*Шайкин Александр Петрович*, д. т. н., профессор

**Заместитель главного редактора по направлению «Сварка, родственные процессы и технологии»**  
*Ковтунов Александр Иванович*, д. т. н., доцент

**Редакционная коллегия:**

*Бочкарев Петр Юрьевич*, д. т. н., профессор  
*Бржозовский Борис Максевич*, д. т. н., профессор  
*Виноградов Алексей Юрьевич*, к. ф.-м. н., Doctor of Sciences (Engineering), профессор  
*Гаврюшин Сергей Сергеевич*, д. т. н., профессор  
*Герштейн Грегори*, Doctor of Sciences (Engineering)  
*Глезер Александр Маркович*, д. ф.-м. н., профессор  
*Гречников Федор Васильевич*, академик РАН, д. т. н., профессор  
*Денисенко Александр Федорович*, д. т. н., профессор  
*Казаков Александр Анатольевич*, д. т. н., профессор  
*Карпов Михаил Иванович*, член-корреспондент РАН, д. т. н., профессор  
*Кацман Александр Владимирович*, к. ф.-м. н., PhD  
*Кудря Александр Викторович*, д. т. н., профессор  
*Кузьмин Сергей Викторович*, д. т. н., профессор  
*Ларишин Василий Петрович*, д. т. н., профессор  
*Макаров Алексей Викторович*, член-корреспондент РАН, д. т. н.  
*Максимова Светлана Васильевна*, д. т. н.  
*Мулюков Радик Рафикович*, член-корреспондент РАН, д. ф.-м. н., профессор  
*Наймарк Олег Борисович*, д. ф.-м. н., профессор  
*Носов Николай Васильевич*, д. т. н., профессор  
*Пиллинский Александр Вениаминович*, к. т. н., доцент  
*Романов Алексей Евгеньевич*, д. ф.-м. н., доцент  
*Рубаник Василий Васильевич*, д. т. н.  
*Старобинский Рудольф Натанович*, д. т. н., профессор  
*Сундер Рамасуббу*, член Индийской академии наук, PhD, Dr.  
*Табакон Владимир Петрович*, д. т. н., профессор  
*Худобин Леонид Викторович*, д. т. н., профессор  
*Шшиков Владимир Александрович*, д. т. н.  
*Эстрин Юрий Захарович*, д. ф.-м. н., профессор

Входит в перечень рецензируемых научных журналов, зарегистрированных в системе «Российский индекс научного цитирования», в перечень рецензируемых научных изданий, в которых должны быть опубликованы основные научные результаты диссертаций на соискание ученой степени кандидата наук, на соискание ученой степени доктора наук.

Зарегистрирован Федеральной службой по надзору в сфере связи, информационных технологий и массовых коммуникаций (свидетельство о регистрации ПИ № ФС77-76949 от 09 октября 2019 г.).

Компьютерная верстка:  
Н.А. Никитенко

Ответственный/технический редактор:  
Н.А. Никитенко

**Адрес редакции:** 445020, Россия, Самарская область, г. Тольятти, ул. Белорусская, 14

Тел.: (8482) 54-63-64

E-mail: [vektornaukitgu@yandex.ru](mailto:vektornaukitgu@yandex.ru)

Сайт: <https://journal.tltsu.ru/rus/index.php/Vectorscience>

Подписано в печать 31.03.2020.  
Выход в свет 15.09.2020.  
Формат 60×84 1/8.  
Печать цифровая.  
Усл. п. л. 11,6.  
Тираж 50 экз. Заказ 3-175-20.  
Цена свободная.

Издательство Тольяттинского государственного университета  
445020, г. Тольятти,  
ул. Белорусская, 14

## СВЕДЕНИЯ О ЧЛЕНАХ РЕДКОЛЛЕГИИ

*Главный редактор*

**Кристал Михаил Михайлович**, доктор физико-математических наук, профессор, ректор (Тольяттинский государственный университет, Тольятти, Россия).

*Заместитель главного редактора по направлению «Металлургия и материаловедение»*

**Мерсон Дмитрий Львович**, доктор физико-математических наук, профессор, директор Научно-исследовательского института перспективных технологий (Тольяттинский государственный университет, Тольятти, Россия).

*Заместитель главного редактора по направлению «Машиностроение и машиноведение»*

**Шайкин Александр Петрович**, доктор технических наук, профессор кафедры «Энергетические машины и системы управления» (Тольяттинский государственный университет, Тольятти, Россия).

*Заместитель главного редактора по направлению «Сварка, родственные процессы и технологии»*

**Ковтунов Александр Иванович**, доктор технических наук, доцент, профессор кафедры «Сварка, обработка материалов давлением и родственные процессы» (Тольяттинский государственный университет, Тольятти, Россия).

*Редакционная коллегия:*

**Бочкарев Петр Юрьевич**, доктор технических наук, профессор, профессор кафедры «Техническая механика и детали машин» (Саратовский государственный технический университет имени Гагарина Ю.А., Саратов, Россия).

**Бржозовский Борис Максович**, доктор технических наук, профессор, профессор кафедры «Проектирование технических и технологических комплексов» (Саратовский государственный технический университет имени Гагарина Ю.А., Саратов, Россия).

**Виноградов Алексей Юрьевич**, кандидат физико-математических наук, Doctor of Engineering, профессор (Норвежский технологический университет, Тронхейм, Норвегия).

**Гаврюшин Сергей Сергеевич**, доктор технических наук, профессор, заведующий кафедрой «Компьютерные системы автоматизации производства» (Московский государственный технический университет имени Н.Э. Баумана, Москва, Россия).

**Герштейн Грегори**, Doctor of Engineering, заведующий лабораторией (Ганноверский университет имени Готфрида Вильгельма Лейбница, Ганновер, Германия).

**Глезер Александр Маркович**, доктор физико-математических наук, профессор, директор института металловедения и физики металлов имени Г.В. Курдюмова (Центральный научно-исследовательский институт имени И.П. Бардина, Москва, Россия).

**Гречников Федор Васильевич**, академик РАН, доктор технических наук, профессор, заведующий кафедрой обработки металлов давлением (Самарский национальный исследовательский университет имени академика С.П. Королева, Самара, Россия).

**Денисенко Александр Федорович**, доктор технических наук, профессор, заведующий кафедрой «Автоматизированные станочные и инструментальные системы» (Самарский государственный технический университет, Самара, Россия).

**Казаков Александр Анатольевич**, доктор технических наук, профессор, профессор кафедры «Металлургические и литейные технологии», руководитель научно-испытательной лаборатории «Металлургическая экспертиза» (Санкт-Петербургский государственный политехнический университет, Санкт-Петербург, Россия).

**Карпов Михаил Иванович**, член-корреспондент РАН, доктор технических наук, профессор, заведующий лабораторией материаловедения (Институт физики твердого тела Российской академии наук, Черноголовка, Россия).

**Кацман Александр Владимирович**, кандидат физико-математических наук, PhD, старший научный сотрудник (Технион – Израильский технологический институт, Хайфа, Израиль).

**Кудря Александр Викторович**, доктор технических наук, профессор, профессор кафедры металловедения и физики прочности (Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», Москва, Россия).

**Кузьмин Сергей Викторович**, доктор технических наук, профессор, первый проректор (Волгоградский государственный технический университет, Волгоград, Россия).

**Ларшин Василий Петрович**, доктор технических наук, профессор, профессор кафедры технологии машиностроения (Одесский национальный политехнический университет, Одесса, Украина).

**Макаров Алексей Викторович**, член-корреспондент РАН, доктор технических наук, главный научный сотрудник, заведующий отделом материаловедения и лабораторией механических свойств (Институт физики металлов имени М.Н. Михеева Уральского отделения Российской академии наук, Екатеринбург, Россия).

**Максимова Светлана Васильевна**, доктор технических наук, старший научный сотрудник, заведующий отделом «Физико-химические процессы пайки» (Институт электросварки им. Е.О. Патона Национальной академии наук Украины, Киев, Украина).

**Мулюков Радик Рафикович**, член-корреспондент РАН, доктор физико-математических наук, профессор, директор (Институт проблем сверхпластичности металлов Российской академии наук, Уфа, Россия).

**Наймарк Олег Борисович**, доктор физико-математических наук, профессор, заведующий лабораторией «Физические основы прочности» (Институт механики сплошных сред Уральского отделения Российской академии наук, Пермь, Россия).

**Носов Николай Васильевич**, доктор технических наук, профессор, заведующий кафедрой «Технология машиностроения» (Самарский государственный технический университет, Самара, Россия).

**Пилинский Александр Вениаминович**, кандидат технических наук, доцент, MSME (Master of Science in Mechanical Engineering), менеджер («Реймер Металс Корпорейшн», Лос-Анджелес, США).

**Романов Алексей Евгеньевич**, доктор физико-математических наук, доцент, декан и профессор факультета лазерной фотоники и оптоэлектроники (Санкт-Петербургский национальный исследовательский университет информационных технологий, механики и оптики, Санкт-Петербург, Россия), главный научный сотрудник сектора теории твердого тела (Физико-технический институт имени А.Ф. Иоффе Российской академии наук, Санкт-Петербург, Россия).

**Рубаник Василий Васильевич**, член-корреспондент Национальной академии наук Беларуси, доктор технических наук, заведующий лабораторией физики металлов (Институт технической акустики Национальной академии наук Беларуси, Витебск, Республика Беларусь).

**Старобинский Рудольф Натанович**, доктор технических наук, профессор, научный консультант (консалтинг-бюро “Prof. Starobinski. Silencers. Consulting and Engineering”, Гамбург, Германия).

**Сундер Рамасуббу**, член Индийской академии наук, PhD, Dr., директор (“BISS (P) Ltd”, Бангалор, Индия).

**Табаков Владимир Петрович**, доктор технических наук, профессор, заведующий кафедрой «Металлорежущие станки и инструменты» (Ульяновский государственный технический университет, Ульяновск, Россия).

**Худобин Леонид Викторович**, доктор технических наук, профессор, профессор кафедры «Технология машиностроения» (Ульяновский государственный технический университет, Ульяновск, Россия).

**Шишков Владимир Александрович**, доктор технических наук, начальник технического отдела (ООО «Рекар», Тольятти, Россия).

**Эстрин Юрий Захарович**, доктор физико-математических наук, профессор (Университет им. Монаша, Мельбурн, Австралия).

---

## СОДЕРЖАНИЕ

<b>Два подхода к исследованию эффекта поверхностных напряжений в упругом теле с почти круговым нанодфектом</b> Вакаева А.Б., Шувалов Г.М., Костырко С.А., Седова О.С.....	7
<b>Влияние <math>\text{Sr}(\text{Ca})_2\text{Nb}_2\text{O}_7</math> на фазообразование и структуру твердых растворов на основе ниобата натрия-калия</b> Глазунова Е.В.....	15
<b>Исследование структуры и свойств образцов из жаропрочного сплава Inconel 738, полученных методом селективного лазерного сплавления (SLM)</b> Дмитриева М.О., Мельников А.А., Головач А.М., Бондарева О.С., Смелов В.Г., Сотов А.В., Агаповичев А.В.....	23
<b>Исследование прочностных и пластических характеристик композиционных слоев в аустенитной нержавеющей стали, подвергнутой ионно-плазменной обработке, методом наноиндентирования</b> Загибалова Е.А., Москвина В.А., Астафуров С.В., Майер Г.Г., Мельников Е.В., Панченко М.Ю., Рамазанов К.Н., Астафурова Е.Г.....	32
<b>Моделирование знакопеременного деформирования образца сплава TiNi в изотермическом и адиабатическом режимах</b> Лапина Т.А., Беляев Ф.С., Евард М.Е.....	41
<b>О состоянии водорода в магниевых сплавах после коррозионного воздействия</b> Мягких П.Н., Мерсон Е.Д., Полуянов В.А., Мерсон Д.Л., Виноградов А.Ю.....	49
<b>Влияние наводороживания на механические свойства и механизмы разрушения высокоазотистых хромомарганцевых сталей, подвергнутых дисперсионному твердению</b> Панченко М.Ю., Михно А.С., Тумбусова И.А., Майер Г.Г., Москвина В.А., Мельников Е.В., Астафуров С.В., Астафурова Е.Г.....	57
<b>Влияние добавки карбида хрома на структуру и абразивную износостойкость NiCrBSi покрытия, сформированного лазерной наплавкой</b> Соболева Н.Н., Николаева Е.Н., Макаров А.В., Малыгина И.Ю.....	68
<b>Влияние мегапластической деформации в камере Бриджмена на фазовые превращения, коррозионное поведение и микротвердость титана марок VT1-00 и VT1-0</b> Черетаева А.О., Шурьгина Н.А., Глезер А.М.....	77
<b>О механохимической коррозии трубы с отклонением по толщине под действием внешнего и внутреннего давления</b> Чжао Ш.....	86
<b>НАШИ АВТОРЫ.....</b>	92

---

## CONTENT

<b>Two approaches to study the effect of surface stresses in an elastic body with a nearly circular nanod defect</b> Vakaeva A.B., Shuvalov G.M., Kostyrko S.A., Sedova O.S.....	7
<b>The influence of Sr(Ca)<sub>2</sub>Nb<sub>2</sub>O<sub>7</sub> on the phase formation and the structure of solid solutions based on the sodium-kalium niobate</b> Glazunova E.V.....	15
<b>The study of the structure and properties of specimens of Inconel 738 heat-resisting alloy obtained by the selective laser melting technique (SLM)</b> Dmitrieva M.O., Melnikov A.A., Golovach A.M., Bondareva O.S., Smelov V.G., Sotov A.V., Agapovichev A.V.....	23
<b>The investigation of strength and plasticity characteristics of composite layers in austenitic stainless steel subjected to ion-plasma treatment using the nanoindentation method</b> Zagibalova E.A., Moskvina V.A., Astafurov S.V., Maier G.G., Melnikov E.V., Panchenko M.Yu., Ramazanov K.N., Astafurova E.G.....	32
<b>Simulation of alternating deformation of the TiNi alloy sample in isothermal and adiabatic regimes</b> Lapina T.A., Belyaev F.S., Evard M.E.....	41
<b>On the hydrogen state in magnesium alloys after corrosive effect</b> Myagkikh P.N., Merson E.D., Poluyanov V.A., Merson D.L., Vinogradov A.Yu.....	49
<b>The effect of hydrogen charging on the mechanical properties and fracture mechanisms of high-nitrogen chromium-manganese steels after age-hardening</b> Panchenko M.Yu., Mikhno A.S., Tumbusova I.A., Maier G.G., Moskvina V.A., Melnikov E.V., Astafurov S.V., Astafurova E.G.....	57
<b>The influence of chromium carbide additive on the structure and abrasive wear resistance of the NiCrBSi coating formed by laser cladding</b> Soboleva N.N., Nikolaeva E.P., Makarov A.V., Malygina I.Yu.....	68
<b>The effect of megaplastic deformation in the Bridgman chamber on the phase transformations, corrosion behavior, and microhardness of pure VT1-00 and VT1-0 titanium</b> Cheretaeva A.O., Shurygina N.A., Glezer A.M.....	77
<b>On the mechanochemical corrosion of a pipe with a thickness deviation under the action of external and internal pressure</b> Zhao Sh.....	86
<b>OUR AUTHORS.....</b>	92



## Два подхода к исследованию эффекта поверхностных напряжений в упругом теле с почти круговым нанодфектом

© 2020

*Вакаева Александра Борисовна*<sup>\*1</sup>, кандидат физико-математических наук, старший преподаватель*Шувалов Глеб Михайлович*<sup>2</sup>, ассистент*Костырко Сергей Алексеевич*<sup>3</sup>, кандидат физико-математических наук, доцент*Седова Ольга Сергеевна*<sup>4</sup>, кандидат физико-математических наук, старший преподаватель

Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург (Россия)

\*E-mail: a.vakaeva@spbu.ru

<sup>1</sup>ORCID: <http://orcid.org/0000-0002-0925-1143><sup>2</sup>ORCID: <http://orcid.org/0000-0002-9039-4888><sup>3</sup>ORCID: <http://orcid.org/0000-0003-3074-0969><sup>4</sup>ORCID: <http://orcid.org/0000-0001-9097-8501>

**Аннотация:** Большинство современных конструкционных и функциональных материалов упруго неоднородны, причем для многих из них типичны вытянутые полости или включения, близкие по форме к цилиндрическим. От особенностей напряженно-деформированного состояния приповерхностных и приграничных слоев материала в неоднородных системах во многом зависят их прочностные и физико-химические свойства. Развитие процессов пластической деформации и разрушения в этих областях в большой степени определяет механическое поведение материала в целом и вызывает огромный интерес. Изучается влияние межфазных напряжений на напряженно-деформированное состояние упругого биматериала с гладкой волнообразной границей раздела. Рассматривается двумерная задача механики деформируемого тела об упругом теле с нанометровым рельефом поверхности раздела, возникающим между почти круговым включением и матрицей. Предполагается, что тело находится в однородном поле напряжений. Для решения задачи используется упрощенная модель поверхностной теории упругости Гертнера – Мердока, в которой межфазная граница представляет собой пренебрежительно тонкий слой, идеально прилегающий к объемным фазам. Считается, что на межфазной границе отсутствуют разрывы перемещений, а скачок напряжений определяется действием поверхностного/межфазного напряжения согласно обобщенному закону Лапласа – Юнга. При помощи метода возмущений границы решение задачи для каждого приближения сводится к однотипному сингулярному интегро-дифференциальному уравнению относительно неизвестного поверхностного/межфазного напряжения. Численные результаты приводятся для задачи в первом приближении. В результате проводится сравнительный анализ напряженно-деформированного состояния методом конечных элементов и аналитическим методом возмущений границы.

**Ключевые слова:** почти круговой нанодфект; метод возмущений границы (МВГ); метод конечных элементов (МКЭ); концентрация напряжений; поверхностное напряжение.

**Благодарности:** А.Б. Вакаева и С.А. Костырко благодарят Российский фонд фундаментальных исследований (грант РФФИ № 18-01-00468) за поддержку в разработке теоретической модели задачи о напряженно-деформированном состоянии упругого тела с почти круговым наноразмерным дефектом и ее аналитического решения.

О.С. Седова благодарит Российский научный фонд (грант РНФ № 18-71-00071) за поддержку в обеспечении численного конечно-элементного моделирования соответствующей задачи.

Статья подготовлена по материалам докладов участников IX Международной школы «Физическое материаловедение» (ШФМ-2019) с элементами научной школы для молодежи, Тольятти, 9–13 сентября 2019 года.

**Для цитирования:** Вакаева А.Б., Шувалов Г.М., Костырко С.А., Седова О.С. Два подхода к исследованию эффекта поверхностных напряжений в упругом теле с почти круговым нанодфектом // Вектор науки Тольяттинского государственного университета. 2020. № 1. С. 7–14. DOI: 10.18323/2073-5073-2020-1-7-14.

### ВВЕДЕНИЕ

Большинство современных конструкционных и функциональных материалов упруго неоднородны, причем для многих из них типичны вытянутые полости или включения, близкие по форме к цилиндрическим. От особенностей напряженно-деформированного состояния приповерхностных и приграничных слоев материала в таких неоднородных системах во многом зависят их прочностные и физико-химические свойства [1; 2]. На макроуровне влияние энергии атомов, находящихся на поверхности/границе раздела, на напряженное со-

стояние твердого тела незначительно, так как оно значительно меньше по сравнению с влиянием других нагрузок [3; 4]. Следует отметить, что при переходе от макро- к наномасштабному уровню отношение числа атомов на поверхности тела к числу атомов в объеме увеличивается. Таким образом, отношение объема, занимаемого атомами на соответствующей поверхности/интерфейсе и вблизи нее, к объему основного материала становится значительным. Поля напряжений в окрестности наноразмерных структур могут существенно зависеть от свободной энергии поверхности и поверхностных напряжений [5]. Как результат, поверхностные/межфазные

напряжения напрямую связаны с размерным эффектом, т. е. зависимостью свойств материала от его размера.

Для объяснения данного эффекта М.Э. Гертин и А.И. Мердок разработали поверхностную теорию упругости [6], основанную на связи изменения свободной энергии поверхности с изменением поверхностной деформации. Такой подход показал свою эффективность при решении широкого круга задач, включающих задачи о включениях, неоднородностях, дислокациях и дислинациях у свободных и межфазных границ [7–9]. Так, континуальная модель поверхностного/межфазного напряжения предполагает, что твердое тело состоит из объемной и поверхностной фаз, которые связаны условием идеального сцепления и имеют различные упругие свойства. Упомянутая теория была подтверждена методами молекулярной динамики [10]. В многочисленных работах для изучения эффекта поверхностных/межфазных напряжений в наноструктурных материалах использовалось конечно-элементное моделирование [11; 12]. Таким образом, рассмотрение подобного рода моделей помогает исследовать уникальные свойства наноразмерных материалов.

В работе [13] методом возмущений границы (МВГ) была решена задача об упругом теле с почти круговым дефектом на макроуровне. Влияние поверхностных и межфазных напряжений на упругие материалы, содержащие наноразмерные неоднородности, было исследовано в работах [14–16]. Особенности поведения поверхностного слоя в напряженном материале заключаются, в частности, в том, что изначально гладкая поверхность становится шероховатой под действием ряда природных явлений: тепла, света, коротковолнового электромагнитного излучения, радиоактивных выбросов, химических веществ, механических напряжений и др. [17–19].

Цель работы – численное решение задачи об упругом теле с почти круговым нанодфектом методом конечных элементов и сравнение полученных результатов с аналитическим решением.

### ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ

Рассмотрим упругую плоскость с включением нанометрового размера, форма которого мало отличается от круга (рис. 1). Пусть матрице соответствует область  $\Omega_1$ , включению –  $\Omega_2$ . Упругие свойства каждой области  $\Omega_k$ ,  $k=1, 2$  определяются коэффициентом Пуассона  $\nu_k$  и модулем сдвига  $\mu_k$ . Межфазная граница  $\Gamma$  представляется в виде

$$z \equiv \zeta = e^{i\theta} \rho = a(1 + \varepsilon \cos 2\theta)e^{i\theta},$$

где  $z = x_1 + ix_2$  – комплексная переменная ( $i$  – мнимая единица); максимальное отклонение границы включения от окружности радиуса  $a$  определяется при помощи малого параметра  $\varepsilon$ ,  $\varepsilon \gg 1$ ,  $\varepsilon \ll 1$ .

Предполагаем, что на межфазной границе контакта двух сред  $\Gamma$  отсутствуют разрывы перемещений, а скачок напряжений  $\sigma^k$  ( $k=1, 2$ ) будем определять через межфазное напряжение  $\tau$ , используя обобщенный закон Лапласа – Юнга [20; 21]. Условия контакта имеют вид:

$$\Delta \sigma_n(\zeta) = \sigma_n^+ - \sigma_n^- = \frac{\tau}{R} - i \frac{1}{h} \frac{d\tau}{d\theta} \equiv t^s(\zeta), \quad (1)$$

$$\Delta u(\zeta) = u^+ - u^- = 0. \quad (2)$$

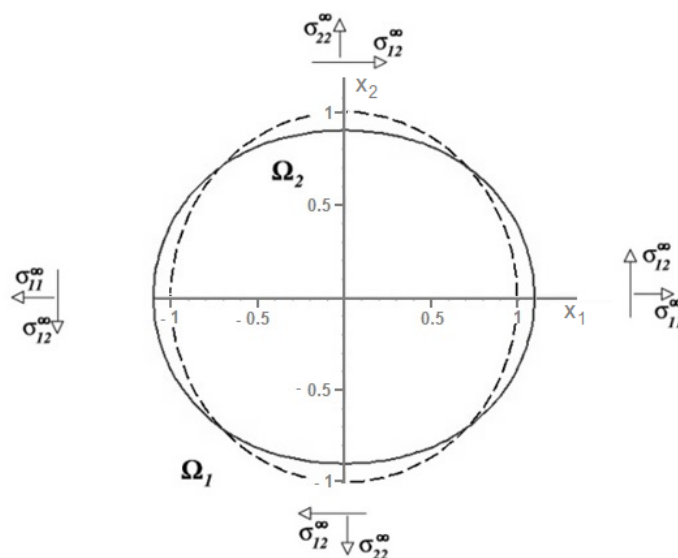


Рис. 1. Межфазная граница нановключения, определенная по косинусoidalному закону (сплошная линия) при  $a=1$  нм и  $\varepsilon=0,1$

Fig. 1. Nanoinclusion interfacial boundary determined according to the cosinusoidal law (solid line) at  $a=1$  nm and  $\varepsilon=0.1$



Считаем, что на границе  $\Gamma$  действуют нормальные  $\sigma_{nn}$  и касательные  $\sigma_{nt}$  усилия в локальной декартовой прямоугольной системе координат  $n, t$  (в уравнениях (1), (2) ось  $n$  перпендикулярна  $\Gamma$ ). Эти усилия определяются действием межфазного напряжения  $\tau$ , характерного для наномасштабных структур, отнесенного к радиусу  $a$ .  $u = u_1 + iu_2$ ;  $u_1, u_2$  – компоненты вектора перемещений;  $h$  – метрический коэффициент [22];  $R$  – радиус кривизны. В формулах (1), (2) введены обозначения:  $\sigma_n^\pm = \lim_{z \rightarrow \zeta \in \Gamma} \sigma_n(z)$ ,  $u^\pm = \lim_{z \rightarrow \zeta \in \Gamma} u(z)$ . Знак « $\leftarrow$ » берется при  $z \in \Omega_1$ , а « $\rightarrow$ » – при  $z \in \Omega_2$ .

На бесконечности заданы напряжения  $\sigma_{ij}^\infty$  и угол поворота  $\omega^\infty$ . Для случая плоской деформации определяющие соотношения поверхностной и объемной теории упругости, согласно [4; 5], можно записать в виде

$$\tau = (\lambda_s + 2\mu_s)\epsilon_{tt}^s, \quad \sigma_{nt} = 2\mu\epsilon_{nt}, \quad (3)$$

$$\sigma_{nn} = (\lambda + 2\mu)\epsilon_{nn} + \lambda\epsilon_{tt}, \quad \sigma_{tt} = (\lambda + 2\mu)\epsilon_{tt} + \lambda\epsilon_{nn}. \quad (4)$$

В равенствах (3), (4)  $\epsilon_{ij}^s$  и  $\epsilon_{ij}$  – компоненты поверхностного и объемного тензора деформаций;  $\lambda_s$  и  $\mu_s$  – модули поверхностной упругости, аналогичные постоянным Ламе  $\lambda$  и  $\mu$  для объемной изотропной упругости.

Для поиска неизвестного межфазного напряжения и решения соответствующей краевой задачи мы используем равенства (1)–(4) и условие непрерывности перемещений при переходе от  $\Omega_1$  и  $\Omega_2$  к границе  $\Gamma$  [20; 21] в терминах окружных деформаций:

$$\lim_{z \rightarrow \zeta} \epsilon_{tt}^k = \epsilon_{tt}^s, \quad k = 1, 2.$$

### МЕТОДИКА ПРОВЕДЕНИЯ ИССЛЕДОВАНИЙ

Согласно [23], для каждой области  $\Omega_k$  связь напряжений и перемещений с комплексными потенциалами  $\Phi_k(z)$ ,  $Y_k(z)$  может быть записана в виде единой формулы:

$$\sigma_n^k(z) = \Phi_k(z) + \overline{\Phi_k(z)} + \left[ \frac{1}{z^2} \left( \overline{\Phi_k(z)} + Y_k\left(\frac{1}{z}\right) \right) + \left( z - \frac{1}{z} \right) \overline{\Phi_k'(z)} \right] \frac{d\bar{z}}{dz},$$

где  $z \in \Omega_k$ ;  
 $dz = |dz| e^{i\theta}$ ;

$\alpha$  – угол между осями  $t$  и  $x_j$ . Функции  $\Phi_k(z)$ ,  $k=1, 2$  голоморфны в соответствующих областях  $\Omega_k$ ,  $Y_k(z)$  – в областях  $\tilde{\Omega}_k(z) = \left\{ z : z^{-1} \in \Omega_k \right\}$ .

В соответствии с МВГ [13; 20; 21] комплексные потенциалы  $\Phi_k(z)$ ,  $Y_k(z)$  и межфазное напряжение  $\tau$  представляются в виде сходящихся степенных рядов по  $\epsilon$ ,  $k=1, 2$ . Таким образом, для каждого приближения получаем две независимые краевые задачи Римана – Гильберта [20; 21]. При использовании комплексных потенциалов Гурса – Колосова, соотношений Колосова – Мусхелишвили [24], МВГ, а также упрощенной теории поверхностной упругости Гертгина – Мердока решение задачи сводится к последовательности сингулярных интег-

ро-дифференциальных уравнений относительно функций  $\tau_n$ ,  $n=0, 1, \dots$  [20; 21]:

$$\tau_n(s) + \frac{M(\kappa+1)}{2a - M(\kappa-1)} \times \Re \left( \frac{1}{2\pi i} \int_{|\eta|=1} \frac{\tau_n(\eta) + \eta \tau_n'(\eta)}{\eta - s} d\eta \right) = G_n(s), \quad (5)$$

где  $s = e^{i\theta}$ ;

$$M = \frac{\lambda_s + 2\mu_s}{2\mu};$$

$$k = \frac{\lambda + 3\mu}{\lambda + \mu}.$$

Функции  $G_n$  зависят от всех предыдущих приближений. Следуя алгоритму решения интегрального уравнения, межфазное напряжение ищем в виде степенного ряда с неизвестными коэффициентами. Коэффициенты межфазного напряжения в первом приближении будут зависеть от результатов нулевого приближения.

### РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

Для численного решения плоской задачи используем пакет конечно-элементного анализа ANSYS. В силу двойной симметрии рассматривается четверть конструкции (рис. 2). Согласно [11], объемные и межфазные слои рассматриваются как различные фазы, отличающиеся упругими свойствами. Для построения конечно-элементной модели используем двумерные шестиузловые треугольные элементы plane183; вблизи межфазной границы сетка сгущается, что позволяет с высокой точностью аппроксимировать границу раздела двух сред. Межфазный слой моделируется стержневыми двухузловыми элементами link180.

В качестве упругих параметров матрицы задаются модуль Юнга  $E_1 = 70,3$  ГПа и коэффициент Пуассона  $\nu_1 = 0,34$ , соответствующие постоянным Ламе  $\lambda_1 = 58,17$  ГПа,  $\mu_1 = 26,13$  ГПа. Для определения стержневых элементов задаются модуль Юнга  $E_s$  и площадь поперечного сечения  $A$ . При этом необходимо выполнение условия  $\tilde{E}_s = E_s A$ , где  $\tilde{E}_s = \lambda_s + 2\mu_s$  [11]. Упругие свойства межфазной границы определяются при помощи постоянной  $M = M_I = 0,117$  нм при  $\lambda_s = 6,851$  Н/м,  $\mu_s = -0,376$  Н/м [10; 25]. В ходе исследования мы предполагаем, что упругие свойства матрицы и включения связаны следующим образом:  $m = \mu_2 / \mu_1 = 1/3$ , где  $m$  – коэффициент жесткости; коэффициент Пуассона  $\nu_1 = \nu_2$ .

В ходе исследования сопоставляем численные результаты, полученные на основе первого приближения МВГ, с результатами, полученными методом конечных элементов (МКЭ) в программе ANSYS. Рассматривается упругая плоскость с почти круговым нановключением, граница которого определяется по косинусоидальному закону (рис. 1). На основе модели поверхностной теории упругости Гертгина – Мердока и МВГ [20; 21] для каждого приближения решение задачи сводится к сингулярному интегро-дифференциальному уравнению (5). В первом приближении МВГ для включения,

заданного по косинусоидальному закону при  $a=2$  нм;  $\varepsilon=0,1$ , коэффициент концентрации напряжения (ККН)  $S_a^1 = \max \sigma_{ii}^1 / \sigma_{22}^\infty = 1,77$  и  $S_a^2 = \max \sigma_{ii}^2 / \sigma_{22}^\infty = 0,72$ , где  $\sigma_{ii}^k$  – окружное напряжение для матрицы ( $k=1$ ) и для включения ( $k=2$ ).

На рис. 3 показано распределение ККН  $S_a^k$ ,  $k=1, 2$  ( $\theta=0$ ) на границе почти кругового включения для матрицы при  $k=1$  (кривые под номером 1) и для включения  $k=2$  (кривые под номером 2) в зависимости от радиуса  $a$  при одноосном растяжении  $\sigma_{22}^\infty$  вдоль оси  $x_2$  при  $\varepsilon=0,1$  и  $m=1/3$ . Пунктирными линиями изображено решение МВГ при  $M=M_1$ . Для решения МКЭ введено обозначение

ние  $S_n^k$ ,  $k=1, 2$ , на рис. 3 соответствующие кривые, построенные крестиками (символ «x»), при  $M=M_1$ . Пунктирные кривые отвечают классическому решению. Поле напряжений вблизи нановключения под действием одноосного растяжения представлено на рис. 4.

Таким образом, с помощью МКЭ и МВГ исследовано влияние межфазных напряжений на напряженно-деформированное состояние биматериала с нанодфектом, близким к круговому. Относительная разность между решениями, полученными на основе упомянутых подходов, не превышает 16 %, что позволяет сделать вывод о хорошей согласованности методов.

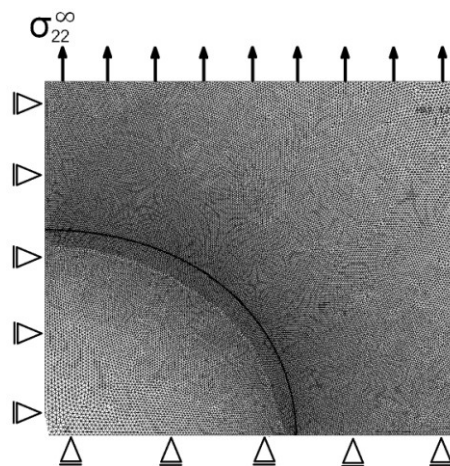


Рис. 2. Фрагмент конечно-элементной модели упругого тела с почти круговым нановключением ( $a=2$  нм;  $\varepsilon=0,1$ )

Fig. 2. A fragment of a finite-element model of an elastic body with a nearly circular nanoinclusion ( $a=2$  nm;  $\varepsilon=0.1$ )

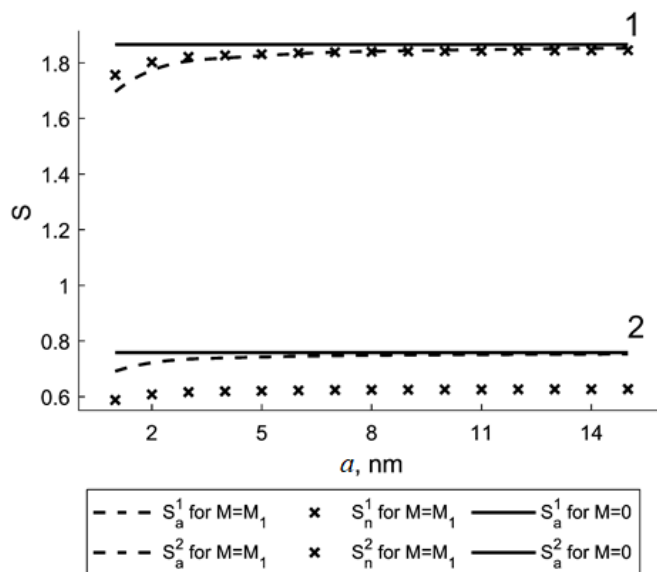


Рис. 3. Зависимость коэффициента концентрации напряжения  $S$  от радиуса базового включения  $a$

Fig. 3. The dependence of the stress concentration factor  $S$  on the basic inclusion radius  $a$

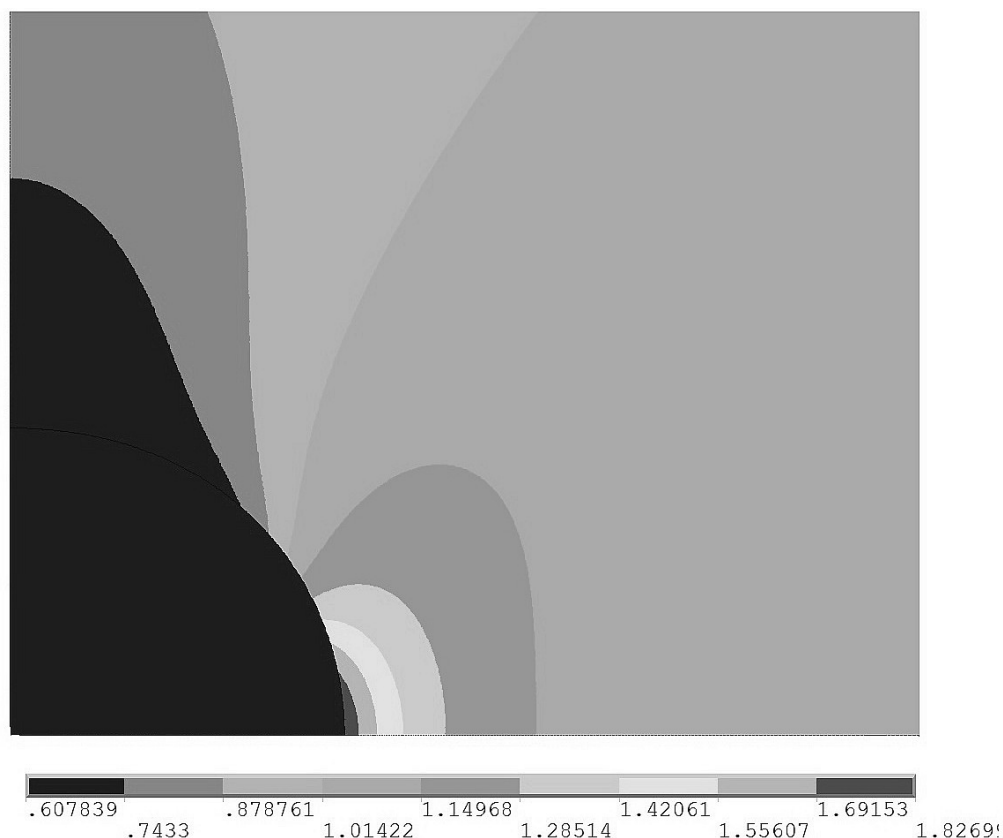


Рис. 4. Напряженное состояние упругой плоскости вблизи нановключения при  $a=2$  нм и  $\varepsilon=0,1$   
 Fig. 4. Stress state of an elastic surface near the nanoinclusion at  $a=2$  nm and  $\varepsilon=0.1$

### ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

Проанализирована математическая модель упругого материала с наноразмерным включением.

Решение рассматриваемой задачи методом возмущений границы (МВГ) получено в каждом приближении. В первом приближении исследовано влияние межфазных напряжений на напряженно-деформированное состояние твердого тела на межфазной границе. Так, с уменьшением радиуса базового включения  $a$  коэффициент концентрации напряжения (ККН) неограниченно убывает при  $M=M_j$ . При увеличении радиуса  $a$  максимальные окружные напряжения начинают стремиться к классическому решению без учета межфазного напряжения ( $M=0$ ). Таким образом, продемонстрирован размерный эффект в виде зависимости напряженного состояния от размера дефекта.

В пакете ANSYS построена модель упругой плоскости с включением нанометрового размера, форма которого мало отличается от круговой. Аналитические результаты для гладкой волнистой поверхности при  $\varepsilon=0,1$  хорошо согласуются с результатами, полученными по методу конечных элементов (МКЭ). Увеличивая размерные параметры межфазной границы, мы приходим к решениям, где упругие свойства межфазной границы не учитываются. Однако при увеличении малого параметра относительная разница между решениями МКЭ и первым приближением МВГ возрастает. Таким обра-

зом, можно сделать вывод о важности учета нелинейных членов решения МВГ.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Duan H.L., Wang J., Karimhaloo B.L. Theory of elasticity at the nanoscale // *Advances in Applied Mechanics*. 2009. Vol. 42. P. 1–68.
2. Wang J., Huang Z., Duan H., Yu S., Feng X., Wang G., Zhang W., Wang T. Surface stress effect in mechanics of nanostructured materials // *Acta Mechanica Sinica*. 2011. Vol. 24. № 1. P. 52–82.
3. Подстригач Я.С., Повстенко Ю.З. Введение в механику поверхностных явлений в деформируемых твердых телах. Киев: Наукова думка, 1985. 200 с.
4. Povstenko Ya.Z. Theoretical investigation of phenomena caused by heterogeneous surface tension in solids // *Journal of Mechanics and Physics Solids*. 1993. Vol. 41. № 9. P. 1499–1514.
5. Gibbs J.W. *The Scientific Papers of J. Willard Gibbs*. Vol. 1. London: Longmans-Green, 1906. 476 p.
6. Gurtin M.E., Murdoch A.I. Surface stress in solids // *International Journal of Solid Structures*. 1978. Vol. 14. № 6. P. 431–440.
7. Bochkarev A.O., Grekov M.A. Influence of Surface Stresses on the Nanoplate Stiffness and Stability in the Kirsch Problem // *Physical Mesomechanics*. 2019. Vol. 22. № 3. P. 209–223.

8. Grekov M.A., Sergeeva T.S. Interaction of edge dislocation array with biomaterial interface incorporating interface elasticity // *International Journal of Engineering Science*. 2020. Vol. 149. P. 103233.
9. Smirnov A.M., Krasnitskii S.A., Gutkin M.Y. Generation of misfit dislocation in a core-shell nanowire near the edge of prismatic core // *Acta Materialia*. 2020. Vol. 186. P. 494–510.
10. Miller R.E., Shenoy V.B. Size-dependent elastic properties of nanosized structural elements // *Nanotechnology*. 2000. Vol. 11. № 3. P. 139–147.
11. Wang W., Zeng Xi., Ding J. Finite element modeling of two-dimensional nanoscale structures with surface effects // *World Academy of Science, Engineering and Technology*. 2010. Vol. 48. № 12. P. 426–431.
12. Tian L., Rajapakse R.K.N.D. Finite element modeling of nanoscale inhomogeneities in an elastic matrix // *Computational Materials Science*. 2007. Vol. 41. № 5. P. 568–574.
13. Вакаева А.Б., Греков М.А. Исследование напряженно-деформированного состояния упругого тела с почти круговыми дефектами // *Процессы управления и устойчивость*. 2014. Т. 1. № 1. С. 111–116.
14. Eremeyev V.A. On effective properties of materials at the nano- and microscales considering surface effects // *Acta Mechanica*. 2016. Vol. 227. № 1. P. 29–42.
15. Eremeyev V.A., Lebedev L.P. Mathematical study of boundary-value problems within the framework of Steigmann-Ogden model of surface elasticity // *Continuum Mechanics and Thermodynamics*. 2016. Vol. 28. P. 407–422.
16. Grekov M.A. Fundamental Solution for the Generalized Plane Stress of a Nanoplate // *Advanced Structured Materials*. 2019. Vol. 108. P. 157–164.
17. Седова О.С., Пронина Ю.Г. О выборе эквивалентного напряжения в задачах о механохимической коррозии сферических элементов // *Вестник Санкт-Петербургского университета. Серия 10: Прикладная математика. Информатика. Процессы управления*. 2016. № 2. С. 33–44.
18. Medina H., Hinderliter B. The stress concentration factor for slightly roughened random surfaces: Analytical solution // *International Journal of Solid and Structures*. 2014. Vol. 51. P. 2012–2018.
19. Gharahi A., Schiavone P. Effective elastic properties of plane micro polar nanocomposites with flexural effects // *International Journal of Mechanical Sciences*. 2018. Vol. 149. P. 84–92.
20. Вакаева А.Б. Напряженно-деформированное состояние упругого тела с почти круговым включением при учете межфазного напряжения // *Вектор науки Тольяттинского государственного университета*. 2017. № 4. С. 20–25.
21. Vakaeva A.B., Grekov M.A. Effect of interfacial stresses in an elastic body with a nano-inclusion // *AIP Conference Proceedings*. 2018. Vol. 1959. P. 070036.
22. Новожилов В.В. Теория упругости. Л.: Судпромгиз, 1958. 374 с.
23. Grekov M.A. The perturbation approach for a two-component composite with a slightly curved interface // *Vestnik Sankt-Peterburgskogo Universiteta. Ser. 1. Matematika Mekhanika Astronomiya*. 2004. № 1. P. 81–88.
24. Мухелишвили Н.И. Некоторые основные задачи математической теории упругости. М.: Наука, 1966. 707 с.
25. Sharma P., Ganti S., Bhate N. Effect of surfaces on the size-dependent elastic state of nano-inhomogeneities // *Applied Physics Letters*. 2003. Vol. 82. № 4. P. 535–537.

## REFERENCES

1. Duan H.L., Wang J., Karimloo B.L. Theory of elasticity at the nanoscale. *Advances in Applied Mechanics*, 2009, vol. 42, pp. 1–68.
2. Wang J., Huang Z., Duan H., Yu S., Feng X., Wang G., Zhang W., Wang T. Surface stress effect in mechanics of nanostructured materials. *Acta Mechanica Sinica*, 2011, vol. 24, no. 1, pp. 52–82.
3. Podstrigach Ya.S., Povstenko Yu.Z. *Vvedenie v mekhaniku poverkhnostnykh yavleniy v deformiruemyykh tverdykh telakh* [Introduction to the mechanics of surface phenomena in deformable solids]. Kiev, Naukova dumka Publ., 1985. 200 p.
4. Povstenko Ya.Z. Theoretical investigation of phenomena caused by heterogeneous surface tension in solids. *Journal of Mechanics and Physics Solids*, 1993, vol. 41, no. 9, pp. 1499–1514.
5. Gibbs J.W. *The Scientific Papers of J. Willard Gibbs*. London, Longmans-Green, 1906. Vol. 1, 476 p.
6. Gurtin M.E., Murdoch A.I. Surface stress in solids. *International Journal of Solid Structures*, 1978, vol. 14, no. 6, pp. 431–440.
7. Bochkarev A.O., Grekov M.A. Influence of Surface Stresses on the Nanoplate Stiffness and Stability in the Kirsch Problem. *Physical Mesomechanics*, 2019, vol. 22, no. 3, pp. 209–223.
8. Grekov M.A., Sergeeva T.S. Interaction of edge dislocation array with biomaterial interface incorporating interface elasticity. *International Journal of Engineering Science*, 2020, vol. 149, pp. 103233.
9. Smirnov A.M., Krasnitskii S.A., Gutkin M.Y. Generation of misfit dislocation in a core-shell nanowire near the edge of prismatic core. *Acta Materialia*, 2020, vol. 186, pp. 494–510.
10. Miller R.E., Shenoy V.B. Size-dependent elastic properties of nanosized structural elements. *Nanotechnology*, 2000, vol. 11, no. 3, pp. 139–147.
11. Wang W., Zeng Xi., Ding J. Finite element modeling of two-dimensional nanoscale structures with surface effects. *World Academy of Science, Engineering and Technology*, 2010, vol. 48, no. 12, pp. 426–431.
12. Tian L., Rajapakse R.K.N.D. Finite element modeling of nanoscale inhomogeneities in an elastic matrix. *Computational Materials Science*, 2007, vol. 41, no. 5, pp. 568–574.
13. Vakaeva A.B., Grekov M.A. Investigation of the stress-strain state of an elastic body with almost circular defects. *Protsessy upravleniya i ustoychivost*, 2014, vol. 1, no. 1, pp. 111–116.
14. Eremeyev V.A. On effective properties of materials at the nano- and microscales considering surface effects. *Acta Mechanica*, 2016, vol. 227, no. 1, pp. 29–42.
15. Eremeyev V.A., Lebedev L.P. Mathematical study of boundary-value problems within the framework of

- Steigmann-Ogden model of surface elasticity. *Continuum Mechanics and Thermodynamics*, 2016, vol. 28, pp. 407–422.
16. Grekov M.A. Fundamental Solution for the Generalized Plane Stress of a Nanoplate. *Advanced Structured Materials*, 2019, vol. 108, pp. 157–164.
  17. Sedova O.S., Pronina Yu.G. On the choice of equivalent stress for the problem of mechanochemical corrosion of spherical members. *Vestnik Sankt-Peterburgskogo universiteta. Seriya 10: Prikladnaya matematika. Informatika. Protessy upravleniya*, 2016, no. 2, pp. 33–44.
  18. Medina H., Hinderliter B. The stress concentration factor for slightly roughened random surfaces: Analytical solution. *International Journal of Solid and Structures*, 2014, vol. 51, pp. 2012–2018.
  19. Gharahi A., Schiavone P. Effective elastic properties of plane micro polar nanocomposites with flexural effects. *International Journal of Mechanical Sciences*, 2018, vol. 149, pp. 84–92.
  20. Vakaeva A.B. Stress-strain state of an elastic body with a nearly circular inclusion incorporating interfacial stress. *Vektor nauki Tolyattinskogo gosudarstvennogo universiteta*, 2017, no. 4, pp. 20–25.
  21. Vakaeva A.B., Grekov M.A. Effect of interfacial stresses in an elastic body with a nanoinclusion. *AIP Conference Proceedings*, 2018, vol. 1959, p. 070036.
  22. Novozhilov V.V. *Teoriya uprugosti* [Elasticity theory]. Leningrad, Sudpromgiz Publ., 1958. 374 p.
  23. Grekov M.A. The perturbation approach for a two-component composite with a slightly curved interface. *Vestnik Sankt-Peterburgskogo Universiteta. Ser. 1. Matematika Mekhanika Astronomiya*, 2004, no. 1, pp. 81–88.
  24. Muskhelishvili N.I. *Nekotorye osnovnye zadachi matematicheskoy teorii uprugosti* [Some basic problems of the mathematical theory of elasticity]. Moscow, Nauka Publ., 1966. 707 p.
  25. Sharma P., Ganti S., Bhate N. Effect of surfaces on the size-dependent elastic state of nano-inhomogeneities. *Applied Physics Letters*, 2003, vol. 82, no. 4, pp. 535–537.

## Two approaches to study the effect of surface stresses in an elastic body with a nearly circular nanodefekt

© 2020

*Aleksandra B. Vakaeva*<sup>\*1</sup>, PhD (Physics and Mathematics), senior lecturer

*Gleb M. Shuvalov*<sup>2</sup>, assistant

*Sergey A. Kostyrko*<sup>3</sup>, PhD (Physics and Mathematics), Associate Professor

*Olga S. Sedova*<sup>4</sup>, PhD (Physics and Mathematics), senior lecturer

*St. Petersburg State University, St. Petersburg (Russia)*

\*E-mail: a.vakaeva@spbu.ru

<sup>1</sup>ORCID: <http://orcid.org/0000-0002-0925-1143>

<sup>2</sup>ORCID: <http://orcid.org/0000-0002-9039-4888>

<sup>3</sup>ORCID: <http://orcid.org/0000-0003-3074-0969>

<sup>4</sup>ORCID: <http://orcid.org/0000-0001-9097-8501>

**Abstract:** Most of the advanced construction and functional materials are elastically nonuniform, moreover, for many of them, the elongated holes and inclusions are typical, which are similar to a cylinder in form. The strength and physico-chemical properties of a material, to a great extent, depend on the peculiarities of the strain-stress state of the near-surface and boundary layers of the materials in the heterogeneous systems. The development of the processes of elastic deformation and fracture in these areas, to a large extent, determines the mechanical behavior of a material in general and arouses much interest. The authors study the influence of interfacial stresses on the strain-stress state of elastic bimaterial with smooth waveform interface; consider the 2-D solid mechanics problem of an elastic body with nanoscale boundary surface texture, which appears between the nearly circular inclusion and the matrix. It is expected that a body is situated within a uniform stress field. To solve the problem, the authors used the simplified Gurtin–Murdoch’s surface/interface elasticity model, where the interfacial boundary is the negligibly thin layer exactly bordered on the bulk phases. It is acknowledged that there are no displacement discontinuities on the interfacial boundary, and the stress jump is determined by the effect of surface/interfacial stress according to the generalized Laplace–Young law. Using the boundary perturbation method, the problem solution for each-order approximation is limited to a singular integrodifferential equation against the unknown surface/interfacial stress. The paper gives the numerical results for the problem to a first-order approximation. As a result, the authors carry out the comparative analysis of the strain-stress state using the finite-element method and analytical boundary perturbation method.

**Keywords:** nearly circular nanodefekt; boundary perturbation method (BPM); finite-element method (FEM); stress concentration; surface stress.

**Acknowledgements:** A.B. Vakaeva and S.A. Kostyrko express their gratitude to the Russian Foundation for Basic Research (grant of RFBR № 18-01-00468) for its support in developing a theoretical model of the problem of the stress-strain state of an elastic body with an almost circular nanoscale defect and its analytical solution.

O.S. Sedova thanks the Russian Science Foundation (grant of RSF № 18-71-00071) for its support in providing numerical finite element modeling of the corresponding problem.

The paper was written on the reports of the participants of the IX International School of Physical Materials Science (SPM-2019) with elements of a scientific school for young adults, Togliatti, September 9–13, 2019.

**For citation:** Vakaeva A.B., Shuvalov G.M., Kostyrko S.A., Sedova O.S. Two approaches to study the effect of surface stresses in an elastic body with a nearly circular nanodefekt. *Vektor nauki Tolyattinskogo gosudarstvennogo universiteta*, 2020, no. 1, pp. 7–14. DOI: 10.18323/2073-5073-2020-1-7-14.

## Влияние $\text{Sr}(\text{Ca})_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ на фазообразование и структуру твердых растворов на основе ниобата натрия-калия

© 2020

Глазунова Екатерина Викторовна\*, аспирант физического факультета  
Южный федеральный университет, Ростов-на-Дону (Россия)

\*E-mail: kate93g@mail.ru

ORCID: <http://orcid.org/0000-0002-2596-2471>

**Аннотация:** Система  $(1-x)\text{KNbO}_3 - x\text{NaNbO}_3$  является одной из наиболее изучаемых среди бессвинцовых керамик, перспективных для потенциального использования в пьезоэлектрической технике и замены свинецсодержащих элементов в подобных устройствах. Но, несмотря на множество работ, направленных на решение этой проблемы, на данный момент не было получено бессвинцовых материалов, сопоставимых по свойствам со свинецсодержащими пьезокерамиками. Это обусловлено различными технологическими трудностями создания твердых растворов (ТР) на основе бессвинцовых композиций, такими как летучесть щелочных компонентов, сильнейшая зависимость наблюдаемых свойств от условий получения (термодинамической предыстории). Одним из приемов, используемых для повышения технологичности, стабильности ТР, а также для улучшения их электрофизических свойств, является модифицирование. Работа посвящена исследованию влияния добавок пирониобатов кальция и стронция на структуру и свойства системы  $(1-x)\text{KNbO}_3 - x\text{NaNbO}_3$ . Оптимизированы условия синтеза и спекания для каждого ТР систем  $(1-x-y)\text{KNbO}_3 - y\text{NaNbO}_3 - x(\text{Sr}/\text{Ca})_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ . Проведен рентгенофазовый и рентгенографический анализ полученных объектов. Проанализированы зависимости параметров, объема ячейки и плотностей керамики от концентрации введенного компонента  $(\text{Sr}/\text{Ca})_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ . Установлено, что увеличение содержания пирониобатов кальция и стронция  $0 \leq x \leq 10$  % приводит к возникновению в системах  $(1-x-y)\text{KNbO}_3 - y\text{NaNbO}_3 - x(\text{Sr}/\text{Ca})_2\text{Nb}_2\text{O}_7$  нескольких фазовых переходов, обусловленных перестройкой структуры. В целом симметрия вышеуказанных систем изменяется по-разному. Легирование пирониобатом стронция приводит к тетрагональному искажению структуры, а пирониобатом кальция – к формированию кубической кристаллической решетки. Также показано, что введение в систему  $(1-x)\text{KNbO}_3 - x\text{NaNbO}_3$  пирониобатов  $(\text{Sr}/\text{Ca})_2\text{Nb}_2\text{O}_7$  выше 2,5 % значительно снижает плотность полученных керамик.

**Ключевые слова:** функциональные материалы; твердые растворы; экологически безопасные материалы; твердофазный синтез; фазообразование; спекание керамики; симметрия ячейки; фазовый переход; плотность керамики; пьезоэлектрические свойства;  $(1-x)\text{KNbO}_3 - x\text{NaNbO}_3$ .

**Благодарности:** Результаты получены в рамках выполнения государственного задания Минобрнауки России: проекты № 3.6371.2017/8.9, 3.6439.2017/8.9 с использованием оборудования ЦКП «Электромагнитные, электромеханические и тепловые свойства твердых тел» (НИИ физики), «Высокие технологии» (НКТБ «Пьезоприбор») Южного федерального университета.

Автор выражает благодарность сотрудникам Отдела интеллектуальных материалов и нанотехнологий Научно-исследовательского института физики Южного федерального университета Л.А. Шилкиной, Л.А. Резниченко и научному руководителю И.А. Вербенко за помощь в подготовке работы.

Статья подготовлена по материалам докладов участников IX Международной школы «Физическое материаловедение» (ШФМ-2019) с элементами научной школы для молодежи, Тольятти, 9–13 сентября 2019 года.

**Для цитирования:** Глазунова Е.В. Влияние  $\text{Sr}(\text{Ca})_2\text{Nb}_2\text{O}_7$  на фазообразование и структуру твердых растворов на основе ниобата натрия-калия // Вектор науки Тольяттинского государственного университета. 2020. № 1. С. 15–22. DOI: 10.18323/2073-5073-2020-1-15-22.

### ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время исследователи проявляют большой интерес к созданию функциональных материалов, удовлетворяющих требованиям экологической безопасности. Это обусловлено потребностями современной науки и техники в создании новых высокоэффективных и технологичных устройств, свойствами которых можно управлять при помощи внешних воздействий. Одним из перспективных направлений развития материаловедения на протяжении многих лет остается разработка высокотехнологичных сегнетопьезоэлектрических материалов для применения в условиях экстремально высоких температур – в авиа- и космической технике,

нефте- и атомной промышленности, медицине и других областях [1; 2]. Для таких областей применения значения температуры Кюри ( $T_c$ ) должны превышать 700–800 К. При этом необходимо сохранение невысоких значений коэрцитивных полей, достаточных значений поляризации и пьезомодулей, высокой стабильности функциональных параметров. Особое внимание уделяется также экологической безопасности новых материалов.

Как известно, уже много десятилетий керамики системы  $\text{PbZr}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$  (ЦТС) являются лидерами по использованию во многих отраслях промышленности, несмотря на то, что 50 % их массы составляет чрезвычайно опасный свинец [3–5]. Это обусловлено превосходными пьезоэлектрическими свойствами ( $d_{33}=370$  пКл/Н

и  $K_p > 60\%$  твердых растворов (ТР) системы ЦТС. Однако область их применения ограничена относительно низкой температурой Кюри  $T_c = 450$  К.

В настоящее время много исследований ведется в направлении разработки экологически безопасных бессвинцовых функциональных материалов с высокими значениями сегнетопьезоэлектрических характеристик, которые смогли бы составить конкуренцию ЦТС-материалам в ряде отраслей [6; 7]. Тем не менее эта задача до настоящего времени в полной мере не решена.

Очевидно, что необходимого разнообразия экстремальных свойств в рамках монообъектов получить невозможно. Поэтому активно происходит переход к  $n$ -компонентным структурам. Многокомпонентные системы обладают рядом преимуществ по сравнению с составляющими их бинарными: большей мерностью морфотропной области, а следовательно, экстремальным характером электрофизических параметров; расширенным набором задаваемых концентраций, а значит, более широкими возможностями дизайна свойств материалов; лучшей технологичностью при спекании керамик за счет активизации процессов массопереноса.

Выбор в качестве объектов исследования систем  $(1-x-y)\text{KNbO}_3 - y\text{NaNbO}_3 - x\text{Sr}(\text{Ca})_2\text{Nb}_2\text{O}_7$  обусловлен тем, что ТР на основе ниобата натрия-калия имеют большие преимущества по сравнению с другими бессвинцовыми пьезоэлектрическими материалами из-за низких температур спекания [8], высокой плотности [9] и высокой температуры Кюри  $T_c > 670$  К [10; 11]. Но при получении ТР системы  $(1-x)\text{KNbO}_3 - x\text{NaNbO}_3$  одним из наиболее существенных недостатков является низкая плотность получаемых керамик. Это связано с ограничением стабильности ТР  $(1-x)\text{KNbO}_3 - x\text{NaNbO}_3$  температурой 1400 К [12; 13], а следовательно, и неконтролируемым образованием примесных соединений выше этой температуры, из-за нарушения стехиометрического состава [14–16]. Пирониобаты  $\text{Sr}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$  и  $\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$  имеют еще более высокие значения  $T_c \approx 1615$  К и 1700 К соответственно [17; 18], что, как мы предполагаем, позволит повысить рабочий интервал температур исследуемых ТР. Кроме того, ожидается увеличение плотности материала за счет добавления в систему пирониобатов, так как согласно [19] легирование ионами  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{Sr}^{2+}$  приводит к интенсификации диффузионных процессов и уплотнению материала.

Цель работы – установление закономерностей влияния добавок пирониобатов кальция и стронция (от 0 до 10 %) на фазообразование и формирование структурных характеристик в ТР систем  $(1-x-y)\text{KNbO}_3 - y\text{NaNbO}_3 - x(\text{Sr}/\text{Ca})_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ .

## МЕТОДИКА ПРОВЕДЕНИЯ ИССЛЕДОВАНИЙ

Рентгенофазовый анализ (РФА) проводили методом порошковой рентгеновской дифракции с использованием дифрактометра ДРОН-3 ( $\text{Co}_{K\alpha}$ -излучение). Расчет структурных параметров осуществляли по стандартной методике [20]. Содержание примесных фаз оценивалось по относительной интенсивности их сильной линии  $I/I_1 \cdot 100$ , где  $I$  – интенсивность линии примесной фазы;  $I_1$  – интенсивность сильной линии перовскитной фазы. Определение экспериментальной плотности ( $\rho_{\text{экс.}}$ ) образцов осуществляли методом гидростатического взвешивания

в октане (ГОСТ 15139-69). Рентгеновскую плотность ( $\rho_{\text{рентг.}}$ ) рассчитывали по формуле

$$\rho_{\text{рентг.}} = 1,6 \frac{M}{V},$$

где  $M$  – молекулярная масса;  
 $V$  – объем элементарной ячейки;  
1,66 – коэффициент, равный  $N_A^{-1}$ ;  
 $N_A$  – число Авогадро.

Относительную плотность ( $\rho_{\text{отн.}}$ ) рассчитывали по формуле  $\rho_{\text{отн.}} = (\rho_{\text{экс.}}/\rho_{\text{рентг.}}) \cdot 100\%$ .

Механоактивацию (МА) проводили в шаровой планетарной мельнице АГО-2 (ЗАО НОВИЦ). Помол осуществлялся в специальных барабанах (помольные шары из  $\text{ZrO}_2$ ) в спиртовой среде в течение 20 мин, частота вращения барабана составляла 1800 об/мин.

## ОБЪЕКТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Объектами исследования являются ТР многокомпонентных систем  $(1-x-y)\text{KNbO}_3 - y\text{NaNbO}_3 - x\text{Sr}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$  и  $(1-x-y)\text{KNbO}_3 - y\text{NaNbO}_3 - x\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$  с  $y=0,50$ ,  $0,0 \leq x \leq 0,1$ ,  $\Delta y=0,025$ , изготовленные путем двухстадийных твердофазных реакций с последующим спеканием по обычной керамической технологии (ОКТ) при вариации температур обжигов на каждой стадии производственного процесса, включающего в том числе МА процедуры. В качестве исходных реагентов использовались: монооксид  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  (квалификации «чистый», ч.), гидрокарбонаты  $\text{NaHCO}_3$  (химически чистый, х. ч.) и  $\text{KHCO}_3$  (чистый для анализа, ч. д. а.) и предварительно синтезированные пирониобаты  $\text{Sr}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$  ( $T_1=980$  °С,  $T_2=1250$  °С,  $T_3=1350$  °С) и  $\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$  при ( $T_1=980$  °С и  $T_2=1300$  °С).

Поиск оптимальных условий синтеза и спекания осуществляли на серии экспериментальных образцов с вариацией температур обжигов шихт в интервалах  $T_1=980$ – $1000$  °С,  $T_2=1130$ – $1150$  °С и синтезированных продуктов в интервале  $T_{\text{сп.}}=1125$ – $1280$  °С.

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

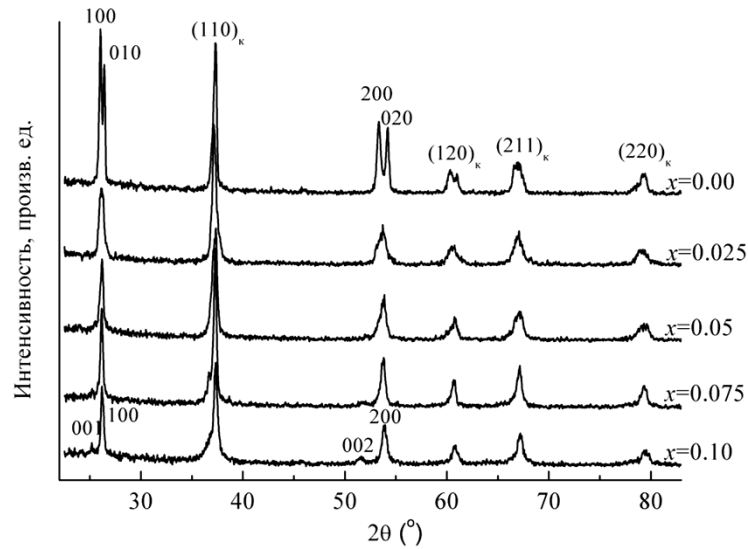
На рис. 1 представлены рентгенограммы твердых растворов  $(1-x-y)\text{KNbO}_3 - y\text{NaNbO}_3 - x\text{Sr}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ . Видно, что все ТР не содержат посторонних фаз и кристаллизуются в структуре типа перовскита. При увеличении концентрации  $\text{Sr}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$  наблюдается изменение симметрии ячейки.

На рис. 2 представлены зависимости параметров, объема и плотностей ячейки от концентрации  $\text{Sr}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ .

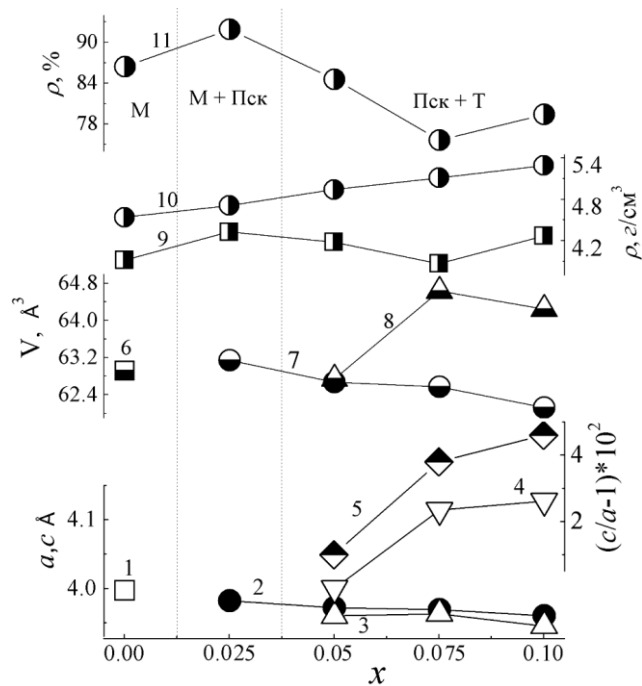
В соответствии с изменением дифракционной картины (рис. 1 и рис. 2) при увеличении концентрации  $\text{Sr}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$  ТР испытывают следующие фазовые переходы:  $P(M) \rightarrow P(M) + \text{Пск} \rightarrow \text{Пск} + T$  в интервалах, соответственно,  $0,00 \leq x < 0,05$ ,  $0,05 \leq x < 0,15$ ,  $0,10 < x \leq 0,20$ .

Из анализа графиков видно, что при увеличении концентрации  $\text{Sr}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$  параметр  $a$  и объем  $V$  ячейки уменьшается. Но при концентрации компонента  $x > 0,025$  увеличивается степень тетрагональности за счет тетрагонального искажения ячейки, и, следовательно, объем ячейки увеличивается. Из зависимостей плотностей видно, что наибольшей плотностью обладают ТР





**Рис. 1.** Рентгенограммы TP  $(1-x-y)KNbO_3 - xNaNbO_3 - ySr_2Nb_2O_7$ , полученных при оптимальных режимах изготовления  
**Fig. 1.** X-ray patterns of  $(1-x-y)KNbO_3 - xNaNbO_3 - ySr_2Nb_2O_7$  solid solutions produced under the optimum production conditions



**Рис. 2.** Зависимость параметра  $a$  моноклинной (1), псевдокубической (2), тетрагональной (3) подъячеек и параметра  $c$  (4), степени тетрагональности  $(c/a-1)$  (5), объема  $V$  моноклинной (6), псевдокубической (7), тетрагональной (8) подъячеек, экспериментальной (9), рентгеновской (10) и относительной (11) плотностей от концентрации  $x(Sr_2Nb_2O_7)$   
**Fig. 2.** The dependence of parameter  $a$  of the monoclinic (1), pseudo-cubic (2), and tetragonal (3) sub-cells and parameter  $c$  (4), tetragonality degree  $(c/a-1)$  (5), volume  $V$  of monoclinic (6), pseudo-cubic (7), tetragonal (8) sub-cells, experimental (9), X-ray (10) and relative (11) densities on  $x(Sr_2Nb_2O_7)$  concentration

с  $x=0,025$ . Так как этот ТР находится вблизи фазового перехода  $\text{P}(\text{M}) \rightarrow \text{P}(\text{M}) + \text{Пск}$ , то можно предположить, что этой области свойственна интенсификация диффузных процессов, возникающая из-за высокой подвижности составных частей решетки при перестройке (эффект Хедвала). Обычно это приводит к совершенствованию зеренного строения и уплотнению материала. Наименьшая плотность наблюдается при  $x=0,075$ , что может быть связано со слишком большим изменением симметрии и, как следствие, образованием дефектов в структуре.

На рис. 3 приведены рентгенограммы ТР  $\text{NaNbO}_3 - \text{KNbO}_3$  с добавлением  $\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ .

На рис. 3 мы видим, что исходный ТР  $\text{NaNbO}_3 - \text{KNbO}_3$  ( $x=0,00$ ) имеет моноклинно искаженную подъячейку. Но с увеличением концентрации  $\text{Ca}$  симметрия меняется сложным образом.

На рис. 4 приведены фрагменты рентгенограмм, включающие дифракционные отражения семейства плоскостей  $(110)_\text{к}$  и  $(200)_\text{к}$ . Из рисунка видно, что при введении  $\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$  в исходный ТР происходит его распад

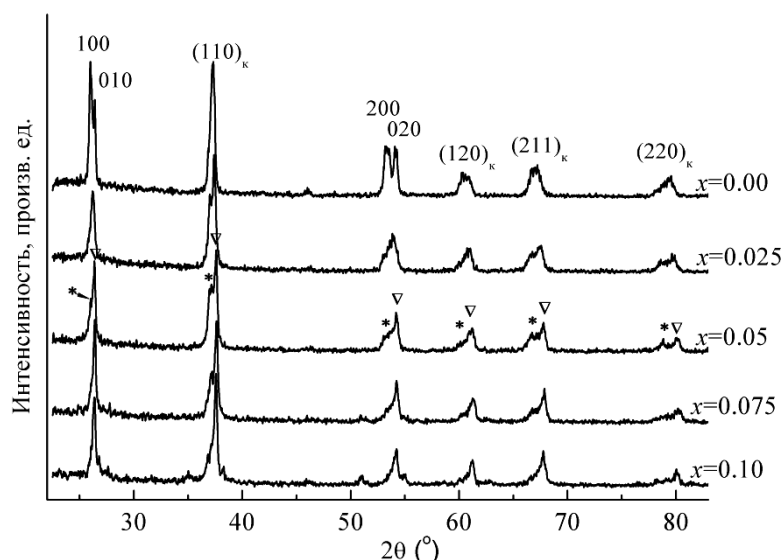


Рис. 3. Рентгенограммы ТР  $(1-x-y)\text{KNbO}_3 - y\text{NaNbO}_3 - x\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ , полученных при оптимальных режимах изготовления (звездочкой отмечены пики Пск-фазы, треугольником – кубической фазы)

Fig. 3. X-ray patterns of  $(1-x-y)\text{KNbO}_3 - y\text{NaNbO}_3 - x\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$  solid solutions produced under the optimum production conditions (pseudo-cubic phase peaks are indicated with the asterisks; cubic phase peaks are indicated with triangles)

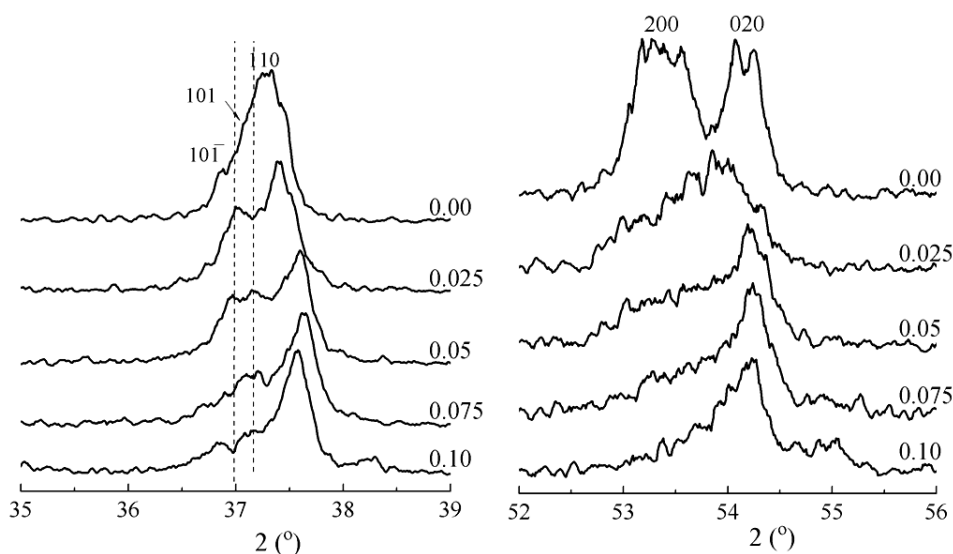
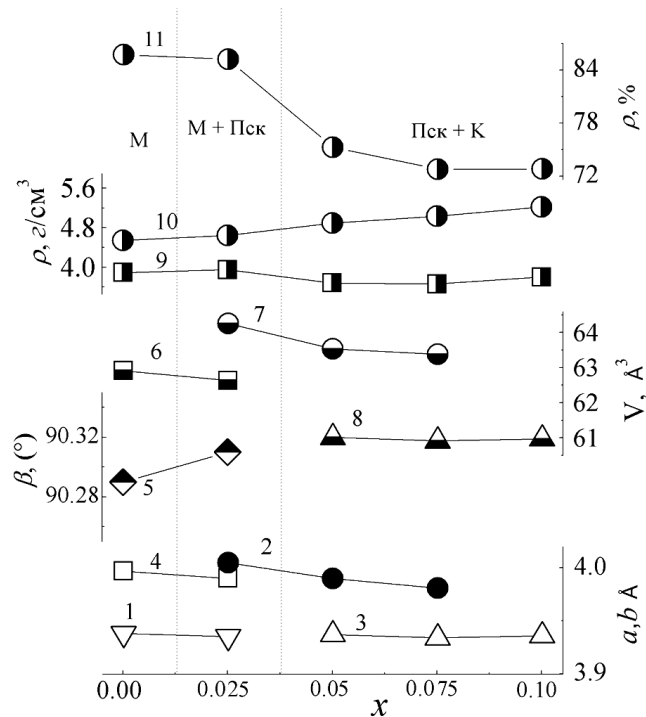


Рис. 4. Фрагменты рентгенограмм ТР  $(1-x-y)\text{KNbO}_3 - y\text{NaNbO}_3 - x\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ , включающие дифракционные пики  $(110)_\text{к}$  и  $(200)_\text{к}$

Fig. 4. Fragments of X-ray patterns of  $(1-x-y)\text{KNbO}_3 - y\text{NaNbO}_3 - x\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$  solid solutions containing diffraction peaks  $(110)_\text{к}$  and  $(200)_\text{к}$



**Рис. 5.** Зависимость параметра  $a$  моноклинной (1), псевдокубической (2), кубической (3) подъячеек и параметра  $b$  (4), углового параметра  $\beta$  (5), объема  $V$  моноклинной (6), псевдокубической (7), кубической (8) подъячеек, экспериментальной (9), рентгеновской (10) и относительной (11) плотностей от концентрации  $x(\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_7)$

**Fig. 5.** The dependence of parameter  $a$  of the monoclinic (1), pseudo-cubic (2), and cubic (3) sub-cells and parameter  $b$  (4), angular parameter  $\beta$  (5), volume  $V$  of monoclinic (6), pseudo-cubic (7), cubic (8) sub-cells, experimental (9), X-ray (10) and relative (11) densities on  $x(\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_7)$  concentration

на два ТР с большим и меньшим параметрами ячейки. Симметрия ячейки ТР с меньшим параметром обозначена как кубическая. ТР с большим параметром очень неоднородный ( $(200)_k$ ), поэтому достоверно определить его симметрию не удалось, она обозначена нами как псевдокубическая (рис. 3).

На рис. 5 представлены зависимости параметров, объема и плотностей ячейки от концентрации  $\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ . Здесь, так же как и в случае со  $\text{Sr}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ , при степени легирования выше 2,5 % ячейка приобретает псевдокубическую симметрию. Но при введении пирониобата кальция выше 5 % ячейка становится кубической, а не тетрагональной, как в случае с пирониобатом стронция.

С ростом концентрации  $\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$  происходит уменьшение объема ячейки, что ожидалось, так как больший по размеру  $\text{K}^+$  замещается на более маленький  $\text{Ca}^{2+}$  ( $R_{\text{Ca}^{2+}}=1,04 \text{ \AA}$ ,  $R_{\text{K}^+}=1,33 \text{ \AA}$ ). Это также приводит к тому, что легирование пирониобатом кальция выше 2,5 % приводит к значительному уменьшению относительной плотности полученных ТР (на 10 %).

## ВЫВОДЫ

Исследовано влияние добавок пирониобатов кальция и стронция (от 0 до 10 %) на фазообразование и структурные характеристики ТР системы  $(1-x)\text{KNbO}_3 -$

$x\text{NaNbO}_3$ . Установлено, что при введении добавок как  $\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ , так и  $\text{Sr}_2\text{Nb}_2\text{O}_7 \leq 2,5 \%$  наблюдается изменение симметрии системы  $(1-x)\text{KNbO}_3 - x\text{NaNbO}_3$  на псевдокубическую, при этом плотность керамики повышается. При дальнейшем увеличении концентрации добавок симметрия в системах меняется по-разному. Добавка  $\text{Sr}_2\text{Nb}_2\text{O}_7 \geq 5 \%$  приводит к формированию тетрагональной фазы с большим параметром ячейки, а добавка такой же концентрации  $\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_7 -$  к изменению симметрии ячейки на кубическую, с меньшим параметром ячейки. Также выявлено, что легирование системы  $(1-x)\text{KNbO}_3 - x\text{NaNbO}_3$  пирониобатами стронция и кальция по-разному влияет на плотность получаемой керамики. При введении в систему 2,5 %  $\text{Sr}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$  плотность максимальная (92 %), увеличение добавки до 7,5 % приводит к снижению плотности керамики. В системе ТР  $(1-x-y)\text{KNbO}_3 - y\text{NaNbO}_3 - x\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$  плотность керамики не достигает 90 %, при увеличении концентрации пирониобата кальция уменьшается до 72 %. Снижение плотности керамик в обоих случаях связано с увеличением количества дефектов в структуре. Таким образом, в ходе работы получены ТР, обладающие необходимыми для дальнейшей работы технологическими характеристиками. Проведена оценка структурных параметров и подготовлены образцы для дальнейшего изучения микроструктурных, диэлектрических и пьезоэлектрических характеристик.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Jing R., Jin L., Tian Y., Huang Y., Lan Y., Xu J., Hu Q., Du H., Wei X., Guo D., Gao J., Gao F. Bi(Mg<sub>0.5</sub>Ti<sub>0.5</sub>)O<sub>3</sub>-doped NaNbO<sub>3</sub> ferroelectric ceramics: Linear regulation of Curie temperature and ultra-high thermally stable dielectric response // *Ceramics International*. 2019. Vol. 45. № 17. P. 21175–21182.
- Shekhani H., Scholehwar T., Hennig E., Uchino K. Characterization of piezoelectric ceramics using the burst/transient method with resonance and antiresonance analysis // *Journal of the American Ceramic Society*. 2017. Vol. 100. № 3. P. 998–1010.
- Xia B., He X., Zeng X., Qiu P., Cheng W. Effects of Zr/Ti ratio on the electric-induced light scattering performances of PLZT transparent ceramics // *Key Engineering Materials*. 2015. Vol. 655. P. 136–140.
- Gao X., Wu J., Yu Y., Dong S. A modified barbell-shaped PNN-PZT-PIN piezoelectric ceramic energy harvester // *Applied Physics Letters*. 2017. Vol. 111. № 21. P. 212904.
- Vertsioti G., Zhang S.J., Stamopoulos D. Pronounced and reversible modulation of the piezoelectric coefficients by a low magnetic field in a magnetoelectric PZT-5%Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> system // *Scientific Reports*. 2019. Vol. 9. № 1. P. 2178.
- Li F., Yang K., Liu X., Zou J., Zhai J. Shen B., Li P., Shen J., Liu B., Chen P., Zhao K., Zeng H. Temperature induced high charge–discharge performances in lead-free Bi<sub>0.5</sub>Na<sub>0.5</sub>TiO<sub>3</sub>-based ergodic relaxor ferroelectric ceramics // *Scripta Materialia*. 2017. Vol. 141. P. 15–19.
- Wang G., Lu Z., Zhang Z., Feteira A., Tang C.C., Hall D.A. Electric field-induced irreversible relaxor to ferroelectric phase transformations in Na<sub>0.5</sub>Bi<sub>0.5</sub>TiO<sub>3</sub>-NaNbO<sub>3</sub> ceramics // *Journal of the American Ceramic Society*. 2019. Vol. 102. № 12. P. 7746–7754.
- Singh S, Negi J., Panwar N.S. Dielectric properties of Na<sub>1-x</sub>K<sub>x</sub>NbO<sub>3</sub>, near x = 0.5 morphotropic phase region // *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. 2018. № 123. P. 311–317.
- Ji J.-H., Kim J., Koh J.-H. Improved dielectric and piezoelectric properties of K/Na excessed (Na,K)NbO<sub>3</sub> lead-free ceramics by the two step sintering process // *Journal of Alloys and Compounds*. 2017. Vol. 698. P. 938–943.
- Yin N., Jalalian A., Zhao L., Gai Z., Cheng Z., Wang X. Correlation between crystal structures, Raman scattering and piezoelectric properties of lead-free Na<sub>0.5</sub>K<sub>0.5</sub>NbO<sub>3</sub> // *Journal of Alloys and Compounds*. 2015. Vol. 652. P. 341–345.
- Liu Y., Du Y., Sun X., Lv X., Yang K., Du M., Feng Y., Jiang N. Relation of the phase transition and electrical, photoluminescence properties in (1 - x) Na<sub>0.5</sub>K<sub>0.5</sub>NbO<sub>3</sub>-xLiSbO<sub>3</sub>:0.006Dy<sup>3+</sup> lead free ceramics // *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*. 2019. Vol. 30. № 11. P. 10507–10515.
- Hong C.H., Han H.S., Lee J.S., Wang K., Yao F.Z., Li J.F., Gwon J.H., Quyet N.V., Jung J.K., Jo W. Ring-type rotary ultrasonic motor using lead-free ceramics // *Journal of Sensor Science and Technology*. 2015. Vol. 24. № 4. P. 228–231.
- Wang R., Wang K., Yao F.-Z., Li J.-F., Schader F.H., Webber K.G., Jo W., Rödel J. Temperature stability of lead-free niobate piezoceramics with engineered morphotropic phase boundary // *Journal of the American Ceramic Society*. 2015. Vol. 98. № 7. P. 2177–2182.
- Malič B., Benčan A., Rojž T., Kosec M. Lead-free piezoelectrics based on alkaline niobates: Synthesis, sintering and microstructure // *Acta Chimica Slovenica*. 2008. Vol. 55. № 4. P. 719–726.
- Suchanicz J., Konieczny K., Faszczowy I., Karpierz M., Lewczuk U., Urban B., Klimkowski G., Antonova M., Sternberg A. Sb effect on structural, dielectric, and ferroelectric properties of Na<sub>0.5</sub>K<sub>0.5</sub>NbO<sub>3</sub> ceramics // *Ferroelectrics*. 2015. Vol. 479. № 1. P. 8–14.
- Acker J., Kungl H., Hoffmann M.J. Influence of alkaline and niobium excess on sintering and microstructure of sodium-potassium Niobate (K<sub>0.5</sub>Na<sub>0.5</sub>)NbO<sub>3</sub> // *Journal of the American Ceramic Society*. 2010. Vol. 93. P. 1270–1281.
- Alanis J., Rodríguez-Aranda M.C., Rodríguez Á.G., Ojeda-Galván H.J., Mendoza M.E., Navarro-Contreras H.R. Temperature dependence of the Raman dispersion of Sr<sub>2</sub>Nb<sub>2</sub>O<sub>7</sub>: Influence of an electric field during the synthesis // *Journal of Raman Spectroscopy*. 2019. Vol. 50. № 1. P. 102–114.
- Tomashpolsky Y.Y., Matyuk V.M., Sadovskaya N.V. Mechanisms of the Formation of a Surface Phase with the Matrix Composition in a Ca<sub>2</sub>Nb<sub>2</sub>O<sub>7</sub> Single Crystal // *Inorganic Materials*. 2016. Vol. 52. № 8. P. 791–795.
- Malic B., Bernard J., Holc J., Jenko D., Kosec M. Alkaline-earth doping in (K, Na)NbO<sub>3</sub> based piezoceramics // *Journal of the European Ceramic Society*. 2005. Vol. 25. № 12 SPEC. ISS. P. 2707–2711.
- Фесенко Е.Г. Семейство перовскита и сегнетоэлектричество. М.: Атомиздат, 1972. 248 с.

## REFERENCES

- Jing R., Jin L., Tian Y., Huang Y., Lan Y., Xu J., Hu Q., Du H., Wei X., Guo D., Gao J., Gao F. Bi(Mg<sub>0.5</sub>Ti<sub>0.5</sub>)O<sub>3</sub>-doped NaNbO<sub>3</sub> ferroelectric ceramics: Linear regulation of Curie temperature and ultra-high thermally stable dielectric response. *Ceramics International*, 2019, vol. 45, no. 17, pp. 21175–21182.
- Shekhani H., Scholehwar T., Hennig E., Uchino K. Characterization of piezoelectric ceramics using the burst/transient method with resonance and antiresonance analysis. *Journal of the American Ceramic Society*, 2017, vol. 100, no. 3, pp. 998–1010.
- Xia B., He X., Zeng X., Qiu P., Cheng W. Effects of Zr/Ti ratio on the electric-induced light scattering performances of PLZT transparent ceramics. *Key Engineering Materials*, 2015, vol. 655, pp. 136–140.
- Gao X., Wu J., Yu Y., Dong S. A modified barbell-shaped PNN-PZT-PIN piezoelectric ceramic energy harvester. *Applied Physics Letters*, 2017, vol. 111, no. 21, p. 212904.
- Vertsioti G., Zhang S.J., Stamopoulos D. Pronounced and reversible modulation of the piezoelectric coefficients by a low magnetic field in a magnetoelectric PZT-5%Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> system. *Scientific Reports*, 2019, vol. 9, no. 1, p. 2178.
- Li F., Yang K., Liu X., Zou J., Zhai J. Shen B., Li P., Shen J., Liu B., Chen P., Zhao K., Zeng H. Temperature induced high charge–discharge performances in lead-

- free Bi<sub>0.5</sub>Na<sub>0.5</sub>TiO<sub>3</sub>-based ergodic relaxor ferroelectric ceramics. *Scripta Materialia*, 2017, vol. 141, pp. 15–19.
7. Wang G., Lu Z., Zhang Z., Feteira A., Tang C.C., Hall D.A. Electric field-induced irreversible relaxor to ferroelectric phase transformations in Na<sub>0.5</sub>Bi<sub>0.5</sub>TiO<sub>3</sub>-NaNbO<sub>3</sub> ceramics. *Journal of the American Ceramic Society*, 2019, vol. 102, no. 12, pp. 7746–7754.
  8. Singh S, Negi J., Panwar N.S. Dielectric properties of Na<sub>1-x</sub>K<sub>x</sub>NbO<sub>3</sub>, near x = 0.5 morphotropic phase region. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 2018, no. 123, pp. 311–317.
  9. Ji J.-H., Kim J., Koh J.-H. Improved dielectric and piezoelectric properties of K/Na excessed (Na,K)NbO<sub>3</sub> lead-free ceramics by the two step sintering process. *Journal of Alloys and Compounds*, 2017, vol. 698, pp. 938–943.
  10. Yin N., Jalalian A., Zhao L., Gai Z., Cheng Z., Wang X. Correlation between crystal structures, Raman scattering and piezoelectric properties of lead-free Na<sub>0.5</sub>K<sub>0.5</sub>NbO<sub>3</sub>. *Journal of Alloys and Compounds*, 2015, vol. 652, pp. 341–345.
  11. Liu Y., Du Y., Sun X., Lv X., Yang K., Du M., Feng Y., Jiang N. Relation of the phase transition and electrical, photoluminescence properties in (1 - x) Na<sub>0.5</sub>K<sub>0.5</sub>NbO<sub>3</sub>-xLiSbO<sub>3</sub>:0.006Dy<sup>3+</sup> lead free ceramics. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 2019, vol. 30, no. 11, pp. 10507–10515.
  12. Hong C.H., Han H.S., Lee J.S., Wang K., Yao F.Z., Li J.F., Gwon J.H., Quyet N.V., Jung J.K., Jo W. Ring-type rotary ultrasonic motor using lead-free ceramics. *Journal of Sensor Science and Technology*, 2015, vol. 24, no. 4, pp. 228–231.
  13. Wang R., Wang K., Yao F.-Z., Li J.-F., Schader F.H., Webber K.G., Jo W., Rödel J. Temperature stability of lead-free niobate piezoceramics with engineered morphotropic phase boundary. *Journal of the American Ceramic Society*, 2015, vol. 98, no. 7, pp. 2177–2182.
  14. Malič B., Benčan A., Rojaz T., Kosec M. Lead-free piezoelectrics based on alkaline niobates: Synthesis, sintering and microstructure. *Acta Chimica Slovenica*, 2008, vol. 55, no. 4, pp. 719–726.
  15. Suchanicz J., Konieczny K., Faszczowy I., Karpierz, M., Lewczuk U., Urban B., Klimkowski G., Antonova M., Sternberg A. Sb effect on structural, dielectric, and ferroelectric properties of Na<sub>0.5</sub>K<sub>0.5</sub>NbO<sub>3</sub> ceramics. *Ferroelectrics*, 2015, vol. 479, no. 1, pp. 8–14.
  16. Acker J., Kungl H., Hoffmann M.J. Influence of alkaline and niobium excess on sintering and microstructure of sodium-potassium Niobate (K<sub>0.5</sub>Na<sub>0.5</sub>)NbO<sub>3</sub>. *Journal of the American Ceramic Society*, 2010, vol. 93, pp. 1270–1281.
  17. Alanis J., Rodríguez-Aranda M.C., Rodríguez Á.G., Ojeda-Galván H.J., Mendoza M.E., Navarro-Contreras H.R. Temperature dependence of the Raman dispersion of Sr<sub>2</sub>Nb<sub>2</sub>O<sub>7</sub>: Influence of an electric field during the synthesis. *Journal of Raman Spectroscopy*, 2019, vol. 50, no. 1, pp. 102–114.
  18. Tomashpolsky Y.Y., Matyuk V.M., Sadovskaya N.V. Mechanisms of the Formation of a Surface Phase with the Matrix Composition in a Ca<sub>2</sub>Nb<sub>2</sub>O<sub>7</sub> Single Crystal. *Inorganic Materials*, 2016, vol. 52, no. 8, pp. 791–795.
  19. Malic B., Bernard J., Holc J., Jenko D., Kosec M. Alkaline-earth doping in (K, Na)NbO<sub>3</sub> based piezoceramics. *Journal of the European Ceramic Society*, 2005, vol. 25, no. 12 SPEC. ISS, pp. 2707–2711.
  20. Fesenko E.G. *Semeystvo perovskite i segnetoelektrichestvo* [Perovskite family and ferroelectricity]. Moscow, Atomizdat Publ., 1972. 248 p.

## The influence of Sr(Ca)<sub>2</sub>Nb<sub>2</sub>O<sub>7</sub> on the phase formation and the structure of solid solutions based on the sodium-kalium niobate

© 2020

Ekaterina V. Glazunova\*, postgraduate student of Physics Faculty

Southern Federal University, Rostov-on-Don (Russia)

\*E-mail: kate93g@mail.ru

ORCID: <http://orcid.org/0000-0002-2596-2471>

**Abstract:** (1-x)KNbO<sub>3</sub> – xNaNbO<sub>3</sub> system is one of the most learned among lead-free ceramics. This system is promising for potential use in piezoelectric technology and the replacement of lead-containing elements in such devices. However, despite many works aimed at the solution of this problem, at the moment, no lead-free materials with the properties comparable to the lead-containing piezo-ceramics were produced. It is caused by various technological difficulties of creating solid solutions (SS) based on the lead-free compositions such as alkaline components volatility and the strongest dependence of the observed properties on the production conditions (thermodynamic history). One of the techniques applied to improve processability and SS stability as well as to improve electrophysical properties is modifying. The paper deals with the study of the influence of calcium and strontium pyroniobates additives on the structure and properties of (1-x)KNbO<sub>3</sub> – xNaNbO<sub>3</sub> system. The conditions of synthesis and sintering for each solid solution of (1-x-y)KNbO<sub>3</sub> – yNaNbO<sub>3</sub> – x(Sr/Ca)<sub>2</sub>Nb<sub>2</sub>O<sub>7</sub> systems are optimized. The author carried out the X-ray diffraction and radiographic analysis of the produced items, analyzed the dependence of the parameters, cell volume, and the ceramics densities on the concentration of added (Sr/Ca)<sub>2</sub>Nb<sub>2</sub>O<sub>7</sub> component. The study determined that the increase in the content of calcium and strontium pyroniobates in the interval of 0 ≤ x ≤ 10 % leads to the appearance of several phase transitions caused by the structural transformation in the (1-x-y)KNbO<sub>3</sub> – yNaNbO<sub>3</sub> – x(Sr/Ca)<sub>2</sub>Nb<sub>2</sub>O<sub>7</sub> systems. The symmetry of the abovementioned systems changes in different ways. The doping with strontium pyroniobate causes the tetragonal structure distortion and the doping with calcium pyroniobate leads to the formation of the cubic lattice. The study showed as well that the adding of (Sr/Ca)<sub>2</sub>Nb<sub>2</sub>O<sub>7</sub> pyroniobates to the (1-x)KNbO<sub>3</sub> – xNaNbO<sub>3</sub> system above 2.5 % significantly reduces the density of the produced ceramics.

**Keywords:** functional materials; solid solutions; environmentally-friendly materials; solid-phase synthesis; phase formation; ceramics sintering; cell symmetry; phase transition; ceramics density; piezoelectric properties; (1-x)KNbO<sub>3</sub> – xNaNbO<sub>3</sub>.

**Acknowledgements:** The findings were obtained as part of the state assignment of the Ministry of Education and Science of the Russian Federation: Projects No. 3.6371.2017/8.9, 3.6439.2017/8.9 with the use of the equipment of the Core Facility Centre “Electromagnetic, Electromechanical and Thermal Properties of Solids” (Scientific Research Institute of Physics), “High Technologies” (Scientific and Design Bureau “Piezopribor”) of Southern Federal University.

The author expresses gratitude to the employees of the Department of Intellectual Materials and Nanotechnology of the Research Institute of Physics of Southern Federal University L.A. Shilkina, L.A. Reznichenko and the supervisor I.A. Verbenko for their help in conducting the research.

The paper was written on the reports of the participants of the IX International School of Physical Materials Science (SPM-2019) with elements of a scientific school for young adults, Togliatti, September 9–13, 2019.

**For citation:** Glazunova E.V. The influence of Sr(Ca)<sub>2</sub>Nb<sub>2</sub>O<sub>7</sub> on the phase formation and the structure of solid solutions based on the sodium-kalium niobate. *Vektor nauki Tolyattinskogo gosudarstvennogo universiteta*, 2020, no. 1, pp. 15–22. DOI: 10.18323/2073-5073-2020-1-15-22.

## Исследование структуры и свойств образцов из жаропрочного сплава Inconel 738, полученных методом селективного лазерного сплавления (SLM)

© 2020

*Дмитриева Мария Олеговна*<sup>\*1,3</sup>, студент  
*Мельников Алексей Александрович*<sup>1,4</sup>, кандидат технических наук, доцент,  
доцент кафедры технологии металлов и авиационного материаловедения  
*Головач Андрей Максимович*<sup>1,5</sup>, студент  
*Бондарева Ольга Сергеевна*<sup>1,6</sup>, кандидат технических наук,  
доцент кафедры технологии металлов и авиационного материаловедения  
*Смелов Виталий Геннадиевич*<sup>1,2,7</sup>, кандидат технических наук, доцент,  
доцент кафедры технологий производства двигателей, старший научный сотрудник ИПИТ-216  
*Сотов Антон Владимирович*<sup>1,2,8</sup>, кандидат технических наук,  
ассистент кафедры технологий производства двигателей, младший научный сотрудник ИПИТ-216  
*Агаповичев Антон Васильевич*<sup>1,9</sup>, ассистент кафедры технологий производства двигателей,  
младший научный сотрудник ИПИТ-216

<sup>1</sup>Самарский национальный исследовательский университет имени академика С.П. Королёва, Самара (Россия)

<sup>2</sup>Институт машиноведения им. А.А. Благонравова Российской академии наук, Москва (Россия)

\*E-mail: mdmitr1ewa@yandex.ru

<sup>3</sup>ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-4874-9278>

<sup>4</sup>ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-1953-3670>

<sup>5</sup>ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-1329-3001>

<sup>6</sup>ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-4273-2483>

<sup>7</sup>ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-9556-6290>

<sup>8</sup>ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-7303-5912>

<sup>9</sup>ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-0042-7333>

**Аннотация:** Метод селективного лазерного сплавления (SLM) с применением порошковых металлических материалов в настоящее время является перспективным направлением в авиа- и двигателестроении. Благодаря этому методу возможно производство деталей с конфигурацией любой сложности при меньших затратах на оснастку и дополнительную механическую обработку, упрощается также прототипирование изделий. Особенно актуальным является вопрос применения в аддитивном производстве порошковых материалов из жаропрочных сплавов, что обусловлено проблемами, вызванными их сложным химическим составом, недостаточной теплопроводностью и склонностью к усадке. Работа посвящена изучению влияния мощности лазерного излучения на микроструктуру и свойства образцов из жаропрочного никелевого сплава Inconel 738, полученных с помощью промышленного 3D-принтера по технологии печати SLM. Дополнительно рассмотрен способ повышения механических свойств образцов за счет улучшения микроструктуры после SLM и последующей термической обработки. Проведены металлографические и электронно-микроскопические исследования исходного материала и образцов, выращенных по технологии SLM при мощности лазерного излучения 75, 100, 125 и 325 Вт. Проанализирована эволюция микроструктуры в результате нагрева, обусловленного ростом подводимой энергии. Последующая термообработка позволила исследовать влияние ступенчатой закалки на микроструктуру и механические свойства образцов. Определены оптимальные технологические параметры лазерного излучения для изготовления деталей методом SLM из жаропрочного сплава Inconel 738. Получено изделие с минимальным количеством дефектов. Установлено, что термическая обработка, включающая в себя ступенчатую закалку, повышает механические свойства – предел прочности, предел текучести и относительное удлинение за счет «залечивания» и уменьшения размера дефектов.

**Ключевые слова:** жаропрочный никелевый сплав; микроструктура; селективное лазерное сплавление; электронная микроскопия; Inconel 738.

**Благодарности:** Статья подготовлена по материалам докладов участников IX Международной школы «Физическое материаловедение» (ШФМ-2019) с элементами научной школы для молодежи, Тольятти, 9–13 сентября 2019 года.

**Для цитирования:** Дмитриева М.О., Мельников А.А., Головач А.М., Бондарева О.С., Смелов В.Г., Сотов А.В., Агаповичев А.В. Исследование структуры и свойств образцов из жаропрочного сплава Inconel 738, полученных методом селективного лазерного сплавления (SLM) // Вектор науки Тольяттинского государственного университета. 2020. № 1. С. 23–31. DOI: 10.18323/2073-5073-2020-1-23-31.

## ВВЕДЕНИЕ

Жаропрочные никелевые сплавы являются одними из основных материалов в авиации и двигателестроении. Они широко применяются для изготовления деталей газотурбинных двигателей, к которым предъявляются особые требования по длительной прочности, долговечности и надежности.

Перспективным материалом, отвечающим этим требованиям, является жаропрочный никелевый сплав Inconel 738. Он обладает необходимой коррозионной стойкостью, а также высокими показателями длительной прочности, благодаря чему широко применяется для изготовления наиболее ответственных деталей – лопаток газовой турбины.

Основой сплава Inconel 738 является никель, который не имеет полиморфных превращений и не подвергается охрупчиванию во всем диапазоне температур, чем обеспечивает сплаву запас вязкости и пластичности при достаточной прочности. Хром, в свою очередь, обеспечивает коррозионную стойкость сплава, а также дополнительно повышает его прочность. В качестве легирующих элементов в сплаве присутствуют Co, Mo, Al, W, Ti, образующие упрочняющую  $\gamma'$ -фазу. Основное упрочнение достигается за счет выделения интерметаллидных фаз с титаном и ниобием. Содержание в сплаве углерода обеспечивает упрочнение карбидной фазой. Стандартный режим термической обработки никелевого сплава Inconel 738 включает в себя высокотемпературную закалку и старение [1–3].

Из-за сложного многокомпонентного состава Inconel 738 обладает недостаточно высокими литейными свойствами, что выражается в возникновении ликвации, усадочных пор и трещин в течение технологического процесса. Применение порошковой металлургии в данном случае обеспечивает более равномерный химический состав по сечению детали, а также отсутствие зональной ликвации. Кроме того, порошковая металлургия позволяет получать детали заданной формы и размеров без применения окончательной механической обработки.

Жаропрочные порошковые материалы получают методом диспергирования расплава. Это позволяет производить порошки, обладающие хорошей спекаемостью, при стоимости, незначительно превышающей цену литого материала [4–6].

Развитие авиационного двигателестроения диктует повышение требований не только к применяемым материалам, но и к технологии производства деталей из них. В настоящее время стоит задача освоить экономически выгодную технологию, которая повышает КПД использования материала в сравнении с традиционными методами. Такой технологией является селективное лазерное сплавление (SLM – Selective Laser Melting) с применением методов порошковой металлургии.

Технология селективного лазерного сплавления заключается в послойном построении детали с использованием лазерного излучения высокой мощности. В процессе выращивания происходит избирательное сплавление порошкового материала в соответствии с компьютерной моделью. Среди особенностей данного метода выделяются возможность создавать изделия сложной конфигурации, соединение нескольких материалов с постепенным изменением свойств, уменьшение коли-

чества отходов производства, сокращение сроков изготовления, а также производство одновременно нескольких деталей. К недостаткам метода SLM относятся наличие остаточной пористости в структуре изготовленной детали, ограничение ассортимента используемых материалов и источников лазерного излучения, а также габаритов создаваемых изделий [7–9].

Технология SLM постоянно совершенствуется в направлении снижения пористости изготавливаемых изделий с помощью увеличения мощности лазерного излучения. Существуют установки, оснащенные лазером мощностью 400 Вт и выше, что значительно увеличивает скорость выращивания деталей этим методом [10–12].

Происходит активное внедрение методов постобработки деталей – горячего изостатического прессования (ГИП) и отжига. Основной задачей горячего изостатического прессования является уменьшение пористости, а также повышение однородности структуры детали. В процессе ГИП происходит одновременное воздействие высокой температуры и давления, создаваемого в газостате инертным газом, что позволяет закрывать поры и трещины в структуре изделия. Применение ГИП для деталей газотурбинных двигателей является неотъемлемой частью технологического процесса их производства, так как позволяет получать изделия с высоким коэффициентом использования материала, а также низкой остаточной пористостью. Постобработка деталей методом ГИП эффективна только в том случае, когда структурные дефекты являются замкнутыми, т. е. не имеют связи с поверхностью [13; 14].

Важным технологическим аспектом аддитивного производства является термическая обработка готовых изделий. После выращивания методом SLM материал характеризуется повышенной прочностью и пониженной пластичностью, что объясняется наличием остаточных термических напряжений. Для снятия остаточных напряжений применяется отжиг, который также повышает вязкость и пластичность материала.

С целью формирования окончательных свойств изделия применяются такие виды термообработки, как закалка и отпуск. В случае жаропрочных сплавов, имеющих в микроструктуре упрочняющую интерметаллидную фазу, проводится старение. Температурный режим и время выдержки подбираются индивидуально в зависимости от материала и характеристик, устанавливаемых техническим заданием.

Цель исследования – изучение влияния параметров технологического процесса на микроструктуру и механические свойства изделий, выращенных методом селективного лазерного сплавления.

## МЕТОДИКА ПРОВЕДЕНИЯ ИССЛЕДОВАНИЙ

Образцы для исследования были изготовлены на установке селективного лазерного сплавления металлического порошка SLM 280HL. Режимы выращивания характеризуются следующими параметрами: мощность лазерного излучения, скорость сканирования, шаг сканирования, толщина слоя. В исследовании рассматривалась зависимость микроструктуры образцов от величины мощности, равной 75, 100, 125 и 325 Вт, а также влияние термической обработки на структуру и свойства образцов. Из полученных образцов изготавливались



шлифы в продольном и поперечном сечении на автоматической шлифовально-полировальной машине REMET LS250A.

Исследования микроструктуры после травления проводились на металлографическом микроскопе METAM ЛВ-31. Электронно-микроскопические исследования образцов и исходного порошкового материала проводились на растровом электронном микроскопе TESCAN Vega SB. Химический состав исходного порошкового материала определялся с помощью микрорентгоспектральной приставки к микроскопу INCAx-Act.

Исследование механических свойств изделий, выращенных по технологии SLM, проводилось на универсально-испытательной машине Testometric FS 150 AX, для чего были изготовлены цилиндрические образцы в соответствии с ГОСТ 1497-84.

Анализ данных, полученных в ходе металлографического исследования, осуществлялся с помощью программы анализа изображений NEXSYS ImageExpert Pro 3.

### РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

Микрорентгоспектральный анализ показал, что химический состав порошка сплава Inconel 738 соответствует сертификату Q/AMC 4-2-10-2018 (таблица 1).

Электронно-микроскопический анализ исходного материала показал, что частицы порошка имеют сферическую форму, характерную для метода получения диспергированием расплава [15]. Размер частиц варьируется в диапазоне 15–53 мкм (рис. 1 а). Наблюдается наличие слипшихся частиц – конгломератов, средний размер которых составляет 70 мкм (рис. 1 б). Это объясняется различной

Таблица 1. Результаты химического анализа сплава Inconel 738  
Table 1. The results of chemical analysis of Inconel 738 alloy

Элемент	Содержание, масс. %	Элемент	Содержание, масс. %
Ni	основа	Ti	3,06
Cr	15,60	Fe	0,07
Co	8,57	Nb	0,82
W	2,15	Ta	1,64
Mo	1,92	Zr	0,38
Al	4,06	Mn	0,05

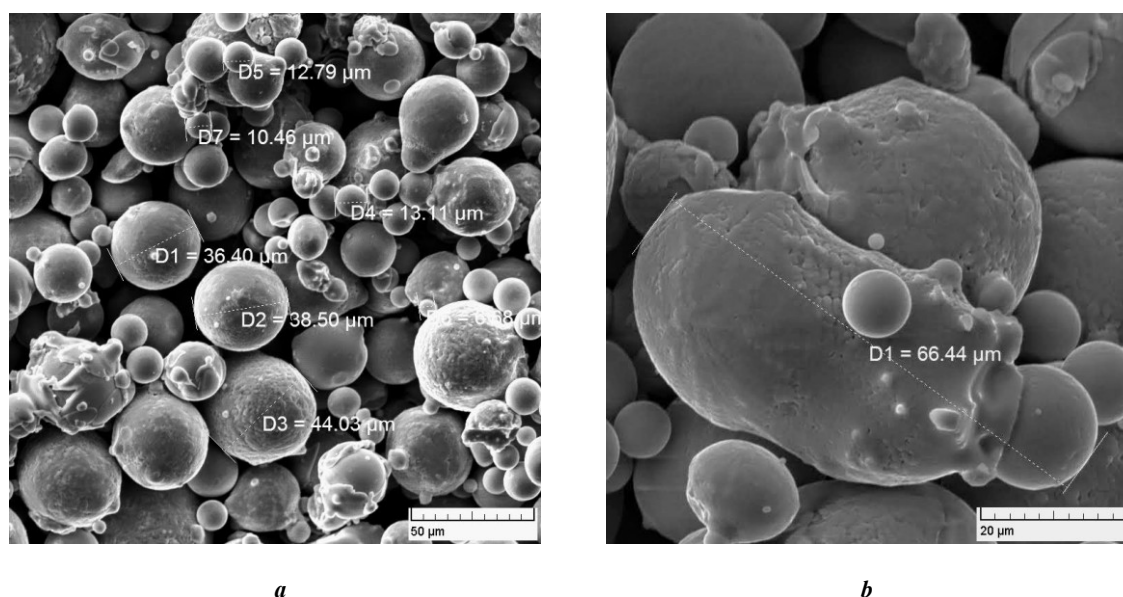


Рис. 1. Конфигурация частиц порошка Inconel 738: а – внешний вид; б – конгломераты  
Fig. 1. Configuration of particles of Inconel 738 powder: а – appearance; б – conglomerates

температурой плавления компонентов, входящих в состав сплава, и скоростью их кристаллизации. Наличие таких частиц не влияет на качество конечного изделия, так как они отсеиваются на ситах перед сплавлением. Металлографический анализ образца, выращенного при мощности 75 Вт, показал, что микроструктура представляет собой совокупность сплавленных частиц порошка, которые являются микрослитками и обладают дендритным строением, характерным для литого материала, которое обеспечивает сплаву термическую стабильность [16–18]. Микро-

структура поперечного сечения образца в центральной части характеризуется наличием дефектов – пор, которые, вероятно, образовались в результате недостаточного сплавления частиц порошка друг с другом (рис. 2 а) [19; 20]. Электронно-микроскопический анализ показал, что размеры пор варьируются в диапазоне 150–300 мкм (рис. 2 б).

С увеличением мощности до 100 Вт наблюдается уменьшение количества дефектов структуры (рис. 3 а). Общая пористость уменьшается при некотором увеличении их размеров (рис. 3 б).

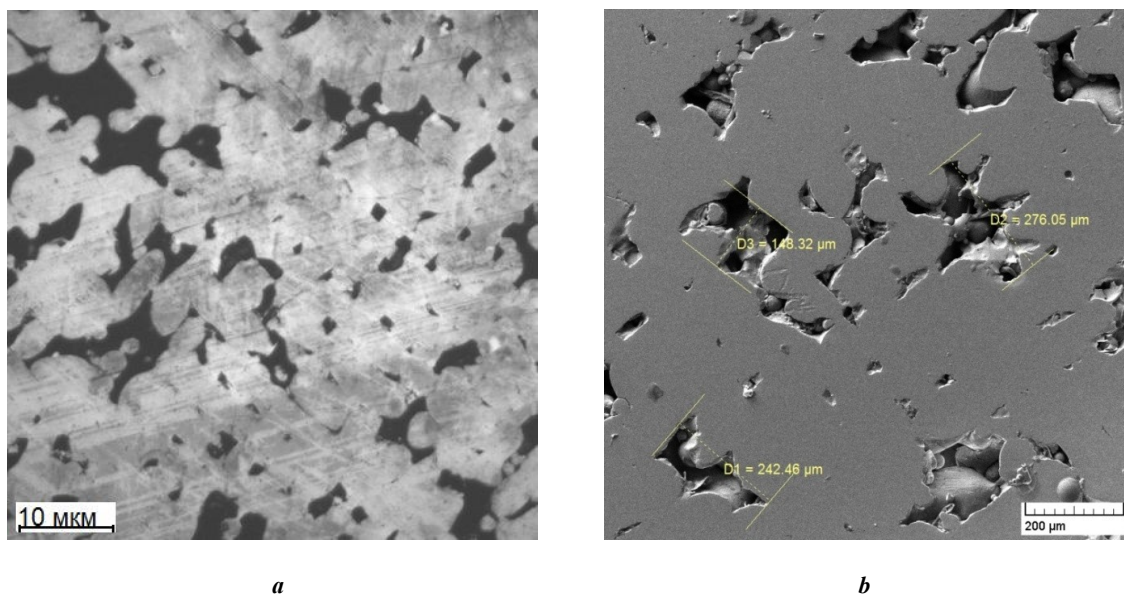


Рис. 2. Микроструктура образца, выращенного при мощности лазерного излучения 75 Вт:  
а – металлографический микроскоп; б – РЭМ

Fig. 2. Microstructure of a specimen grown at laser output power of 75 W: а – metallographic microscope; б – SEM

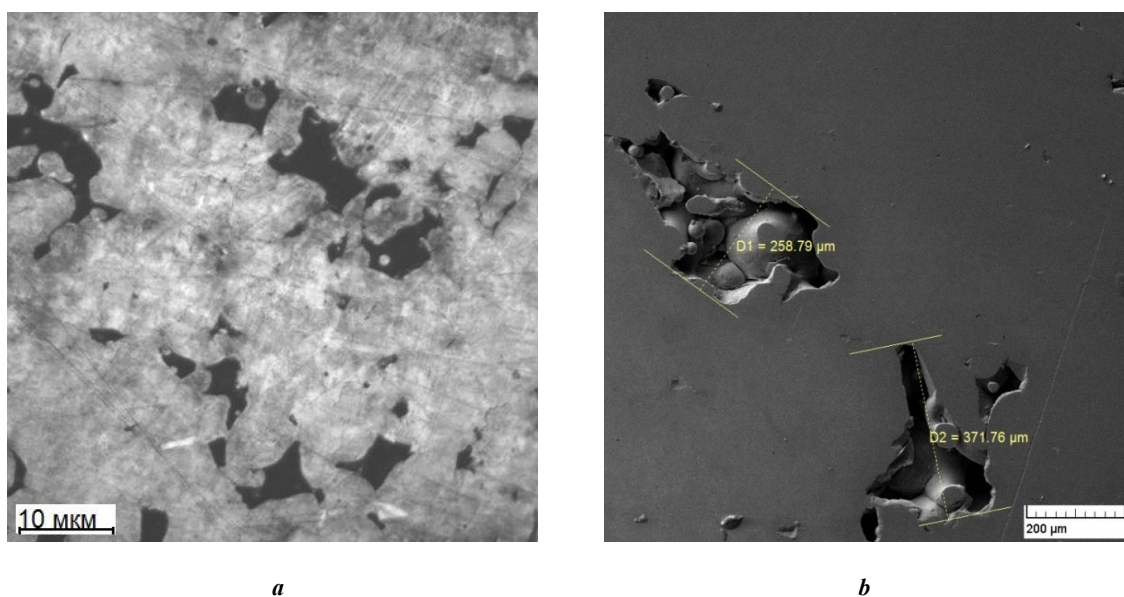


Рис. 3. Микроструктура образца, выращенного при мощности лазерного излучения 100 Вт:  
а – металлографический микроскоп; б – РЭМ

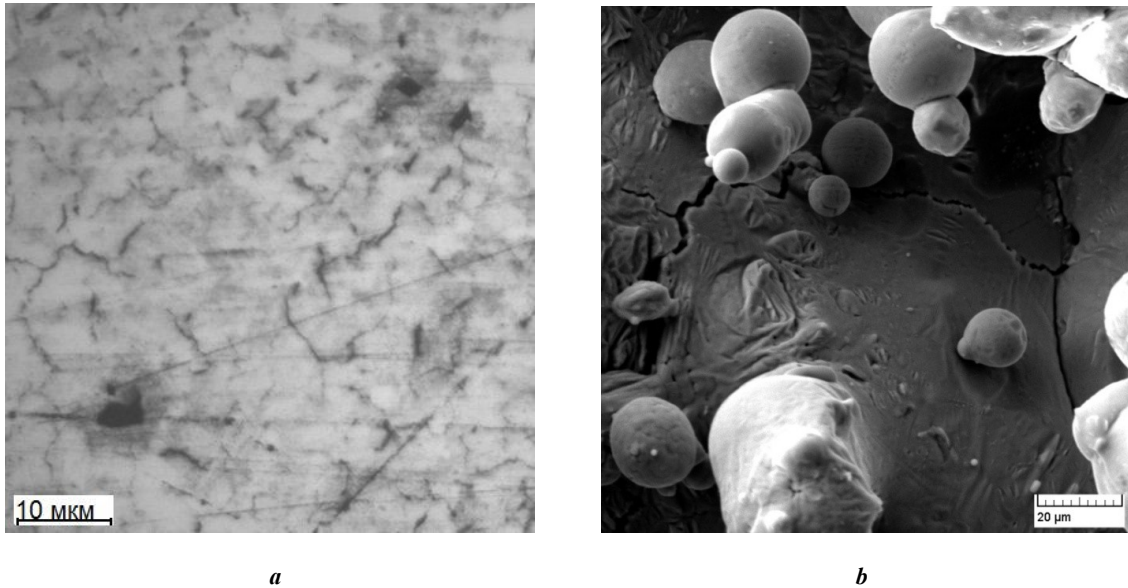
Fig. 3. Microstructure of a specimen grown at laser output power of 100 W: а – metallographic microscope; б – SEM

С увеличением мощности до 125 Вт уменьшается пористость, но наблюдается образование трещин (рис. 4 а). Электронно-микроскопический анализ показал, что данный дефект образовался в результате усадки материала в процессе выращивания (рис. 4 б). Данные дефекты ориентированы относительно друг друга на угол  $120^\circ$ , что характерно для межкристаллитных трещин, прошедших по границам гранул.

Микроструктура поперечного сечения образца, выращенного при мощности 325 Вт, характеризуется наличием дефектов – микротрещин (рис. 5 а).

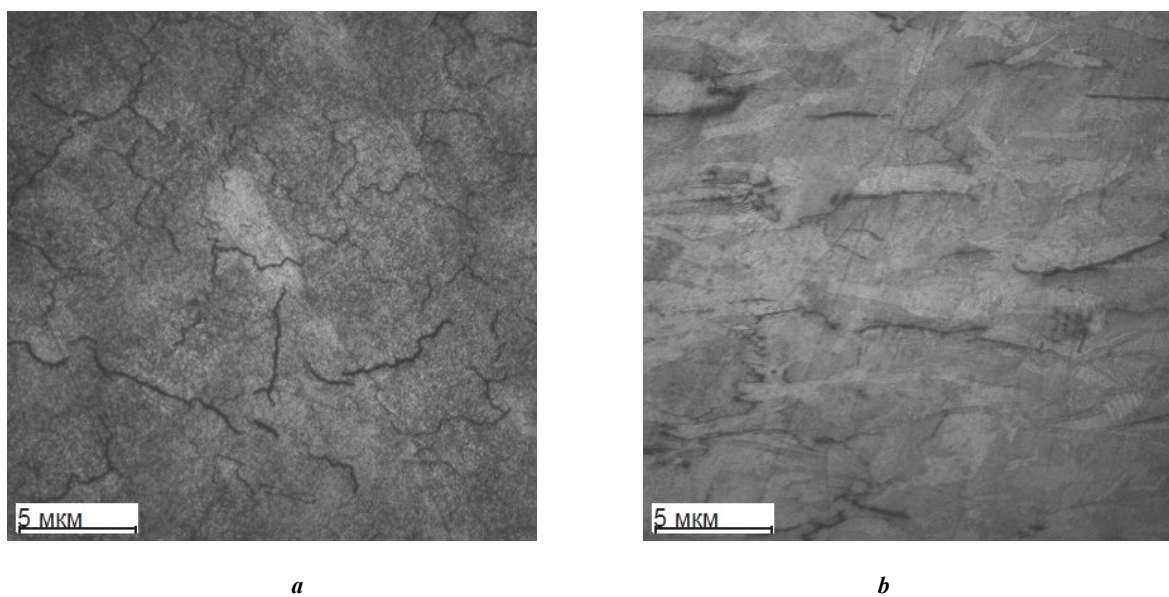
Микроструктура продольного сечения образцов представляет собой слои сплавленных частиц порошка и также характеризуется наличием дефектов – трещин (рис. 5 б).

С помощью программы анализа изображений NEXSYS ImageExpert Pro 3 установлено, что длина трещин в поперечном сечении образца варьируется в диапазоне 1,92–11,55 мкм, средняя длина составляет 4,15 мкм, а в продольном – 2,69–6,38 мкм, среднее значение 4,22 мкм. Трещины, являясь концентраторами напряжений, ухудшают механические свойства изделия.



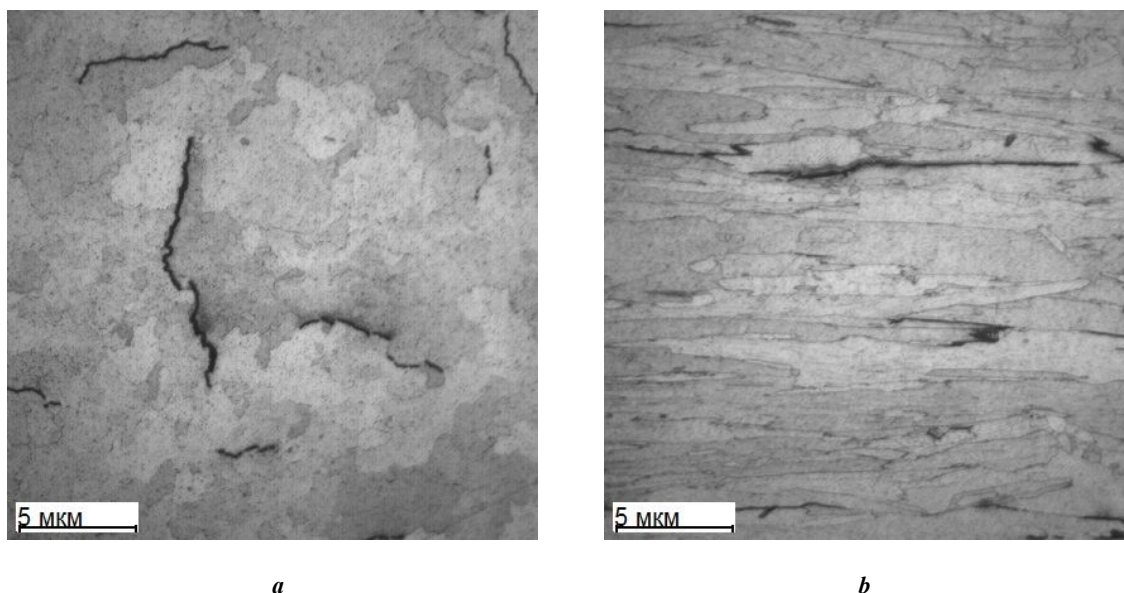
**Рис. 4.** Исследования образца, выращенного при мощности лазерного излучения 125 Вт: **а** – металлографический анализ; **б** – излом

**Fig. 4.** The study of a specimen grown at laser output power of 125 W: **a** – metallographic analysis; **b** – fracture



**Рис. 5.** Микроструктура образца, выращенного при мощности 375 Вт: **а** – поперечное сечение; **б** – продольное сечение

**Fig. 5.** Microstructure of a specimen grown at laser output power of 375 W: **a** – cross section; **b** – long section



**Рис. 6.** Микроструктура образца, выращенного при мощности 375 Вт, подвергнутого термической обработке: *a* – поперечное сечение; *b* – продольное сечение  
**Fig. 6.** Microstructure of a heat-treated specimen grown at laser output power of 375 W: *a* – cross section; *b* – long section

**Таблица 2.** Результаты механических испытаний  
**Table 2.** The results of mechanical tests

Образец	Предел прочности $\sigma_b$ , МПа	Предел текучести $\sigma_t$ , МПа	Относительное удлинение $\delta$ , %
После выращивания	1025	602	3,7
После ТО	1421	670	19,5

Для повышения механических свойств и улучшения структуры образец, выращенный при мощности излучения 325 Вт, подвергался термической обработке – закалке со ступенчатым нагревом при температурах 400, 1050 и 1200 °С и выдержкой при максимальной температуре 240 мин. Охлаждение проводилось на воздухе.

Металлографический анализ показал, что после термической обработки уменьшилось количество дефектов – трещин, структура стала более однородной как в поперечном, так и в продольном сечении (рис. 6). Длина трещин в поперечном сечении образца варьируется в диапазоне 3,09–12,13 мкм, средняя длина составляет 6,27 мкм, а в продольном – 1,86–13,84 мкм, среднее значение 6,26 мкм.

После проведения термической обработки количество трещин по сечению уменьшилось, но более крупные дефекты устранить не удалось. Их средняя длина увеличилась, а ширина раскрытия трещин уменьшилась.

Механические испытания показали, что образцы, выращенные при мощности лазерного излучения 325 Вт, до и после термической обработки обладают следующими механическими свойствами (таблица 2).

После проведения ТО возросли механические характеристики. Резкий рост пластичности произошел

в результате прохождения процессов диффузии, рекристаллизации и залечивания дефектов.

Таким образом, можно сделать вывод о том, что механические свойства образцов, выращенных из Inconel 738, после термической обработки улучшаются.

## ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

Исследовано влияние мощности лазерного излучения на микроструктуру деталей, выращенных методом SLM. По результатам экспериментов подобран оптимальный режим для производства изделий из сплава Inconel 738 с мощностью лазерного излучения 325 Вт, что обеспечивает наименее дефектную микроструктуру образца.

Исследованы механические характеристики образцов, выращенных при оптимальном режиме, непосредственно после выращивания и после термической обработки. Анализ результатов показал, что термическая обработка положительно влияет на микроструктуру и механические свойства образца. После термической обработки наблюдается рост предела прочности, предела текучести и относительного удлинения до следующих значений:  $\sigma_b=1421$  МПа,  $\sigma_t=670$  МПа,  $\delta=19,5$  %.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Zhang X., Chen H., Xu L., Xu J., Ren X., Chen X. Cracking mechanism and susceptibility of laser melting deposited Inconel 738 superalloy // *Materials and Design*. 2019. Vol. 183. P. 108105.
- Шарова Н.А., Тихомирова Е.А., Барабаш А.Л., Живушкин А.А., Брауэр В.Э. К вопросу о выборе новых жаропрочных никелевых сплавов для перспективных авиационных ГТД // *Вестник Самарского государственного аэрокосмического университета*. 2009. № 3. С. 249–255.
- Ramakrishnan A., Dinda G.P. Direct laser metal deposition of Inconel 738 // *Materials Science & Engineering A*. 2019. Vol. 740-741. P. 1–13.
- Лукина Е.А., Зайцев Д.В., Сбитнева С.В., Заводов А.В. Строение и идентификация фаз в жаропрочных никелевых сплавах, синтезированных методом СЛС // *Аддитивные технологии: настоящее и будущее: сб. трудов III Международной конференции*. М.: ВИАМ, 2017. С. 5.
- Каблов Е.Н. Стратегических направлений развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года // *Авиационные материалы и технологии*. 2015. № 1. С. 3–33.
- Гращенко Д.В., Щетанов Б.В., Ефимочкин И.Ю. Развитие порошковой металлургии жаропрочных материалов // *Все материалы. Энциклопедический справочник*. 2011. № 5. С. 13–26.
- Суфияров В.Ш., Попович А.А., Борисов Е.В., Полозов И.А. Селективное лазерное плавление жаропрочного никелевого сплава // *Цветные металлы*. 2015. № 1. С. 79–84.
- Cloots M., Uggowitz P.J., Wegener K. Investigations on the microstructure and crack formation of IN738LC samples processed by selective laser melting using Gaussian and doughnut profiles // *Materials and Design*. 2016. Vol. 89. P. 770–784.
- Каблов Е.Н. Настоящее и будущее аддитивных технологий // *Металлы Евразии*. 2017. № 1. С. 2–6.
- Евгенов А.Г., Роголев А.М., Неруш С.В., Мазалов И.С. Исследование свойств сплава ЭП648, полученного методом селективного лазерного сплавления металлических порошков // *Труды ВИАМ*. 2015. № 2. С. 2.
- Horn T., Harrysson O.L.A. Overview of current additive manufacturing technologies and selected applications // *Science Progress*. 2012. Vol. 95. № 3. P. 255–282.
- Сотов А.В., Проничев Н.Д., Смелов В.Г., Богданович В.И., Гиорбелидзе М.Г., Агаповичев А.В. Разработка методики проектирования технологических процессов изготовления деталей ГТД методом селективного лазерного сплавления порошка жаропрочного сплава ВВ751П // *Известия Самарского научного центра РАН*. 2017. Т. 19. № 4. С. 96–104.
- Павленко Д.В. Технологические методы уплотнения спеченных титановых заготовок // *Вестник двигателестроения*. 2015. № 1. С. 87–93.
- Смелов В.Г., Сотов А.В., Агаповичев А.В. Исследование структуры и механических свойств изделий, полученных методом СЛС из порошка стали 316L // *Черные металлы*. 2016. № 9. С. 61–65.
- Wang H., Zhang X., Wang G.B., Shen J., Zhang G.Q., Li Y.P., Yan M. Selective laser melting of the hard-to-weld IN738LC superalloy: Efforts to mitigate defects and the resultant microstructural and mechanical properties // *Journal of Alloys and Compounds*. 2019. Vol. 807. P. 151662.
- Чабина Е.Б., Филонова Е.В., Раевских А.Н. Влияние технологических параметров процесса селективного лазерного сплавления на формирование структуры жаропрочного никелевого сплава // *Аддитивные технологии: настоящее и будущее: материалы II Международной конференции*. М.: ВИАМ, 2016. С. 4.
- Engeli R., Etter T., Hovel S., Wegener K. Processability of different IN738LC powder batches by selective laser melting // *Journal of Materials Processing Technology*. 2016. Vol. 229. P. 484–491.
- Hossein E., Popovich V.A. A review of mechanical properties of additively manufactured Inconel 718 // *Additive Manufacturing*. 2019. Vol. 30. P. 100877.
- Ерёмин Е.Н., Филиппов Ю.О., Миннеханов Г.Н., Мухин В.Ф. Исследование структурных изменений в модифицированном жаропрочном никелевом сплаве // *Омский научный вестник*. 2011. № 3. С. 65–70.
- Сухов Д.И., Базылева О.А., Неруш С.В., Аргинбаева Э.Г., Зайцев Д.В. Особенности структуры и свойств материала жаропрочного интерметаллидного никелевого сплава, полученного методом селективного лазерного сплавления // *Аддитивные технологии: настоящее и будущее: материалы IV Международной конференции*. М.: ВИАМ, 2018. С. 28.

## REFERENCES

- Zhang X., Chen H., Xu L., Xu J., Ren X., Chen X. Cracking mechanism and susceptibility of laser melting deposited Inconel 738 superalloy. *Materials and Design*, 2019, vol. 183, p. 108105.
- Sharova N.A., Tikhomirova E.A., Barabash A.L., Zhivushkin A.A., Brauer V.E. Selection of new heat-resistant nickel alloys for advanced aviation engines. *Vestnik Samarskogo gosudarstvennogo aerokosmicheskogo universiteta*, 2009, no. 3, pp. 249–255.
- Ramakrishnan A., Dinda G.P. Direct laser metal deposition of Inconel 738. *Materials Science & Engineering A*, 2019, vol. 740-741, pp. 1–13.
- Lukina E.A., Zaytsev D.V., Sbitneva S.V., Zavodov A.V. The structure and phase identification in heat-resistant nickel alloys synthesized by the SLS method. *Sbornik трудов III Mezhdunarodnoy konferentsii "Additivnye tekhnologii: nastoyashchee i budushchee"*. Moscow, VIAM Publ., 2017, p. 5.
- Kablov E.N. Strategical Areas of Developing Materials and Their Processing Technologies for the Period up to 2030. *Aviatsionnye materialy i tekhnologii*, 2015, no. 1, pp. 3–33.
- Grashchenkov D.V., Shchetanov B.V., Efimochkin I.Yu. Development of powder metallurgy of heat-resistant materials. *Vse materialy. Entsiklopedichesky spravochnik*, 2011, no. 5, pp. 13–26.
- Sufiyarov V.Sh., Popovich A.A., Borisov E.V., Polozov I.A. Selective laser melting of heat-resistant nickel alloy. *Tsvetnye metally*, 2015, no. 1, pp. 79–84.
- Cloots M., Uggowitz P.J., Wegener K. Investigations on the microstructure and crack formation of IN738LC samples processed by selective laser melting using Gaussian and doughnut profiles. *Materials and Design*, 2016, vol. 89, pp. 770–784.

9. Kablov E.N. The present and future of additive technology. *Metally Evrazii*, 2017, no. 1, pp. 2–6.
10. Evgenov A.G., Rogalev A.M., Nerush S.V., Mazalov I.S. A study of properties of EP648 alloy manufactured by the selective laser sintering of metal powders. *Trudy VIAM*, 2015, no. 2, p. 2.
11. Horn T., Harrysson O.L.A. Overview of current additive manufacturing technologies and selected applications. *Science Progress*, 2012, vol. 95, no. 3, pp. 255–282.
12. Sotov A.V., Pronichev N.D., Smelov V.G., Bogdanovich V.I., Giorbelidze M.G., Agapovichev A.V. Development algorithm of the technological process of manufacturing gas turbine parts by selective laser melting. *Izvestiya Samarskogo nauchnogo tsentra RAN*, 2017, vol. 19, no. 4, pp. 96–104.
13. Pavlenko D.V. Technological methods of sealing sintered titanium billets. *Vestnik dvigatelestroeniya*, 2015, no. 1, pp. 87–93.
14. Smelov V.G., Sotov A.V., Agapovichev A.V. Study of structures and mechanical properties of products manufactured via selective laser sintering of 316L steel powder. *Chernye metally*, 2016, no. 9, pp. 61–65.
15. Wang H., Zhang X., Wang G.B., Shen J., Zhang G.Q., Li Y.P., Yan M. Selective laser melting of the hard-to-weld IN738LC superalloy: Efforts to mitigate defects and the resultant microstructural and mechanical properties. *Journal of Alloys and Compounds*, 2019, vol. 807, pp. 151662.
16. Chabina E.B., Filonova E.V., Raevskikh A.N. The influence of technological parameters of the selective laser fusion process on the formation of the structure of heat-resistant nickel alloy. *Materialy II Mezhdunarodnoy konferentsii "Additivnye tekhnologii: nastoyashchee i budushchee"*. Moscow, VIAM Publ., 2016, p. 4.
17. Engeli R., Etter T., Hovel S., Wegener K. Processability of different IN738LC powder batches by selective laser melting. *Journal of Materials Processing Technology*, 2016, vol. 229, pp. 484–491.
18. Hossein E., Popovich V.A. A review of mechanical properties of additively manufactured Inconel 718. *Additive Manufacturing*, 2019, vol. 30, pp. 100877.
19. Eremin E.N., Filippov Yu.O., Minnekhanov G.N., Mukhin V.F. The analysis of structural change in modifying heat-resistant nickel alloy. *Omsky nauchny vestnik*, 2011, no. 3, pp. 65–70.
20. Sukhov D.I., Bazyleva O.A., Nerush S.V., Arginbaeva E.G., Zaytsev D.V. Features of the structure and properties of the material of heat-resistant intermetallic nickel alloy obtained by selective laser fusion. *Materialy IV Mezhdunarodnoy konferentsii "Additivnye tekhnologii: nastoyashchee i budushchee"*. Moscow, VIAM Publ., 2018, p. 28.

## The study of the structure and properties of specimens of Inconel 738 heat-resisting alloy obtained by the selective laser melting technique (SLM)

© 2020

**Mariya O. Dmitrieva**<sup>\*1,3</sup>, student

**Aleksey A. Melnikov**<sup>1,4</sup>, PhD (Engineering), Associate Professor,  
assistant professor of Chair of Metal Technology and Aviation Materials Science

**Andrey M. Golovach**<sup>1,5</sup>, student

**Olga S. Bondareva**<sup>1,6</sup>, PhD (Engineering),

assistant professor of Chair of Metal Technology and Aviation Materials Science

**Vitaly G. Smelov**<sup>1,2,7</sup>, PhD (Engineering), Associate Professor, assistant professor of Engine Production Techniques,  
senior researcher of Innovative Production Technologies Institute (IPIT-216)

**Anton V. Sotov**<sup>1,2,8</sup>, PhD (Engineering), assistant of Chair of Engine Production Techniques,  
junior researcher of Innovative Production Technologies Institute (IPIT-216)

**Anton V. Agapovichev**<sup>1,9</sup>, assistant Chair of Engine Production Techniques,  
junior researcher of Innovative Production Technologies Institute (IPIT-216)

<sup>1</sup>Academician S.P. Korolev Samara National Research University, Samara (Russia)

<sup>2</sup>A.A. Blagonravov Institute of Machines Science of the Russian Academy of Sciences, Moscow (Russia)

\*E-mail: mdmitr1ewa@yandex.ru

<sup>3</sup>ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-4874-9278>

<sup>4</sup>ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-1953-3670>

<sup>5</sup>ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-1329-3001>

<sup>6</sup>ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-4273-2483>

<sup>7</sup>ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-9556-6290>

<sup>8</sup>ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-7303-5912>

<sup>9</sup>ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-0042-7333>

**Abstract:** Currently, the selective laser melting technique (SLM) with the use of powder metallic materials is a promising area in the aircraft and engine technology. Due to this technique, it is possible to produce parts with any complexity configuration at fewer expenses for tooling and mechanical processing and the prototyping of goods becomes simpler as well. The issue of application of powder materials of heat-resisting alloys in the additive production is particularly topical, which is due to the problems caused by their complex chemical composition, insufficient thermal conductivity, and shrinkage tendency. The paper studies the influence of laser output power on the microstructure and properties of specimens of

Inconel 738 heat-resisting nickel alloy produced with the help of a commercial 3-D printer using the SLM printing technology. Moreover, the authors considered the way of improvement of the specimens' mechanical properties through the improvement of microstructure after SLM and further heat treatment. The authors carried out the metallographic and electron microscopic study of the initial material and the specimens grown using the SLM technology at the laser output power of 75, 100, 125, and 325 W; analyzed the microstructure evolution in the result of heating caused by the growth of supply energy. Further heat treatment made it possible to study the influence of step quenching on the microstructure and mechanical properties of specimens. Further heat treatment made it possible to study the influence of step quenching on the microstructure and mechanical properties of specimens. The authors determined the optimum technological parameters of laser emission to produce parts from Inconel 738 heat-resisting alloy using the SLM technique and produced parts with the minimum quantity of the defects. The study identified that heat treatment, including step quenching, improves the mechanical properties – ultimate resistance, yield limit, and percent elongation – through the “healing” and the defects' size reduction.

**Keywords:** heat-resisting nickel alloy; microstructure; selective laser melting; electron microscopy; Inconel 738.

**Acknowledgements:** The paper was written on the reports of the participants of the IX International School of Physical Materials Science (SPM-2019) with elements of a scientific school for young adults, Togliatti, September 9–13, 2019.

**For citation:** Dmitrieva M.O., Melnikov A.A., Golovach A.M., Bondareva O.S., Smelov V.G., Sotov A.V., Agapovichev A.V. The study of the structure and properties of specimens of Inconel 738 heat-resisting alloy obtained by the selective laser melting technique (SLM). *Vektor nauki Tolyattinskogo gosudarstvennogo universiteta*, 2020, no. 1, pp. 23–31. DOI: 10.18323/2073-5073-2020-1-23-31.

## Исследование прочностных и пластических характеристик композиционных слоев в аустенитной нержавеющей стали, подвергнутой ионно-плазменной обработке, методом наноиндентирования

© 2020

*Загibalова Елена Андреевна*<sup>\*1,2,4</sup>, студент, инженер

*Москвина Валентина Александровна*<sup>2,5</sup>, аспирант, младший научный сотрудник

*Астафуров Сергей Владимирович*<sup>2,6</sup>, кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник

*Майер Галина Геннадьевна*<sup>2,7</sup>, кандидат физико-математических наук, научный сотрудник

*Мельников Евгений Васильевич*<sup>2,8</sup>, младший научный сотрудник

*Панченко Марина Юрьевна*<sup>2,9</sup>, аспирант, младший научный сотрудник

*Рамазанов Камиль Нуруллаевич*<sup>3,10</sup>, доктор технических наук, профессор

*Астафурова Елена Геннадьевна*<sup>2,11</sup> доктор физико-математических наук, доцент, ведущий научный сотрудник

<sup>1</sup>Национальный исследовательский Томский политехнический университет, Томск (Россия)

<sup>2</sup>Институт физики прочности и материаловедения Сибирского отделения Российской академии наук, Томск (Россия)

<sup>3</sup>Уфимский государственный авиационный технический университет, Уфа (Россия)

\*E-mail: zagibalova-lena99@mail.ru

<sup>4</sup>ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-2079-7198>

<sup>5</sup>ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-6128-484X>

<sup>6</sup>ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-3532-3777>

<sup>7</sup>ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-3043-9754>

<sup>8</sup>ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-8238-6055>

<sup>9</sup>ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-0236-2227>

<sup>10</sup>ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-7962-5964>

<sup>11</sup>ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-1995-4205>

**Аннотация:** Одна из основных проблем аустенитных нержавеющей сталей – низкие прочностные свойства и износостойкость – может быть частично или полностью устранена путем модификации поверхности изделий и создания упрочненных поверхностных слоев. Доступным и эффективным методом поверхностного упрочнения сложных деталей конструкций является ионно-плазменное насыщение сплавов атомами внедрения, которое проводится в смеси газов различного состава. При этом механические и пластические свойства обработанных материалов определяются комплексом свойств базового сплава и упрочненной поверхности, и определить их влияние на механические и пластические свойства каждого из составляющих композиционного материала не всегда возможно. Метод наноиндентирования позволяет установить локальные механические и пластические характеристики отдельных областей упрочненных материалов (базового сплава и поверхности) путем приложения нагрузки на локальные участки микроскопического объема. В работе с использованием метода наноиндентирования были установлены механические и пластические характеристики упрочненных слоев, полученных при ионно-плазменной обработке образцов аустенитной нержавеющей стали 01X17H13M3 с зеренно-субзеренной и крупнозернистой структурой. Ионно-плазменная обработка стальных образцов способствовала поверхностному упрочнению и образованию композиционного поверхностного слоя толщиной  $\approx 20\text{--}25$  мкм. Высокие показатели значения нанотвердости в композиционном слое обусловлены комплексным упрочнением образцов: твердорастворным упрочнением аустенита азотом и углеродом, дисперсионным твердением и образованием нитридов и карбонитридов различного состава, а также малой долей феррита. Экспериментально показано, что прочностные свойства и пластические характеристики такого слоя существенно зависят от исходной микроструктуры базового материала – формирование высокодефектной зеренно-субзеренной структуры способствует образованию более прочного поверхностного слоя по сравнению с крупнозернистыми образцами.

**Ключевые слова:** аустенитная сталь; ионно-плазменная обработка; наноиндентирование; метод Оливера – Фарра; пластические характеристики; нанотвердость; сталь 01X17H13M3.

**Благодарности:** Работа выполнена при поддержке стипендии Президента РФ (СП-14.2019.1).

Исследования проведены с использованием оборудования центра коллективного пользования «Нанотех» ИФПМ СО РАН.

Статья подготовлена по материалам докладов участников IX Международной школы «Физическое материаловедение» (ШФМ-2019) с элементами научной школы для молодежи, Тольятти, 9–13 сентября 2019 года.

**Для цитирования:** Загibalова Е.А., Москвина В.А., Астафуров С.В., Майер Г.Г., Мельников Е.В., Панченко М.Ю., Рамазанов К.Н., Астафурова Е.Г. Исследование прочностных и пластических характеристик композиционных слоев в аустенитной нержавеющей стали, подвергнутой ионно-плазменной обработке, методом наноиндентирования // Вектор науки Тольяттинского государственного университета. 2020. № 1. С. 32–40. DOI: 10.18323/2073-5073-2020-1-32-40.



## ВВЕДЕНИЕ

Аустенитные нержавеющие стали востребованы в современной промышленности из-за их высокой пластичности, формовости и коррозионной стойкости. Несмотря на это, аустенитные нержавеющие стали имеют недостаточную износостойкость и поверхностную твердость. С помощью термической обработки данные недостатки сталей не устраняются [1–3]. Для повышения их прочностных свойств применяют пластическую деформацию в совокупности с термической обработкой, дисперсионное твердение или легирование [3–5]. Наряду с этим, перспективным методом, позволяющим улучшить поверхностные свойства аустенитных нержавеющих сталей, является поверхностное упрочнение атомами внедрения (азотом, углеродом, бором) – азотирование, карбидизация, нитроцементация и борирование [6–8]. Эти обработки способствуют модификации структуры и фазового состава поверхностного слоя упрочняемого сплава и улучшению его физико-механических и эксплуатационных свойств [9–11]. Применение ионно-плазменных и электронно-лучевых технологий позволяет существенно повысить эффективность упрочнения по сравнению с традиционными обработками в газовой среде или соляной ванне [6–8].

W.J. Yang и соавторы в одной из своих работ [12] показали, что улучшать механические свойства аустенитных нержавеющих сталей и повышать их коррозионную стойкость эффективнее с помощью азотирования в плазме электронного пучка низкого давления по режиму: 400 °С, 1 ч. В результате данной обработки у нержавеющей стали AISI 316L в поверхностном слое происходит образование легированного азотом аустенита  $\gamma_N$  (S-фаза). Вследствие этого улучшились показатели износостойкости, коррозионной стойкости и поверхностной твердости стали (950 HV) [12]. Авторы [13] показали, что низкотемпературное азотирование (550 °С) образцов из нержавеющей стали AISI 316 в плазме электронного пучка приводит к образованию слоя, состоящего преимущественно из S-фазы, которая, в свою очередь, одновременно улучшает показатели поверхностной твердости (~1700 HV<sub>0,001</sub>) и коррозионной стойкости образцов [13].

Поверхностная твердость является локальной характеристикой упрочненного слоя, сформированного при ионно-плазменной обработке, и она существенным образом отличается от свойств базового материала. Она зависит от фазового состава и микроструктуры упрочненного слоя и важна для обоснования выбора материала для конструкций и изделий и режимов его обработки. Определение локальных микромеханических свойств поверхностных слоев осуществляют методом наноиндентирования, поскольку он позволяет измерить нанотвердость и модуль упругости (модуль Юнга) в микрометровом или нанометровом масштабе [14–16]. Для определения показателя нанотвердости используют различные методы наноиндентирования и приборы, которые позволяют производить непрерывное локальное измерение силового воздействия и глубины внедрения индентора в материал [14–16]. Полученные данные, в свою очередь, характеризуют деформационный отклик приповерхностных слоев материалов [14].

Расчет данных по нанотвердости преимущественно выполняется методом, предложенным в конце 1990-х гг. американскими учеными У. Оливером и Дж. Фарром [17]. При расчете значения нанотвердости при наноиндентировании важен показатель глубины контакта индентора с материалом. Суть метода заключается в расчете значений нанотвердости – определение отношения максимальной нагрузки при наноиндентировании к площади проекции контакта индентора с материалом [17]. Ввиду того, что в результате различного рода модификации поверхности металлов и сплавов в поверхностных слоях происходят структурно-фазовые превращения и формирование градиентных структур, метод локальной аттестации механических характеристик является эффективным способом определения свойств упрочненных слоев материалов. Например, в работе [18] С. Томас и соавторы с применением метода наноиндентирования и оптической эмиссионной спектроскопии с тлеющим разрядом продемонстрировали влияние концентрации атомов азота на локальные механические свойства поверхностных слоев аустенитной нержавеющей стали 316L после плазменного азотирования при температуре 400 °С в течение 20 ч.

Цель работы – определение с помощью метода наноиндентирования механических и пластических характеристик поверхностных упрочненных слоев, полученных ионно-плазменной обработкой в аустенитной нержавеющей стали 01X17H13M3 с крупнозернистой и зеренно-субзеренной (деформационной) структурой.

## МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

В качестве объекта исследования была выбрана стабильная аустенитная сталь 01X17H13M3 (Fe-16,8Cr-13,3Ni-2,7Mo-1,7Mn-0,6Si-0,01C мас. %). Две партии закаленных стальных заготовок были подвергнуты термомеханическим обработкам (ТМО) по следующим режимам: многоходовая холодная плоская прокатка со сменой направления деформации при каждом проходе, с суммарной степенью осадки  $\varepsilon \approx 80\%$  (ТМО-1); холодная плоская прокатка до степени осадки  $\varepsilon \approx 40\%$  с последующим пятичасовым отжигом в среде инертного газа при температуре 1050 °С и охлаждением в воду (ТМО-2). Для того, чтобы исключить влияние нагрева при ионно-плазменной обработке (ИПО) на структурно-фазовые превращения в ТМО-1 образцах, часть заготовок после прокатки были подвержены нагреву в течение 12 ч при температуре 540 °С (аналогично термообработке в процессе ИПО). После ТМО из заготовок вырезали образцы с линейными размерами 1,7×2,7×18 мм, далее их подвергали шлифованию на абразивных бумагах с разной зернистостью и электролитически полировали в растворе 50 г CrO<sub>3</sub> в 200 мл H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> при комнатной температуре. Стальные образцы были подвергнуты ИПО на модернизированной установке ЭЛУ-5 (Уфа). Обработку продолжительностью 12 ч проводили при температуре 540 °С в смеси газов Ar(70 %)+N<sub>2</sub>(25 %)+C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>(5 %), при давлении P=300 Па.

Микроструктуру полученных образцов после ТМО исследовали с помощью метода просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ, микроскоп JEM 2100) и оптической (световой) микроскопии (ОМ, микроскоп Altami MET 1С). Для изучения тонкой структуры

образцов (ПЭМ исследование) были подготовлены фольги для просвечивающего электронного микроскопа [19]. Для выявления микроструктуры образцы подвергали химическому травлению в смеси концентрированных азотной и соляной кислот. Средний размер зерна был определен с помощью метода секущих по оптическим изображениям.

Для построения профилей распределения нанотвердости по глубине образцы были вырезаны перпендикулярно ИПО поверхностям (поперечное сечение). Вырезанные образцы механически шлифовали и затем полировали на алмазных пастах до зеркального блеска. Наноиндентирование осуществляли с применением нанотвердомера CSEM Nano Hardness Tester с индентором Виккерса при нагрузке 3 мН. Обработку полученных данных осуществляли с применением методики расчета Оливера – Фарра [17]. Измерения проводили от обработанной поверхности к центру образцов. Значения нанотвердости образцов были рассчитаны по формуле

$$HV = \frac{P_{\max}}{A_c \cdot 9,81},$$

где  $HV$  – твердость стали по Виккерсу;

$P_{\max}$  – максимальная нагрузка;

$A_c$  – площадь контакта после снятия нагрузки [17].

Схема процесса нагружения с указанием параметров, характеризующих геометрию контакта индентора с материалом, приведена в работе [14].

## РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТА И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 представлены изображения микроструктуры аустенитной нержавеющей стали 01X17H13M3 после обработки в соответствии с режимами ТМО-1 и ТМО-2, полученные методом просвечивающей электронной микроскопии (рис. 1 а, 1 б) и световой микроскопии (рис. 1 с).

Режим ТМО-1 (прокатка до 80 %) способствовал формированию высоконапряженной разориентированной зеренно-субзеренной структуры с высокой плотностью деформационных дефектов и границ различного типа: дислокации и их комплексы, субграницы, двойники и т. п. (рис. 1 а). Средний размер элементов структуры, определенный с помощью темнопольного ПЭМ анализа, составлял  $D=330\pm 190$  нм. Нагрев образцов при температуре  $540^\circ\text{C}$  в течение 12 ч не приводит к существенным изменениям микроструктуры, фазовым превращениям или началу рекристаллизационных процессов в ней – по-прежнему наблюдается зеренно-субзеренная микроструктура субмикронного масштаба с высокой плотностью дефектов (рис. 1 б). Таким образом, продолжительное термическое воздействие при ТМО не сказывается на микроструктуре стальных образцов. Обработка по режиму ТМО-2 позволила сформировать равновесную крупнозернистую структуру в стали (рис. 1 с). Средний размер зерна составил  $d=70\pm 18$  мкм.

На рис. 2 представлены диаграммы нагружения ТМО-1 и ТМО-2 стальных образцов. Максимальная глубина проникновения индентора в материал зависела от структуры, сформированной в результате термомеханических обработок по режимам ТМО-1 и ТМО-2. Из-

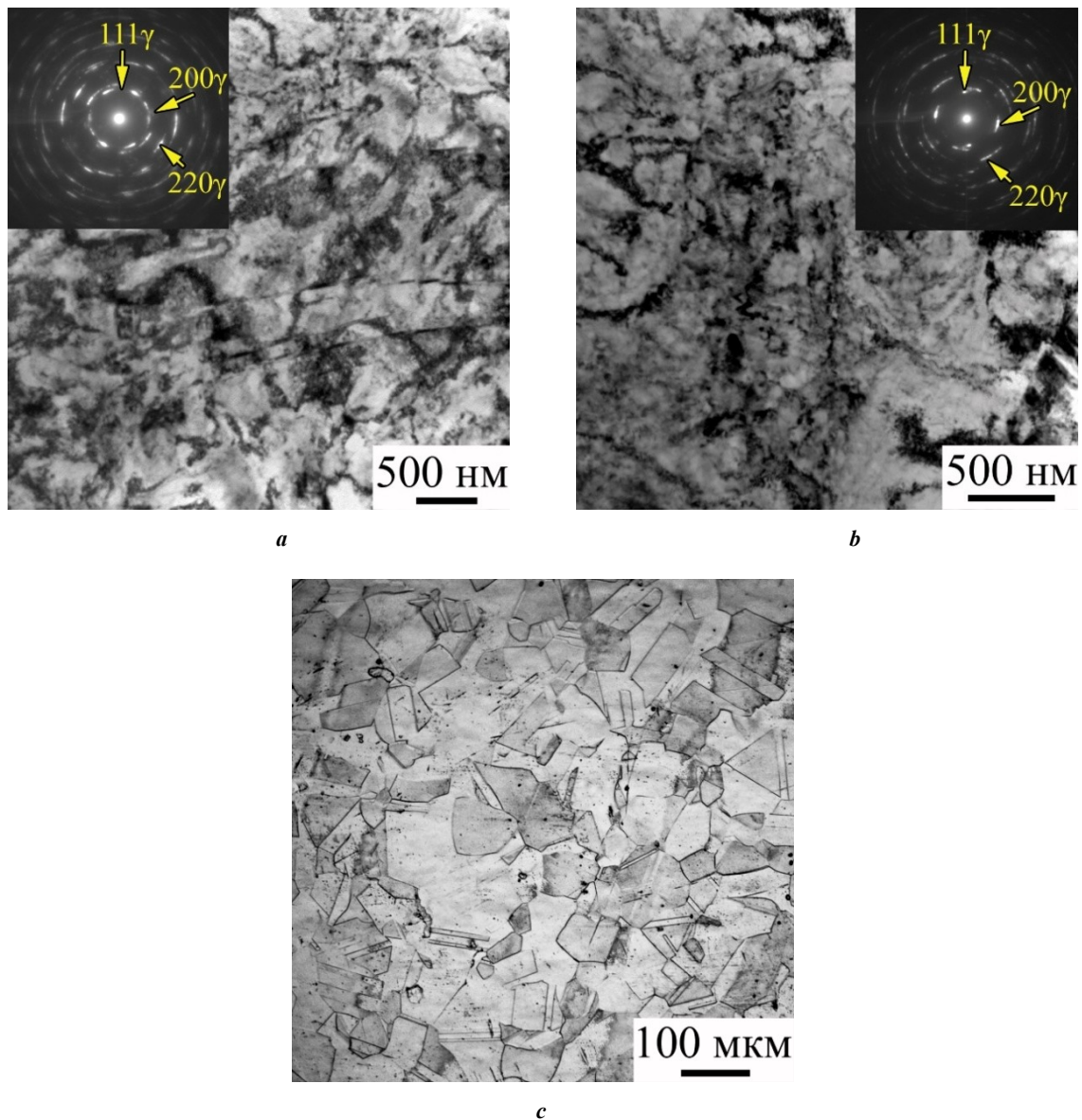
за различий в исходной микроструктуре стали после снятия нагрузки при наноиндентировании величины остаточной глубины отпечатков для двух режимов отличались в  $\approx 1,5$  раза (рис. 2).

Образцы с высокодефектной зеренно-субзеренной структурой обладают более высокими показателями нанотвердости ( $HV=5,1$  ГПа) по сравнению с образцами с крупнокристаллической структурой ( $HV=2,7$  ГПа). Это обусловлено наличием высокой плотности деформационно-индуцированных дефектов в стальных образцах в результате прокатки по режиму ТМО-1, в то время как ТМО-2 образцы обладают крупнокристаллической структурой с невысокой плотностью дефектов кристаллического строения.

Независимо от режима предшествующей ТМО на поверхности образцов, подвергнутых ионно-плазменной обработке в смеси газов аргона, азота и ацетилен, образуется гетерофазный композиционный слой толщиной  $\approx 20\text{--}25$  мкм, состоящий из легированного азотом и углеродом аустенита, феррита с твердорастворным упрочнением, нитридов и карбонитридов различного состава  $\text{Cr}(\text{N}, \text{C})$ ,  $\text{Fe}_4(\text{N}, \text{C})$  [20]. Изменение фазового состава при проведении поверхностной ИПО стальных образцов способствовало упрочнению их поверхностей [20]. На рис. 3 изображены профили распределения нанотвердости по глубине в композиционном слое, диффузионной зоне и матрице образцов после ИПО. Полученные композиционные слои обладают высокими показателями нанотвердости, однако для ТМО-1 образцов значения поверхностной твердости выше (23 ГПа), чем для ТМО-2 образцов (17 ГПа) (рис. 3). Нанотвердость зависит нелинейно от расстояния до обработанной поверхности в образцах с разной структурой.

На распределение нанотвердости по глубине стальных образцов после ИПО сильно влияет исходная микроструктура стали. ТМО-1 образцы имеют тонкий ( $\approx 5$  мкм) упрочненный подслои с высокими значениями нанотвердости. С увеличением расстояния от поверхности (ниже  $\approx 5$  мкм) значения нанотвердости быстро уменьшаются. Затем на глубине 5–25 мкм (в упрочненном слое) значения нанотвердости уменьшаются более плавно до величины, соответствующей диффузионной зоне. Для ТМО-2 образцов значения поверхностной нанотвердости в упрочненном слое ниже, чем в ТМО-1 образцах. Они снижаются постепенно и после достижения глубины  $\approx 5$  мкм имеют близкие значения к значениям образцов ТМО-1 (рис. 3). Для ТМО-1 образцов характерна более протяженная зона диффузионного насыщения (до  $\approx 150\text{--}200$  мкм) по сравнению с крупнозернистыми образцами, у которых она достигает  $\approx 50$  мкм [21]. Значения нанотвердости в диффузионной зоне не такие высокие, как в упрочненном композиционном слое, но они выше, чем в базовых ТМО-1 и ТМО-2 образцах (рис. 3).

На рис. 4 представлены диаграммы нагружения ТМО-1 и ТМО-2 образцов аустенитной нержавеющей стали после ИПО в зависимости от расстояния до обрабатываемой поверхности. Анализ диаграмм для ТМО-1 и ТМО-2 образцов после ИПО также позволяет выявить три характерные зоны: упрочненный слой, диффузионную зону и матрицу (рис. 4 а, 4 б). Сопоставление кривых нагрузки-разгрузки в упрочненном слое позволяет говорить о том, что в обоих режимах вид кривых примерно



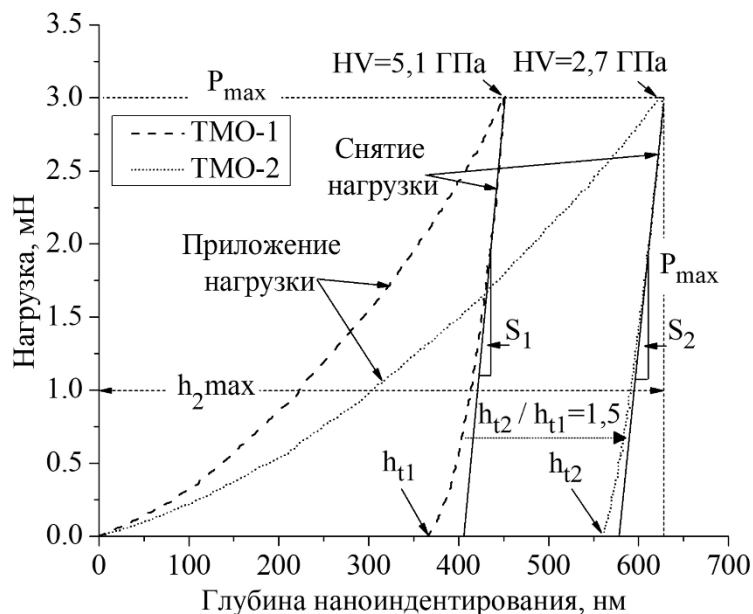
**Рис. 1.** Светлопольные ПЭМ-изображения (a, b) и соответствующие им микродифракционные (МД) картины (вклейки на a, b), металлографическое изображение микроструктуры (c) аустенитной нержавеющей стали 01X17H13M3 после обработок по режимам ТМО-1 (a), ТМО-1 с последующей выдержкой в течение 12 ч при температуре 540 °С (b) и ТМО-2 (c). МД-картины были получены с участков фольг площадью  $S=1,5 \text{ мкм}^2$

**Fig. 1.** Bright-field transmission electron microscopy images (a, b) and their corresponding micro-diffraction (MD) patterns (insertions on a, b), metallographic image of microstructure (c) of austenitic stainless CrNiMo steel after thermomechanical treatment by the modes TMT-1 (a), TMT-1 with the subsequent holding during 12 hours at the temperature of 540 °C (b) and TMT-2 (c). MD patterns were obtained from the foil lists with an area of  $S=1.5 \text{ μm}^2$

одинаков до глубины  $\approx 20 \text{ мкм}$  для ТМО-1 образцов и до глубины  $\approx 25 \text{ мкм}$  для ТМО-2 образцов (рис. 4 а, 4 б, 4 с), за исключением тонкого поверхностного 5-мкм слоя в ТМО-1 образцах (выделен прямоугольной областью на рис. 4 а). Как было описано выше, в этом подслое наблюдались максимальные значения нанотвердости. Для ТМО-2 образцов с крупнокристаллической структурой такого подслоя не наблюдали, и распределение кривых нагружения по глубине упрочненного слоя более однородное по мере продвижения к диффузионной

зоне. Для обоих типов образцов площадь под кривыми в упрочненном слое и в диффузионной зоне увеличивается по мере продвижения от композиционного слоя к аустенитной матрице (рис. 4 с, 4 д).

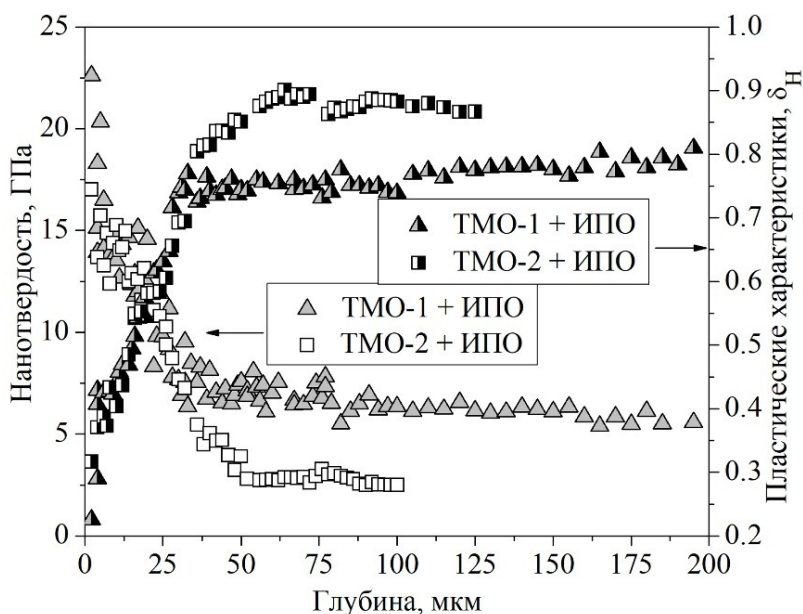
Высокие значения нанотвердости в упрочненном слое обусловлены комплексным упрочнением образцов: твердорастворным упрочнением аустенита азотом и углеродом, дисперсионным твердением и образованием нитридов и карбонитридов различного состава, феррита. Постепенное уменьшение значений нанотвердости



**Рис. 2.** Диаграммы нагружения образцов аустенитной стали после обработок по режимам ТМО-1 и ТМО-2.  $P_{max}$  – максимальное значение приложенной нагрузки для ТМО-1 и ТМО-2 образцов;  $h_{t1}$ ,  $h_{t2}$  – остаточные глубины отпечатков после снятия нагрузки для ТМО-1 и ТМО-2 образцов соответственно;  $h_{1max}$ ,  $h_{2max}$  – максимальные глубины проникновения индентора в ТМО-1 и ТМО-2 образцы соответственно;  $S_1$ ,  $S_2$  – величины жесткости контакта для ТМО-1 и ТМО-2 образцов соответственно [14]

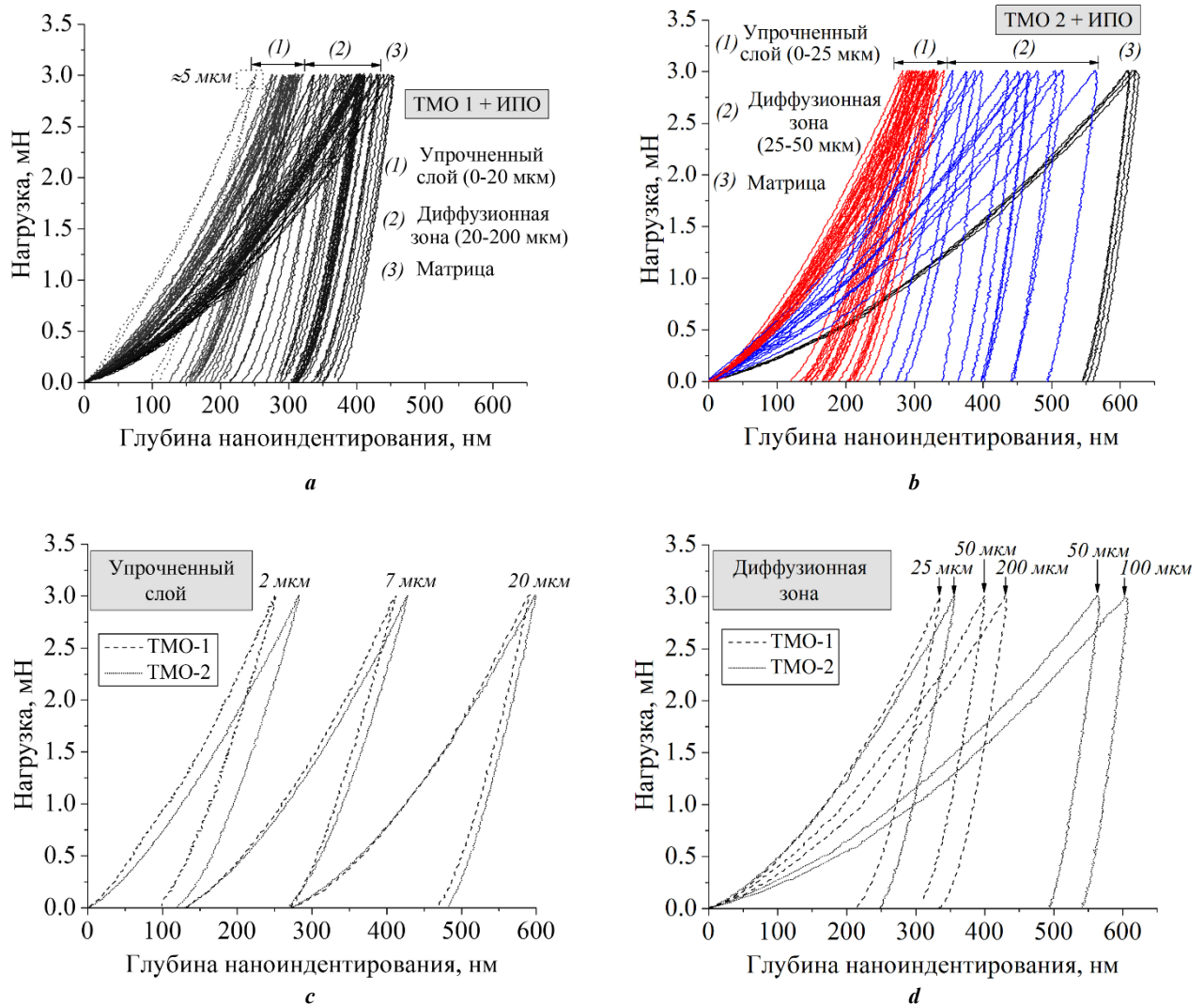
**Fig. 2.** Loading diagrams of austenitic steel specimens after treatment by the TMT-1 and TMT-2 modes.

$P_{max}$  – maximum value of applied load for TMT-1 and TMT-2 specimens;  $h_{t1}$ ,  $h_{t2}$  – residual depths of indentation after the load removal for TMT-1 and TMT-2 specimens respectively;  $h_{1max}$ ,  $h_{2max}$  – maximum depths of indenter penetration into the TMT-1 and TMT-2 specimens respectively;  $S_1$ ,  $S_2$  – contact rigidity values for the TMT-1 and TMT-2 specimens respectively [14]



**Рис. 3.** Профили распределения нанотвердости и пластических характеристик в композиционном слое, диффузионной зоне и матрице ТМО-1 и ТМО-2 образцов аустенитной стали после ИПО

**Fig. 3.** The profiles of distribution of nanohardness and plastic characteristics in the composite layer, diffusion zone, and matrix of TMT-1 and TMT-2 specimens of austenitic steel after the ion-plasma treatment



**Рис. 4.** Диаграммы нагружения образцов ТМО-1 (а) и ТМО-2 (б) после ионно-плазменной обработки (измерения проводили от обработанной поверхности вглубь образцов) в зависимости от расстояния до обрабатываемой поверхности; диаграммы нагружения образцов, характеризующие упрочненный слой (с) и диффузионную зону (д) ТМО-1 и ТМО-2 образцов

**Fig. 4.** Loading diagrams of TMT-1 (a) and TMT-2 (b) specimens after the ion-plasma treatment (the measurements were carried out from the treated surface into the depth of specimens) depending on the distance to the processed surface; specimen loading diagrams characterizing the hardened layer (c) and the diffusion zone (d) of the TMT-1 and TMT-2 specimens

и увеличение площади под кривыми нагружения возникает в результате того, что по мере удаления от поверхностного композиционного слоя вглубь образца влияние дисперсионного твердения уменьшается и превалирует твердорастворное упрочнение (диффузионная зона) [21]. Большая плотность дефектов кристаллического строения и границ (субграниц) способствует большему накоплению атомов внедрения в ТМО-1 образцах [21] и вызывает большие эффекты упрочнения в тонком поверхностном слое толщиной  $\approx 5$  мкм по сравнению с ТМО-2 образцами. Формирование высокодисперсных нитридных и карбонитридных фаз и аустенита с пересыщенным твердым раствором азота и углерода в упрочненных слоях на глубинах  $\approx 5$ –25 мкм приводит к близким эффектам упрочнения в ТМО-1 и ТМО-2 образцах,

и исходная микроструктура в этом случае слабо влияет на прочностные характеристики.

Присутствие избыточной плотности деформационных дефектов и границ в ТМО-1 образцах способствует большей диффузии атомов внедрения и их накоплению на дефектах кристаллического строения [21], поэтому в них уровень твердорастворного упрочнения в диффузионной зоне выше, чем в ТМО-2 образцах. Показатели нанотвердости в области диффузионной зоны для образцов с зеренно-субзеренной структурой выше, чем для образцов с крупнозернистой структурой из-за различий в исходной микроструктуре и величине плотности деформационных дефектов (включая границы и субграницы), которые сохраняются после ИПО. Несмотря на количественные различия в глубине

диффузионной зоны и значениях нанотвердости, качественные изменения площади под кривой наноиндентирования по мере продвижения от диффузионной зоны к матрице имеют схожие закономерности для ТМО-1 и ТМО-2 образцов.

На рис. 3 приведены пластические характеристики поверхностных слоев образцов стали после ИПО, которые были рассчитаны с применением подхода, предложенного Ю. Мильманом, при наноиндентировании материалов с помощью индентора Виккерса [15; 16]:

$$\delta_H = 1 - 14,3 \cdot (1 - \nu - \nu^2) \cdot \frac{HB}{E},$$

где  $E$  – модуль Юнга, определяемый из диаграммы нагружения;

$HB$  – твердость стали по Виккерсу;

$\nu$  – коэффициент Пуассона ( $\nu=0,3$  для сталей).

Данные пластические характеристики косвенно отражают способность к пластической деформации поверхностных слоев, диффузионной зоны и матрицы образцов. Пластические характеристики в матрицах для ТМО-1 и ТМО-2 образцов достаточно сильно отличаются, что находится в соответствии с данными на растяжение: крупнокристаллические образцы способны деформироваться до удлинения в 55 %, а образцы с зернено-субзерненной структурой разрушаются после 8 % пластической деформации [22]. Данные на рис. 3 указывают на низкую деформационную способность композиционных слоев. Характеристики пластичности для упрочненных слоев ТМО-1 и ТМО-2 образцов близки из-за того, что их пластические характеристики определяются, в первую очередь, низкой деформационной способностью карбонитридных фаз.

## ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

Для образцов аустенитной нержавеющей стали 01X17H13M3 с зернено-субзерненной и крупнозернистой структурой, подвергнутых ионно-плазменной обработке в смеси газов азота, аргона и ацетилене, показана зависимость диаграмм нагружения при наноиндентировании, величин нанотвердости и пластических характеристик композиционных слоев от расстояния до обрабатываемой поверхности. Ионно-плазменное насыщение образцов аустенитной нержавеющей стали способствует поверхностному упрочнению стали. Различия в исходной микроструктуре образцов оказывают значительное влияние на прочностные и пластические характеристики образцов после ионно-плазменной обработки. После обработки поверхностная нанотвердость в образцах с высокой плотностью деформационных дефектов и субграниц дефектов имела большее значение (23 ГПа) по сравнению с крупнозернистыми образцами (17 ГПа). После поверхностной обработки исходно высокодефектные образцы характеризуются протяженной зоной диффузионного насыщения (до  $\approx 150$ – $200$  мкм) по сравнению с крупнозернистыми образцами ( $\approx 50$  мкм), что, в свою очередь, отражается на отклике диаграмм нагружения при наноиндентировании образцов. Экспериментально установлены низкие показатели, характеризующие пластичность упрочненных слоев, по сравнению с материалом в диффузионной

зоне и матрице, что может быть обусловлено низкой деформационной способностью карбонитридных фаз.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Lo K.H., Shek C.H., Lai J. K.L. Recent developments in stainless steels // *Materials Science and Engineering R: Reports*. 2009. Vol. 65. № 4-6. P. 39–104.
- Gardner L. Stability and design of stainless steel structures – Review and outlook // *Thin-Walled Structures*. 2019. Vol. 141. P. 208–216.
- Cao Y., Ni S., Liao X., Song M., Zhu Y. Structural evolutions of metallic materials processed by severe plastic deformation // *Materials Science and Engineering R: Reports*. 2018. Vol. 133. P. 1–59.
- Belyakov A., Miura H., Sakai T. Dynamic recrystallization under warm deformation of a 304 type austenitic stainless steel // *Materials Science and Engineering A*. 1998. Vol. 255. № 1-2. P. 139–147.
- Yanushkevich Z., Dobatkin S.V., Belyakov A., Kaibyshev R. Hall-Petch relationship for austenitic stainless steels processed by large strain warm rolling // *Acta Materialia*. 2017. Vol. 136. P. 39–48.
- Jiang L., Luo H., Zhao C. Nitrocarburising of AISI 316 stainless steel at low temperature // *Surface Engineering*. 2018. Vol. 34. № 3. P. 205–210.
- Lopez-Chipres E., Mejia I., Maldonado C., Bedolla-Jacuinde A., El-Wahabi M., Cabrera J.M. Hot flow behavior of boron microalloyed steels // *Materials Science and Engineering A*. 2008. Vol. 480. № 1-2. P. 49–55.
- Cardoso R.P., Mafra M., Brunatto S.F. Low-temperature Thermochemical Treatments of Stainless Steels – An Introduction // *Plasma Science and Technology: Progress in Physical States and Chemical Reactions*. IntechOpen, 2016. P. 107–130.
- Hoshiyama Y., Mizobata R., Miyake H. Mechanical properties of austenitic stainless steel treated by active screen plasma nitriding // *Surface and Coating Technology*. 2016. Vol. 307. P. 1041–1044.
- Mandl S., Manova D. Modification of metals by plasma immersion ion implantation // *Surface and Coating Technology*. 2018. Vol. 365. P. 83–93.
- Manova D., Mandl S., Neumann H, Rauschenbach B. Analysis of in situ XRD measurements for low energy ion beam nitriding of austenitic stainless steel // *Surface and Coating Technology*. 2014. Vol. 256. P. 64–72.
- Yang W.J., Zhang M., Zhao Y.H., Shen M.L. Enhancement of mechanical property and corrosion resistance of 316L stainless steels by low temperature arc plasma nitriding // *Surface and Coating Technology*. 2016. Vol. 298. P. 64–72.
- Li X.Y. Low temperature plasma nitriding of 316 stainless steel – nature of S phase and its thermal stability // *Surface Engineering*. 2001. Vol. 17. № 2. P. 147–152.
- Viktorov S.D., Golovin Yu.I., Kochanov A.N., Tyurin A.I., Shuklinov A.V., Shuvarin I.A., Pirozhkova T.S. Micro- and nano-indentation approach to strength and deformation characteristics of minerals // *Journal of Mining Science*. 2014. Vol. 50. № 4. P. 652–659.
- Milman Y.V. Plasticity characteristic obtained by indentation // *Journal of Physics D: Applied Physics*. 2008. Vol. 41. № 7. P. 074013.

16. Milman Yu.V., Galanov B.A., Chugunova S.I. Plasticity characteristic obtained through hardness measurement // *Acta Metallurgica Materialia*. 1993. Vol. 41. № 9. P. 2523–2532.
17. Oliver W.C., Pharr G.M. An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments // *Journal of Materials Research*. 1992. Vol. 7. № 6. P. 1564–1583.
18. Tromas C., Stinville J.C., Templier C., Villechaise P. Hardness and elastic modulus gradients in plasma-nitrided 316L polycrystalline stainless steel investigated by nanoindentation tomography // *Acta Materialia*. 2012. Vol. 60. № 5. P. 1965–1973.
19. Утевский Л.М. Дифракционная электронная микроскопия в металловедении. М.: Металлургия, 1973. 584 с.
20. Moskvina V., Astafurova E., Maier G., Ramazanov K., Astafurov S., Melnikov E. Effect of grain refinement on the elemental composition and nanohardness of the surface layers in AISI 316L austenitic steel subjected to ion-plasma hardening // *Defect and Diffusion Forum*. 2018. Vol. 385. P. 267–272.
21. Moskvina V., Astafurova E., Maier G., Ramazanov K., Astafurov S., Melnikov E., Mironov Yu. A role of initial microstructure in characteristics of the surface layers produced by ion-plasma treatment in CrNiMo austenitic stainless steel // *Materials Characterization*. 2019. Vol. 153. P. 372–380.
22. Астафурова Е.Г., Мельников Е.В., Астафуров С.В., Раточка И.В., Мишин И.П., Майер Г.Г., Москвина В.А., Захаров Г.Н., Смирнов А.И., Батаев В.А. Закономерности водородного охрупчивания аустенитных нержавеющей сталей с ультрамелкозернистой структурой разной морфологии // *Физическая мезомеханика*. 2018. Т. 21. № 2. С. 103–117.
- havior of boron microalloyed steels. *Materials Science and Engineering A*, 2008, vol. 480, no. 1-2, pp. 49–55.
8. Cardoso R.P., Mafra M., Brunatto S.F. Low-temperature Thermochemical Treatments of Stainless Steels – An Introduction. *Plasma Science and Technology: Progress in Physical States and Chemical Reactions*. IntechOpen, 2016, pp. 107–130.
9. Hoshiyama Y., Mizobata R., Miyake H. Mechanical properties of austenitic stainless steel treated by active screen nitriding. *Surface and Coating Technology*, 2016, vol. 307, pp. 1041–1044.
10. Mandl S., Manova D. Modification of metals by plasma immersion ion implantation. *Surface and Coating Technology*, 2018, vol. 365, pp. 83–93.
11. Manova D., Mandl S., Neumann H, Rauschenbach B. Analysis of in situ XRD measurements for low energy ion beam nitriding of austenitic stainless steel. *Surface and Coating Technology*, 2014, vol. 256, pp. 64–72.
12. Yang W.J., Zhang M., Zhao Y.H., Shen M.L. Enhancement of mechanical property and corrosion resistance of 316L stainless steels by low temperature arc plasma nitriding. *Surface and Coating Technology*, 2016, vol. 298, pp. 64–72.
13. Li X.Y. Low temperature plasma nitriding of 316 stainless steel – nature of S phase and its thermal stability. *Surface Engineering*, 2001, vol. 17, no. 2, pp. 147–152.
14. Viktorov S.D., Golovin Yu.I., Kochanov A.N., Tyurin A.I., Shuklinov A.V., Shuvarin I.A., Pirozhkova T.S. Micro- and nano-indentation approach to strength and deformation characteristics of minerals. *Journal of Mining Science*, 2014, vol. 50, no. 4, pp. 652–659.
15. Milman Y.V. Plasticity characteristic obtained by indentation. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 2008, vol. 41, no. 7, p. 074013.
16. Milman Yu.V., Galanov B.A., Chugunova S.I. Plasticity characteristic obtained through hardness measurement. *Acta Metallurgica Materialia*, 1993, vol. 41, no. 9, pp. 2523–2532.
17. Oliver W.C., Pharr G.M. An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments. *Journal of Materials Research*, 1992, vol. 7, no. 6, pp. 1564–1583.
18. Tromas C., Stinville J.C., Templier C., Villechaise P. Hardness and elastic modulus gradients in plasma-nitrided 316L polycrystalline stainless steel investigated by nanoindentation tomography. *Acta Materialia*, 2012, vol. 60, no. 5, pp. 1965–1973.
19. Utevsky L.M. *Difraktsionnaya elektronnaya mikroskopiya v metallovedenii* [Diffraction electron microscopy in metal science]. Moscow, Metallurgiya Publ., 1973. 584 p.
20. Moskvina V., Astafurova E., Maier G., Ramazanov K., Astafurov S., Melnikov E. Effect of grain refinement on the elemental composition and nanohardness of the surface layers in AISI 316L austenitic steel subjected to ion-plasma hardening. *Defect and Diffusion Forum*, 2018, vol. 385, pp. 267–272.
21. Moskvina V., Astafurova E., Maier G., Ramazanov K., Astafurov S., Melnikov E., Mironov Yu. A role of initial microstructure in characteristics of the surface layers produced by ion-plasma treatment in CrNiMo austenitic

## REFERENCES

1. Lo K.H., Shek C.H., Lai J. K.L. Recent developments in stainless steels. *Materials Science and Engineering R: Reports*, 2009, vol. 65, no. 4-6, pp. 39–104.
2. Gardner L. Stability and design of stainless steel structures – Review and outlook. *Thin-Walled Structures*, 2019, vol. 141. P. 208–216.
3. Cao Y., Ni S., Liao X., Song M., Zhu Y. Structural evolutions of metallic materials processed by severe plastic deformation. *Materials Science and Engineering R: Reports*, 2018, vol. 133, pp. 1–59.
4. Belyakov A., Miura H., Sakai T. Dynamic recrystallization under warm deformation of a 304 type austenitic stainless steel. *Materials Science and Engineering A*, 1998, vol. 255, no. 1-2, pp. 139–147.
5. Yanushkevich Z., Dobatkin S.V., Belyakov A., Kaibyshev R. Hall-Petch relationship for austenitic stainless steels processed by large strain warm rolling. *Acta Materialia*, 2017, vol. 136, pp. 39–48.
6. Jiang L., Luo H., Zhao C. Nitrocarburising of AISI 316 stainless steel at low temperature. *Surface Engineering*, 2018, vol. 34, no. 3, pp. 205–210.
7. Lopez-Chipres E., Mejia I., Maldonado C., Bedolla-Jacuinde A., El-Wahabi M., Cabrera J.M. Hot flow be-

stainless steel. *Materials Characterization*, 2019, vol. 153, pp. 372–380.  
22. Astafurova E.G., Melnikov E.V., Astafurov S.V., Ratochka I.V., Mishin I.P., Mayer G.G., Moskvina V.A.,

Zakharov G.N., Smirnov A.I., Bataev V.A. Hydrogen embrittlement of austenitic stainless steels with ultrafine-grained structure of different morphologies. *Physical Mesomechanics*, 2018, vol. 22, no. 4, pp. 313–326.

## The investigation of strength and plasticity characteristics of composite layers in austenitic stainless steel subjected to ion-plasma treatment using the nanoindentation method

© 2020

*Elena A. Zagibalova*\*<sup>1,2,4</sup>, student, engineer

*Valentina A. Moskvina*<sup>2,5</sup>, postgraduate student, junior researcher

*Sergey V. Astafurov*<sup>2,6</sup>, PhD (Physics and Mathematics), senior researcher

*Galina G. Maier*<sup>2,7</sup>, PhD (Physics and Mathematics), researcher

*Evgeny V. Melnikov*<sup>2,8</sup>, junior researcher

*Marina Yu. Panchenko*<sup>2,9</sup>, postgraduate student, junior researcher

*Kamil N. Ramazanov*<sup>3,10</sup>, Doctor of Sciences (Engineering), Professor

*Elena G. Astafurova*<sup>2,11</sup>, Doctor of Sciences (Physics and Mathematics), Associate Professor, leading researcher

<sup>1</sup>*National Research Tomsk Polytechnic University, Tomsk (Russia)*

<sup>2</sup>*Institute of Strength Physics and Materials Science of Siberian Branch of Russian Academy of Sciences, Tomsk (Russia)*

<sup>3</sup>*Ufa State Aviation Technical University, Ufa (Russia)*

\*E-mail: zagibalova-lena99@mail.ru

<sup>4</sup>ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-2079-7198>

<sup>5</sup>ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-6128-484X>

<sup>6</sup>ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-3532-3777>

<sup>7</sup>ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-3043-9754>

<sup>8</sup>ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-8238-6055>

<sup>9</sup>ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-0236-2227>

<sup>10</sup>ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-7962-5964>

<sup>11</sup>ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-1995-4205>

**Abstract:** One of the main issues of austenitic stainless steel is low strength properties and low wear-resistance. It can be partially or fully eliminated by the product surface modification and the creation of hardened surface layers. The ion-plasma saturation of alloys with interstitials, which is carried out in a mixture of gases with different compositions is an available and effective method of surface hardening of complex structural parts. At the same time, the mechanical and plastic characteristics of the processed materials are determined by the complex of properties of the base alloy and the hardened surface, and it is not always possible to identify their influence on the mechanical and plastic properties of each component of the composite material. The nanoindentation method allows determining local mechanical and plastic characteristics in certain areas of hardened materials (base alloy and surface) by the dynamic loading of the local microscopic areas. In this paper, using the nanoindentation method, the authors identified the mechanical and plastic characteristics of hardened layers produced by the ion-plasma treatment of austenitic CrNiMo stainless steel with the grain-subgrain and coarse-grain structures. The ion-plasma treatment of steel specimens facilitates surface hardening and the formation of a composite surface layer of  $\approx 20\text{--}25\ \mu\text{m}$  in thickness. High values of nano-hardness in a composite layer are caused by the complex hardening of specimens: solid-solution hardening of austenite with nitrogen and carbon, the dispersion hardening and the formation of different nitrides and carbonitrides and the ferrite low fraction. The experimental results show that the strength properties and plasticity characteristics of such a layer strongly depend on the base material initial microstructure – the formation of a highly-defective grain-subgrain structure promotes the formation of a more enforced surface layer compared to the coarse-grained specimens.

**Keywords:** austenitic steel; ion-plasma treatment; nanoindentation; Oliver-Pharr method; plasticity characteristics; nanohardness; CrNiMo steel.

**Acknowledgements:** This research was supported by the Russian President Scholarship (SP-14.2019.1).

The research was carried out on the equipment of the Core Facility Centre “Nanotech” ISPMS SB RAS.

The paper was written on the reports of the participants of the IX International School of Physical Materials Science (SPM-2019) with elements of a scientific school for young adults, Togliatti, September 9–13, 2019.

**For citation:** Zagibalova E.A., Moskvina V.A., Astafurov S.V., Maier G.G., Melnikov E.V., Panchenko M.Yu., Ramazanov K.N., Astafurova E.G. The investigation of strength and plasticity characteristics of composite layers in austenitic stainless steel subjected to ion-plasma treatment using the nanoindentation method. *Vektor nauki Tolyattinskogo gosudarstvennogo universiteta*, 2020, no. 1, pp. 32–40. DOI: 10.18323/2073-5073-2020-1-32-40.



## Моделирование знакопеременного деформирования образца сплава TiNi в изотермическом и адиабатическом режимах

© 2020

Лапина Татьяна Андреевна\*<sup>1</sup>, магистрант

Беляев Фёдор Степанович<sup>2</sup>, кандидат физико-математических наук, научный сотрудник

Евард Маргарита Евгеньевна<sup>3</sup>, кандидат физико-математических наук, доцент

Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург (Россия)

\*E-tatia.lapina@gmail.com

<sup>1</sup>ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-5178-2864>

<sup>2</sup>ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-0792-9931>

<sup>3</sup>ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-0550-688X>

**Аннотация:** Сплавы с памятью формы благодаря своим уникальным свойствам находят применение во многих инженерных приложениях. Поскольку в аустенитном состоянии за счет реализации эффекта псевдоупругости такие сплавы обладают значительной демпфирующей способностью, одним из возможных применений являются устройства виброзащиты. Рабочие элементы из сплавов с памятью формы в таких устройствах используются в условиях циклически изменяющихся напряжений и/или температуры. Теоретические модели, адекватно описывающие такое поведение, позволяют существенно повысить эффективность демпфирующих устройств. Целью работы является микроструктурное моделирование знакопеременного деформирования образца сплава с памятью формы TiNi. Фазовые превращения в материалах с мартенситным каналом неупругости происходят с выделением и поглощением тепла, что может приводить к смещению рабочих температур элемента и изменению его функциональных характеристик, поэтому при теоретическом описании механического поведения материала учитывалось тепловыделение при прямом и теплопоглощение при обратном превращениях. В рамках данной работы такой учет реализован для адиабатического режима знакопеременного деформирования. Выполнено сопоставление полученных данных с результатами моделирования изотермического знакопеременного деформирования. При расчетах учитывали накопление необратимой деформации при циклировании, которая в реальном устройстве может привести к изменению его рабочих характеристик и снижению эксплуатационного ресурса. Показано, что учет скрытой теплоты превращения при циклировании в режиме заданных деформаций увеличивает максимальные напряжения в цикле и уменьшает объемную долю образовавшегося мартенсита. При учете микропластической деформации происходит эволюция деформационной петли. При этом в адиабатическом режиме в первых циклах происходит рост температуры, в дальнейшем примерно к седьмому циклу он замедляется, и средняя температура перестает заметно меняться.

**Ключевые слова:** сплавы с памятью формы; микроструктурное моделирование; необратимая деформация; тепловыделение; циклическая деформация; никелид титана.

**Благодарности:** Работа выполнена при поддержке РФФИ (гранты № 18-01-00594, 19-01-00685).

Авторы выражают благодарность профессору А.Е. Волкову за обсуждение результатов работы и ценные замечания.

Статья подготовлена по материалам докладов участников IX Международной школы «Физическое материаловедение» (ШФМ-2019) с элементами научной школы для молодежи, Тольятти, 9–13 сентября 2019 года.

**Для цитирования:** Лапина Т.А., Беляев Ф.С., Евард М.Е. Моделирование знакопеременного деформирования образца сплава TiNi в изотермическом и адиабатическом режимах // Вектор науки Тольяттинского государственного университета. 2020. № 1. С. 41–48. DOI: 10.18323/2073-5073-2020-1-41-48.

### ВВЕДЕНИЕ

Сплавы с памятью формы (СПФ) относятся к классу функциональных материалов, обладающих уникальными свойствами, такими как эффект памяти формы, пластичность превращения и псевдоупругость, благодаря которым они находят применение во многих инженерных приложениях [1–3]. Ввиду своеобразия механических свойств и отсутствия однозначной зависимости между напряжениями, деформациями и температурой для описания деформации СПФ используют метод моделирования механического поведения, который позволяет учесть всю сложность их деформационных механизмов. По способу выбора представительного объема

модели, описывающие поведение материала, можно условно разделить на две группы: микроструктурные (многоуровневые) и макроструктурные (одноуровневые). Макроструктурные модели описывают макроскопическое поведение сплава, не затрагивая детального описания микроструктуры и процессов, вызывающих ее изменение. В них устанавливается связь между деформацией, температурой, напряжением и внутренними структурными параметрами материала [4–6]. Микроструктурные модели принимают во внимание многоуровневость деформации, а макроскопическая деформация рассчитывается путем усреднения микродеформаций отдельных структурных элементов, что позволяет учесть и реальное строение материала [7–9].

Часто рабочие элементы в демпфирующих устройствах из СПФ используются в условиях циклически изменяющихся напряжений и/или температуры [1; 10; 11], при этом в материале происходит не только обратимая (фазовая) деформация, но и необратимая. Накопление необратимой деформации в подобных условиях нежелательно, так как оно приводит к изменению геометрических характеристик и функциональных свойств активного элемента устройства, что снижает его рабочие характеристики и эксплуатационный ресурс.

Известно, что фазовые превращения в СПФ происходят с выделением и поглощением тепла [12–14]. Несмотря на то, что в данной модели учитывается, что прямое превращение происходит с выделением тепла, а обратное – с поглощением, характеризуемым скрытой теплотой превращения  $q_0$ , до сих пор при моделировании деформационного поведения не учитывалось изменение температуры материала при деформировании.

Цель работы – моделирование знакопеременного деформирования материала типа никелид титана в двух режимах: изотермическом, когда температура образца всегда соответствует температуре окружающей среды, и адиабатическом без теплообмена, когда все выделенное/поглощенное тепло при мартенситном превращении идет на нагрев/охлаждение образца.

### МИКРОСТРУКТУРНАЯ МОДЕЛЬ

В качестве модели деформационного поведения сплавов с памятью формы взята микроструктурная модель [15], которая описывает как обратимую фазовую деформацию с учетом взаимодействия мартенситных вариантов, так и необратимую деформацию. Рассматривается представительный объем, состоящий из зерен с различными ориентациями кристаллографических осей. Зерна, в свою очередь, состоят из аустенита и кристаллографически эквивалентных вариантов мартенсита. Применена схема Райсса, согласно которой деформация представительного объема находится посредством усреднения деформации зерен по ориентациям кристаллографических осей зерен поликристалла.

Деформация зерна находится как сумма упругой, температурной, фазовой и микропластической деформаций. Упругая и температурная деформации аустенитной и мартенситной фаз вычисляются обычным образом по закону Дюгамеля – Неймана. Для описания фазовой деформации вводится набор переменных  $\Phi_n$ , таких что  $\Phi_n/N$  есть объемная доля  $n$ -го варианта мартенсита в зерне ( $N$  – количество кристаллографически эквивалентных вариантов мартенсита). В силу гипотезы Райсса фазовая деформация зерна равна

$$\varepsilon^{grPh} = \frac{1}{N} \sum_{n=1}^N \Phi_n D^n,$$

где  $D^n$  – тензор бейновской деформации  $n$ -го варианта мартенсита.

Для расчета эволюции переменных  $\Phi_n$  применяется термодинамический подход, подробно описанный в [9; 16]. Потенциал Гиббса двухфазной среды записывается в виде суммы собственного потенциала  $G^{eig}$  и потенциала смешивания  $G^{mix}$ :

$$G = G^{eig} + G^{mix},$$

$$G^{eig} = (1 - \Phi^{gr})G^A + \frac{1}{N} \sum_{n=1}^N \Phi_n G^{Mn},$$

где  $G^A$ ,  $G^{Mn}$  – потенциалы соответственно аустенита и  $n$ -го варианта мартенсита, испытывающие деформацию за счет упругости и теплового расширения.

Термодинамическая движущая сила, вызывающая увеличение параметра  $\Phi_n$ , т. е. стимулирующая рост  $n$ -го варианта мартенсита, вычисляется как частная производная от собственного потенциала по  $\Phi_n$ :

$$F_n^t = -N \frac{\partial G^{eig}}{\partial \Phi_n} = \frac{q_0}{T_0} (T_n - T_0) + \sigma D^n, \quad (1)$$

где  $T_0$  – температура равновесия фаз;

$q_0$  – скрытая теплота превращения.

Стоит отметить, что в выражение (1) входит скрытая теплота превращения  $q_0$ , поэтому тепловыделение и теплоглощение могут приводить к увеличению температуры образца при прямом превращении и уменьшению при обратном, что, соответственно, будет менять термодинамическую силу и условия превращения.

В данной модели учет взаимодействия вариантов мартенсита выполняется с помощью задания потенциала «смешивания» – части потенциала Гиббса, отвечающей за энергию взаимодействия фаз, в виде квадратичной формы:

$$G^{mix} = \frac{\mu}{2} \sum_{m=1}^N \sum_{n=1}^N A_{mn} (\Phi_m - b_m)(\Phi_n - b_n), \quad (2)$$

где  $\mu$  – материальная постоянная;

$A$  – матрица взаимодействия мартенситных вариантов;

$b_n$  – плотность ориентированных дефектов, образовавшихся при росте  $n$ -го варианта мартенсита.

Потенциал смешивания (2) определяет увеличение энергии взаимодействия фаз, обусловленное возрастанием несовместности фазовой деформации при образовании мартенситных вариантов. Величину роста этой энергии определяет материальная постоянная  $\mu$ , а недиагональные элементы матрицы  $A$  учитывают взаимодействие вариантов мартенсита, способствующее их росту в составе согласованных пар. Переменные  $b$ , снижающие энергию взаимодействия, представляют собой плотности ориентированных дефектов, образованных растущими мартенситными вариантами.

Основным источником необратимой деформации в СПФ при не очень больших напряжениях, обычно реализуемых в рабочих элементах устройств, является микропластическая деформация, возникающая вблизи растущих мартенситных пластин. Предполагается, что растущий мартенситный вариант создает напряжения, вызывающие пластическую деформацию, сонаправленную с фазовой деформацией этого варианта. Так как при этом пластическая деформация не вызывает изменения объема, считается, что девиатор фазовой деформации мартенситного варианта пропорционален девиатору микропластической деформации, вызванной ростом этого варианта мартенсита.

Для описания микропластической деформации введен набор переменных  $\varepsilon_n^p$ , которые являются мерами микропластических деформаций, соответствующих каждому из вариантов мартенсита, и таких, что микропластическая деформация зерна вычисляется по формуле, аналогичной формуле для фазовой деформации зерна:

$$\varepsilon^{grP} = \frac{1}{N} \sum_{n=1}^N \kappa \varepsilon_n^p \text{dev} D^n,$$

где  $\kappa$  – масштабирующий коэффициент;  
 $D^n$  – тензор бейновской деформации  $n$ -го варианта мартенсита.

Микропластическая деформация происходит вследствие образования ориентированных дефектов, создающих дальнедействующие поля напряжений. К ним можно отнести, например, скопления дислокационных петель в зонах сдвига. Кроме этого, при деформации образуются рассеянные дефекты, которые не создают дальнедействующих полей напряжений. Примером являются дефекты, образующиеся при пересечении дислокаций или огибании ими препятствий.

Для описания изменения плотностей ориентированных  $b_n$  и рассеянных  $f$  дефектов введены следующие эволюционные уравнения:

$$\dot{b}_n = \dot{\varepsilon}_n^p - \frac{|b_n|}{\beta^*} \dot{\varepsilon}_n^p H(b_n \dot{\varepsilon}_n^p), \quad (3)$$

$$\dot{f} = \sum_{m=1}^N |\dot{\varepsilon}_m^p| + r_1 (f - f_0) \dot{\Phi}_M H(-\dot{\Phi}_M), \quad (4)$$

где  $\beta^*$  – максимальная плотность ориентированных дефектов;

$f_0$  – начальная плотность рассеянных дефектов;

$r_1$  – коэффициент разупрочнения при обратном превращении;

$H$  – функция Хевисайда;

$\Phi_M$  – доля мартенсита в зерне;

точкой обозначены производные соответствующих величин.

В уравнении для ориентированных дефектов (3) первое слагаемое характеризует увеличение плотности дефектов в процессе микропластической деформации, а второе – их выход на поверхность тела. В уравнении для рассеянных дефектов (4) первое слагаемое описывает их образование, а второе – залечивание при обратном превращении.

Условия микропластического течения для каждого из вариантов мартенсита формулируются по аналогии с теорией течения в одномерном случае с изотропным и трансляционным упрочнением. Роль напряжений играет обобщенная термодинамическая сила  $F_n^p$ , а роль деформации – плотность дефектов  $b_n$ , при этом

$$\begin{aligned} |F_n^p - F_n^y| &= F^y, \\ (F_n^p - F_n^y) dF_n^p &> 0, \end{aligned} \quad (5)$$

$$F_n^p = -N \frac{\partial G}{\partial b_n} = \mu \sum_{m=1}^N A_{mn} (\Phi_m - b_m).$$

В условиях микропластического течения (5) величины  $F_n^p$  и  $F^y$  определяют трансляционное и изотропное упрочнение соответственно. Предполагается, что трансляционное упрочнение обусловлено образованием ориентированных дефектов, а изотропное – образованием рассеянных дефектов. Замыкающие уравнения, связывающие параметры упрочнения с плотностями дефектов, для простоты принимаются линейными:

$$F_n^p = a_p b_n,$$

$$F^y = a_y f,$$

где  $a_p$  и  $a_y$  – материальные постоянные.

## РЕЗУЛЬТАТЫ МОДЕЛИРОВАНИЯ

С помощью описанной микроструктурной модели выполнено моделирование знакопеременного деформирования образца сплава TiNi в изотермическом и адиабатическом режимах с амплитудой 5 %, исходная температура образца 440 К, что соответствует аустенитному состоянию. Константы материала и параметры модели приведены в таблице 1 [16].

На рис. 1 а приведены диаграммы деформирования при знакопеременном деформировании в изотермическом и адиабатическом режимах без учета микропластической деформации. Кривые заметно отличаются, поскольку разогрев в результате тепловыделения при прямом превращении и теплопоглощения при обратном снижают термодинамическую силу и, соответственно, уменьшают количество образовавшегося мартенсита. Последний факт наглядно проиллюстрирован на рис. 1 б, где приведена зависимость объемной доли мартенсита  $\Phi$  от времени  $t$ .

Отметим также, что в рамках данной микроскопической модели без дополнительных предположений можно наблюдать асимметрию растяжения-сжатия, наблюдающуюся в эксперименте [17–19]. Эта асимметрия обусловлена видом матрицы деформации и подробно описана в [20].

Диаграммы деформирования при знакопеременном деформировании в изотермическом и адиабатическом режимах с учетом микропластической деформации представлены на рис. 2. Учет микропластической деформации приводит к эволюции деформационной петли в первых 10 циклах.

На рис. 3 приведена временная зависимость температуры при знакопеременном деформировании в адиабатическом режиме с учетом микропластической деформации. В ходе прямого превращения температура образца увеличивается за счет скрытой теплоты превращения до 452 К, а в ходе обратного превращения уменьшается. В первых циклах рост температуры составляет 12 К, в дальнейшем к седьмому циклу он снижается, температуры максимумов и минимумов перестают заметно меняться, и средняя температура составляет приблизительно 445 К.

Таблица 1. Константы материала и параметры модели  
Table 1. Material constants and model parameters

Параметр	Значение
Характеристические температуры начала и конца прямого и обратного мартенситных превращений, $M_s$ , $M_f$ , $A_s$ , $A_f$	326К, 317К, 397К, 406К
Скрытая теплота превращения, $q_0$	-160 МДж/м <sup>3</sup>
Матрица деформации решетки, $D$	$\begin{pmatrix} 0,0188 & 0,056 & 0,0488 \\ 0,056 & 0,0188 & 0,0488 \\ 0,0488 & 0,0488 & -0,0369 \end{pmatrix}$
Модуль Юнга аустенита, $E_A$ и мартенсита, $E_M$	80 и 25 ГПа
Коэффициент Пуассона аустенита, $\nu_A$ и мартенсита, $\nu_M$	0,33 и 0,45
Множитель трансляционного упрочнения, $a_p$	0,5 МПа
Множитель изотропного упрочнения, $a_y$	0,1 МПа
Максимальная плотность ориентированных дефектов, $\beta^*$	10
Параметр разупрочнения, $r_1$	$8 \cdot 10^{-5}$

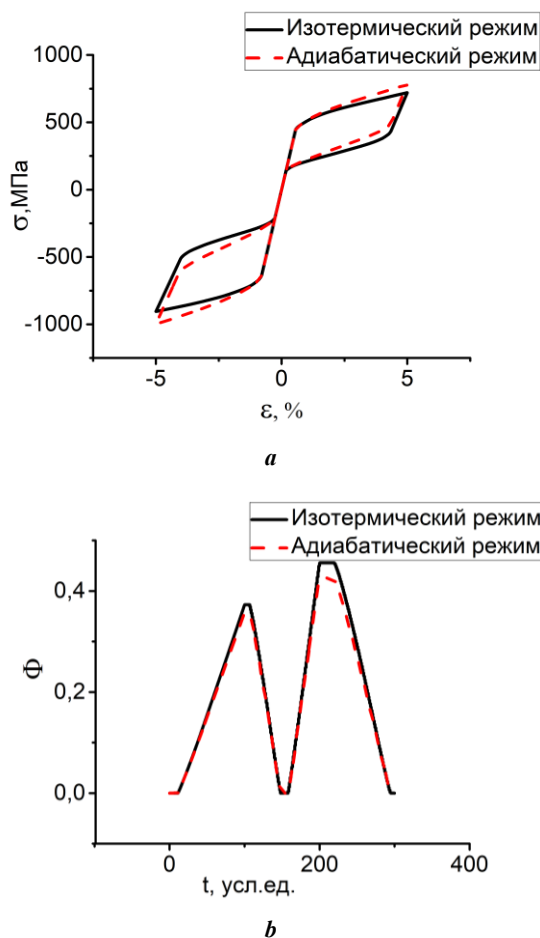
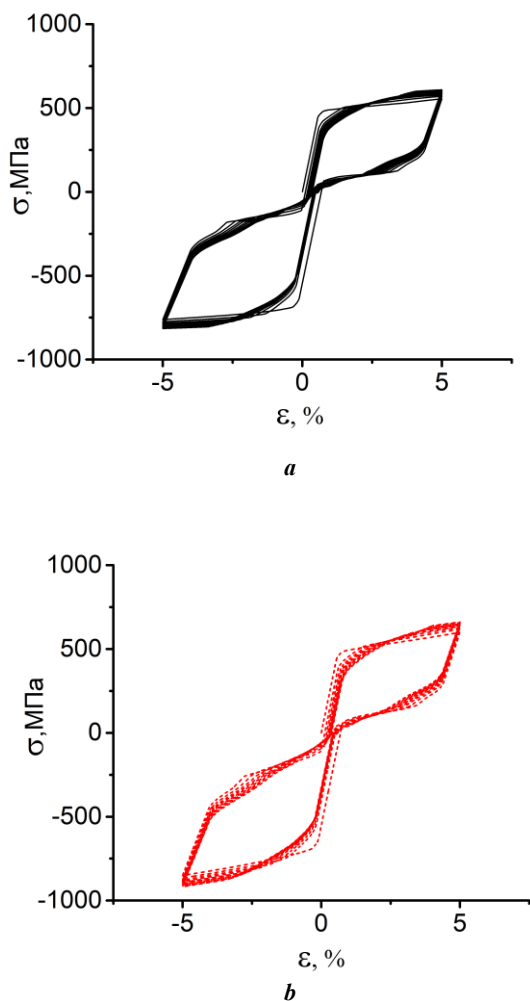
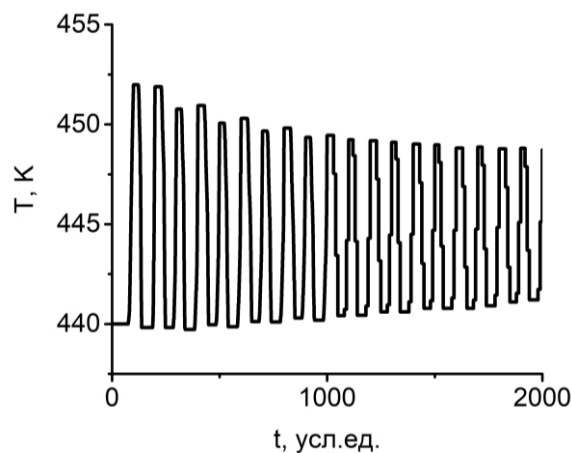


Рис. 1. Диаграммы деформирования (а) и временная зависимость объемной доли мартенсита (б) при знакопеременном деформировании в изотермическом и адиабатическом режимах  
Fig. 1. Stress-strain curves (a) and time dependence of volume fraction of martensite (b) at alternating deformation in isothermal and adiabatic regimes



**Рис. 2.** Диаграммы деформирования при знакопеременном деформировании в изотермическом (а) и адиабатическом (b) режимах с учетом микропластической деформации  
**Fig. 2.** Stress-strain curves at alternating deformation in the isothermal (a) and adiabatic (b) regimes taking into account microplastic deformation



**Рис. 3.** Временная развертка температуры при знакопеременном деформировании в адиабатическом режиме с учетом микропластической деформации  
**Fig. 3.** Time-based deflection of temperature at alternating deformation in the adiabatic regime taking into account microplastic deformation

## ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

Выполнено моделирование знакопеременного деформирования образца сплава TiNi в изотермическом и адиабатическом режимах. Показано, что учет скрытой теплоты превращения при циклировании в режиме заданных деформаций увеличивает максимальные напряжения в цикле и уменьшает объемную долю образовавшегося мартенсита. Выполнено моделирование знакопеременного деформирования образца сплава TiNi в изотермическом и адиабатическом режимах с учетом микропластической деформации. Показано, что при учете микропластической деформации происходит эволюция деформационной петли. При адиабатическом режиме в первых циклах происходит заметный рост температуры, в дальнейшем примерно к седьмому циклу он замедляется, температуры максимумов и минимумов перестают заметно меняться, и средняя температура составляет приблизительно 445 К.

Таким образом, при циклическом деформировании в адиабатическом режиме происходит существенное изменение температуры образца, что приводит к изменению диаграммы деформирования по сравнению с изотермическим случаем. В реальных устройствах, как правило, существует теплообмен между элементом из СПФ и окружающей средой. Однако и в этом случае изменение температуры за счет мартенситных переходов в ходе механоциклирования может быть значительным, и необходимо учитывать этот факт при проектировании приложений из СПФ.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Menna C., Auricchio F., Asprone D. Applications of shape memory alloys in structural engineering // *Shape Memory Alloys Engineering: For Aerospace, Structural and Biomedical Applications*. Amsterdam: Elsevier, 2015. P. 369–403.
- Dolce M., Cardone D. Mechanical behavior of shape memory alloys for seismic applications 2. Austenite NiTi wires subjected to tension // *International Journal of Mechanical Science*. 2001. Vol. 43. № 11. P. 2657–2677.
- Torra V., Auguet C., Isalgue A., Carreras G., Terriault P., Lovey F.C. Built in dampers for stayed cables in bridges via SMA. The SMARTeR-ESF project: A mesoscopic and macroscopic experimental analysis with numerical simulations // *Engineering Structures*. 2013. Vol. 49. P. 43–57.
- Helbert G., Saint-Sulpice L., Arbab Chirani S., Dieng L., Lecompte T., Calloch S., Pilvin P. A uniaxial constitutive model for superelastic NiTi SMA including R-phase and martensite transformations and thermal effects // *Smart Materials and Structures*. 2017. Vol. 26. № 12. Art. 025007.
- Auricchio F., Petrini L. A three-dimensional model describing stress-temperature induced solid phase transformations. Part I: solution algorithm and boundary value problems // *International Journal for Numerical Methods in Engineering*. 2004. Vol. 61. № 6. P. 807–836.
- Machado L.G., Lagoudas D.C. Constitutive Modeling of SMAs // *Shape Memory Alloys: Modeling and Engineering Applications*. Springer, 2008. P. 131–145.

- Xiao Y., Zeng P., Lei L. Micromechanical modelling on thermomechanical coupling of superelastic NiTi alloy // *International Journal of Mechanical Sciences*. 2019. Vol. 153–154. P. 36–47.
- Yu C., Kang G., Xie X., Rao W. A micromechanical model for the grain size dependent super-elasticity degeneration of NiTi shape memory alloys // *Mechanics of Materials*. 2018. Vol. 125. P. 35–51.
- Волков А.Е. Микроструктурное моделирование деформации сплавов при повторяющихся мартенситных превращениях // *Известия РАН. Серия физическая*. 2002. Т. 66. № 9. С. 1290–1297.
- Casciati S. SMA-based devices: insight across recent proposals toward civil engineering application // *Smart structures and systems*. 2019. Vol. 24. P. 111–125.
- Engineering aspects of shape memory alloys / eds. T.W. Duerig, K.N. Melton, D. Stöckel, C.M. Wayman. London: Butterworth-Heinemann Ltd, 1990. 491 p.
- Nespoli A., Bassani E., Della Torre D., Donnini R., Villa E., Passaretti F. An experimental study on pseudo-elasticity of a NiTi-based damper for civil applications // *Smart Materials and Structures*. 2017. Vol. 26. Art. 105041.
- Schmidt M., Ullrich J., Wiczorek A., Frenze J., Egeler G., Schütze A., Seelecke S. Experimental Methods for Investigation of Shape Memory Based Elastocaloric Cooling Processes and Model Validation // *Journal of Visualized Experiments*. 2016. Vol. 2016. № 111. Art. 53626.
- Ossmer H., Chluba C., Krevet B., Quandt E., Rohde M., Kohl M. Elastocaloric cooling using shape memory alloy films // *Journal of Physics*. 2013. Vol. 476. № 1. Art. 012138.
- Беляев Ф.С., Волков А.Е., Евард М.Е. Моделирование необратимой деформации и разрушения никелида титана при термоциклировании // *Деформация и разрушение материалов*. 2017. № 5. С. 12–17.
- Volkov A.E., Belyaev F.S., Evard M.E., Volkova N.A. Model of the evolution of deformation defects and irreversible strain at thermal cycling of stressed TiNi alloy specimen // *MATEC Web of Conferences*. 2015. Vol. 33. Art. 03013.
- Patoor E., Amrani M.El, Eberhardt A., Berveiller M. Determination of the origin for the dissymmetry observed between tensile and compression tests on shape memory alloys // *Journal de Physique*. 1995. Vol. 4. № 5. P. 495–500.
- Gall K., Sehitoglu H., Chumlyakov Y.I., Kireeva I.V. Tension-compression asymmetry of the stress-strain response in aged single crystal and polycrystalline NiTi // *Acta Metallurgica*. 1999. Vol. 47. № 4. P. 1203–1217.
- Calloch S., Taillard K., Arbab Chirani S., Lexcelent C., Patoor E. Relation between the martensite volume fraction and the equivalent transformation strain in shape memory alloys // *Materials Science and Engineering A*. 2006. Vol. 438–440. № Spec. Iss. P. 441–444.
- Volkov A.E., Emelyanova E.V., Evard M.E., Volkova N.A. An explanation of phase deformation tension-compression asymmetry of TiNi by means of microstructural modeling // *Journal of Alloys and Compounds*. 2013. Vol. 577. № Suppl. 1. P. S127–S130.

## REFERENCES

- Menna C., Auricchio F., Asprone D. Applications of shape memory alloys in structural engineering. *Shape*

- Memory alloys Engineering: For Aerospace, Structural and Biomedical Applications*. Elsevier, 2015, pp. 369–403.
- Dolce M., Cardone D. Mechanical behavior of shape memory alloys for seismic applications 2. Austenite NiTi wires subjected to tension. *International Journal of Mechanical Science*, 2001, vol. 43, no. 11, pp. 2657–2677.
  - Torra V., Auguet C., Isalgue A., Carreras G., Terriault P., Lovey F.C. Built in dampers for stayed cables in bridges via SMA. The SMARTeR-ESF project: A mesoscopic and macroscopic experimental analysis with numerical simulations. *Engineering Structures*, 2013, vol. 49, pp. 43–57.
  - Helbert G., Saint-Sulpice L., Arbab Chirani S., Dieng L., Lecompte T., Calloch S., Pilvin P. A uniaxial constitutive model for superelastic NiTi SMA including R-phase and martensite transformations and thermal effects. *Smart Materials and Structures*, 2017, vol. 26, no. 12, art. 025007.
  - Auricchio F., Petrini L. A three-dimensional model describing stress-temperature induced solid phase transformations. Part I: solution algorithm and boundary value problems. *International Journal for Numerical Methods in Engineering*, 2004, vol. 61, no. 6, pp. 807–836.
  - Machado L.G., Lagoudas D.C. Constitutive Modeling of SMAs. *Shape Memory Alloys: Modeling and Engineering Applications*. Springer, 2008, pp. 131–145.
  - Xiao Y., Zeng P., Lei L. Micromechanical modelling on thermomechanical coupling of superelastic NiTi alloy. *International Journal of Mechanical Sciences*, 2019, vol. 153–154, pp. 36–47.
  - Yu C., Kang G., Xie X., Rao W. A micromechanical model for the grain size dependent super-elasticity degeneration of NiTi shape memory alloys. *Mechanics of Materials*, 2018, vol. 125, pp. 35–51.
  - Volkov A.E. Microstructural modeling of the alloy deformation under repeated martensitic transformations. *Izvestiya RAN. Seriya fizicheskaya*, 2002, vol. 66, no. 9, pp. 1290–1297.
  - Casciati S. SMA-based devices: insight across recent proposals toward civil engineering application. *Smart structures and systems*, 2019, vol. 24, pp. 111–125.
  - Duerig T.W., Melton K.N., Stöckel D., Wayman C.M., eds. *Engineering aspects of shape memory alloys*. London, Butterworth-Heinemann Ltd, 1990. 491 p.
  - Nespoli A., Bassani E., Della Torre D., Donnini R., Villa E., Passaretti F. An experimental study on pseudoelasticity of a NiTi-based damper for civil applications. *Smart Materials and Structures*, 2017, vol. 26, art. 105041.
  - Schmidt M., Ullrich J., Wiczorek A., Frenze J., Eggele G., Schütze A., Seelecke S. Experimental Methods for Investigation of Shape Memory Based Elastocaloric Cooling Processes and Model Validation. *Journal of Visualized Experiments*, 2016, vol. 2016, no. 111, art. 53626.
  - Ossmer H., Chluba C., Krevet B., Quandt E., Rohde M., Kohl M. Elastocaloric cooling using shape memory alloy films. *Journal of Physics*, 2013, vol. 476, no. 1, art. 012138.
  - Belyayev F.S., Volkov A.E., Yevard M.E. Simulation of irreversible strain and fracture of nickel titanium under thermocycling. *Deformatsiya i razrushenie materialov*, 2017, no. 5, pp. 12–17.
  - Volkov A.E., Belyayev F.S., Evarad M.E., Volkova N.A. Model of the evolution of deformation defects and irreversible strain at thermal cycling of stressed TiNi alloy specimen. *MATEC Web of Conferences*, 2015, vol. 33, art. 03013.
  - Patoor E., Amrani M.El, Eberhardt A., Berveiller M. Determination of the origin for the dissymmetry observed between tensile and compression tests on shape memory alloys. *Journal de Physique*, 1995, vol. 4, no. 5, pp. 495–500.
  - Gall K., Sehitoglu H., Chumlyakov Y.I., Kireeva I.V. Tension-compression asymmetry of the stress-strain response in aged single crystal and polycrystalline NiTi. *Acta Metallurgica*, 1999, vol. 47, no. 4, pp. 1203–1217.
  - Calloch S., Taillard K., Arbab Chirani S., LExcellent C., Patoor E. Relation between the martensite volume fraction and the equivalent transformation strain in shape memory alloys. *Materials Science and Engineering A*, 2006, vol. 438–440, Spec. Iss., pp. 441–444.
  - Volkov A.E., Emelyanova E.V., Evarad M.E., Volkova N.A. An explanation of phase deformation tension-compression asymmetry of TiNi by means of microstructural modeling. *Journal of Alloys and Compounds*, 2013, vol. 577, no. Suppl. 1, pp. S127–S130.

## Simulation of alternating deformation of the TiNi alloy sample in isothermal and adiabatic regimes

© 2020

*Tatiana A. Lapina*<sup>\*1</sup>, graduate student

*Fedor S. Belyayev*<sup>2</sup>, PhD (Physics and Mathematics), researcher

*Margarita E. Evarad*<sup>3</sup>, PhD (Physics and Mathematics), Associate Professor

*Saint-Petersburg State University, Saint-Petersburg (Russia)*

\*E-tatia.lapina@gmail.com

<sup>1</sup>ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-5178-2864>

<sup>2</sup>ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-0792-9931>

<sup>3</sup>ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-0550-688X>

**Abstract:** Shape memory alloys belong to the class of functional materials with unique properties that make them useful in many engineering applications. Since in the austenitic state, due to the pseudoelasticity effect, such alloys have a significant damping capacity, and one of the possible applications is vibro-protection devices. Working elements of

damping devices made of shape memory alloys are used in the conditions of cyclically varying stresses and/or temperature. The theoretical models adequately describing such behavior make it possible to advance the efficiency of damping devices. The paper aims at the microstructural modeling of alternating deformation of the sample of TiNi shape memory alloy. Phase transformations in the materials with the martensite channel of inelasticity take place with the release and absorption of heat, which can lead to a shift in the working temperatures of the element and the change in its functional properties. Consequently, when theoretically describing the mechanical behavior of the material, the authors considered heat release at the direct transformation and heat absorption at the reverse transformation. Within this study, the authors implemented such consideration for the adiabatic regime of alternating deformation and compared the obtained data with the results of modeling of isothermal alternating deformation. At calculations the authors took into account the irreversible strain accumulation at cycling, which, in the real device, can cause the change in its working characteristics and operational life loss. The study showed that taking into account the latent transformation heat during cycling in the strain-controlled regime increases the maximum stresses in the cycle and reduces the volume fraction of the resulting martensite. When taking into account the microplastic strain, the deformation loop evolves. In this case, in the adiabatic regime in the first cycles, the temperature increases, later on, about by the seventh cycle, the temperature increase slows down, and the average temperature ceases to change markedly.

**Keywords:** shape memory alloys; microstructural modeling; irreversible strain; heat dissipation; cyclic deformation; titanium nickelide.

**Acknowledgements:** This work was supported by the Russian Foundation for Basic Research (grants of RFBR № 18-01-00594, 19-01-00685).

The authors express gratitude to Professor A.E. Volkov for the discussion of the research results and valuable comments.

The paper was written on the reports of the participants of the IX International School of Physical Materials Science (SPM-2019) with elements of a scientific school for young adults, Togliatti, September 9–13, 2019.

**For citation:** Lapina T.A., Belyaev F.S., Evard M.E. Simulation of alternating deformation of the TiNi alloy sample in isothermal and adiabatic regimes. *Vektor nauki Tolyattinskogo gosudarstvennogo universiteta*, 2020, no. 1, pp. 41–48. DOI: 10.18323/2073-5073-2020-1-41-48.



## О состоянии водорода в магниевых сплавах после коррозионного воздействия

© 2020

*Мягких Павел Николаевич*<sup>\*1,3</sup>, техник Научно-исследовательского института прогрессивных технологий, аспирант  
*Мерсон Евгений Дмитриевич*<sup>1,4</sup>, кандидат физико-математических наук,  
старший научный сотрудник Научно-исследовательского института прогрессивных технологий  
*Полуянов Виталий Александрович*<sup>1,5</sup>, младший научный сотрудник  
Научно-исследовательского института прогрессивных технологий  
*Мерсон Дмитрий Львович*<sup>1,6</sup>, доктор физико-математических наук, профессор,  
директор Научно-исследовательского института прогрессивных технологий  
*Виноградов Алексей Юрьевич*<sup>1,2,7</sup>, кандидат физико-математических наук,  
заместитель директора Научно-исследовательского института прогрессивных технологий,  
профессор кафедры механики и промышленности

<sup>1</sup>Тольяттинский государственный университет, Тольятти (Россия)

<sup>2</sup>Норвежский технологический университет, Тронхейм (Норвегия)

\*E-mail: feanorhao@gmail.com

<sup>3</sup>ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-7530-9518>

<sup>4</sup>ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-7063-088X>

<sup>5</sup>ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-0570-2584>

<sup>6</sup>ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-5006-4115>

<sup>7</sup>ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-9585-2801>

**Аннотация:** Широкому внедрению магниевых сплавов в качестве конструкционных материалов препятствует их низкое сопротивление коррозии и коррозионному растрескиванию под напряжением (КРН). Считается, что КРН магниевых сплавов может быть связано с водородной хрупкостью. Тем не менее для магниевых сплавов роль водорода в механизме КРН в настоящий момент не вполне ясна. В предыдущих работах нами было установлено, что роль диффузионно-подвижного водорода в процессе КРН магниевых сплавов весьма сомнительна: результаты как механических испытаний, так и газового анализа указывают на то, что концентрация диффузионно-подвижного водорода в исследованных материалах ничтожно мала, в основном же водород сосредоточен в продуктах коррозии. Однако в данных исследованиях не было установлено влияние внешних напряжений на концентрацию и состояние водорода, поэтому неясно, являются полученные результаты характерными только для КРН или же справедливы и для коррозии без приложения внешней нагрузки. В связи с этим была поставлена цель исследования – определение концентрации и состояния водорода в магниевых сплавах после коррозионного воздействия без приложения внешних напряжений. Образцы сплавов МА14, МА2-1 и чистого магния подвергались выдержке в коррозионной среде, после чего каждый образец делился на две части: с первой продукты коррозии удалялись, на второй их оставляли нетронутыми. Далее образцы подвергали газовому анализу, для каждого из них были получены кривые экстракции и значения концентрации водорода. Результаты исследования показали, что удаление продуктов коррозии влечет сильное падение концентрации водорода, а при температурах ниже 300 °С он практически перестает выделяться. Это указывает на то, что большая часть водорода находится в продуктах коррозии, а не в диффузионно-подвижном виде в металлической матрице, что аналогично результатам, полученным при изучении КРН.

**Ключевые слова:** магниевые сплавы; коррозия; водород в металлах; перспективные материалы.

**Благодарности:** Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (проект 18-19-00592).

Статья подготовлена по материалам докладов участников IX Международной школы «Физическое материаловедение» (ШФМ-2019) с элементами научной школы для молодежи, Тольятти, 9–13 сентября 2019 года.

**Для цитирования:** Мягких П.Н., Мерсон Е.Д., Полуянов В.А., Мерсон Д.Л., Виноградов А.Ю. О состоянии водорода в магниевых сплавах после коррозионного воздействия // Вектор науки Тольяттинского государственного университета. 2020. № 1. С. 49–56. DOI: 10.18323/2073-5073-2020-1-49-56.

### ВВЕДЕНИЕ

Проблема сочетания легкости и прочности конструкционных материалов всегда была актуальной для таких отраслей промышленности, как автомобилестроение и особенно производство летательных аппаратов и космическая индустрия. Сейчас с развитием спроса на легкие беспилотные летательные аппараты этот вопрос встал еще более остро. Известно, что наиболее благоприятным соотношением легкости и проч-

ности обладают магниевые сплавы. Их вес в 1,5–2 раза меньше по сравнению с алюминиевыми сплавами, наиболее часто применяемыми в авиационной и космической отраслях в качестве легкого конструкционного материала, при этом разница между механическими характеристиками магниевых и алюминиевых сплавов не столь велика. Например, магниевый деформируемый сплав МА14 имеет предел текучести, сопоставимый с пределом текучести алюминиевого сплава Д1 (дюралюмин), а его предел прочности ниже всего на 10–20 %.

В то же время сплав МА14 в 1,5 раза легче дюралюмина. Применение в авиации и космической отрасли в качестве конструкционных материалов более легких магниевых сплавов вместо более тяжелых алюминиевых в перспективе могло бы способствовать увеличению массы полезной нагрузки у ракет-носителей и снижению расхода топлива у летательных аппаратов. Однако серьезным препятствием для внедрения магниевых сплавов в промышленность в качестве конструкционных материалов является их низкая коррозионная стойкость: достаточно интенсивная коррозия магния наблюдается даже в дистиллированной воде. Механизмы коррозии и, в частности, коррозионного растрескивания под напряжением (КРН) магниевых сплавов изучены недостаточно глубоко, а имеющиеся теории, описывающие протекание данного процесса, довольно противоречивы [1; 2]. Ранее в ряде работ [3; 4] высказывались различные гипотезы относительно протекания процесса КРН в магниевых сплавах [5–7], в том числе активно обсуждалась и роль водорода в них [8; 9].

Одни предположения опирались на вероятное воздействие на материал диффузионно-подвижного водорода, т. е. водорода, свободно перемещающегося в кристаллической решетке металла, что делало бы процессы КРН в магниевых сплавах родственными явлению водородной хрупкости (ВХ) в сталях, где под действием диффузионно-подвижного водорода могут реализовываться механизмы HELP (hydrogen-enhanced localized plasticity) и HEDE (hydrogen-enhanced decohesion) [10; 11]. Первый механизм предполагает, что водород в микрообъеме в непосредственной близости к устью растущей трещины не охрупчивает металл, а, наоборот, приводит к его сильно локализованной пластификации, второй – что водород отдает свой 1s электрон на незаполненную 3d электронную орбиталь железа, приводя к ослаблению межатомных связей. Вторая гипотеза заключалась в отведении основной роли водороду, находящемуся в химических соединениях, в частности гидридах. Тем не менее оба предположения до недавнего времени не получали достаточно весомых подтверждений. В работах [12–14] были проведены комплексные исследования процесса КРН в магниевых сплавах МА14 и МА2-1, а также в чистом магнии, включавшие в себя газовый анализ с определением концентрации водорода в образцах и температур пиков экстракции.

Результаты данных исследований показали, что концентрация диффузионно-подвижного водорода в метал-

лической матрице образцов магния и его сплавов МА14 и МА2-1, подвергнутых КРН, ничтожно мала. Этот факт, в совокупности с результатами механических испытаний и фрактографического анализа поверхности изломов, позволил предположить, что механизмы КРН, подразумевающие активную роль диффузионно-подвижного водорода, вряд ли могут быть ответственны за КРН магния и его сплавов. Было сделано предположение, что в исследованных деформируемых магниевых сплавах реализуется механизм гидридного растрескивания (Delayed Hydride Cracking, ДНС), а в чистом магнии – дислокационной эмиссии под действием адсорбированного водорода (Adsorption-Induced Dislocation Emission, AIDE).

В то же время следует учитывать, что в вышеуказанных работах [12–14] материал во время коррозионного воздействия подвергался непрерывной деформации. В реальных же условиях эксплуатации не являются редкостью ситуации, когда сначала некоторое время коррозия протекает без приложения внешних напряжений, а затем материал испытывает нагрузку, например, если изделие эксплуатируется после длительного простоя. Неизвестно, насколько в таком случае будут справедливы закономерности поведения водорода, выявленные для КРН. Если предположить, что во время коррозии без приложения внешних нагрузок магниевые сплавы все же насыщаются диффузионно-подвижным водородом, то ввод в эксплуатацию деталей и узлов из этих материалов, подвергшихся даже незначительному коррозионному повреждению, сопряжен с серьезными рисками проявления водородной хрупкости.

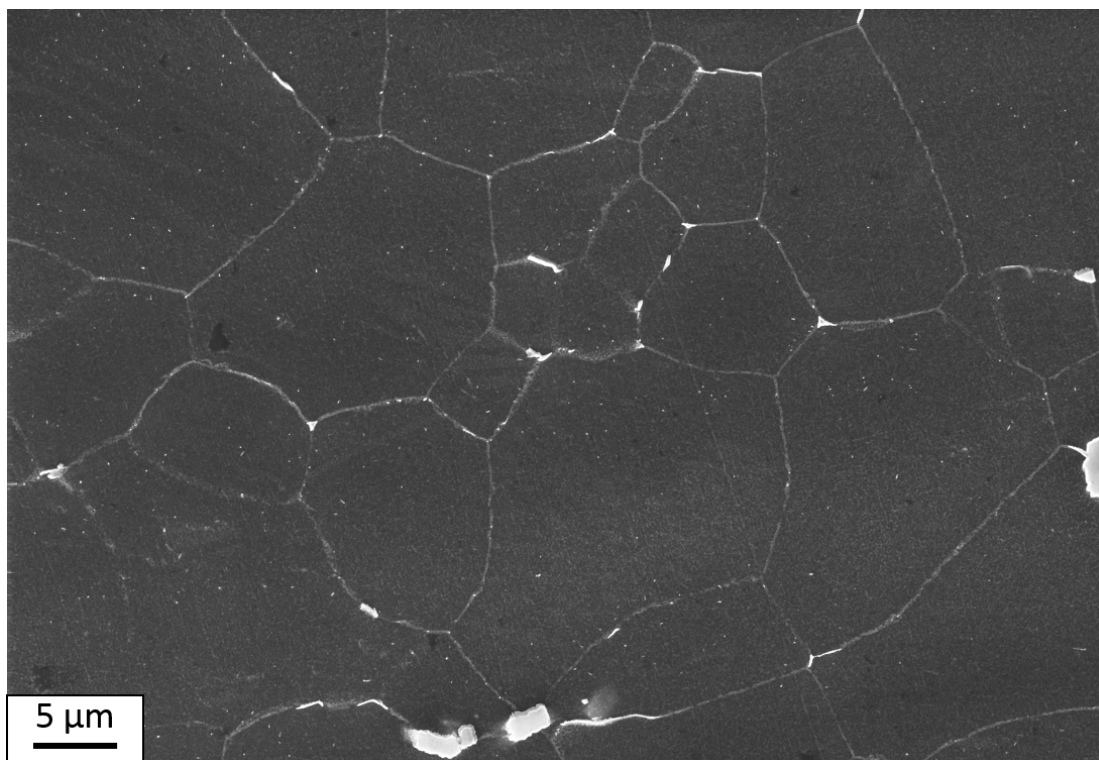
Цель работы – определение концентрации и состояния водорода в магниевых сплавах после коррозионного воздействия без приложения внешней механической нагрузки.

## МЕТОДИКА ПРОВЕДЕНИЯ ИССЛЕДОВАНИЙ

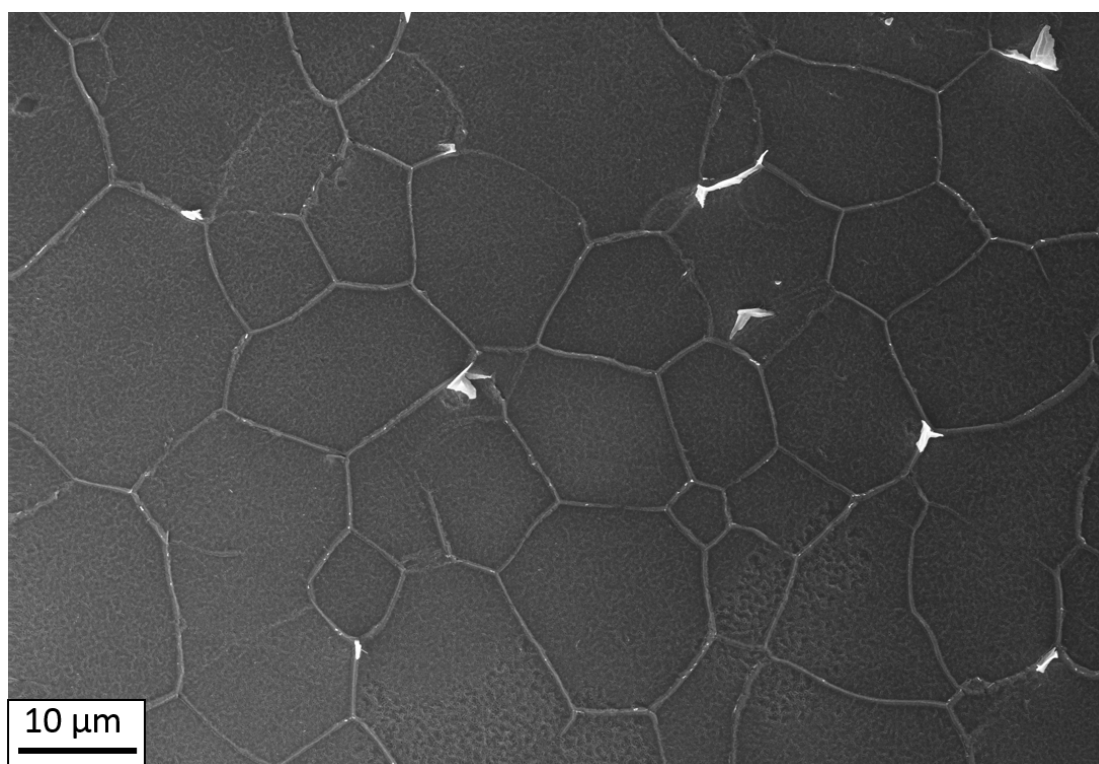
В качестве исходных материалов были взяты деформируемые промышленные сплавы МА14 и МА2-1, а также технически чистый магний. Химический состав исследуемых материалов, приведенный в таблице 1, определялся методом оптико-эмиссионной спектрометрии с помощью спектрометра ARL 4460 OES фирмы Termo Fisher Scientific. Микроструктура сплавов, показанная на рис. 1, рис. 2, исследовалась посредством сканирующей

Таблица 1. Химический состав материалов для исследования  
Table 1. Chemical composition of the materials for study

Сплав	Mg	Al	Zn	Ca	Zr	Fe	Cu	Mn	Ce	Si
МА14	Основа	0,002	5,417	0,0004	0,471	0,001	0,002	0,005	0,002	0,003
МА2-1		4,473	0,887	0,0015	–	0,002	0,003	0,312	0,017	0,008
Mg		0,005	–	0,0002	–	0,067	–	0,002	0,009	0,003



*a*



*b*

*Рис. 1. Микроструктура MA14 (a) и MA2-1 (b) (сканирующая электронная микроскопия)*  
*Fig. 1. Microstructure MA14 (a) and MA2-1 (b) (scanning electron microscopy)*



*Рис. 2. Микроструктура чистого магния (оптическая микроскопия)  
Fig. 2. Microstructure of pure magnesium (optical microscopy)*

электронной микроскопии (СЭМ) на микроскопе Zeiss Sigma, а также конфокальной лазерной сканирующей микроскопии (КЛСМ) на микроскопе Olympus LEXT OLS4000. Размер зерна в среднем составил 3 мкм для сплава МА14, 10 мкм для сплава МА2-1 и порядка 3 мкм для чистого магния. Из указанных материалов были изготовлены цилиндрические образцы диаметром 6 мм и длиной 30 мм. Испытания заключались в выдержке образцов в коррозионной среде, представляющей собой водный раствор хлорида натрия (концентрация 5 г/л) и дихромата калия (концентрация 5 г/л), в течение 1,5 ч при комнатной температуре без приложения внешней нагрузки. Из тех же материалов были изготовлены цилиндрические образцы для испытаний на растяжение с размером рабочей части 6×30 мм. Данные образцы подвергали одноосному растяжению на воздухе с целью их пластической деформации и создания в них таким образом повышенной плотности дислокаций, являющихся водородными ловушками для диффузионно-подвижного водорода. Величина деформации была подобрана так, чтобы обеспечить максимальную равномерную пластическую деформацию, предшествующую стадии шейкообразования. Она составила 4 % для сплава МА14, 11 % для МА2-1 и 2 % для чистого магния. После достижения указанной деформации образцы разгружали и вырезали из них рабочую часть, которую затем подвергали коррозионным испытаниям по той же методике, что и для образцов без предварительной деформации. В целом условия испытаний были подобраны так, чтобы частично повторять эксперименты, представленные в работе [12], но без приложения внешней нагрузки во время выдержки в коррозионной среде.

После извлечения из коррозионной среды образцы разрезали на 2 части. Первую часть сразу подвергали газовому анализу, а вторую помещали в жидкий азот для предотвращения возможного выхода диффузионно-подвижного водорода из образцов во время анализа первой части. После окончания газового анализа первой части вторую часть извлекали из жидкого азота и удаляли с нее продукты коррозии по ГОСТ Р 9.907-2007 путем ее погружения в раствор С.5.4 (200 г CrO<sub>3</sub>, 10 г AgNO<sub>3</sub>, 1000 мл Н<sub>2</sub>О). Перед газовым анализом образцы промывали в этиловом спирте, высушивали потоком воздуха. Анализ проводили методом экстракционного нагрева в потоке газа-носителя (азота) с помощью газоанализатора Galileo G8 Bruker. Режим экстракции заключался в нагреве до 450 °С со скоростью 38 °С/мин, выдержке при данной температуре в течение 10 мин и свободном охлаждении в течение 10 мин. По результатам газового анализа определялась концентрация выделившегося водорода и строилась кривая экстракции.

#### **РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ**

Полученные результаты показали, что во всех случаях концентрация водорода после удаления продуктов коррозии существенно падает (таблица 2). Более того, на экстракционных кривых четко видно, что в температурном интервале до 300 °С выделение водорода у образцов, с которых продукты коррозии были удалены, почти полностью отсутствует (рис. 3). Это указывает на то, что основным источником водорода служат продукты коррозии, в самом же металле концентрация диффузионно-подвижного водорода ничтожно мала,

Таблица 2. Концентрация водорода (ppm) в образцах  
Table 2. Hydrogen concentration (ppm) in samples

Образец	С продуктами коррозии, без предварительной деформации	Без продуктов коррозии, без предварительной деформации	С продуктами коррозии, с предварительной деформацией	Без продуктов коррозии, с предварительной деформацией
МА14	28,7±9,0	4,4±1,1	27,8±7,0	4,5±0,2
МА2-1	12,4±0,9	5,2±0,5	12,5±3,0	6,2±1,0
Магний	7,1±1,8	4,8±2,8	8,2±3,1	4,1±1,0

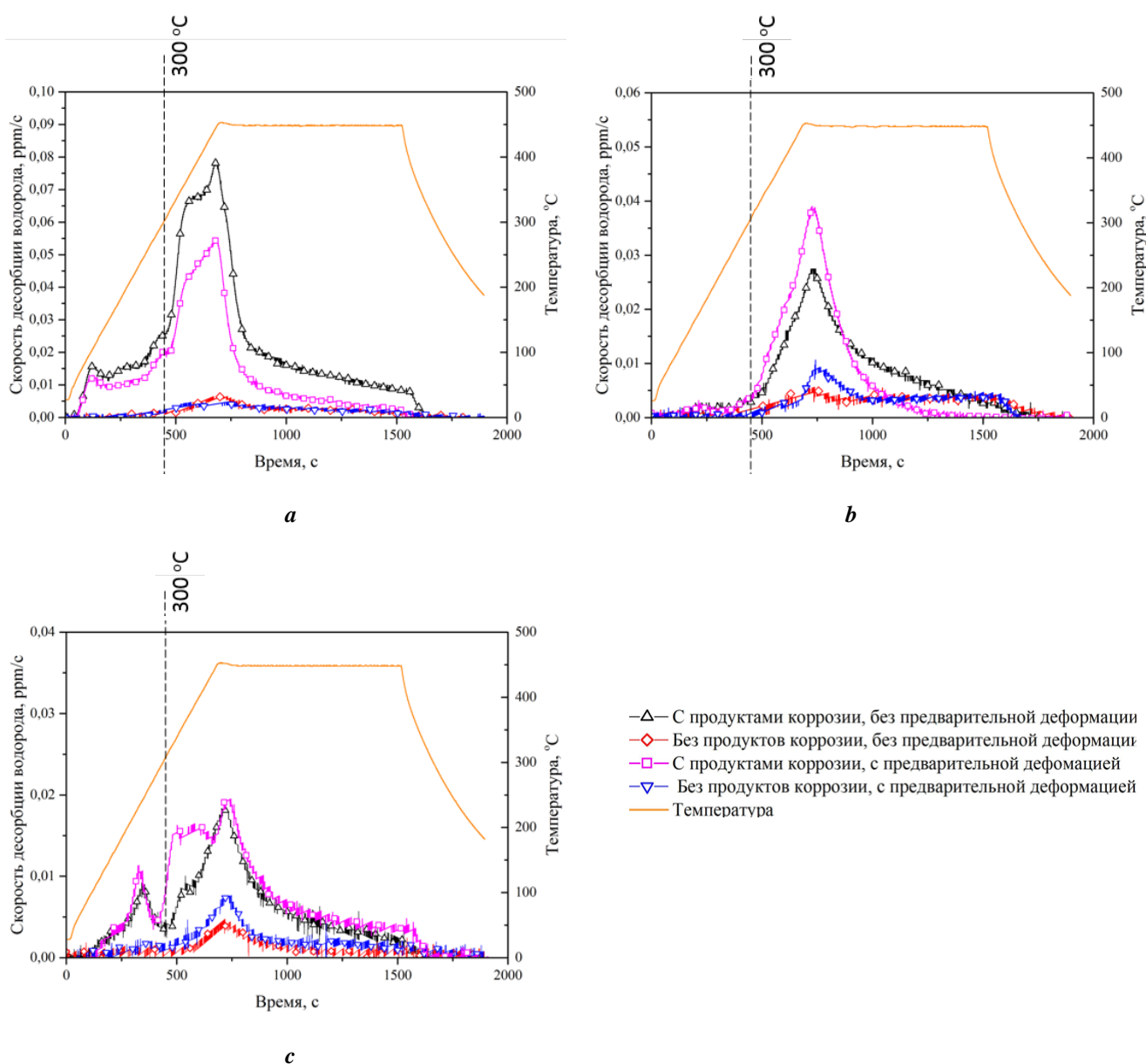


Рис. 3. Кривые экстракции водорода: а – сплав МА14; б – сплав МА2-1; с – чистый магний  
Fig. 3. Hydrogen extraction graphs: a – MA14 alloy; b – MA2-1 alloy; c – pure magnesium

поскольку диффузионно-подвижный водород выделяется, как правило, при относительно невысоких температурах [15–17] ниже 300 °С [17–19]. Высокотемпературные пики, наблюдаемые выше 300 °С, вероятно, являются следствием разложения гидрида и гидроксида магния, поскольку, согласно литературным данным, эти соединения разлагаются в интервале температур 280–450 °С [15; 20].

Предварительная деформация оказывает неоднозначное влияние на содержание водорода в продуктах коррозии: у сплава МА14 для образцов после предварительной деформации, с которых продукты коррозии не удалялись, наблюдалось уменьшение концентрации водорода, в то время как МА2-1 и чистый магний демонстрируют обратную тенденцию, которая, однако, более слабо выражена, особенно с учетом разброса. После удаления продуктов коррозии ярко проявляющегося влияния предварительной деформации на концентрацию водорода и вид экстракционной кривой у всех исследованных материалов не наблюдается, и в целом результат практически совпадает с результатом, показанным образцами без предварительной деформации. Данный факт также говорит о том, что концентрация диффузионно-подвижного водорода в металле крайне незначительна, поскольку увеличение концентрации водородных ловушек однозначно должно было повлечь существенный рост концентрации водорода, причем в первую очередь на низкотемпературном участке экстракционной кривой, чего в данном случае не наблюдается.

Сравнение с результатами, представленными в [12], показало, что отсутствие внешней нагрузки приводит к увеличению концентрации водорода в сплаве МА14, наиболее ярко проявляющемуся в образцах, с которых не удаляли продукты коррозии. У образцов, с которых продукты коррозии удаляли, этот эффект выражен более слабо. В чистом магнии внешняя нагрузка оказывает обратное воздействие: концентрация водорода после выдержки в коррозионной среде ниже, чем после испытаний на КРН. Для сплава МА2-1 установить точное влияние внешних напряжений оказалось затруднительно, поскольку с учетом разброса средние значения концентрации водорода, полученные после испытаний на КРН и после выдержки в среде, довольно близки.

## ВЫВОДЫ

1. Внешняя нагрузка, приложенная к образцам магния и его сплавов во время протекания коррозионных процессов на их поверхности, не оказывает существенного влияния на состояние водорода, содержащегося в металле этих образцов.

2. Основная часть водорода в процессе коррозионного повреждения магниевых сплавов концентрируется в продуктах коррозии. При этом либо диффузионно-подвижный водород в матрице отсутствует, либо его концентрация слишком мала, чтобы отразиться на общем количестве водорода или виде экстракционной кривой.

3. Высокотемпературный пик (350–450 °С), проявившийся на всех экстракционных кривых, вероятнее всего, связан с распадом гидрида и гидроксида магния.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Chakrapani D.G., Pugh E.N. Hydrogen embrittlement in a Mg-Al alloy // *Metallurgical Transactions A*. 1976. Vol. 7. № 2. P. 173–178.
2. Chen J., Wang J., Han E., Dong J., Ke W. States and transport of hydrogen in the corrosion process of an AZ91 magnesium alloy in aqueous solution // *Corrosion Science*. 2008. Vol. 50. № 5. P. 1292–1305.
3. Kappes M., Iannuzzi M., Carranza R.M. Hydrogen Embrittlement of Magnesium and Magnesium Alloys: A Review // *Journal of the Electrochemical Society*. 2013. Vol. 160. № 4. P. C168–C178.
4. Zhou L.F., Liu Z.Y., Wu W., Li X.G., Du C.W., Jiang B. Stress corrosion cracking behavior of ZK60 magnesium alloy under different conditions // *International Journal of Hydrogen Energy*. 2017. Vol. 42. № 41. P. 26162–26174.
5. Atrens A., Dietzel W., Srinivasan P.B., Winzer N., Kannan M.B. Stress corrosion cracking (SCC) of magnesium alloys // *Stress corrosion cracking: Theory and practice*. 2011. P. 341–380.
6. Atrens A., Winzer N., Dietzel W. Stress corrosion cracking of magnesium alloys // *Advanced Engineering Materials*. 2011. Vol. 13. № 1-2. P. 11–18.
7. Winzer N., Atrens A., Song G., Ghali E., Dietzel W., Kainer K.U., Hort N., Blawert C. A critical review of the Stress Corrosion Cracking (SCC) of magnesium alloys // *Advanced Engineering Materials*. 2005. Vol. 7. № 8. P. 659–693.
8. Winzer N., Atrens A., Dietzel W., Song G., Kainer K.U. Evaluation of the delayed hydride cracking mechanism for transgranular stress corrosion cracking of magnesium alloys // *Materials Science and Engineering A*. 2007. Vol. 466. № 1-2. P. 18–31.
9. Choo W.Y., Lee J. Thermal analysis of trapped hydrogen in pure iron // *Metallurgical transactions A. Physical metallurgy and materials science*. 1982. Vol. 13A. № 1. P. 135–140.
10. Merson E.D., Myagkikh P.N., Klevtsov G.V., Merson D.L., Vinogradov A. Effect of fracture mode on acoustic emission behavior in the hydrogen embrittled low-alloy steel // *Engineering Fracture Mechanics*. 2019. Vol. 210. P. 342–357.
11. Lynch S.P. Hydrogen embrittlement phenomena and mechanisms // *Corrosion Reviews*. 2012. Vol. 30. № 3-4. P. 105–123.
12. Merson E.D., Myagkikh P.N., Poluyanov V.A., Merson D.L., Vinogradov A. On the role of hydrogen in stress corrosion cracking of magnesium and its alloys: Gas-analysis study // *Materials Science and Engineering A*. 2019. Vol. 748. P. 337–346.
13. Мягких П.Н., Мерсон Е.Д., Полуянов В.А., Мерсон Д.Л., Виноградов А.Ю. Состояние водорода и его роль в механизме коррозионного растрескивания под напряжением магниевых сплавов МА2-1 и МА14 // *Перспективные материалы и технологии: сборник тезисов Международного симпозиума*. Витебск, 2019. С. 230–232.
14. Полуянов В.А., Мерсон Е.Д., Мягких П.Н., Мерсон Д.Л., Виноградов А.Ю. Влияние продуктов коррозии, времени предварительной выдержки

- в коррозионной среде и скорости деформации на механические свойства и механизм разрушения сплава МА14 при испытаниях на воздухе // Перспективные материалы и технологии: сборник тезисов Международного симпозиума. Витебск, 2019. С. 402–404.
15. Kamilyan M., Silverstein R., Eliezer D. Hydrogen trapping and hydrogen embrittlement of Mg alloys // *Journal of Materials Science*. 2017. Vol. 52. № 18. P. 11091–11100.
  16. Morozova G.I. Phase composition and corrosion resistance of magnesium alloys // *Metal Science and Heat Treatment*. 2008. Vol. 50. № 3-4. P. 100–104.
  17. Tuchscheerer F., Krüger L. Hydrogen-induced embrittlement of fine-grained twin-roll cast AZ31 in distilled water and NaCl solutions // *Journal of Materials Science*. 2015. Vol. 50. № 14. P. 5104–5113.
  18. Ono K., Meshii M. Hydrogen detrapping from grain boundaries and dislocations in high purity iron // *Acta Metallurgica Et Materialia*. 1992. Vol. 40. № 6. P. 1357–1364.
  19. Cai L., Zhao L. Effect of hydrogen trapping and poisons on diffusion behavior of hydrogen in low carbon steel // *Key Engineering Materials*. 2018. Vol. 764. P. 3–10.
  20. Клямкин С.Н. Металлогидридные композиции на основе магния как материалы для аккумуляции водорода // *Российский химический журнал*. 2006. Т. 50. № 6. С. 49–55.
- REFERENCES**
1. Chakrapani D.G., Pugh E.N. Hydrogen embrittlement in a Mg-Al alloy. *Metallurgical Transactions A*, 1976, vol. 7, no. 2, pp. 173–178.
  2. Chen J., Wang J., Han E., Dong J., Ke W. States and transport of hydrogen in the corrosion process of an AZ91 magnesium alloy in aqueous solution. *Corrosion Science*, 2008, vol. 50, no. 5, pp. 1292–1305.
  3. Kappes M., Iannuzzi M., Carranza R.M. Hydrogen Embrittlement of Magnesium and Magnesium Alloys: A Review. *Journal of the Electrochemical Society*, 2013, vol. 160, no. 4, pp. C168–C178.
  4. Zhou L.F., Liu Z.Y., Wu W., Li X.G., Du C.W., Jiang B. Stress corrosion cracking behavior of ZK60 magnesium alloy under different conditions. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2017, vol. 42, no. 41, pp. 26162–26174.
  5. Atrens A., Dietzel W., Srinivasan P.B., Winzer N., Kannan M.B. Stress corrosion cracking (SCC) of magnesium alloys. *Stress corrosion cracking: Theory and practice*, 2011, pp. 341–380.
  6. Atrens A., Winzer N., Dietzel W. Stress corrosion cracking of magnesium alloys. *Advanced Engineering Materials*, 2011, vol. 13, no. 1-2, pp. 11–18.
  7. Winzer N., Atrens A., Song G., Ghali E., Dietzel W., Kainer K.U., Hort N., Blawert C. A critical review of the Stress Corrosion Cracking (SCC) of magnesium alloys. *Advanced Engineering Materials*, 2005, vol. 7, no. 8, pp. 659–693.
  8. Winzer N., Atrens A., Dietzel W., Song G., Kainer K.U. Evaluation of the delayed hydride cracking mechanism for transgranular stress corrosion cracking of magnesium alloys. *Materials Science and Engineering A*, 2007, vol. 466, no. 1-2, pp. 18–31.
  9. Choo W.Y., Lee J. Thermal analysis of trapped hydrogen in pure iron. *Metallurgical transactions A. Physical metallurgy and materials science*, 1982, vol. 13A, no. 1, pp. 135–140.
  10. Merson E.D., Myagkikh P.N., Klevtsov G.V., Merson D.L., Vinogradov A. Effect of fracture mode on acoustic emission behavior in the hydrogen embrittled low-alloy steel. *Engineering Fracture Mechanics*, 2019, vol. 210, pp. 342–357.
  11. Lynch S.P. Hydrogen embrittlement phenomena and mechanisms. *Corrosion Reviews*, 2012, vol. 30, no. 3-4, pp. 105–123.
  12. Merson E.D., Myagkikh P.N., Poluyanov V.A., Merson D.L., Vinogradov A. On the role of hydrogen in stress corrosion cracking of magnesium and its alloys: Gas-analysis study. *Materials Science and Engineering A*, 2019, vol. 748, pp. 337–346.
  13. Myagkikh P.N., Merson E.D., Poluyanov V.A., Merson D.L., Vinogradov A.Yu. The state of hydrogen and its role in the mechanism of stress corrosion cracking of magnesium alloys MA2-1 and MA14. *Sbornik tezisov Mezhdunarodnogo simpoziuma "Perspektivnye materialy i tekhnologii"*. Vitebsk, 2019, pp. 230–232.
  14. Poluyanov V.A., Merson E.D., Myagkikh P.N., Merson D.L., Vinogradov A.Yu. Effect of corrosion products, pre-exposure time in a corrosive environment and strain rate on the mechanical properties and fracture mechanism of MA14 alloy in air tests. *Sbornik tezisov Mezhdunarodnogo simpoziuma "Perspektivnye materialy i tekhnologii"*. Vitebsk, 2019, pp. 402–404.
  15. Kamilyan M., Silverstein R., Eliezer D. Hydrogen trapping and hydrogen embrittlement of Mg alloys. *Journal of Materials Science*, 2017, vol. 52, no. 18, pp. 11091–11100.
  16. Morozova G.I. Phase composition and corrosion resistance of magnesium alloys. *Metal Science and Heat Treatment*, 2008, vol. 50, no. 3-4, pp. 100–104.
  17. Tuchscheerer F., Krüger L. Hydrogen-induced embrittlement of fine-grained twin-roll cast AZ31 in distilled water and NaCl solutions. *Journal of Materials Science*, 2015, vol. 50, no. 14, pp. 5104–5113.
  18. Ono K., Meshii M. Hydrogen detrapping from grain boundaries and dislocations in high purity iron. *Acta Metallurgica Et Materialia*, 1992, vol. 40, no. 6, pp. 1357–1364.
  19. Cai L., Zhao L. Effect of hydrogen trapping and poisons on diffusion behavior of hydrogen in low carbon steel. *Key Engineering Materials*, 2018, vol. 764, pp. 3–10.
  20. Клямкин С.Н. Metal hydride compositions on the basis of magnesium as materials for hydrogen accumulation. *Russian Journal of General Chemistry*, 2007, vol. 77, no 4, pp. 712–720.

## On the hydrogen state in magnesium alloys after corrosive effect

© 2020

**Pavel N. Myagkikh**<sup>\*1,3</sup>, technician of the Research Institute of Advanced Technologies, postgraduate student

**Evgeniy D. Merson**<sup>1,4</sup>, PhD (Physics and Mathematics),

senior researcher of the Research Institute of Advanced Technologies

**Vitaliy A. Poluyanov**<sup>1,5</sup>, junior researcher of the Research Institute of Advanced Technologies

**Dmitry L. Merson**<sup>1,6</sup>, Doctor of Sciences (Physics and Mathematics), Professor,

Director of the Research Institute of Advanced Technologies

**Aleksey Yu. Vinogradov**<sup>1,2,7</sup>, PhD (Physics and Mathematics),

Deputy Director of the Research Institute of Advanced Technologies

professor of Chair of Mechanical and Industrial Engineering

<sup>1</sup>Togliatti State University, Togliatti (Russia)

<sup>2</sup>Norwegian University of Science and Technology, Trondheim (Norway)

\*E-mail: feanorhao@gmail.com

<sup>3</sup>ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-7530-9518>

<sup>4</sup>ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-7063-088X>

<sup>5</sup>ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-0570-2584>

<sup>6</sup>ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-5006-4115>

<sup>7</sup>ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-9585-2801>

**Abstract:** Low resistance to corrosion and stress corrosion cracking (SCC) hinders the widespread introduction of the magnesium alloys as the construction materials. Considered, that the SCC of the magnesium alloys may be related to the hydrogen fragility. Nevertheless, at the moment, the role of hydrogen in the SCC mechanism of magnesium alloys is not fully evident. In the previous papers, the authors identified that the role of diffusion-active hydrogen in the SCC process of magnesium alloys is highly doubtful: the results both of mechanical tests and gas analysis show that the concentration of diffusion-active hydrogen in tested materials is negligibly small; normally, hydrogen locates in the corrosion products. However, these studies have not identified the influence of external strains on the concentration and state of hydrogen, therefore, it is not clear if the results obtained are typical for SCC only or valid for the corrosion without external load. In this context, the authors set the goal to identify the concentration and the state of hydrogen in magnesium alloys after corrosive action without external strains. Samples of MA14 and MA2-1 alloys and pure magnesium were exposed in a corrosive medium, after which, each sample was divided into two parts: the corrosion products were removed from the first part and left untouched in the second part. Next, the authors studied the samples by gas analysis; and obtained extraction curves and hydrogen concentration values for each of them. The results of the study showed that the removal of corrosion products leads to a strong decline of hydrogen concentration, and at temperatures below 300 °C, it practically ceases. This indicates that most of the hydrogen is in the corrosion products and not in the diffusion-active form in the matrix metal, which is similar to the results obtained when studying the SCC.

**Keywords:** magnesium alloys; corrosion; hydrogen in metals; advanced materials.

**Acknowledgements:** This work was supported by the Russian Science Foundation (project 18-19-00592).

The paper was written on the reports of the participants of the IX International School of Physical Materials Science (SPM-2019) with elements of a scientific school for young adults, Togliatti, September 9–13, 2019.

**For citation:** Myagkikh P.N., Merson E.D., Poluyanov V.A., Merson D.L., Vinogradov A.Yu. On the hydrogen state in magnesium alloys after corrosive effect. *Vektor nauki Tolyattinskogo gosudarstvennogo universiteta*, 2020, no. 1, pp. 49–56. DOI: 10.18323/2073-5073-2020-1-49-56.



## Влияние наводороживания на механические свойства и механизмы разрушения высокоазотистых хромомарганцевых сталей, подвергнутых дисперсионному твердению

© 2020

*Панченко Марина Юрьевна*<sup>\*1,3</sup>, аспирант, младший научный сотрудник  
лаборатории локальной металлургии в аддитивных технологиях

*Михно Анастасия Сергеевна*<sup>2,4</sup>, студент

*Тумбусова Ирина Алексеевна*<sup>2,5</sup>, студент

*Майер Галина Геннадьевна*<sup>1,6</sup>, кандидат физико-математических наук,  
научный сотрудник лаборатории физики структурных превращений

*Москвина Валентина Александровна*<sup>1,7</sup>, аспирант, младший научный сотрудник  
лаборатории локальной металлургии в аддитивных технологиях

*Мельников Евгений Васильевич*<sup>1,8</sup>, младший научный сотрудник  
лаборатории локальной металлургии в аддитивных технологиях

*Астафуров Сергей Владимирович*<sup>1,9</sup>, кандидат физико-математических наук,  
старший научный сотрудник лаборатории физики структурных превращений

*Астафурова Елена Геннадьевна*<sup>1,10</sup>, доктор физико-математических наук,  
ведущий научный сотрудник лаборатории физики структурных превращений

<sup>1</sup>Институт физики прочности и материаловедения Сибирского отделения Российской академии наук, Томск (Россия)

<sup>2</sup>Национальный исследовательский Томский политехнический университет, Томск (Россия)

\*E-mail: [panchenko.marina4@gmail.com](mailto:panchenko.marina4@gmail.com)

<sup>3</sup>ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-0236-2227>

<sup>4</sup>ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-9996-914X>

<sup>5</sup>ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-6793-4324>

<sup>6</sup>ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-3043-9754>

<sup>7</sup>ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-6128-484X>

<sup>8</sup>ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-8238-6055>

<sup>9</sup>ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-3532-3777>

<sup>10</sup>ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-1995-4205>

**Аннотация:** В настоящее время существует множество технических задач, для решения которых требуется всестороннее исследование свойств материалов, работающих в водородосодержащих средах. В работе проведено исследование влияния дисперсионного твердения на закономерности водородного охрупчивания и микромеханизмы разрушения высокоазотистой аустенитной стали Fe-23Cr-17Mn-0,1C-0,6N (мас. %). Для этого в образцах стали Fe-23Cr-17Mn-0,1C-0,6N с помощью термических обработок были сформированы структурно-фазовые состояния, характеризующиеся различным распределением и содержанием дисперсных фаз. Экспериментально установлено, что в закаленных образцах, не содержащих дисперсных фаз, накопление водорода происходит преимущественно в зернах. Это вызывает эффекты твердорастворного упрочнения и приводит к смене микромеханизма излома стали от вязкого ямочного излома в отсутствие водорода к транскристаллитному разрушению по механизму квазискола в образцах, предварительно насыщенных водородом. Установлено, что прерывистый распад аустенита с образованием ячеек Cr<sub>2</sub>N и аустенита, обедненного по азоту, преимущественно по границам зерен сопровождается формированием большой доли межфазных (аустенит/частицы Cr<sub>2</sub>N) границ. При электролитическом насыщении водородом ячейки распада способствуют накоплению водорода вдоль границ зерен и вызывают хрупкое интеркристаллитное разрушение наводороженных образцов в процессе пластической деформации. Показано, что в образцах, где реакция прерывистого распада аустенита не только реализуется по границам зерен, но и распространяется в тело зерна, образуется множество внутризеренных межфазных границ (пластины Cr<sub>2</sub>N в аустените), что вызывает формирование транскристаллитного хрупкого излома в наводороженных образцах.

**Ключевые слова:** высокоазотистая сталь; водородное охрупчивание; аустенит; дисперсионное твердение; разрушение; прерывистый распад.

**Благодарности:** Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант № 17-19-01197).

Статья подготовлена по материалам докладов участников IX Международной школы «Физическое материаловедение» (ШФМ-2019) с элементами научной школы для молодежи, Тольятти, 9–13 сентября 2019 года.

**Для цитирования:** Панченко М.Ю., Михно А.С., Тумбусова И.А., Майер Г.Г., Москвина В.А., Мельников Е.В., Астафуров С.В., Астафурова Е.Г. Влияние наводороживания на механические свойства и механизмы разрушения высокоазотистых хромомарганцевых сталей, подвергнутых дисперсионному твердению // Вектор науки Тольяттинского государственного университета. 2020. № 1. С. 57–67. DOI: 10.18323/2073-5073-2020-1-57-67.

## ВВЕДЕНИЕ

Предотвращение преждевременного выхода из строя материалов, работающих в водородосодержащих средах, является актуальной проблемой для многих сфер человеческой жизнедеятельности, таких как атомная энергетика, нефтегазовая отрасль и, собственно, водородная энергетика. На данный момент для изготовления конструкций, работающих в водородной среде, используют стабильные аустенитные стали, поскольку они являются наиболее устойчивыми среди сталей к негативному влиянию водорода.

Высокоазотистые аустенитные стали имеют более высокий предел текучести, предел прочности и коррозионную стойкость по сравнению с традиционно используемыми аустенитными нержавеющими сталями, не содержащими высокую концентрацию атомов внедрения [1; 2]. Известно, что при термических обработках высокоазотистые стали претерпевают структурно-фазовые превращения с образованием нитридов  $M_2N$  [3–5], карбидов  $M_{23}C_6$  [6; 7] и интерметаллидных фаз ( $\chi$ - и  $\sigma$ -фаза) [7; 8]. Ряд исследований показывает, что частицы вторичных фаз, межфазные границы и дефекты кристаллического строения в сталях могут служить в качестве «полезных ловушек» для атомов водорода, которые способны замедлять его диффузию и уменьшать последствия водородного охрупчивания [9–11].

Используя атомно-зондовую томографию, J. Takahashi с соавторами обнаружили, что в ферритной стали большое количество атомов водорода адсорбируется на поверхности частиц карбида ванадия [12]. В то же время A. Turk с соавторами установили, что при отсутствии дислокационной структуры в ферритной матрице, окружающей карбида VC, их способность накапливать водород оказывается низкой [13]. При наводороживании высокоазотистой Fe-Cr-Mn-N аустенитной стали без ванадия толщина наводороженного слоя значительно больше, чем в стали с 1,5 % V [14], что также подтверждает эффективность межфазных границ как «ловушек» для атомов водорода. F.G. Wei, изучая свойства отпущенной мартенситной стали Fe-Ni-V-C, обнаружил, что некогерентные дисперсные частицы являются менее эффективными ловушками по сравнению с когерентными частицами NbC и VC [15]. А в работе [16] показано, что в высокопрочной стали AISI 4140 атомы

водорода адсорбируются границами раздела карбид/феррит сильнее, когда карбиды находятся на границе зерен. Несмотря на установленные экспериментально закономерности влияния межфазных границ на процессы накопления водорода в стали, необходимы комплексные исследования роли вторичных фаз в процессах охрупчивания и детальное изучение микромеханизмов водородно-индуцируемого разрушения сталей в зависимости от типа, размера, объемной доли и характера распределения дисперсных частиц.

Цель работы – исследование влияния механизма дисперсионного твердения на закономерности водородного охрупчивания и микромеханизмы разрушения высокоазотистой аустенитной стали Fe-23Cr-17Mn-0,1C-0,6N.

## МЕТОДИКА ПРОВЕДЕНИЯ ИССЛЕДОВАНИЙ

Объектом исследования была выбрана высокоазотистая аустенитная сталь: Fe-23Cr-17Mn-0,1C-0,6N (мас. %). После горячей прокатки при температуре 1150 °C из полученных прутков были изготовлены образцы для одноосного растяжения в форме двойных лопаток с размерами рабочей части: 12×1,3×2,5 мм. Для исследования были выбраны три структурно-фазовых состояния стали, сформированных различными режимами термообработки. Обозначение режимов термообработок и соответствующий им фазовый состав стали представлены в таблице 1.

После термических обработок проводили механическую шлифовку и электролитическую полировку образцов в пересыщенном растворе ангидрида хрома в ортофосфорной кислоте (25 г  $CrO_3$  + 210 мл  $H_3PO_4$ ) при  $U=20$  В.

Электролитическое наводороживание образцов проводили при комнатной температуре в 3%-ном водном растворе NaCl, содержащем 3 г/л  $NH_4SCN$ , в течение 100 ч при плотности тока 100 А/м<sup>2</sup>. Непосредственно после наводороживания были проведены испытания на одноосное растяжение образцов до разрыва при комнатной температуре со скоростью деформации  $5 \times 10^{-4}$  с<sup>-1</sup> на испытательной машине LFM-125 (Walter + Bai AG).

Рентгеновские исследования выполнены на дифрактометре ДРОН 3 с использованием Cu K $\alpha$ -излучения. Изучение морфологии поверхности образцов проводилось

**Таблица 1.** Данные об используемых режимах термообработки и фазовый состав образцов стали Fe-23Cr-17Mn-0,1C-0,6N  
**Table 1.** Data on the applied heat treatment modes and phase composition of Fe-23Cr-17Mn-0,1C-0,6N steel specimens

Обозначение	Обработка	Фазовый состав
C-0	Закалка: 1200 °C, 0,5 ч	$\gamma_N$ – азотистый аустенит; $\delta$ -феррит
C-1	Закалка: 1200 °C, 0,5 ч + старение при температуре 700 °C, 0,5 ч	$\gamma_N$ – азотистый аустенит; $\sigma$ -фаза; ячейки $Cr_2(N,C)$ – выделение преимущественно по границам аустенитных зерен (прерывистый распад)
C-2	Закалка: 1200 °C, 0,5 ч + старение при температуре 700 °C, 10 ч	$\gamma_N$ – азотистый аустенит; $\sigma$ -фаза; ячейки $Cr_2(N,C)$ по границам и пластины $Cr_2(N,C)$ в теле аустенитных зерен

с помощью металлографического микроскопа Altami MET 1С. Для исследования микроструктуры образцов использовался просвечивающий электронный микроскоп Technai G2 FEI. Поверхности разрушения и боковые поверхности образцов были изучены методом сканирующей электронной микроскопии (микроскоп VEGA3 TESCAN).

### РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

На рис. 1 и рис. 2 представлены рентгенограммы и изображения микроструктуры, полученные для образцов С-0, С-1 и С-2. На рентгенограмме, соответствующей закаленным образцам С-0, наблюдаются пики с межплоскостными расстояниями, соответствующими азоти-

стому аустениту ( $\gamma_N$ ) с параметром решетки  $a=3,63 \text{ \AA}$  и  $\delta$ -ферриту с параметром решетки  $a=2,88 \text{ \AA}$  (рис. 1). Образование  $\delta$ -феррита в Fe-23Cr-17Mn-0,1C-0,6N после закалки обусловлено высоким содержанием Cr в составе стали [17]. Зерна  $\delta$ -феррита выявляются при травлении поверхности С-0 образцов (рис. 2 а), их средний размер составляет 10 мкм.

После старения стали на рентгенограммах С-1 и С-2 образцов линии  $\delta$ -феррита не выявляются, но наблюдаются отражения от нитридов хрома  $\text{Cr}_2\text{N}$ , высокоазотистого аустенита ( $\gamma_N$ ), аустенитной фазы, обедненной атомами внедрения ( $\gamma_N'$ ) и  $\sigma$ -фазы (FeCr) (рис. 1). Образцы С-2 обладают более высокой интенсивностью линий, соответствующих нитриду хрома  $\text{Cr}_2\text{N}$ , аустенита  $\gamma_N'$  и  $\sigma$ -фазы по сравнению с С-1 образцами.

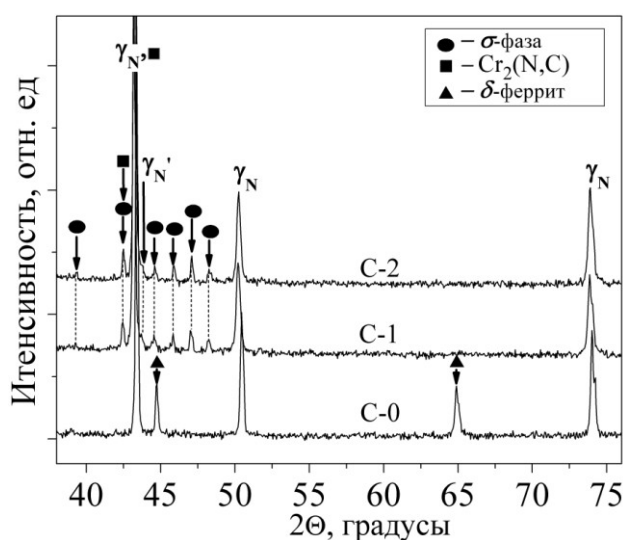


Рис. 1. Рентгенограммы исходных С-0, С-1 и С-2 образцов стали Fe-23Cr-17Mn-0,1C-0,6N (до наводороживания)  
Fig. 1. X-ray patterns of the initial C-0, C-1 and C-2 specimens of Fe-23Cr-17Mn-0,1C-0,6N steel (before hydrogen charging)

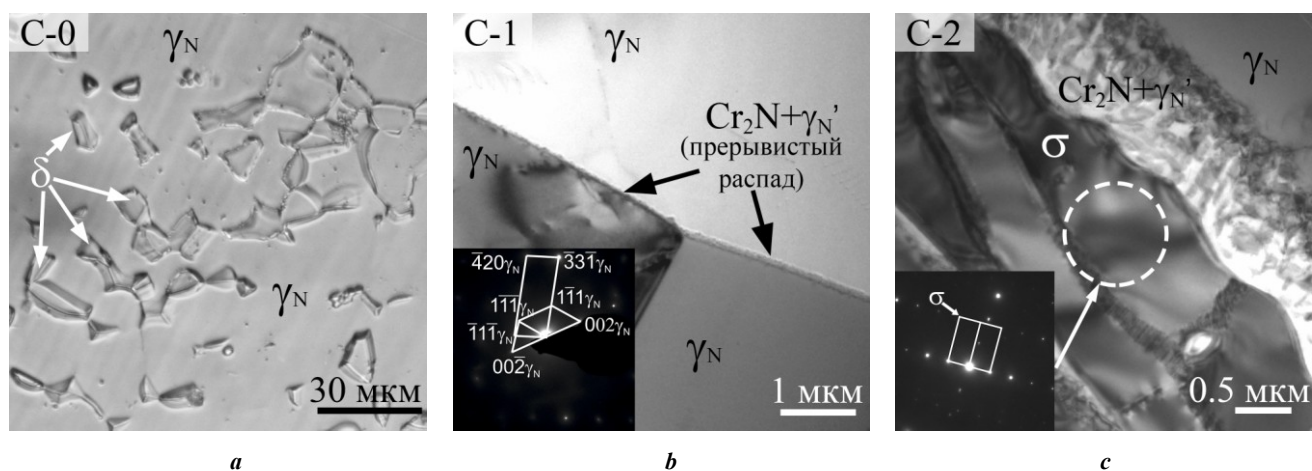


Рис. 2. Изображение протравленной поверхности образцов, полученное методом световой микроскопии (а), и ПЭМ-изображения микроструктуры (b, c) стали Fe-23Cr-17Mn-0,1C-0,6N: а – С-0; b – С-1; с – С-2  
Fig. 2. Specimen etched surface image obtained by the light microscopy method (a) and transmission electron microscopy images of microstructure (b, c) of Fe-23Cr-17Mn-0,1C-0,6N steel: а – С-0; b – С-1; с – С-2

Электронно-микроскопические исследования показали, что такое изменение рентгенограмм (фазового состава) для С-1 и С-2 образцов вызвано комплексным механизмом. Во-первых, оно связано с распадом зерен  $\delta$ -феррита при старении и образованием на месте бывших ферритных зерен интерметаллидной  $\sigma$ -фазы и аустенита. Во-вторых, обусловлено реакцией прерывистого распада зерен  $\gamma_N$ -аустенита с образованием обедненной по азоту аустенитной фазы  $\gamma'_N$  и ячеек (пластин) нитридов  $Cr_2N$ . На ПЭМ-изображениях видно, что в С-1 образцах наблюдается зарождение ячеек прерывистого распада вдоль границ аустенитных зерен (рис. 2 б). В С-2 образцах происходит формирование мелкозернистой  $\sigma$ -фазы в бывших зернах  $\delta$ -феррита и рост ячеек прерывистого распада (пластинок  $Cr_2N$ ) в тело зерен (рис. 2 с). Таким образом, выбранные термические обработки позволили сформировать в стали набор структурных состояний с разным фазовым составом и распределением фаз: преимущественно аустенитная структура с высокотемпературным ферритом в С-0 образцах; аустенитная структура с ячейками прерывистого распада по границам зерен и  $\sigma$ -фазой в зернах бывшего  $\delta$ -феррита в С-1 образцах; пластинчатые выделения нитрида хрома в аустенитных зернах, нераспавшиеся зерна высокоазотистого аустенита,  $\sigma$ -фаза в зернах бывшего  $\delta$ -феррита в С-2 образцах.

В таблице 2 представлены данные о влиянии наводороживания на механические свойства исследуемой стали в разных структурных состояниях. На рис. 3–5 представлены СЭМ-изображения поверхностей разрушения и боковых поверхностей разрушенных С-0, С-1 и С-2 образцов стали Fe-23Cr-17Mn-0,1C-0,6N, иллюстрирующие влияние наводороживания на механизмы разрушения исследуемой стали.

В ненаводороженном состоянии С-0 образцы обладают высокими прочностными свойствами благодаря твердорастворному упрочнению и характеризуются достаточно высокой пластичностью. Без предварительного наводороживания С-0 образцы разрушаются вязко, с образованием шейки, обладают вязким ямочным изломом, однородным по всей толщине образца (рис. 3 а, 3 б). На боковой поверхности наблюдаются следы скольжения в зернах, микрополосы и микротрещины (рис. 3 е). Наводороживание способствует повышению предела текучести и снижению удлинения С-0 образцов на 30 % (таблица 2).

У предварительно наводороженных образцов исследование морфологии поверхностей разрушения указывает на формирование хрупкого поверхностного слоя толщиной  $30 \pm 5$  мкм, образованного в результате насыщения водородом. Такой индуцируемый водородом слой разрушается транскристаллитно хрупко по механизму квазискола (рис. 3 с, 3 д). На хрупких фасетках квазискола часто наблюдается ярко выраженный ручейстый узор (рис. 3 д). Центральная часть наводороженных образцов разрушается вязко, аналогично излому ненаводороженных закаленных образцов (рис. 3 с). На боковой поверхности наводороженных С-0 образцов происходит формирование хрупких трещин, в основном транскристаллитных, но встречается и интеркристаллитное разрушение (рис. 3 ф).

В С-1 образцах формирование нитридов хрома  $Cr_2(N,C)$  преимущественно по границам зерен (по механизму прерывистого распада) способствует упрочне-

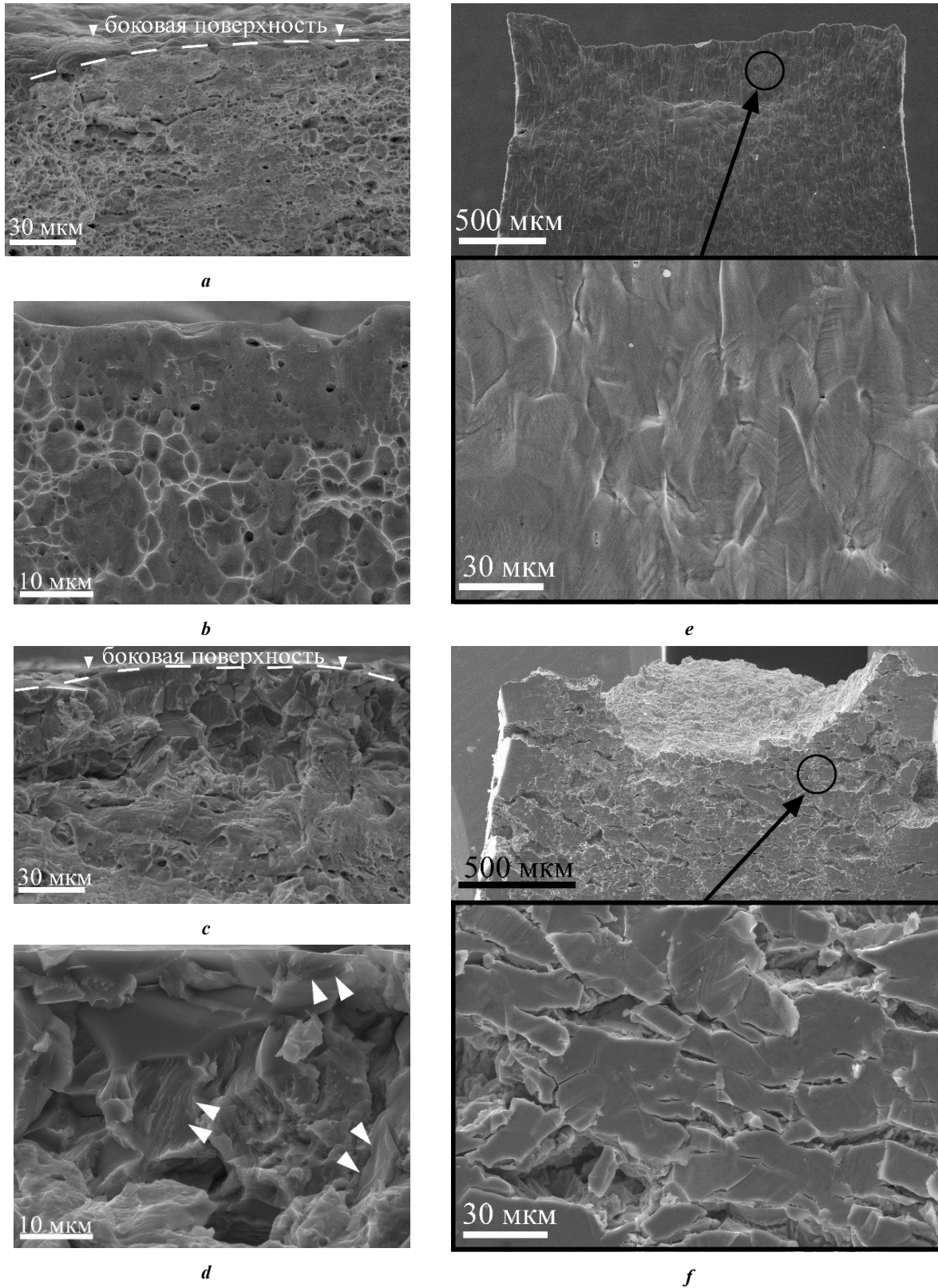
нию и сильному охрупчиванию стали (таблица 2). Разрушение С-1 образцов происходит без образования шейки, вид излома становится смешанным, присутствуют элементы хрупкого интеркристаллитного (вдоль ячеек распада), хрупкого транскристаллитного ( $\sigma$ -фаза) и вязкого транскристаллитного разрушения (аустенит, в котором не прошли реакции распада) (рис. 4 а, 4 б). На боковых поверхностях вблизи разрушения наблюдаются зерна с интеркристаллитными и транскристаллитными трещинами, а также деформированные зерна с полосами скольжения без трещин (аустенитные зерна, не претерпевшие распад) (рис. 4 е). Предварительное наводороживание С-1 образцов не приводит к значимым изменениям значений предела текучести и пластичности стали, но изменяет механизм разрушения в поверхностном слое. Индуцированный водородом слой разрушается хрупко, преимущественно интеркристаллитно (рис. 4 с, 4 д). Толщина наводороженного слоя меньше, чем в С-0 образцах, и составляет 10–20 мкм. На боковой поверхности наводороженных С-1 образцов наблюдается растрескивание вдоль границ зерен (рис. 4 ф).

В обоих случаях (в наводороженных и ненаводороженных С-1 образцах) фасетки интеркристаллитного излома обладают не плоской поверхностью (как у скола), а ямочным рельефом с малой глубиной ямок (на рис. 4 б, 4 д обозначены кружками). Такая морфология излома обусловлена формированием ячеек  $Cr_2N$ , окруженных обедненным по атомам хрома и азота аустенитом, вдоль границ аустенитных зерен и разрушением образцов вдоль границ таких ячеек.

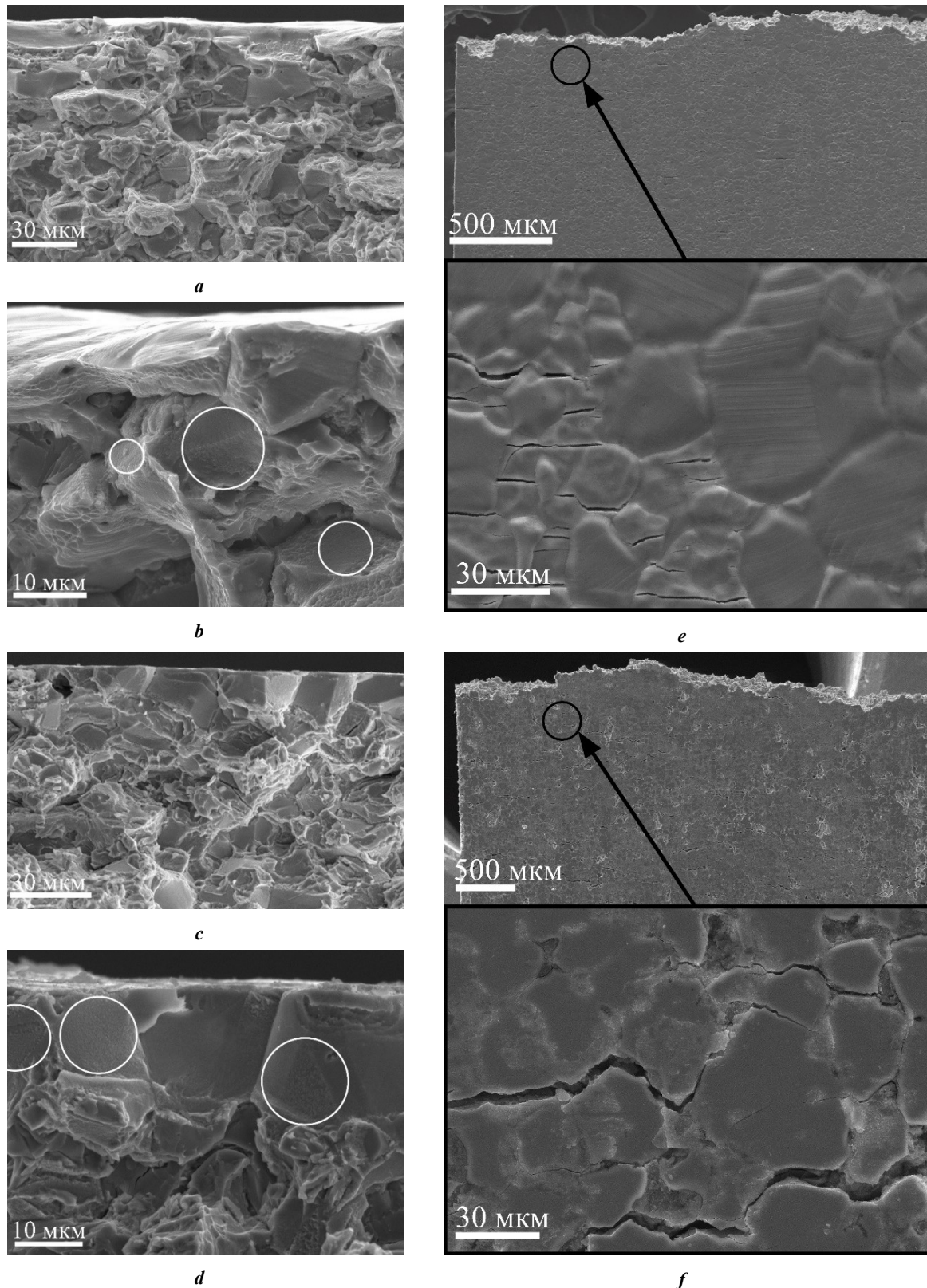
Исходные С-2 образцы обладают механическими свойствами, близкими к С-1 образцам: для них характерна низкая пластичность и высокие значения условного предела текучести (таблица 2). Ненаводороженные образцы разрушаются макроскопически хрупко, излом имеет сложную морфологию. Наблюдаются элементы вязкого транскристаллитного разрушения и хрупкого интеркристаллитного (рис. 5 а, 5 б). Транскристаллитные сколы соответствуют хрупкому разрушению областей  $\sigma$ -фазы, а фасетки хрупкого транскристаллитного скола образуются вдоль пластин нитридов, сформированных в результате прерывистой реакции распада твердого раствора аустенита. На боковых поверхностях С-2 образцов в зернах, претерпевших распад, наблюдаются внутризеренные трещины, а в аустенитных зернах, где распад не произошел, отчетливо видны следы скольжения (рис. 5 е). Наводороживание С-2 образцов вызывает дополнительное охрупчивание стали, при этом слабо влияет на ее предел текучести. Насыщение водородом не вызывает принципиального изменения характера излома С-2 образцов (рис. 5 с, 5 д). Влияние водорода удается определить только по возникновению транскристаллитных квазисколов вблизи боковых поверхностей образцов вместо элементов ямочного излома (рис. 5 д).

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

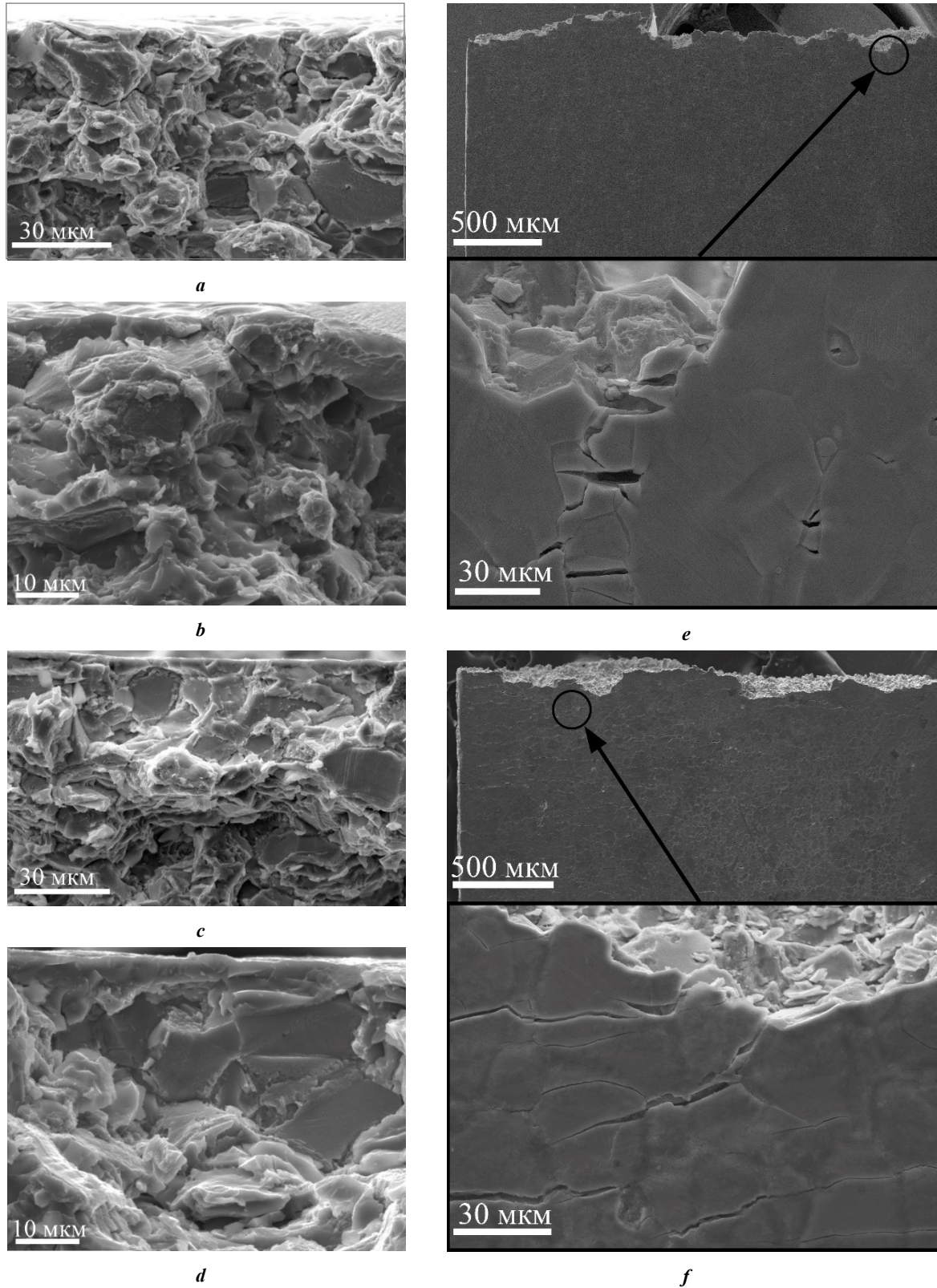
Благодаря различным режимам термических обработок в исследуемой высокоазотистой стали было сформировано три состояния: С-0 – аустенит и  $\delta$ -феррит с объемной долей 23 %; С-1 – аустенит, ячейки  $Cr_2(N,C)$ , выделившиеся преимущественно по границам аустенитных



**Рис. 3.** СЭМ-изображения поверхности разрушения (a, b, c, d) и боковой поверхности (e, f) C-0 образцов:  
 a, b, e – образцы без предварительного наводороживания;  
 c, d, f – наводороженные образцы (стрелками обозначены области с речистым узором)  
**Fig. 3.** Scanning electron microscopy images of fracture surface (a, b, c, d) and side surface (e, f) of C-0 specimens:  
 a, b, e – specimens without preliminary hydrogen charging;  
 c, d, f – hydrogen-charged specimens (river line areas are indicated with the arrows)



**Рис. 4.** СЭМ-изображения поверхности разрушения (a, b, c, d) и боковой поверхности (e, f) C-1 образцов:  
a, b, e – образцы без предварительного наводороживания; c, d, f – наводороженные образцы  
**Fig. 4.** Scanning electron microscopy images of fracture surface (a, b, c, d) and side surface (e, f) of C-1 specimens:  
a, b, e – specimens without preliminary hydrogen charging; c, d, f – hydrogen-charged specimens



**Рис. 5.** СЭМ-изображения поверхности разрушения (a, b, c, d) и боковой поверхности (e, f) C-2 образцов: a, b, e – образцы без предварительного наводороживания; c, d, f – наводороженные образцы  
**Fig. 5.** Scanning electron microscopy images of fracture surface (a, b, c, d) and side surface (e, f) of C-2 specimens: a, b, e – specimens without preliminary hydrogen charging; c, d, f – hydrogen-charged specimens

**Таблица 2.** Влияние наводороживания на механические свойства стали  
**Table 2.** The influence of hydrogen charging on the mechanical properties of steel

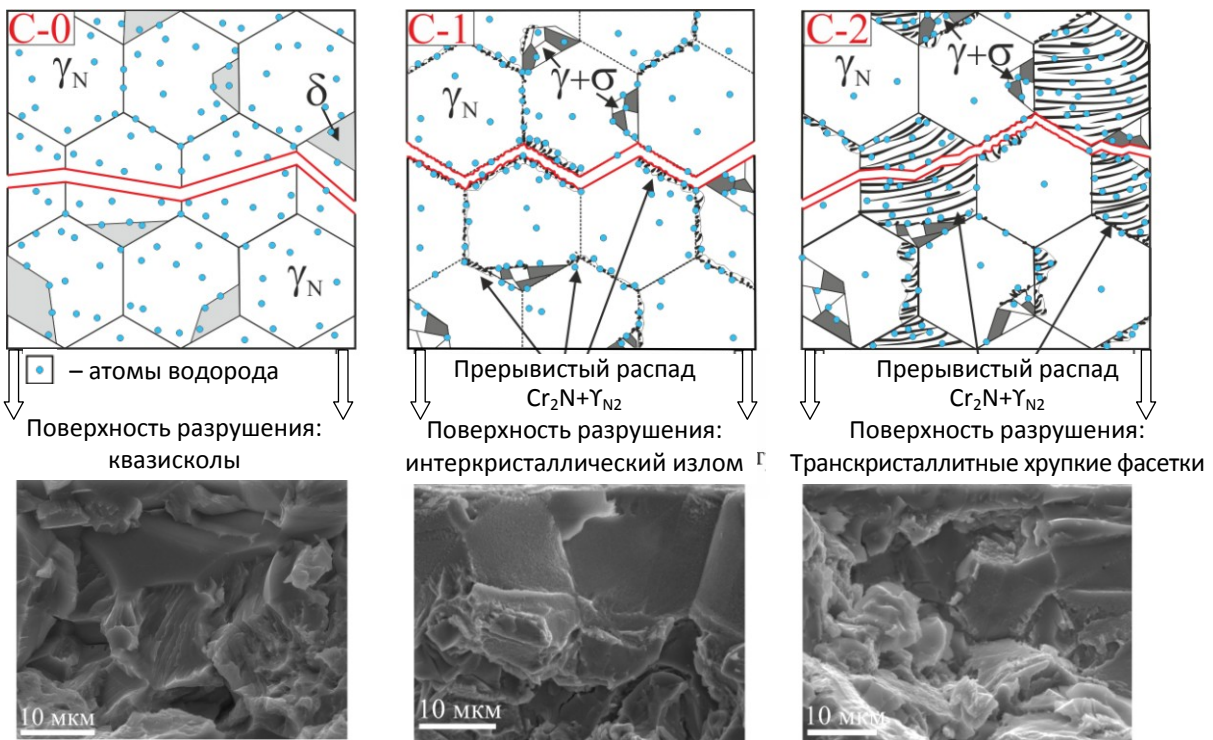
Обработка	$\sigma_{0,2}$ , МПа	$\sigma_B$ , МПа	$\delta$ , %	$K_H$ , %
С	580	1440	53,4	32
С-0 + наводороживание-0	640	900	36,2	
С-1	750	850	2,2	-
С-1 + наводороживание	730	830	2,7	
С-2	740	930	7,5	73
С-2 + наводороживание	730	820	2,0	

Примечание. Коэффициент водородного охрупчивания  $K_H = [(\delta_0 - \delta_H) / \delta_0] \times 100\%$ ,  $\delta_0$  и  $\delta_H$  – полное удлинение до разрушения ненаводороженных и наводороженных образцов соответственно.

зерен,  $\sigma$ -фаза; С-2 – аустенит, ячейки прерывистого распада распространились в тело аустенитных зерен,  $\sigma$ -фаза. На рис. 6 предложена схема изменения механизма разрушения наводороженного слоя в зависимости от мест преимущественного накопления атомов водорода при формировании разных структурно-фазовых состояний в исследуемой стали.

Водородное охрупчивание С-0 образцов происходит из-за формирования хрупкого поверхностного слоя, который разрушается по механизму квазискола. В этом

случае водород накапливается как по границам зерен, так и в теле зерен аустенита и феррита (рис. 6), вызывая твердорастворное упрочнение этих фаз. Формирование квазисколов в аустенитной структуре при наводороживании обычно связывают с индуцируемым водородом усилением вклада в деформацию от механического двойникования, деформационного  $\gamma \rightarrow \epsilon$  мартенситного превращения и планарного скольжения [18; 19]. Разрушение вдоль параллельных полос скольжения и дорыв за счет слияния и образования микропор, как показано



**Рис. 6.** Схема, иллюстрирующая механизм разрушения и преимущественные места накопления водорода в С-0, С-1 и С-2 образцах стали Fe-23Cr-17Mn-0,1C-0,6N

**Fig. 6.** The scheme demonstrating the fracture mechanism and the priority areas of hydrogen accumulation in C-0, C-1 and C-2 specimens of Fe-23Cr-17Mn-0.1C-0.6N steel



в работе [20] на низкоуглеродистой стали, приводит к формированию ручьистого узора на поверхностях хрупких фасеток квазискола.

Формирование нитридов хрома  $Cr_2(N,C)$  преимущественно по границам зерен (по механизму прерывистого распада) в С-1 образцах способствует формированию преимущественно хрупкого интеркристаллитного излома в наводороженном слое. Толщина наводороженного слоя значительно уменьшается в С-1 образцах с дисперсными частицами по сравнению с С-0 образцами, для которых характерно твердорастворное упрочнение. Это обусловлено образованием большого количества межфазных границ (аустенит/частица), которые являются дополнительными «ловушками» для атомов водорода. Изменение толщины наводороженного слоя и преимущественное разрушение вдоль границ аустенитных зерен (вдоль ячеек распада) подтверждает важную роль межфазных границ «аустенит/частица» в процессах накопления атомов водорода.

В С-2 образцах формируется сложная морфология излома. Межфазные границы  $Cr_2(N,C)$ /аустенита в этом случае расположены не только вдоль границ аустенитных зерен, но и внутри зерен. Фасетки хрупкого транскристаллитного скола, образующиеся вдоль пластин нитридов, сформированных в аустените, характерны и для ненаводороженных образцов, и для насыщенных водородом перед растяжением. Но после наводороживания плоских фасеток становится больше и появляется характерное интеркристаллитное растрескивание образцов. Прерывистый распад аустенита с образованием  $Cr_2(N,C)$  и аустенита, обедненного по атомам внедрения, начинает охватывать зерна полностью, тем самым увеличивая долю межфазных границ и приводя к большему появлению мест для накопления водорода в стали, и способствует разрушению вдоль таких границ.

## ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

Методом термической обработки в образцах высокоазотистой аустенитной стали Fe-23Cr-17Mn-0,1C-0,6N были сформированы несколько структурно-фазовых состояний, которые позволили установить влияние механизма дисперсионного твердения и распределения дисперсных фаз в структуре стали на микромеханизмы водородно-индуцируемого разрушения.

Накопление водорода в закаленных образцах с твердорастворным упрочнением, которые не содержали дисперсных частиц, происходит преимущественно в зернах, вызывает эффекты твердорастворного упрочнения и способствует изменению микромеханизма излома стали от вязкого ямочного излома в отсутствие водорода к разрушению по механизму квазискола в наводороженных образцах.

Прерывистый распад аустенита с образованием ячеек ( $Cr_2N$  и аустенита) по границам зерен сопровождается формированием большей доли межфазных границ (аустенит/частицы  $Cr_2N$ ), способствует преимущественному накоплению водорода вдоль границ зерен и вызывает хрупкое интеркристаллитное разрушение образцов, насыщенных водородом. Распространение реакции прерывистого распада по телу зерен обеспечивает высокую долю внутриверных межфазных границ и вызывает фор-

мирование транскристаллитного хрупкого излома при наводороживании.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Lo K., Shek C., Lai J. Recent developments in stainless steels // *Materials Science and Engineering R: Reports*. 2009. Vol. 65. № 4-6. P. 39–104.
- Simmons J.W. Overview: High-nitrogen alloying of stainless steels // *Materials Science and Engineering A*. 1996. Vol. 207. № 2. P. 159–169.
- Сагадзе В.В., Уваров А.И. Упрочнение и свойства аустенитных сталей. Екатеринбург: РИО УрО РАН, 2013. 720 с.
- Qin F., Li Y., He W., Zhao X., Chen H. Aging precipitation behavior and its influence on mechanical properties of Mn18Cr18N austenitic stainless steel // *Metals and Materials International*. 2017. Vol. 23. № 6. P. 1087–1096.
- Pant P., Dahlmann P., Schlump W., Stein G. A new nitrogen alloying technique-A way to distinctly improve the properties of austenitic steel // *Steel research*. 1987. Vol. 58. P. 18–25.
- Lee T., Kim S., Jung Y. Crystallographic details of precipitates in Fe-22Cr-21Ni-6Mo-(N) superaustenitic stainless steels aged at 900°C // *Metallurgical and Materials Transactions A: Physical Metallurgy and Materials Science*. 2000. Vol. 31. № 7. P. 1714–1723.
- Babakr M., Al-Ahmari A., Al-Jumayyah K., Habiby F. Sigma Phase Formation and Embrittlement of Cast Iron-Chromium Nickel (Fe-Cr-Ni) Alloys // *Journal of Minerals and Materials Characterization and Engineering*. 2007. Vol. 7. № 2. P. 127–145.
- Jiang Z., Zhang Z., Li H., Li Z., Ma Q. Evolution and mechanical properties of aging high nitrogen austenitic stainless steels // *International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials*. 2010. Vol. 17. № 6. P. 729–736.
- Astafurova E.G., Moskvina V.A., Maier G.G., Melnikov E.V., Zakharov G.N., Astafurov S.V., Galchenko N.K. Effect of hydrogenation on mechanical properties and tensile fracture mechanism of a high-nitrogen austenitic steel // *Journal of Materials Science*. 2017. Vol. 52. № 8. P. 4224–4233.
- Li L.F., Song B., Cheng J., Yang Z., Cai Z. Effects of vanadium precipitates on hydrogen trapping efficiency and hydrogen induced cracking resistance in X80 pipeline steel // *International Journal of Hydrogen Energy*. 2018. Vol. 43. № 36. P. 17353–17363.
- Wei F.G., Tsuzaki K. Quantitative Analysis on Hydrogen Trapping of TiC Particles in Steel // *Metallurgical and Materials Transactions A: Physical Metallurgy and Materials Science*. 2006. Vol. 37. № 2. P. 331–353.
- Takahashi J., Kawakami K., Kobayashi Y. Origin of hydrogen trapping site in vanadium carbide precipitation // *Acta Materialia*. 2018. Vol. 153. P. 193–204.
- Turk A., Martin D.S., Rivera-Diaz-del-Castillo P.E.J., Galindo-Nava E.I. Correlation between vanadium carbide size and hydrogen trapping in ferritic steel // *Scripta Materialia*. 2018. Vol. 152. P. 112–116.
- Maier G.G., Astafurova E.G., Moskvina V.A., Melnikov E., Astafurov S., Burlachenko A., Galchenko N. Effect of vanadium-alloying on hydrogen embrittlement of aus-

- tenitic high-nitrogen steels // *Procedia Structural Integrity*. 2018. Vol. 13. P. 1053–1058.
15. Wei F.G., Hara T., Tsuzaki K. Nano-Precipitates Design with Hydrogen Trapping Character in High Strength Steel // *Advanced Steels: The Recent Scenario in Steel Science and Technology*. Berlin: Springer, 2011. P. 87–92.
  16. Jiang Y.F., Zhang B., Zhou Y., Wang J.Q., Han E.H., Ke W. Atom probe tomographic observation of hydrogen trapping at carbides/ferrite interfaces for a high strength steel // *Journal of Materials Science and Technology*. 2018. Vol. 34. № 8. P. 1344–1348.
  17. Hsieh C.C., Wu W. Overview of Intermetallic Sigma ( $\sigma$ ) Phase Precipitation in Stainless Steels // *ISRN Metallurgy*. 2012. Art. ID 732471. P. 1–16. DOI: 10.5402/2012/732471.
  18. Koyama M., Akiyama E., Sawaguchi T., Ogawa K., Kireeva I.V., Chumlyakov Y.I., Tsuzaki K. Hydrogen-assisted quasi-cleavage fracture in a single crystalline type 316 austenitic stainless steel // *Corrosion Science*. 2013. Vol. 75. P. 345–353.
  19. Lee S.M., Park I.J., Jung J.G., Lee Y.K. The effect of Si on hydrogen embrittlement of Fe-18Mn-0.6C-xSi twinning induced plasticity steels // *Acta Materialia*. 2016. Vol. 103. P. 264–272.
  20. Мерсон Е.Д. Исследование механизма разрушения и природы акустической эмиссии при водородной хрупкости низкоуглеродистой стали: дис. ... канд. физ.-мат. наук. Тольятти, 2016. 161 с.
  8. Jiang Z., Zhang Z., Li H., Li Z., Ma Q. Evolution and mechanical properties of aging high nitrogen austenitic stainless steels. *International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials*, 2010, vol. 17, no. 6, pp. 729–736.
  9. Astafurova E.G., Moskvina V.A., Maier G.G., Melnikov E.V., Zakharov G.N., Astafurov S.V., Galchenko N.K. Effect of hydrogenation on mechanical properties and tensile fracture mechanism of a high-nitrogen austenitic steel. *Journal of Materials Science*, 2017, vol. 52, no. 8, pp. 4224–4233.
  10. Li L.F., Song B., Cheng J., Yang Z., Cai Z. Effects of vanadium precipitates on hydrogen trapping efficiency and hydrogen induced cracking resistance in X80 pipeline steel. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2018, vol. 43, no. 36, pp. 17353–17363.
  11. Wei F.G., Tsuzaki K. Quantitative Analysis on Hydrogen Trapping of TiC Particles in Steel. *Metallurgical and Materials Transactions A: Physical Metallurgy and Materials Science*, 2006, vol. 37, no. 2, pp. 331–353.
  12. Takahashi J., Kawakami K., Kobayashi Y. Origin of hydrogen trapping site in vanadium carbide precipitation. *Acta Materialia*, 2018, vol. 153, pp. 193–204.
  13. Turk A., Martin D.S., Rivera-Diaz-del-Castillo P.E.J., Galindo-Nava E.I. Correlation between vanadium carbide size and hydrogen trapping in ferritic steel. *Scripta Materialia*, 2018, vol. 152, pp. 112–116.
  14. Maier G.G., Astafurova E.G., Moskvina V.A., Melnikov E., Astafurov S., Burlachenko A., Galchenko N. Effect of vanadium-alloying on hydrogen embrittlement of austenitic high-nitrogen steels. *Procedia Structural Integrity*, 2018, vol. 13, pp. 1053–1058.
  15. Wei F.G., Hara T., Tsuzaki K. Nano-Precipitates Design with Hydrogen Trapping Character in High Strength Steel. *Advanced Steels: The Recent Scenario in Steel Science and Technology*. Berlin, Springer, 2011, pp. 87–92.
  16. Jiang Y.F., Zhang B., Zhou Y., Wang J.Q., Han E.H., Ke W. Atom probe tomographic observation of hydrogen trapping at carbides/ferrite interfaces for a high strength steel. *Journal of Materials Science and Technology*, 2018, vol. 34, no. 8, pp. 1344–1348.
  17. Hsieh C.C., Wu W. Overview of Intermetallic Sigma ( $\sigma$ ) Phase Precipitation in Stainless Steels. *ISRN Metallurgy*, 2012, art. ID 732471, pp. 1–16. DOI: 10.5402/2012/732471.
  18. Koyama M., Akiyama E., Sawaguchi T., Ogawa K., Kireeva I.V., Chumlyakov Y.I., Tsuzaki K. Hydrogen-assisted quasi-cleavage fracture in a single crystalline type 316 austenitic stainless steel. *Corrosion Science*, 2013, vol. 75, pp. 345–353.
  19. Lee S.M., Park I.J., Jung J.G., Lee Y.K. The effect of Si on hydrogen embrittlement of Fe-18Mn-0.6C-xSi twinning induced plasticity steels. *Acta Materialia*, 2016, vol. 103, pp. 264–272.
  20. Merson E.D. *Issledovanie mekhanizma razrusheniya i prirody akusticheskoy emissii pri vodorodnoy khrupkosti nizkouglerodistoy stali*. Diss. kand. fiz.-mat. nauk [Study of the Fracture Mechanism and Acoustic Emission Nature at the Hydrogen Embrittlement of the Low-Carbon Steel]. Togliatti, 2016. 161 p.

## REFERENCES

1. Lo K., Shek C., Lai J. Recent developments in stainless steels. *Materials Science and Engineering R: Reports*, 2009, vol. 65, no. 4-6, pp. 39–104.
2. Simmons J.W. Overview: High-nitrogen alloying of stainless steels. *Materials Science and Engineering A*, 1996, vol. 207, no. 2, pp. 159–169.
3. Sagaradze V.V., Uvarov A.I. *Uprochnenie i svoystva austenitnykh staley* [Hardening and properties of austenitic steels]. Ekaterinburg, RIO UrO RAN Publ., 2013. 720 p.
4. Qin F., Li Y., He W., Zhao X., Chen H. Aging precipitation behavior and its influence on mechanical properties of Mn18Cr18N austenitic stainless steel. *Metals and Materials International*, 2017, vol. 23, no. 6, pp. 1087–1096.
5. Pant P., Dahlmann P., Schlump W., Stein G. A new nitrogen alloying technique-A way to distinctly improve the properties of austenitic steel. *Steel research*, 1987, vol. 58, pp. 18–25.
6. Lee T., Kim S., Jung Y. Crystallographic details of precipitates in Fe-22Cr-21Ni-6Mo-(N) superaustenitic stainless steels aged at 900°C. *Metallurgical and Materials Transactions A: Physical Metallurgy and Materials Science*, 2000, vol. 31, no. 7, pp. 1714–1723.
7. Babakr M., Al-Ahmari A., Al-Jumayyah K., Habiby F. Sigma Phase Formation and Embrittlement of Cast Iron-Chromium Nickel (Fe-Cr-Ni) Alloys. *Journal of Minerals and Materials Characterization and Engineering*, 2007, vol. 7, no. 2, pp 127–145.

## The effect of hydrogen charging on the mechanical properties and fracture mechanisms of high-nitrogen chromium-manganese steels after age-hardening

© 2020

**Marina Yu. Panchenko**<sup>\*1,3</sup>, postgraduate student,  
junior researcher of the Laboratory of local metallurgy in additive technologies

**Anastasiya S. Mikhno**<sup>2,4</sup>, student

**Irina A. Tumbusova**<sup>2,5</sup>, student

**Galina G. Maier**<sup>1,6</sup>, PhD (Physics and Mathematics),  
researcher of the Laboratory of physics of structural transformations

**Valentina A. Moskvina**<sup>1,7</sup>, postgraduate student,  
junior researcher of the Laboratory of local metallurgy in additive technologies

**Evgeny V. Melnikov**<sup>1,8</sup>, junior researcher of the Laboratory of local metallurgy in additive technologies

**Sergey V. Astafurov**<sup>1,9</sup>, PhD (Physics and Mathematics),  
senior researcher of the Laboratory of physics of structural transformations

**Elena G. Astafurova**<sup>1,10</sup>, Doctor of Sciences (Physics and Mathematics),  
leading researcher of the Laboratory of physics of structural transformations

<sup>1</sup>*Institute of Strength Physics and Materials Science of Siberian branch of Russian Academy of Sciences, Tomsk (Russia)*

<sup>2</sup>*National Research Tomsk Polytechnic University, Tomsk (Russia)*

\*E-mail: [panchenko.marina4@gmail.com](mailto:panchenko.marina4@gmail.com)

<sup>3</sup>ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-0236-2227>

<sup>4</sup>ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-9996-914X>

<sup>5</sup>ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-6793-4324>

<sup>6</sup>ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-3043-9754>

<sup>7</sup>ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-6128-484X>

<sup>8</sup>ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-8238-6055>

<sup>9</sup>ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-3532-3777>

<sup>10</sup>ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-1995-4205>

**Abstract:** Currently, many technical problems require a comprehensive study of the properties of materials operating in hydrogen-containing environments. The authors investigated the effect of age-hardening on the hydrogen embrittlement and fracture micromechanisms of high-nitrogen austenitic Fe-23Cr-17Mn-0.1C-0.6N (wt. %) steel. For this purpose, using heat treatments, the authors formed in specimens of Fe-23Cr-17Mn-0.1C-0.6N steel the structural phase states characterized by different distribution and content of dispersed phases. The experiment determined that the accumulation of hydrogen atoms occurs predominantly in the grains in solution-treated specimens without dispersed phases. This causes the effects of solid solution hardening and leads to a change in the micromechanism of steel fracture from a ductile dimple fracture in the absence of hydrogen to a transgranular fracture by the quasi-cleavage mechanism in hydrogen-charged specimens. It was established that the discontinuous decomposition of austenite with the formation of Cr<sub>2</sub>N cells and austenite depleted in nitrogen, predominantly along the grain boundaries causes the formation of a large fraction of interphase (austenite/Cr<sub>2</sub>N particles) boundaries. Cells of discontinuous decomposition promote hydrogen accumulation along the grain boundaries and cause brittle intergranular fracture of hydrogen-charged specimens during plastic deformation. The study showed that in specimens with the discontinuous decomposition of austenite both along the grain boundaries and spreading into the grain body, plenty of intragranular interphase boundaries (Cr<sub>2</sub>N plates in austenite) are formed, which causes the formation of a transgranular brittle fracture in the hydrogen-charged specimens.

**Keywords:** high nitrogen steel; hydrogen embrittlement; austenite; age-hardening; fracture; discontinuous decomposition.

**Acknowledgements:** This work was supported by the Russian Science Foundation (grant of RSF № 17-19-01197).

The paper was written on the reports of the participants of the IX International School of Physical Materials Science (SPM-2019) with elements of a scientific school for young adults, Togliatti, September 9–13, 2019.

**For citation:** Panchenko M.Yu., Mikhno A.S., Tumbusova I.A., Maier G.G., Moskvina V.A., Melnikov E.V., Astafurov S.V., Astafurova E.G. The effect of hydrogen charging on the mechanical properties and fracture mechanisms of high-nitrogen chromium-manganese steels after age-hardening. *Vektor nauki Tolyattinskogo gosudarstvennogo universiteta*, 2020, no. 1, pp. 57–67. DOI: 10.18323/2073-5073-2020-1-57-67.

## Влияние добавки карбида хрома на структуру и абразивную износостойкость NiCrBSi покрытия, сформированного лазерной наплавкой

© 2020

*Соболева Наталья Николаевна*<sup>\*1,3</sup>, кандидат технических наук, научный сотрудник лаборатории конструкционного материаловедения  
*Николаева Екатерина Павловна*<sup>2,4</sup>, младший научный сотрудник лаборатории лазерной и плазменной обработки  
*Макаров Алексей Викторович*<sup>2,1,5</sup>, доктор технических наук, заведующий отделом материаловедения и лабораторией механических свойств  
*Малыгина Ирина Юрьевна*<sup>1,6</sup>, кандидат технических наук, старший научный сотрудник лаборатории конструкционного материаловедения

<sup>1</sup>Институт машиноведения Уральского отделения Российской академии наук, Екатеринбург (Россия)

<sup>2</sup>Институт физики металлов имени М.Н. Михеева Уральского отделения Российской академии наук, Екатеринбург (Россия)

\*E-mail: natashasoboleva@list.ru

<sup>3</sup>ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-7598-2980>

<sup>4</sup>ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-9522-4167>

<sup>5</sup>ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-2228-0643>

<sup>6</sup>ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-9463-1473>

**Аннотация:** Лазерная наплавка применяется в различных отраслях машиностроения для получения упрочняющих и восстановительных покрытий. В качестве износостойких сплавов для наплавки хорошо зарекомендовали себя самофлюсующиеся сплавы системы Ni-Cr-B-Si. Относительно низкая температура плавления NiCrBSi порошков позволяет добавлять твердые включения в материал матрицы и создавать тем самым композиционные покрытия с не растворившимися при наплавке частицами. В качестве упрочняющих карбидных частиц при создании композиционных покрытий на основе NiCrBSi используются добавки WC/W<sub>2</sub>C, Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>, SiC, TaC, NiC, VC, TiC. Особый научный и практический интерес представляет изучение закономерностей изнашивания композиционного покрытия NiCrBSi-Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>, характеризующегося повышенной стойкостью к коррозии и окислению при высоких температурах. В работе осуществлялась добавка 15 мас. % порошка Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> гранулометрического состава 50–150 мкм в порошок ПГ-CP2 (химический состав, мас. %: 0,48 C; 14,8 Cr; 2,6 Fe; 2,9 Si; 2,1 B; остальное Ni) гранулометрического состава 40–160 мкм при газопорошковой лазерной наплавке. С помощью растровой электронной микроскопии установлено, что указанная добавка карбида хрома в NiCrBSi порошок привела к формированию при лазерной наплавке композиционного покрытия, так как в структуре присутствуют исходные нерастворившиеся карбиды хрома Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>. NiCrBSi-Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> покрытие характеризуется повышенной микротвердостью. Проведены испытания на абразивное изнашивание по закрепленному абразиву – корунду, определены интенсивность абразивного изнашивания, коэффициент трения и удельная работа изнашивания, а также исследованы поверхности изнашивания NiCrBSi и NiCrBSi-Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> покрытий. Установлен существенный рост абразивной износостойкости композиционного покрытия вследствие смены основного механизма изнашивания (с микрорезания у покрытия NiCrBSi на царапание у покрытия NiCrBSi-Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>).

**Ключевые слова:** газопорошковая лазерная наплавка; NiCrBSi покрытие; NiCrBSi-Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> покрытие; композиционное покрытие; структура, абразивное изнашивание.

**Благодарности:** Работа выполнена при финансовой поддержке Гранта Президента РФ МК-391.2019.8 и в рамках государственных заданий ИМАШ УрО РАН по теме № АААА-А18-118020790147-4 и ИФМ УрО РАН по темам № АААА-А18-118020190116-6 и «Лазер». Экспериментальные исследования выполнены на оборудовании ЦКП «Пластометрия» ИМАШ УрО РАН.

Статья подготовлена по материалам докладов участников IX Международной школы «Физическое материаловедение» (ШФМ-2019) с элементами научной школы для молодежи, Тольятти, 9–13 сентября 2019 года.

**Для цитирования:** Соболева Н.Н., Николаева Е.П., Макаров А.В., Малыгина И.Ю. Влияние добавки карбида хрома на структуру и абразивную износостойкость NiCrBSi покрытия, сформированного лазерной наплавкой // Вектор науки Тольяттинского государственного университета. 2020. № 1. С. 68–76. DOI: 10.18323/2073-5073-2020-1-68-76.

### ВВЕДЕНИЕ

Лазерная наплавка широко применяется в различных отраслях машиностроения, так как позволяет получать упрочняющие и восстановительные покрытия и уменьшать вероятность возникновения разрушений в поверхностных слоях. Кроме того, среди большого разнообра-

зия методов нанесения покрытий лазерная наплавка выделяется минимальной зоной термического влияния и формированием наплавленных слоев с повышенными свойствами [1].

Самофлюсующиеся сплавы на никелевой основе системы Ni-Cr-B-Si хорошо зарекомендовали себя в качестве материала для покрытий, формируемых

лазерной наплавкой, благодаря их высокой износостойкости и коррозионной стойкости [2–4]. Относительно низкая температура плавления порошков NiCrBSi делает возможным добавление твердых включений в материал матрицы и тем самым создание композиционных покрытий с не растворившимися при наплавке частицами [5; 6].

Композиционные материалы «карбид – металлическая матрица» демонстрируют высокую и стабильную износостойкость в широком диапазоне условий абразивного воздействия [7], поэтому являются одними из наиболее перспективных износостойких материалов [8]. Твердые карбидные частицы обеспечивают упрочнение материала, а пластичная матрица – необходимый уровень вязкости. Такое сочетание свойств позволяет использовать эти материалы при умеренных ударных нагрузках [8]. В частности, лазерная наплавка композиционных порошковых материалов, содержащих мягкую матрицу и твердые карбидные включения, применяется для нанесения покрытий на изделия горнодобывающей промышленности, бурового инструмента [9].

В качестве упрочняющих карбидных частиц при создании композиционных покрытий на основе NiCrBSi используются добавки WC/W<sub>2</sub>C, SiC, TaC, NiC, VC, TiC [10–12]. Особый интерес вызывают композиционные NiCrBSi–Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> покрытия, которые, вследствие высокой износостойкости и стойкости к коррозии и окислению при высоких температурах, широко используются в авиационной промышленности [13; 14]. Кроме того, температурный коэффициент линейного расширения карбидов хрома близок к коэффициенту стали. Это приводит к снижению механических напряжений в переходном слое при нанесении покрытий на стальную основу [13].

При изучении композиционных покрытий важно учитывать, что недостаточное количество добавок карбидов может не обеспечить формирование композиционной структуры [15], в то время как избыток их содержания может вызывать значительный рост хрупкости покрытия [16].

Цель работы – исследование влияния добавки 15 % Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> в порошок ПГ-СР2 при лазерной наплавке на структуру, твердость и абразивную износостойкость покрытия при испытании по закрепленному абразиву – корунду.

## МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

Материалами для нанесения покрытий являлись порошок сплава системы Ni-Cr-B-Si гранулометрического состава 40–160 мкм марки ПГ-СР2 (таблица 1) и смесь двух порошков, состоящая из 85 % порошка ПГ-СР2

и 15 % Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>, гранулометрический состав Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> 50–150 мкм.

Покрытия были сформированы двухслойной наплавкой с помощью СО<sub>2</sub>-лазера непрерывного действия на пластины из стали Ст3. Наплавку выполняли при следующих режимах: мощность излучения 1,4–1,6 кВт; скорость 160–200 мм/мин; расход порошка 2,9–3,8 г/мин; размер лазерного пятна на поверхности 2×6 мм; сдвиг 4–4,5 мм. Транспортировка порошковой смеси в зону наплавки осуществлялась инертным газом (аргоном) при давлении 0,5 атм. Толщина покрытий после лазерной наплавки не превышала 2,8 мм.

Далее для устранения волнистости производили шлифование поверхности с наплавленным покрытием на круглошлифовальном станке с интенсивным охлаждением. После шлифования толщина покрытия ПГ-СР2 составляла 0,7–0,8 мм, покрытия ПГ-СР2+Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> – 0,7–1,1 мм.

Трибологические испытания образцов с рабочей поверхностью размером 7×7 мм проводили при возвратно-поступательном движении образцов по закрепленному абразиву – корунду Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> твердостью ~2000 HV, зернистостью ~160 мкм при нагрузке N=49 Н, средней скорости скольжения V=0,175 м/с, длине пути трения L=18 м, длине рабочего хода l=100 мм, величине поперечного смещения шлифовальной шкурки за один двойной ход 1,2 мм. При этом интенсивность изнашивания каждого отдельного испытания определяли по формуле (1) [17]:

$$I_h = \frac{Q}{\rho SL}, \quad (1)$$

где Q – потеря массы образца, г;  
ρ – плотность материала, г/см<sup>3</sup>;  
S – геометрическая площадь контакта, см<sup>2</sup>;  
L – путь трения, см.

В процессе нагружения фиксировали изменения силы трения с помощью упругого элемента (кольца) с наклеенными на него тензодатчиками сопротивления. Для этого использовалась оригинальная компьютеризированная система записи и обработки сигналов с тензодатчиков. Погрешность определения силы трения не превышала 10 %. Коэффициент трения f рассчитывали по формуле (2):

$$f = \frac{F}{N}, \quad (2)$$

где F – сила трения (Н);  
N – нормальная нагрузка (Н).

Таблица 1. Химический состав наплавляемого NiCrBSi порошка  
Table 1. Chemical composition of the fusion-bonded NiCrBSi powder

Порошок	Содержание химических элементов, мас. %					
	Ni	Cr	B	Si	C	Fe
ПГ-СР2	основа	14,8	2,1	2,9	0,48	2,6

Удельная работа абразивного изнашивания вычислялась по формуле (3) [18]:

$$W = \frac{fNL\rho}{Q} \quad (3)$$

Микротвердость по методу восстановленного отпечатка измеряли с использованием микротвердомера Shumadzu HNV-G21DT при нагрузке 0,98 Н.

Микроструктуру, фазовый состав, поверхности трения изучали с применением растрового электронного микроскопа (РЭМ) Tescan VEGA II XMU, оборудованного волнодисперсионным (Inca Wave 700) и энергодисперсионным (INCA Energy 450 XT) микроанализаторами. Фазовый состав определяли также по результатам рентгеноструктурного анализа, выполненного на дифрактометре Shimadzu XRD-7000 (в CrK $\alpha$ -излучении).

## РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Микрофотография структуры наплавленного слоя (рис. 1), полученная на поперечном шлифе с помощью РЭМ, показывает, что при добавлении при наплавке в состав порошка ПГ-СР2 15 мас. % карбида хрома видны исходные не растворившиеся при наплавке включения Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>. Исходя из этого, можно утверждать, что данное покрытие является композиционным.

На рис. 2 приведены результаты количественного рентгеноспектрального микроанализа, выполненного на поперечном шлифе по всей толщине покрытия по линии, изображенной на рис. 1.

На концентрационных линиях в структуре покрытия выделяются участки, соответствующие крупным нерастворившимся карбидам хрома, где содержание хрома

и углерода превышает 80 и 10 мас. % соответственно, а концентрации остальных элементов снижаются практически до нуля (см. рис. 2). В местах отсутствия крупных карбидов наблюдается достаточно равномерное распределение структурных составляющих. В переходной зоне толщиной около 20 мкм происходит перемешивание металла покрытия и основы; этот слой характеризуется уменьшением содержания никеля, хрома, бора, кремния и возрастанием содержания железа.

Металлическую основу NiCrBSi покрытия из порошка ПГ-СР2 составляет  $\gamma$ -твердый раствор на основе Ni с фазами Cr<sub>23</sub>C<sub>6</sub> и Ni<sub>3</sub>B (рис. 3 а). При добавлении 15 мас. % Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> в наплавляемый порошок ПГ-СР2 в структуре наблюдаются те же фазы, а также дополнительно карбиды Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> (рис. 3 б). Однако при наплавке композиционного покрытия происходит частичное растворение исходных частиц Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>. Согласно данным локального микрорентгеноспектрального анализа, это приводит к формированию большего количества вторичных карбидов хрома Cr<sub>23</sub>C<sub>6</sub> по сравнению с их наличием в структуре NiCrBSi покрытия (см. рис. 3 а). В работе [19] продолговатые (игольчатого вида) частицы, расположенные вблизи крупных карбидов Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>, идентифицированы как карбиды Cr<sub>23</sub>C<sub>6</sub> методом дифракции обратного рассеянных электронов.

В таблице 2 приведены трибологические характеристики NiCrBSi и NiCrBSi–Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> покрытий при скольжении по закрепленному абразиву – корунду, а также реализуемые при этом основные механизмы изнашивания. Средняя микротвердость NiCrBSi покрытия составляет 520±10 HV<sub>0,1</sub> (таблица 2). Формирование композиционного покрытия с наличием твердых первичных (не растворившихся при наплавке) частиц Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> и большого количества вторичных карбидов Cr<sub>23</sub>C<sub>6</sub> приводит к повышению средней микротвердости покрытия

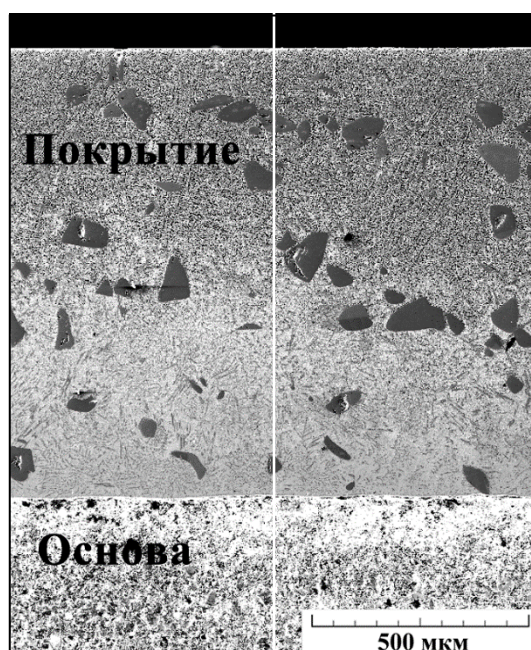


Рис. 1. Общий вид покрытия (РЭМ) NiCrBSi–Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>, сформированного лазерной наплавкой, поперечный шлиф  
Fig. 1. General view of the NiCrBSi–Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> coating (SEM) formed by laser cladding, cross-section

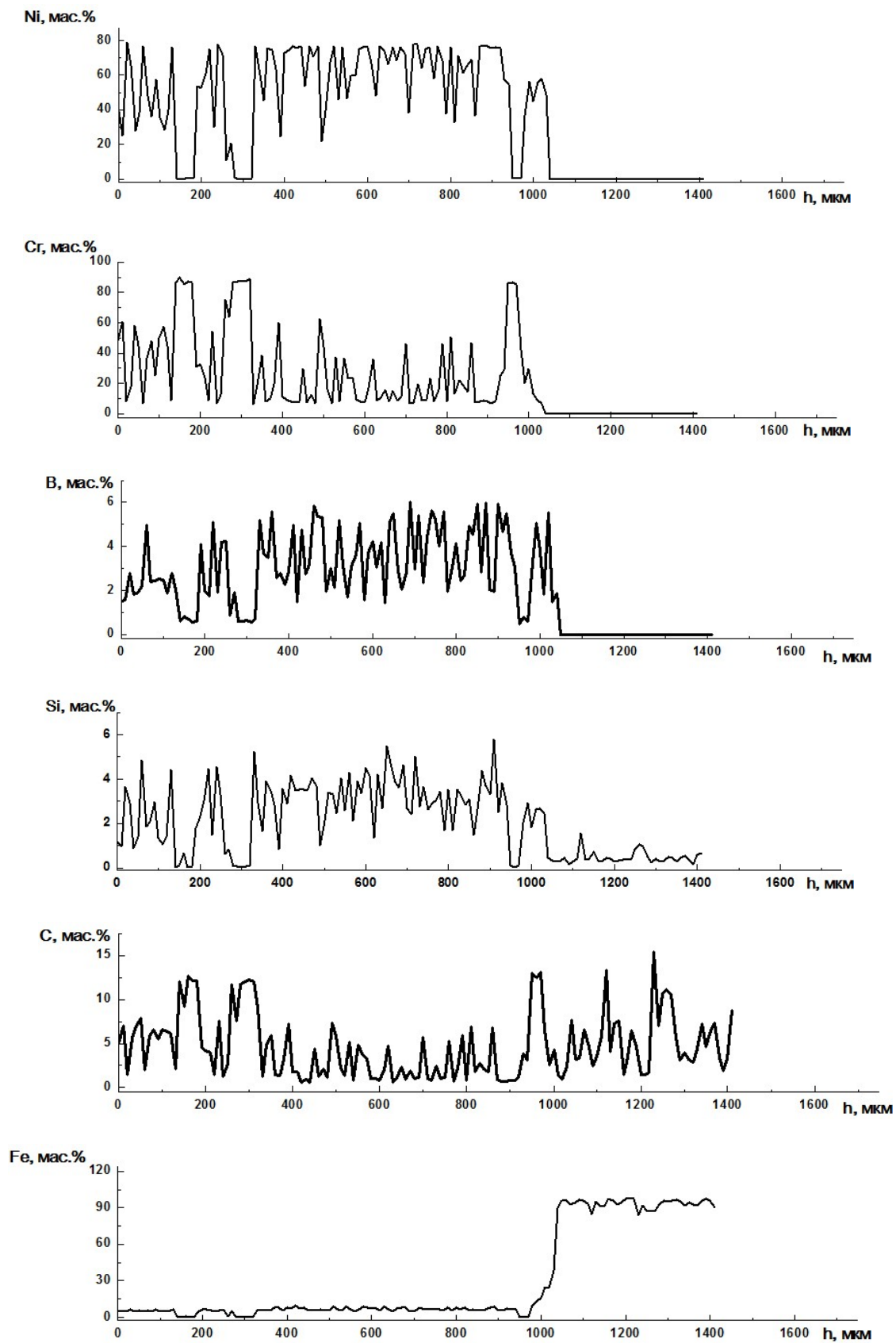
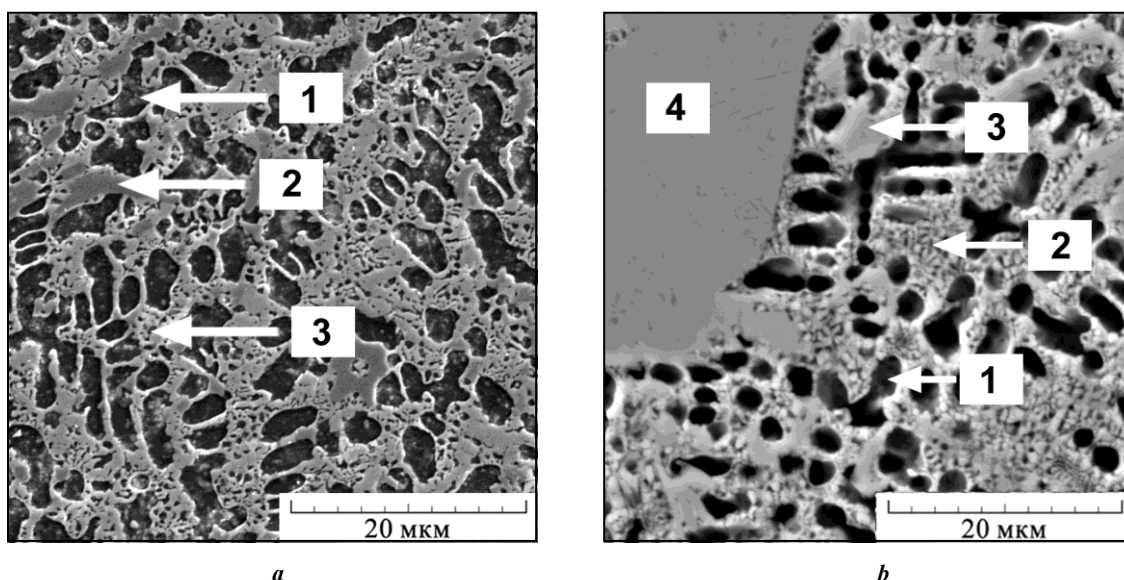


Рис. 2. Распределение химических элементов по глубине наплавленного лазером покрытия  $\text{NiCrBSi-Cr}_3\text{C}_2$   
Fig. 2. Chemical elements depth distribution in the  $\text{NiCrBSi-Cr}_3\text{C}_2$  laser-cladded coating



**Рис. 3.** Микроструктура (РЭМ) покрытий после лазерной наплавки:  
*a* – NiCrBSi; *b* – NiCrBSi–Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> (1 –  $\gamma$ ; 2 –  $\gamma$ +Ni<sub>3</sub>B; 3 – Cr<sub>23</sub>C<sub>6</sub>; 4 – Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>)  
**Fig. 3.** Microstructure (SEM) of coatings after laser cladding:  
*a* – NiCrBSi; *b* – NiCrBSi–Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> (1 –  $\gamma$ ; 2 –  $\gamma$ +Ni<sub>3</sub>B; 3 – Cr<sub>23</sub>C<sub>6</sub>; 4 – Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>)

**Таблица 2.** Микротвердость HV0,1, интенсивность изнашивания  $I_h$ , коэффициент трения  $f$ , удельная работа изнашивания  $W$  и механизмы изнашивания покрытий при испытании по закрепленному абразиву – корунду  
**Table 2.** Micro-hardness HV0.1, wear rate  $I_h$ , friction ratio  $f$ , wear specific work  $W$  and wear mechanisms of coatings when testing by fixed abrasive – corundum

Состав наплавляемого порошка, мас. %	HV0,1	$I_h, 10^{-5}$	$f$	$W, \text{кДж/см}^3$	Механизм изнашивания
ПГ-CP2	520±10	1,6	0,61	38	Микрорезание
85 % ПГ-CP2 + 15 % Cr <sub>3</sub> C <sub>2</sub>	1080±110	0,6	0,41	74	Царапание

до 1080±110 HV0,1. Наличие в структуре крупных частиц Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> с микротвердостью 1860–2220 HV0,1 обуславливает значительно больший разброс значений и большую погрешность измерения микротвердости у композиционного покрытия.

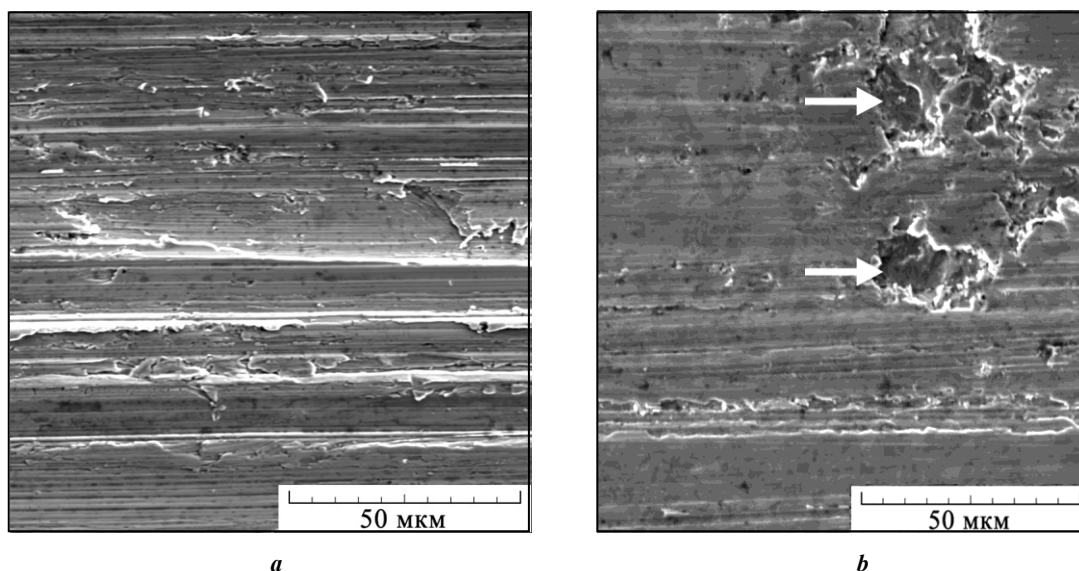
Видно, что введение в состав покрытия карбидов Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> приводит к снижению интенсивности изнашивания в 2,7 и коэффициента трения – в 1,5 раза, а также к росту практически в 2 раза удельной работы абразивного изнашивания (работы, которую необходимо затратить на разрушение покрытия). Следовательно, композиционное покрытие NiCrBSi–Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> существенно (не менее чем в 2 раза) превосходит NiCrBSi покрытие в износостойкости при воздействии абразивом – корундом.

Исследование на РЭМ поверхностей изнашивания показало (рис. 4), что при испытании NiCrBSi покрытия по корунду основной механизм изнашивания – микрорезание. Признаком микрорезания являются борозды на поверхности изнашивания, ориентированные в направлении движения абразивных зерен (рис. 4 а). Микрорезание является результатом того, что твердость корунда

(~2000 HV) значительно превышает не только среднюю твердость наплавленного покрытия (см. таблицу 2), но и твердость всех упрочняющих фаз, включая наиболее твердый карбид Cr<sub>23</sub>C<sub>6</sub> (твердостью 1000–1150 HV).

На рис. 4 б показано, что на поверхности NiCrBSi–Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> покрытия после испытания по корунду присутствуют выглаженные участки пластического отеснения, а также указанные стрелками очаги разрушения по механизму малоциклового фрикционной усталости [17]. Это свидетельствует о реализации другого механизма изнашивания – царапания, при котором разрушение происходит не за счет отделения микростружек при одноактном воздействии абразивных зерен (механизм микрорезания), а в результате многократного передеформирования материала, которое приводит к полидеформационному изнашиванию [20]. При полидеформационном (усталостном) изнашивании разрушение материала происходит за счет постепенного возникновения усталостных микротрещин, развитие которых приводит к отделению продуктов абразивного изнашивания не в виде микростружек, а в виде чешуек [21]. Присутствующие





**Рис. 4.** Поверхности абразивного изнашивания (РЭМ) после испытаний по корунду покрытий:  
*a* – ПГ-СР2; *b* – ПГ-СР2+Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>

**Fig. 4.** Abrasive wear surfaces (SEM) of coatings after testing by corundum:  
*a* – PG-SR2; *b* – PG-SR2+Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>

в покрытиях карбида хрома Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> с высокой микро-твердостью 1860–2220 HV, которая близка твердости корунда, ограничивают развитие микрорезания на поверхности композиционного покрытия. Известно [22], что микрорезание надежно развивается лишь в том случае, если показатели твердости абразива выше показателей твердости испытываемого материала более чем в 1,3–1,4 раза.

#### ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

Установлено формирование композиционного (с наличием твердых первичных карбидов хрома) покрытия NiCrBSi–Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> в результате проведения лазерной наплавки с добавлением в наплавляемый порошок ПГ-СР2 порошка карбида хрома Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> в количестве 15 мас. %.

Присутствие в структуре композиционных покрытий не растворившихся при наплавке крупных частиц карбида хрома Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>, а также повышенного количества карбидов Cr<sub>23</sub>C<sub>6</sub> (по сравнению с исходным NiCrBSi покрытием) способствует повышению средней микро-твердости от 520 HV<sub>0,1</sub> до 1080 HV<sub>0,1</sub> и росту абразивной износостойкости при испытаниях по абразиву – корунду. При добавке карбида Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> интенсивность изнашивания и коэффициент трения снижаются в 2,7 и 1,5 раза соответственно, а удельная работа изнашивания покрытия возрастает в 2 раза. Это связано с изменением основного механизма изнашивания: микрорезание, характерное для NiCrBSi покрытия, сменяется царапанием, характерным для NiCrBSi–Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> покрытия, что обусловлено высокой твердостью не растворившихся при наплавке карбидов хрома Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> (1860–2220 HV), близкой к твердости корунда Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Григорьянц А.Г., Шиганов И.Н., Мисюрлов А.И. Технологические процессы лазерной обработки. М.: МГТУ им. Н.Э. Баумана, 2008. 664 с.
2. Афанасьева Л.Е. Микроструктура покрытия NiCrBSi после лазерной наплавки и последующего лазерного плавления // Металлообработка. 2018. № 3. С. 34–38.
3. Соболева Н.Н., Макаров А.В., Малыгина И.Ю. Влияние фрикционной обработки на микромеханические свойства NiCrBSi покрытия, полученного лазерной наплавкой // Вектор науки Тольяттинского государственного университета. 2017. № 4. С. 135–140.
4. Stanciu E.M., Pascu A., Țierean M.H., Voiculescu I., Roatã I.C., Croitoru C., Hulka I. Dual Coating Laser Cladding of NiCrBSi and Inconel 718 // Materials and Manufacturing Processes. 2016. Vol. 31. № 12. P. 1556–1564.
5. Yang J., Liu F., Miao X., Yang F. Influence of laser cladding process on the magnetic properties of WC–FeNiCr metal–matrix composite coatings // Journal of Materials Processing Technology. 2012. Vol. 212. № 9. P. 1862–1868.
6. Makarov A.V., Soboleva N.N., Malygina I.Yu., Osintseva A.L. The tribological performances of a NiCrBSi – TiC laser-clad composite coating under abrasion and sliding friction // Diagnostics, Resource and Mechanics of materials and structures. 2015. № 3. P. 83–97.
7. Прибытков Г.А., Полев И.В., Батаев В.А., Иванов М.Б. Структура и абразивная износостойкость композитов тугоплавкий карбид – металлическая матрица // Физическая мезомеханика. 2004. Т. 7. № S1-1. С. 419–422.

8. Прибытков Г.А., Храмогин М.Н., Коржакова В.В. СВС композиционные порошки карбид титана – связки из сплавов на основе железа для наплавки износостойких покрытий // Физическая мезомеханика. 2006. Т. 9. № S1. С. 185–188.
9. Бирюков В.П., Фишков А.А., Татаркин Д.Ю., Хриптович Е.В., Быковский Д.П., Петровский В.Н. Влияние режимов лазерной наплавки и состава порошковых материалов на абразивную износостойкость покрытий // Фотоника. 2016. № 3. С. 32–45.
10. Голышев А.А., Оришич А.М. Исследование влияния режимов фокусировки лазерного излучения на геометрические и механические свойства металлокерамических треков // Обработка металлов (технология, оборудование, инструменты). 2019. Т. 21. № 1. С. 82–92.
11. Прибытков Г.А., Фирсина И.А., Коржова В.В., Криницын М.Г., Полянская А.А. Синтез композиционных порошков «TiC – связка из сплава NiCrBSi» для наплавки и напыления износостойких покрытий // Известия высших учебных заведений. Порошковая металлургия и функциональные покрытия. 2018. № 2. С. 43–53.
12. Vostřák M., Houdková Š., Bystrianský M., Česánek Z. The influence of process parameters on structure and abrasive wear resistance of laser clad WC-NiCrBSi coatings // Materials Research Express. 2018. Vol. 5. № 9. P. 096522.
13. Zikin A., Hussainova I., Katsich C., Badisch E., Tomastik C. Advanced chromium carbide-based hardfacings // Surface and Coatings Technology. 2012. Vol. 206. № 19-20. P. 4270–4279.
14. Karaoglanli A.C., Oge M., Doleker K.M., Hotamis M. Comparison of tribological properties of HVOF sprayed coatings with different composition // Surface and Coatings Technology. 2017. Vol. 318. P. 299–308.
15. Макаров А.В., Соболева Н.Н., Малыгина И.Ю., Осинцева А.Л. Формирование композиционного покрытия NiCrBSi–TiC с повышенной абразивной износостойкостью методом газопорошковой лазерной наплавки // Упрочняющие технологии и покрытия. 2013. № 11. С. 38–44.
16. Степанова И.В., Панин С.В., Дураков В.Г., Корчагин М.А. Модификация структуры порошковых покрытий на никелевой и хром-никелевой основах введением наночастиц диборида титана при электронно-лучевой наплавке // Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия. 2011. № 1. С. 68–74.
17. Крагельский И.В., Добычин М.Н., Комбалов В.С. Основы расчетов на трение и износ. М.: Машиностроение, 1977. 526 с.
18. Трение, изнашивание и смазка. Кн. 1 / под ред. И.В. Крагельского, В.В. Алисина. М.: Машиностроение, 1978. 400 с.
19. Savraï R.A., Makarov A.V., Gorkunov E.S., Soboleva N.N., Kogan L.Kh., Malygina I.Yu., Osintseva A.L., Davydova N.A. Eddy-Current Testing of the Fatigue Degradation of a Gas Powder Laser Clad NiCrBSi–Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> Composite Coating under Contact Fatigue Loading // AIP Conference Proceedings. 2017. Vol. 1915. P. 040049.
20. Тененбаум М.М. Сопротивление абразивному изнашиванию. М.: Машиностроение, 1976. 271 с.
21. Макаров А.В., Соболева Н.Н., Малыгина И.Ю. Роль упрочняющих фаз в сопротивлении абразивному изнашиванию NiCrBSi покрытий, сформированных лазерной наплавкой // Трение и износ. 2017. Т. 38. № 4. С. 311–318.
22. Хрущов М.М., Бабичев М.А. Абразивное изнашивание. М.: Наука, 1970. 252 с.

## REFERENCES

1. Grigoryants A.G., Shiganov I.N., Misyurov A.I. *Tekhnologicheskie protsessy lazernoy obrabotki* [Laser Processing Technology]. Moscow, MGTU im. N.E. Bauman Publ., 2008. 664 p.
2. Afanasyeva L.E. Microstructure of NiCrBSi coating after laser cladding and laser remelting. *Metalloobrabotka*, 2018, no. 3, pp. 34–38.
3. Soboleva N.N., Makarov A.V., Malygina I.Yu. The influence of frictional treatment on the micromechanical properties of NiCrBSi coating produced by laser cladding. *Vektor nauki Tolyattinskogo gosudarstvennogo universiteta*, 2017, no. 4, pp. 135–140.
4. Stanciu E.M., Pascu A., Ţierean M.H., Voiculescu I., Roatã I.C., Croitoru C., Hulka I. Dual Coating Laser Cladding of NiCrBSi and Inconel 718. *Materials and Manufacturing Processes*, 2016, vol. 31, no. 12, pp. 1556–1564.
5. Yang J., Liu F., Miao X., Yang F. Influence of laser cladding process on the magnetic properties of WC–FeNiCr metal–matrix composite coatings. *Journal of Materials Processing Technology*, 2012, vol. 212, no. 9, pp. 1862–1868.
6. Makarov A.V., Soboleva N.N., Malygina I.Yu., Osintseva A.L. The tribological performances of a NiCrBSi – TiC laser-clad composite coating under abrasion and sliding friction. *Diagnostics, Resource and Mechanics of materials and structures*, 2015, no. 3, pp. 83–97.
7. Pribytkov G.A., Polev I.V., Bataev V.A., Ivanov M.B. Structure and abrasive wear resistance of refractory carbide – metal matrix composites. *Fizicheskaya mezomekhanika*, 2004, vol. 7, no. S1-1, pp. 419–422.
8. Pribytkov G.A., Khrmogin M.N., Korzhakova V.V. SHS composite powders TiC – Fe-based binder for wear-resistant hardfacing. *Fizicheskaya mezomekhanika*, 2006, vol. 9, no. S1, pp. 185–188.
9. Biryukov V.P., Fishkov A.A., Tatarkin D.Yu., Khriptovich E.V., Bykovsky D.P., Petrovsky V.N. Influence of modes of laser cladding and composition of powder materials on abrasion resistance of the coatings. *Fotonika*, 2016, no. 3, pp. 32–45.
10. Golyshev A.A., Orishich A.M. Study of the laser radiation focusing modes effect on geometrical and mechanical properties of meta-ceramic tracks. *Obrabotka metallov–Metal working and material science*, 2019, vol. 21, no. 1, pp. 82–92.
11. Pribytkov G.A., Firsina I.A., Korzhova V.V., Krinitsyn M.G., Polyanskaya A.A. Synthesis of composite powders “TiC – NiCrBSi alloy binder” for cladding and deposition of wear-resistant coatings. *Izvestiya Vuzov. Poroshkovaya Metallurgiya i Funktsional'nye Pokrytiya*, 2018, no. 2, pp. 43–53.
12. Vostřák M., Houdková Š., Bystrianský M., Česánek Z. The influence of process parameters on structure and

- abrasive wear resistance of laser clad WC-NiCrBSi coatings. *Materials Research Express*, 2018, vol. 5, no. 9, pp. 096522.
13. Zikin A., Hussainova I., Katsich C., Badisch E., Tomastik C. Advanced chromium carbide-based hardfacings. *Surface and Coatings Technology*, 2012, vol. 206, no. 19-20, pp. 4270–4279.
  14. Karaoglanli A.C., Oge M., Doleker K.M., Hotamis M. Comparison of tribological properties of HVOF sprayed coatings with different composition. *Surface and Coatings Technology*, 2017, vol. 318, pp. 299–308.
  15. Makarov A.V., Soboleva N.N., Malygina I.Yu., Osintseva A.L. The formation of NiCrBSi–TiC composite coating with increased abrasive wear resistance by gas powder laser cladding. *Uprochnyayushchie tekhnologii i pokrytiya*, 2013, no. 11, pp. 38–44.
  16. Stepanova I.V., Panin S.V., Durakov V.G., Korchagina M.A. Modification of structure of powder coatings on nickel and chromium-nickel bases by introduction of titanium diboride nanoparticles during electron-arc weld deposition. *Izvestiya Vuzov. Poroshkovaya Metallurgiya i Funktsional'nye Pokrytiya*, 2011, no. 1, pp. 68–74.
  17. Kragelsky I.V., Dobyichin M.N., Kombalov V.S. *Osnovy raschetov na trenie i iznos* [Basics of friction and wear calculations]. Moscow, Mashinostroenie Publ., 1977. 526 p.
  18. Kragelsky I.V., Alisin V.V., eds. *Trenie, iznashivanie i smazka* [Friction, Wear and Lubrication]. Moscow, Mashinostroenie Publ., 1978. Book 1, 400 p.
  19. Savrai R.A., Makarov A.V., Gorkunov E.S., Soboleva N.N., Kogan L.Kh., Malygina I.Yu., Osintseva A.L., Davydova N.A. Eddy-Current Testing of the Fatigue Degradation of a Gas Powder Laser Clad NiCrBSi–Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> Composite Coating under Contact Fatigue Loading. *AIP Conference Proceedings*, 2017, vol. 1915, p. 040049.
  20. Tenenbaum M.M. *Soprotivlenie abrazivnomy iznashivaniyu* [Abrasion resistance]. Moscow, Mashinostroenie Publ., 1976. 271 p.
  21. Makarov A.V., Soboleva N.N., Malygina I.Yu. Role of the strengthening phases in abrasive wear resistance of laser-clad NiCrBSi coatings. *Journal of friction and wear*, 2017, vol. 38, no. 4, pp. 272–278.
  22. Khreshchov M.M., Babichev M.A. *Abrazivnoe iznashivanie* [Abrasive wear]. Moscow, Nauka Publ., 1970. 252 p.

## The influence of chromium carbide additive on the structure and abrasive wear resistance of the NiCrBSi coating formed by laser cladding

© 2020

**Natalia N. Soboleva**<sup>\*1,3</sup>, PhD (Engineering), researcher of the Laboratory of Constructional Material Science  
**Ekaterina P. Nikolaeva**<sup>2,4</sup>, junior researcher of the Laboratory of Laser and Plasma Processing  
**Aleksey V. Makarov**<sup>2,1,5</sup>, Doctor of Sciences (Engineering),

Head of Materials Science Department, Head of the Laboratory of Mechanical Properties

**Irina Yu. Malygina**<sup>1,6</sup>, PhD (Engineering), senior researcher of the Laboratory of Constructional Material Science

<sup>1</sup>*Institute of Engineering Science of the Ural Branch of the Russian Academy of Sciences, Yekaterinburg (Russia)*

<sup>2</sup>*M.N. Mikheev Institute of Metal Physics of the Ural Branch of the Russian Academy of Sciences, Yekaterinburg (Russia)*

\*E-mail: natashasoboleva@list.ru

<sup>3</sup>ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-7598-2980><sup>4</sup>ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-9522-4167><sup>5</sup>ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-2228-0643><sup>6</sup>ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-9463-1473>

**Abstract:** Laser cladding allows obtaining hardening and restorative coatings and is widely used in various branches of engineering. Self-fluxing Ni-Cr-B-Si alloys proved to be wear-resistant alloys for deposition. The relatively low melting point of NiCrBSi powders allows adding hard particles in the matrix material and, thereby, creating composite coatings with particles not dissolved during the deposition. WC/W<sub>2</sub>C, Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>, SiC, TaC, NiC, VC, and TiC additives are used as reinforcing carbide particles when creating composite coatings based on NiCrBSi. The study of wear patterns of the NiCrBSi–Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> composite coating characterized by the increased resistance to corrosion and oxidation at high temperatures is of particular scientific and practical interest. When studying, the authors added 15 wt. % of Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> powder with the particle size of 50–150 μm to PG-SR2 powder (chemical composition, wt. %: 0.48 % C; 14.8 % Cr; 2.6 % Fe; 2.9 % Si; 2.1 % B; the rest is Ni) with the particle size of 40–160 μm during gas powder laser cladding. Using scanning electron microscopy, the authors identified that such addition of chromium carbide to NiCrBSi powder caused the formation of a composite coating during laser cladding since the structure contains the initial nondissolved Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> chromium carbides. NiCrBSi – Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> coating has improved microhardness. The authors carried out abrasion tests for fixed abrasive material – corundum, determined abrasive wear intensity, friction coefficient, and specific work of abrasive wear, and studied the wear surfaces of NiCrBSi and NiCrBSi–Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> coatings. The study identified a significant increase in abrasive wear resistance of the composite coating in response to the change of the main wear mechanism (from micro-cutting for NiCrBSi coating to scratching for NiCrBSi–Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> coating).

**Keywords:** gas powder laser cladding; NiCrBSi coating; NiCrBSi–Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> coating; composite coating; structure; abrasive wear.

**Acknowledgements:** This work was financially supported by the Grant of the President of the Russian Federation МК-391.2019.8 within the state assignments of the Institute of Engineering Science, RAS (Ural Branch) on the topic No. АААА-А18-118020790147-4, the Institute of Physics and Mathematics, RAS (Ural Branch) on topics No. АААА-А18-118020190116-6 and the “Laser”. Experimental studies were performed on the equipment of the “Plastometry” Core Facility Center of the IES UB RAS.

The paper was written on the reports of the participants of the IX International School of Physical Materials Science (SPM-2019) with elements of a scientific school for young adults, Togliatti, September 9–13, 2019.

**For citation:** Soboleva N.N., Nikolaeva E.P., Makarov A.V., Malygina I.Yu. The influence of chromium carbide additive on the structure and abrasive wear resistance of the NiCrBSi coating formed by laser cladding. *Vektor nauki Tolyattinskogo gosudarstvennogo universiteta*, 2020, no. 1, pp. 68–76. DOI: 10.18323/2073-5073-2020-1-68-76.

## Влияние мегапластической деформации в камере Бриджмена на фазовые превращения, коррозионное поведение и микротвердость титана марок ВТ1-00 и ВТ1-0

© 2020

*Чертаева Алиса Олеговна*<sup>1</sup>, младший научный сотрудник МФМ-1  
Научного центра металловедения и физики металлов

*Шурыгина Надежда Александровна*<sup>2</sup>, кандидат физико-математических наук,  
старший научный сотрудник МФМ-1 Научного центра металловедения и физики металлов

*Глезер Александр Маркович*<sup>3</sup>, доктор физико-математических наук, профессор,  
директор Научного центра металловедения и физики металлов

*Центральный научно-исследовательский институт черной металлургии имени И.П. Бардина, Москва (Россия)*

\*E-mail: [alice\\_raduga@mail.ru](mailto:alice_raduga@mail.ru)

<sup>1</sup>ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-3952-9556>

<sup>2</sup>ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-2273-0963>

<sup>3</sup>ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-3491-1326>

**Аннотация:** Титан и его сплавы благодаря сочетанию легкости, высокой удельной прочности, коррозионной стойкости представляют интерес во многих областях промышленности – машиностроении, судостроении, авиационном. Для применения в области медицины технически чистый титан наиболее предпочтителен из-за высокой биосовместимости и отсутствия в нем токсичных элементов. Чистый титан обладает высокой пластичностью и коррозионной стойкостью, однако уступает титановым сплавам по другим механическим характеристикам, таким как предел прочности, предел текучести, твердость. Перспективным методом повышения прочности титана до уровня сильно легированных сплавов является мегапластическая деформация (МПД). Работа посвящена изучению влияния МПД в камере Бриджмена на структуру (фазовые превращения, происходящие в чистом титане марок ВТ1-00 и ВТ1-0), коррозионную стойкость и микротвердость. Кручением под высоким давлением (КВД) получены образцы с разной степенью деформации: от 0,25 до 4 оборотов подвижной наковальни. Проведены исследования полученных образцов методами рентгеноструктурного анализа, электрохимических испытаний. Исследован фазовый состав образцов титана двух марок, содержащих 0,1 и 0,3 % примесей, до и после МПД. Установлено, что КВД приводит к образованию двухфазной смеси  $\alpha+\omega$ . Показан положительный эффект МПД на механические свойства титана. Микротвердость деформированного материала увеличивается по сравнению с исходным состоянием, при этом не происходит ухудшения коррозионной стойкости в исследованной среде. Титан при всех режимах деформации находится в пассивном состоянии. Для сплава ВТ1-0 стационарные потенциалы коррозии образцов после КВД имеют более положительное значение по сравнению с исходным недеформированным материалом.

**Ключевые слова:** сверхчистый титан; технически чистый титан; мегапластическая деформация (МПД); камера Бриджмена; фазовые превращения; коррозионная стойкость; микротвердость; кручение под высоким давлением (КВД); ВТ1-00; ВТ1-0.

**Благодарности:** Авторы выражают благодарность профессору А.Г. Ракочу за плодотворное обсуждение результатов измерения электрохимических свойств, а также РФФИ за финансовую поддержку (грант № 18-08-00640а).

Статья подготовлена по материалам докладов участников IX Международной школы «Физическое материаловедение» (ШФМ-2019) с элементами научной школы для молодежи, Тольятти, 9–13 сентября 2019 года.

**Для цитирования:** Чертаева А.О., Шурыгина Н.А., Глезер А.М. Влияние мегапластической деформации в камере Бриджмена на фазовые превращения, коррозионное поведение и микротвердость титана марок ВТ1-00 и ВТ1-0 // Вектор науки Тольяттинского государственного университета. 2020. № 1. С. 77–85. DOI: 10.18323/2073-5073-2020-1-77-85.

### ВВЕДЕНИЕ

Титан является одним из самых прочных конструктивных материалов. Титановые сплавы применяются во многих областях промышленности (машиностроении, судостроении, авиационном) благодаря высокой удельной прочности, пластичности, жаропрочности, высокой устойчивости к появлению коррозии в агрессивных средах и долговечности. Технически чистый титан представляет особый интерес для медицины вви-

ду высокой биосовместимости, коррозионной стойкости и отсутствия в нем токсичных элементов. Металл не окисляется и не вызывает аллергических реакций у пациентов, что позволяет применять титан в производстве пластин для поврежденных костей и в качестве протезов [1]. Для обеспечения долговечности изготавливаемых медицинских изделий титан должен обладать значительной механической прочностью, особенно под действием динамических нагрузок, и низким модулем упругости, близким к модулю костной ткани [2].

Повысить прочность титана возможно путем экстремальных воздействий на материал. К таким воздействиям относится мегапластическая деформация (МПД) [3; 4].

МПД металлов характеризуется образованием фрагментированных структур субмикронного размера [5; 6] и одновременным протеканием динамических рекристаллизационных процессов при комнатных температурах [7]. Исследование технически чистого титана представляет особый интерес ввиду минимальной степени влияния атомов примесей или избыточных фаз на процессы структурообразования при пластической деформации.

Изучение влияния измельчения зерна на коррозионную стойкость технически чистого титана существует лишь в ограниченном числе исследований [8–10], и в настоящее время данные несколько противоречивы [11–13]. Согласно современным теоретическим представлениям, коррозия наноструктурированных материалов должна ускоряться в активных средах. Однако результаты исследований коррозионных свойств ряда металлических ультрамелкозернистых (УМЗ) материалов свидетельствуют о более сложной зависимости [14].

УМЗ Ti, полученный равноканальным угловым прессованием, на 30 % более устойчив к коррозии, чем его крупнозернистый (КЗ) аналог как в растворе HCl, так и в H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> [8]. В моделируемой жидкости организма коррозионная стойкость УМЗ Ti, оцененная методом экстраполяции Тафеля, была в 10 раз выше по сравнению с необработанным технически чистым титаном [11]. Не было отмечено существенного влияния размера зерна УМЗ Ti, обработанного РКУП, на коррозионную стойкость в 0,16 М NaCl [9]. Установлено, что образцы наноструктурированного технически чистого Ti, обработанного КВД под давлением 6,0 ГПа, после 5 оборотов имеют более низкую коррозионную стойкость в фосфатном буферном растворе по сравнению с необработанными образцами КЗ титана [15].

В работе [16] показано, что характер изменения массы образцов с субмикроструктурной (СМК) структурой принципиально отличается от КЗ Ti. По окончании периода индукции (~8–12 суток) растворение СМК-образцов протекает намного более интенсивно и в некоторых случаях может носить катастрофический характер.

Другие исследователи, наоборот, отмечают, что потеря массы крупнокристаллических образцов чистого титана в 3,5 % NaCl наиболее интенсивна и ее зависимость от времени носит линейный характер, в то время как для образцов, подвергнутых интенсивной пластической деформации (ИПД), она замедляется со временем [17].

Таким образом, в настоящее время нет надежных литературных данных, касающихся коррозионной стойкости титана после КВД. Недостаточно изученным ос-

тается вопрос о влиянии МПД на стойкость титана при длительной выдержке в коррозионной среде, поведение металла при большой анодной поляризации и увеличении окислительной способности электролита.

Цель работы – выявление закономерностей влияния степени деформации при кручении под высоким давлением в камере Бриджмена на электрохимическое поведение титана марок ВТ1-00 и ВТ1-0 с учетом длительной выдержки в коррозионной среде, микротвердость и фазовые превращения, протекающие в материале.

## ОБРАЗЦЫ И МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЙ

В качестве материала для исследований были выбраны технически чистый (ВТ1-0) и максимально технически чистый (ВТ1-00) титан для изучения влияния небольшого количества примесей на изменение структуры и коррозионной стойкости в процессе МПД. Химический состав образцов соответствует ГОСТ 19807-91, он приведен в таблице 1.

Исходные пластины титана 10×10 мм толщиной 50 мкм были подвергнуты деформации кручением под высоким квазигидростатическим давлением ( $P=6$  ГПа) в камере Бриджмена. Эксперимент проводился при комнатной температуре со скоростью вращения подвижного бойка 1 об/мин. Число оборотов подвижной наковальни ( $N$ ) составляло 1/4; 1/2; 1; 2; 3 и 4.

Рентгеноструктурный анализ проводился на дифрактометре ДРОН-3 с использованием излучения CuK $\alpha$  ( $\lambda=1,54178$  Å). Анализ производился со всей плоскости образца. Точность измерений периода решетки составила  $\pm 0,0005$  Å.

Оценка коррозионной стойкости образцов проводилась с использованием потенциостата ИРС-Рго 3А. Электрохимические исследования проводили в трехэлектродной ячейке. Рабочим электродом служила одна из сторон плоского дискообразного образца, остальная поверхность изолировалась. Потенциалы исследуемых образцов измеряли относительно насыщенного хлорид-серебряного электрода сравнения (ХСЭ) и пересчитывали на водородную шкалу (нормальный водородный электрод – н. в. э.).

Исследование коррозионного поведения титана проводилось в 1 М HCl. За величину стационарного потенциала коррозии ( $E_{cor}$ ) принимали значение потенциала образца после выдержки в коррозионной среде без поляризации в течение 1 ч. Поляризационные кривые снимали на образцах после бестоковой выдержки из катодной области ( $-0,3$  В) в анодную (до  $\sim 3 \div 3,5$  В) со скоростью развертки  $V_E=1$  мВ/с. При проведении длительных коррозионных испытаний образцы более

Таблица 1. Химический состав материала, % (ГОСТ 19807-91)  
Table 1. Chemical composition of a material, % (GOST 19807-91)

Марка	Fe	C	Si	N	Ti	O	H	Примеси
ВТ1-00	<0,15	<0,05	<0,08	<0,04	99,58–99,90	<0,1	<0,008	прочих 0,1
ВТ1-0	<0,25	<0,07	<0,1	<0,04	99,24–99,70	<0,2	<0,01	прочих 0,3

трех месяцев выдерживались при комнатной температуре в исследуемой среде, при этом через определенные промежутки времени производилась фиксация бестоковой стационарного потенциала  $E_{cor}$ .

При определении микротвердости (HV) использовали метод Виккерса (ГОСТ Р ИСО 6507-1-2007). Измерения выполнялись на микротвердомере LECO M 400A. Нагрузка составляла 50 г при времени нагружения 5 с. Замеры HV проводились примерно на половине радиуса дискообразных образцов.

## РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

### Рентгеноструктурный анализ

По результатам рентгеноструктурного анализа было установлено, что исходная структура сплавов VT1-00 и VT1-0 полностью состоит из  $\alpha$ -Ti. После кручения образцов под высоким квазигидростатическим давлением обнаружено появление пиков на дифрактограммах, соответствующих линиям гексагональной  $\omega$ -фазы титана, что подтверждает ранее проведенные исследования [18; 19].

После деформации сплава VT1-0  $\omega$ -фаза появляется при  $N=1/4$  в количестве  $V_{\omega}=0,08$ , и ее относительный объем плавно увеличивается с увеличением  $N$  до  $V_{\omega}=0,23$  ( $N=4$ ). Для сплава VT1-00  $\omega$ -фаза резко возрастает уже при малых степенях МПД, ее количество при  $N=1/4$  достигает  $V_{\omega}=0,37$  и затем практически не изменяется с увеличением степени деформации (рис. 1).

### Коррозионная стойкость

Высокая коррозионная стойкость титана обусловлена быстрым образованием на его поверхности защит-

ной пассивной пленки (толщиной 2–6 нм), которая препятствует непосредственному контакту металла с коррозионно-активной средой. Оксидная пленка образуется на поверхности Ti как при окислении на воздухе, так и при водном окислении, в сильно окислительных и слабоокислых растворах [20].

Влияние МПД на коррозионную стойкость материала можно оценить путем сопоставления величин стационарных потенциалов исследуемых образцов. Как видно из графика на рис. 2, для всех исследованных образцов стационарный потенциал в 1 М HCl положителен ( $E_{cor}>0$ ), что указывает на пассивное состояние сплавов VT1-0 и VT1-00 и их коррозионную стойкость в выбранной среде.

Для прогнозирования коррозионной стойкости и склонности к пассивации исследуемых образцов при увеличении окислительной способности среды проведены потенциодинамические исследования (рис. 3, рис. 4). На рис. 3 видно, что исходный титан VT1-0 находится в пассивном состоянии и не растворяется до  $\sim 2,2$  В. Кручение образцов под высоким давлением влияет на вид анодных поляризационных кривых: при потенциалах около 1,25 В на кривых обнаружены пики пассивации, возрастающие с увеличением степени деформации.

Однако все образцы после КВД (кроме  $N=4$  об.) сохраняют пассивное состояние в области потенциалов более 3 В, в отличие от исходного образца с крупнозернистой структурой.

Для титана марки VT1-00 наблюдается несколько иной характер анодных поляризационных кривых (рис. 4). Недеформированный титан абсолютно инертен и не растворяется на всей рассматриваемой области потенциалов (до 4,5 В). На поляризационных кривых продеформированных образцов наблюдаются небольшие пики пассивации

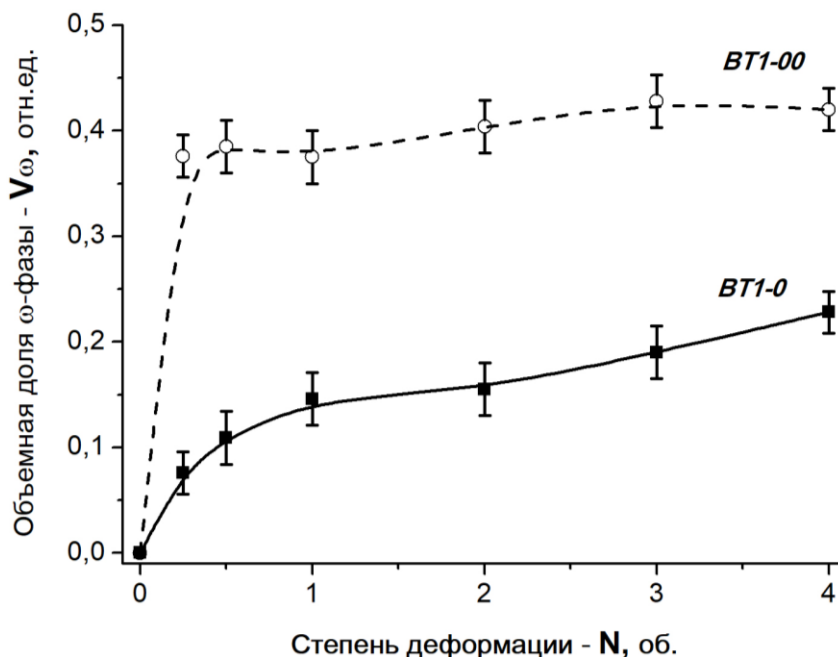
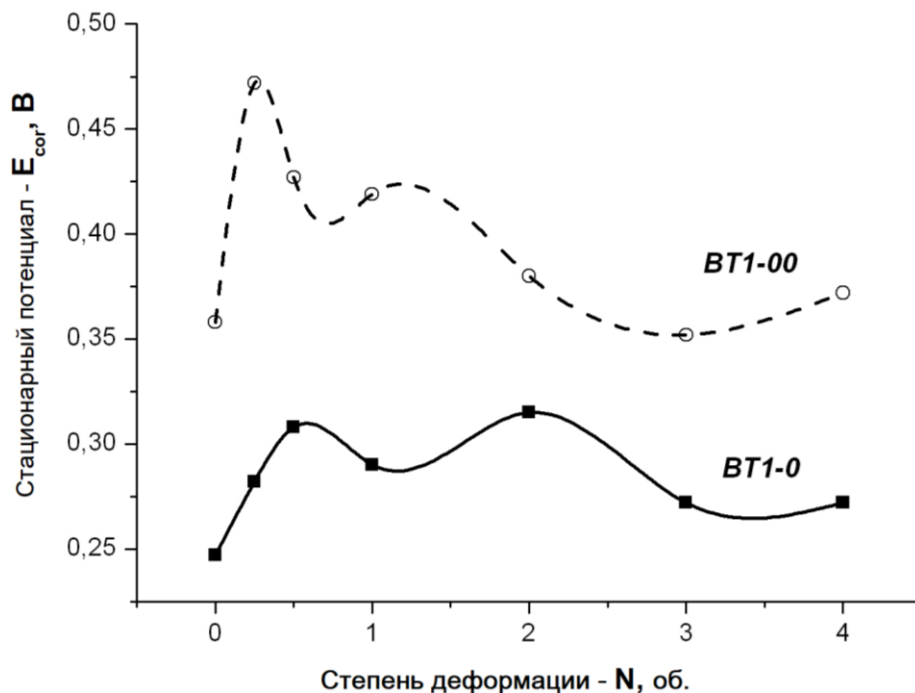


Рис. 1. Объемная доля  $\omega$ -фазы ( $V_{\omega}$ ) после КВД ( $N=1/4 - 4$  об.) титана марок VT1-0 (сплошная линия) и VT1-00 (пунктирная линия)

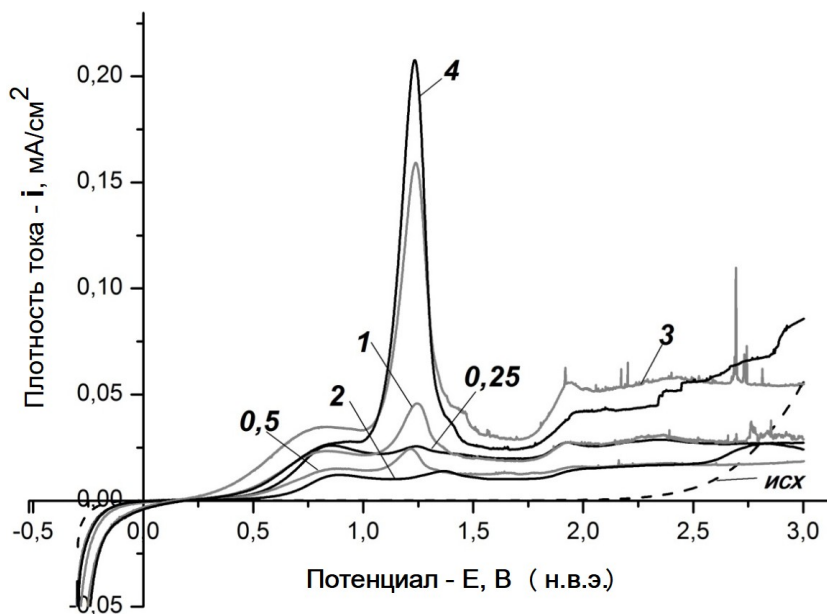
Fig. 1.  $\omega$ -phase volume ratio ( $V_{\omega}$ ) after HPT ( $N=1/4 - 4$  rev.) of VT1-0 (solid line) and VT1-00 (dotted line) titanium



**Рис. 2.** Влияние степени деформации  $N$  на изменение стационарного потенциала коррозии титана марок VT1-0 (сплошная линия) и VT1-00 (пунктирная линия) в 1 М HCl при 25 °С.

Цифрами указано значение  $N$

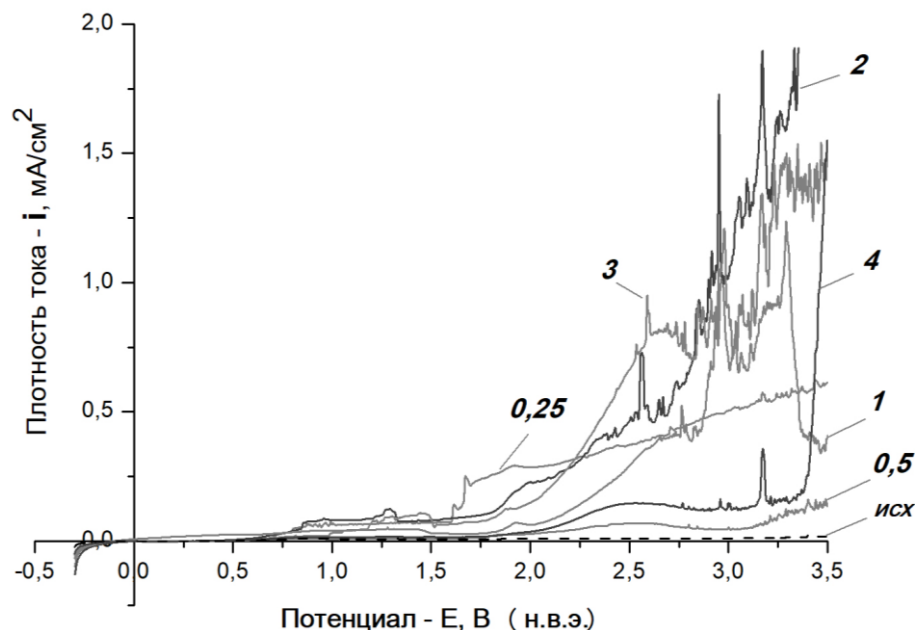
**Fig. 2.** The influence of the degree of deformation  $N$  on the change in the stationary corrosion potential of VT1-0 (solid line) and VT1-00 (dotted line) titanium in 1 M HCl at 25 °С.  $N$  value is indicated in figures



**Рис. 3.** Поляризационные кривые образцов титана VT1-0 разных степеней деформации (значение  $N$  указано цифрами), коррозионная среда – 1М HCl

**Fig. 3.** Polarization curves of the VT1-0 titanium samples of different degrees of deformation ( $N$  value is indicated in figures), corrosive medium – 1M HCl





**Рис. 4.** Поляризационные кривые образцов титана VT1-00 разных степеней деформации (значение  $N$  указано цифрами), коррозионная среда – 1 М HCl  
**Fig. 4.** Polarization curves of the VT1-00 titanium samples of different degrees of deformation ( $N$  value is indicated in figures), corrosive medium – 1 М HCl

при 1,25 В, величина которых не коррелирует со степенью деформации. При дальнейшей развертке потенциала (более 2 В) плотность тока начинает возрастать, что говорит об ухудшении защитных свойств оксидной пленки.

Длительная выдержка образцов VT1-0 в коррозионной среде с периодическим измерением стационарного потенциала подтвердила образование прочной пассивной пленки, которая не дает растворяться титану с течением времени. Материал при всех степенях деформации находится в пассивном состоянии ( $E_{cor} > 0$ ). После трехмесячной выдержки в коррозионной среде наблюдается увеличение коррозионной стойкости всех образцов (рис. 5).

#### Механические свойства (микротвердость)

Результаты измерения микротвердости (HV) титана двух марок в зависимости от количества оборотов  $N$  представлены на рис. 6. Уже при малых степенях деформации ( $N=1/4$ ) микротвердость марки VT1-0 возрастает с 2,6 до 3,75 ГПа, для титана VT1-00 – с 2,35 до 2,95 ГПа, затем изменяется незначительно.

### ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ИССЛЕДОВАНИЙ

В работе подтверждено протекание фазового превращения мартенситного типа  $\alpha \rightarrow \omega$  в процессе КВД титана в камере Бриджмена при комнатной температуре. В сплаве марки VT1-00, содержащем минимальное количество примесей, уже при малых степенях МПД образуется большое количество  $\omega$ -фазы ( $V_\omega=0,37$ ), примерно в 4 раза больше по сравнению с титаном VT1-0, и далее практически не изменяется с увеличением степени деформации.

Максимально технически чистый титан VT1-00 более инертен и коррозионностоек (потенциалы стационарной коррозии исходного и продеформированных образцов более электроположительны) в 1 М HCl по сравнению с титаном VT1-0. Увеличение степени деформации до трех оборотов и более приводит к понижению стационарного потенциала  $E_{cor}$  и выходу на уровень коррозионной стойкости исходного материала.

Длительная выдержка более 90 суток в 1 М HCl при 25 °С не оказывает влияния на коррозионную стойкость титана VT1-0. Исходный и продеформированный материалы находятся в пассивном состоянии ( $E_{cor} > 0$ ) и не подвержены коррозии.

Пики пассивации, наблюдаемые на анодных поляризационных кривых деформированных образцов в области потенциалов  $\sim 1,25$  В (н. в. э.), возможно, связаны с избирательным растворением  $\omega$ -фазы. Для сплава VT1-00 количество  $\omega$ -фазы практически не изменяется от  $1/4$  до 4 оборотов, в связи с чем не наблюдается корреляции между величиной плотности тока пассивации и степенью деформации, в отличие от сплава VT1-0, где количество  $\omega$ -фазы плавно возрастает (рис. 1).

МПД значительно повышает микротвердость титана. На зависимости  $HV(N)$  для VT1-0 наблюдается резкое возрастание микротвердости при  $N < 1$ , затем выход на насыщение при  $N \geq 2$ ; для марки VT1-00 микротвердость возрастает до  $N < 0,5$ , затем незначительно снижается при  $N=1$  и далее практически не изменяется от степени деформации. Микротвердость титана, содержащего меньшее количество примесей, ниже значений HV титана марки VT1-0 для всех рассматриваемых степеней деформации.

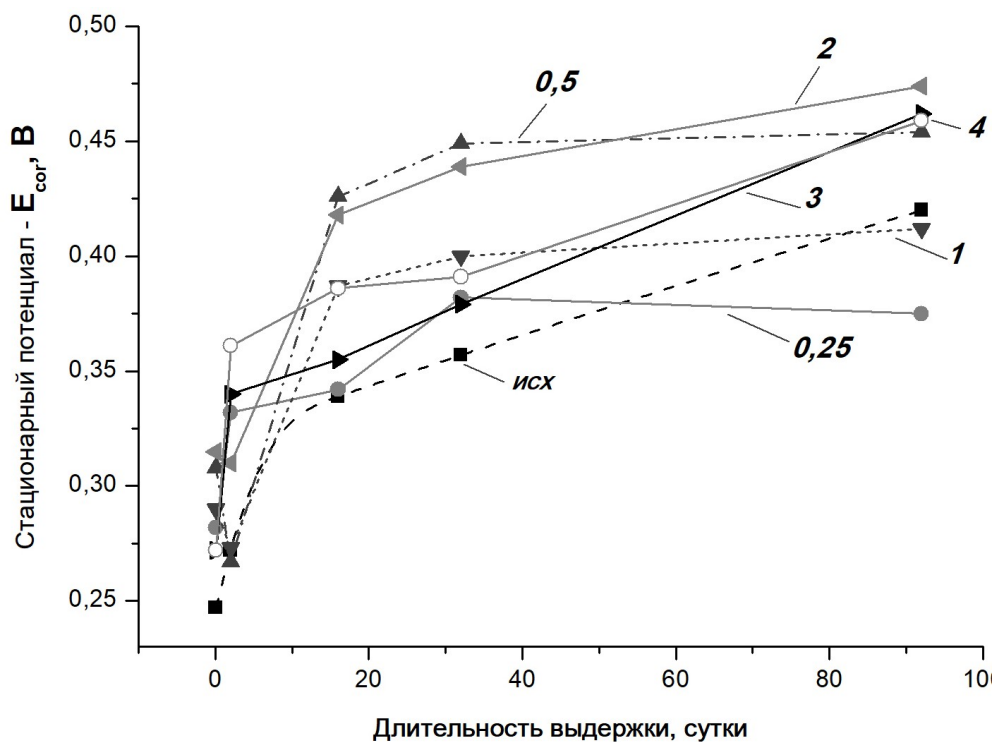


Рис. 5. Влияние длительности выдержки образцов титана VT1-0 при разных степенях деформации в 1 М HCl на стационарный потенциал коррозии

Fig. 5. The influence of holding of VT1-0 titanium samples with different degrees of deformation in 1 M HCl on the stationary corrosion potential

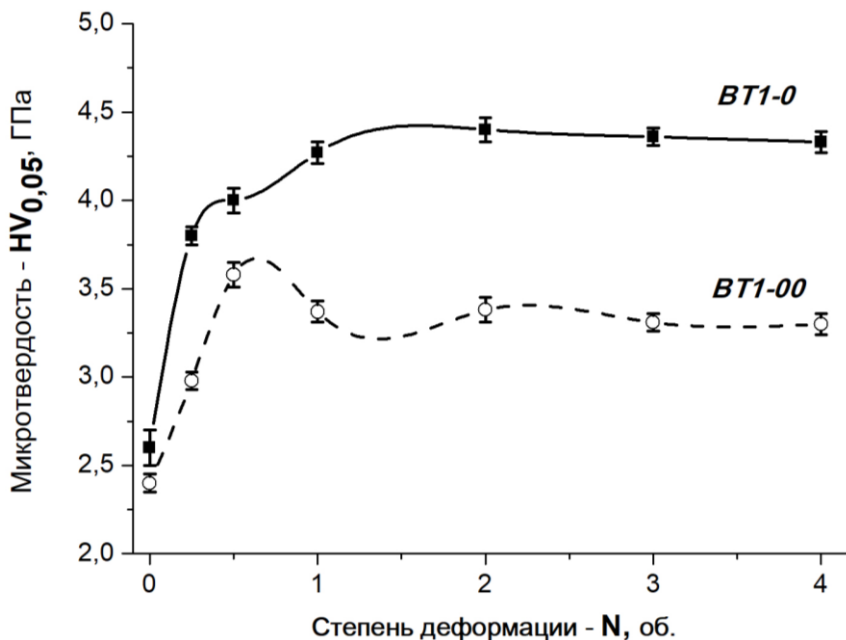


Рис. 6. Зависимость микротвердости HV от степени деформации (числа оборотов подвижной наковальни  $N=1/4 \div 4$ ) титана марок VT1-0 (сплошная линия) и VT1-00 (пунктирная линия)

Fig. 6. The dependence of microhardness HV on the degree of deformation (the number of revolutions of a movable anvil is  $N=1/4 \div 4$ ) of VT1-0 (solid line) and VT1-00 (dotted line) titanium

## ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1. Подтверждено протекание фазового превращения  $\alpha \rightarrow \omega$  мартенситного типа при мегапластической деформации титана.

2. Титан марки ВТ1-00 более коррозионностоек в 1 М НСl по сравнению с ВТ1-0. Потенциалы стационарной коррозии ( $E_{cor}$ ) образцов после кручения электроположительнее исходных. Данный факт указывает на улучшение коррозионной стойкости материала в исследуемой среде после деформации. Наиболее положительные величины  $E_{cor}$  получены для образцов, подвергнутых кручению под высоким давлением 0,5 и 2 об. (ВТ1-0) и 0,25 об. (ВТ1-00).

3. Длительная выдержка образцов в кислой среде 1 М НСl не влияет на коррозионную стойкость титана ВТ1-0, подвергнутого мегапластической деформации. Материал находится в пассивном состоянии и не растворяется.

4. При больших анодных поляризациях и увеличении окислительной способности среды возможно избирательное растворение  $\omega$ -фазы, образующейся в процессе мегапластической деформации. В сплаве ВТ1-00 при кручении образуется большее количество  $\omega$ -фазы, что может отрицательно сказаться на коррозионной стойкости материала в более сильных окислителях.

5. Установлено, что микротвердость HV титана увеличивается в результате деформации более чем в 1,5 раза. При увеличении количества оборотов микротвердость выходит на насыщение для титана марки ВТ1-0 и немного снижается после  $N \geq 2$  для ВТ1-00.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Rack H.J., Qazi J.I. Titanium alloys for biomedical applications // *Materials Science and Engineering C*. 2006. Vol. 26. № 8. P. 1269–1277.
- Кардашев Б.К., Нарыкова М.В., Бетехтин В.И., Кадомцев А.Г. Влияние интенсивной пластической деформации на упругие свойства Ti и его сплавов // *Физическая мезомеханика*. 2019. Т. 22. № 3. С. 71–76.
- Глезер А.М. Современные методы создания высокопрочных многофункциональных материалов // *Прочность неоднородных структур – ПРОСТ 2018: сборник трудов IX Евразийской научно-практической конференции*. М., 2018. С. 7.
- Латыш В.В., Бурлаков И.А., Забельян Д.М., Алимов А.И., Петров П.А., Степанов Б.А., Бач Ву Чонг. Повышение прочности технического титана ВТ1-0 методом интенсивной пластической деформации // *Проблемы машиностроения и надежности машин*. 2018. № 6. С. 54–60.
- Zhilyaev A.P., Langdon T.G. Using high-pressure torsion for metal processing: Fundamentals and applications // *Progress in Materials Science*. 2008. Vol. 53. № 6. P. 893–979.
- Рыбин В.В. Большие пластические деформации и разрушение металлов. М.: Металлургия, 1986. 224 с.
- Шурыгина Н.А., Чертаева А.О., Глезер А.М., Дьяконов Д.Л., Щетинин И.В., Сундеев Р.В., Томчук А.А., Мурадимова Л.Ф. Влияние температуры мегапластической деформации в камере бриджмена на особенности формирования структуры и физико-

- химических свойств титана (ВТ1-0) // *Известия Российской академии наук. Серия физическая*. 2018. Т. 82. № 9. С. 1226–1238.
- Balyanov A., Kutnyakova J., Amirkhanova N.A., Stolyarov V.V., Valiev R.Z., Liao X.Z., Zhao Y.H., Jiang Y.B., Xu H.F., Lowe T.C., Zhu Y.T. Corrosion resistance of ultra-fine-grained Ti // *Scripta Materialia*. 2004. Vol. 51. № 3. P. 225–229.
  - Hoseini M., Shahryari A., Omanovic S., Szpunar J.A. Comparative effect of grain size and texture on the corrosion behaviour of commercially pure titanium processed by equal channel angular pressing // *Corrosion Science*. 2009. Vol. 51. № 12. P. 3064–3067.
  - Ralston K.D., Birbilis N. Effect of grain size on corrosion: A review // *Corrosion*. 2010. Vol. 66. № 7. P. 0750051–07500513.
  - Balakrishnan A., Lee B.C., Kim T.N., Panigrahi B.B. Corrosion behaviour of ultra fine grained titanium in simulated body fluid for implant application // *Trends in Biomaterials and Artificial Organs*. 2008. Vol. 22. № 1. P. 54–60.
  - Амирханова Н.А., Валиев Р.З., Александров И.В., Исламгалиев Р.К., Кутнякова Ю.Б., Адашева С.Л., Черняева Е.Ю., Балянов А.Г., Даутова А.Т., Хайдаров Р.Р. Влияние равноканального углового прессования на коррозионное поведение ультрамелкозернистых материалов: никеля, алюминиевых сплавов, титанового сплава ВТ 1-0, магниевого сплава и УМЗ меди, полученной по различным маршрутам // *Вестник Уфимского государственного авиационного технического университета*. 2006. Т. 7. № 3. С. 42–51.
  - Nie M., Wang C.T., Qu M., Gao N., Wharton J.A., Langdon T.G. The corrosion behavior of commercial purity titanium processed by high-pressure torsion // *Journal of Materials Science*. 2014. Vol. 49. № 7. P. 2824–2831.
  - Klevtsov G.V., Valiev R.Z., Klevtsova N.A., Merson E.D., Pigaleva I.N. Corrosion resistance of steels with ultrafine grained structure in hydrogen sulfide environment // *Letters on Materials*. 2019. Vol. 9. № 3. P. 282–287.
  - Faghihi S., Li D., Szpunar J.A. Tribocorrosion behaviour of nanostructured titanium substrates processed by high-pressure torsion // *Nanotechnology*. 2010. Vol. 21. № 48. P. 485703.
  - Божко П.В., Коршунов А.В., Ильин А.П., Лотков А.И., Раточка И.В. Электрохимическое поведение пластически деформированного титана в растворах серной кислоты // *Известия Томского политехнического университета*. 2011. Т. 319. № 3. С. 17–24.
  - Semenov V.I., Huang S.-J., Tontchev N., Valiev R.R., Belov P.A., Bogale D., Wang A. Corrosion behavior of commercially-pure titanium with different microstructures // *Materials science. Non-equilibrium phase transformations*. 2017. Vol. 3. № 5. P. 167–171.
  - Хлебникова Ю.В., Егорова Л.Ю., Пилюгин В.П., Суаридзе Т.Р., Пацелов А.М. Эволюция структуры монокристалла  $\alpha$ -титана при интенсивной пластической деформации кручением под давлением // *Журнал технической физики*. 2015. Т. 85. № 7. С. 60–68.
  - Жиляев А.П., Попов В.А., Шарафутдинов А.Р., Даниленко В.Н., Жиляев А.П. Индуцированная сдвигом

- под давлением метастабильная  $\omega$ -фаза в титане // Письма о материалах. 2011. Т. 1. № 4. С. 203–207.
20. Balakrishnan A., Lee B.C., Kima T.N., Panigrahi B.B. Corrosion behavior of ultra fine grained titanium in simulated body fluid for implant application // Trends in Biomaterials and Artificial Organs. 2008. Vol. 22. № 1. P. 58–64.
- REFERENCES**
1. Rack H.J., Qazi J.I. Titanium alloys for biomedical applications. *Materials Science and Engineering C*, 2006, vol. 26, no. 8, pp. 1269–1277.
  2. Kardashev B.K., Narykova M.V., Betekhtin V.I., Kadomtsev A.G. Evolution of elastic properties of Ti and its alloys due to severe plastic deformation. *Fizicheskaya mezomekhanika*, 2019, vol. 22, no. 3, pp. 71–76.
  3. Glezer A.M. Modern methods of creating high-strength multifunctional materials. *Sbornik trudov IX Evraziyskoy nauchno-prakticheskoy konferentsii "Prochnost neodnorodnykh struktur – PROST 2018"*. Moscow, 2018. P. 7.
  4. Latysh V.V., Burlakov I.A., Zabel'yan D.M., Alimov A.I., Petrov P.A., Stepanov B.A., Chong B.V. Increasing the strength of commercial titanium VT1-0 using the method of severe plastic deformation. *Journal of machinery manufacture and reliability*, 2018, vol. 47, no. 6, pp. 525–531.
  5. Zhilyaev A.P., Langdon T.G. Using high-pressure torsion for metal processing: Fundamentals and applications. *Progress in Materials Science*, 2008, vol. 53, no. 6, pp. 893–979.
  6. Rybin V.V. *Bolshie plasticheskie deformatsii i razrushenie metallov* [Large plastic deformation and fracture of metals]. Moscow, Metallurgiya Publ., 1986. 224 p.
  7. Shurygina N.A., Cheretaeva A.O., Glezer A.M., D'yakonov D.L., Shchetinin I.V., Sundeev R.V., Tomchuk A.A., Muradimova L.F. Effect of the temperature of megaplastic deformation in a Bridgman chamber on the formation of structures and the physicochemical properties of titanium (BT1-0). *Bulletin of the Russian Academy of Sciences: Physics*, 2018, vol. 82, no. 9, pp. 1113–1124.
  8. Balyanov A., Kutnyakova J., Amirkhanova N.A., Stolyarov V.V., Valiev R.Z., Liao X.Z., Zhao Y.H., Jiang Y.B., Xu H.F., Lowe T.C., Zhu Y.T. Corrosion resistance of ultra-fine-grained Ti. *Scripta Materialia*, 2004, vol. 51, no. 3, pp. 225–229.
  9. Hoseini M., Shahryari A., Omanovic S., Szipunar J.A. Comparative effect of grain size and texture on the corrosion behaviour of commercially pure titanium processed by equal channel angular pressing. *Corrosion Science*, 2009, vol. 51, no. 12, pp. 3064–3067.
  10. Ralston K.D., Birbilis N. Effect of grain size on corrosion: A review. *Corrosion*, 2010, vol. 66, no. 7, pp. 0750051–07500513.
  11. Balakrishnan A., Lee B.C., Kim T.N., Panigrahi B.B. Corrosion behaviour of ultra fine grained titanium in simulated body fluid for implant application. *Trends in Biomaterials and Artificial Organs*, 2008, vol. 22, no. 1, pp. 54–60.
  12. Amirkhanova N.A., Valiev R.Z., Aleksandrov I.V., Islamgaliev R.K., Kurdyakov Yu.B., Adasheva S.L., Chernyaeva E.Yu., Balyanov A.G., Dautov A.T., Khaydarov R.R. The effect of equal-channel angular pressing on the corrosion behavior of ultrafine-grained materials: nickel, aluminum alloys, titanium alloy VT 1-0, magnesium alloy and UFG of copper obtained by various routes. *Vestnik Ufimskogo gosudarstvennogo aviatsionnogo tekhnicheskogo universiteta*, 2006, vol. 7, no. 3, pp. 42–51.
  13. Nie M., Wang C.T., Qu M., Gao N., Wharton J.A., Langdon T.G. The corrosion behavior of commercial purity titanium processed by high-pressure torsion. *Journal of Materials Science*, 2014, vol. 49, no. 7, pp. 2824–2831.
  14. Klevtsov G.V., Valiev R.Z., Klevtsova N.A., Merson E.D., Pigaleva I.N. Corrosion resistance of steels with ultrafine grained structure in hydrogen sulfide environment. *Letters on Materials*, 2019, vol. 9, no. 3, pp. 282–287.
  15. Faghihi S., Li D., Szipunar J.A. Tribocorrosion behaviour of nanostructured titanium substrates processed by high-pressure torsion. *Nanotechnology*, 2010, vol. 21, no. 48, p. 485703.
  16. Bozhko P.V., Korshunov A.V., Ilyin A.P., Lotkov A.I., Ratochka I.V. Electrochemical behavior of plastically deformed titanium in sulfuric acid solutions. *Izvestiya Tomskogo politekhnicheskogo universiteta*, 2011, vol. 319, no. 3, pp. 17–24.
  17. Semenov V.I., Huang S.-J., Tontchev N., Valiev R.R., Belov P.A., Bogale D., Wang A. Corrosion behavior of commercially-pure titanium with different microstructures. *Materials science. Non-equilibrium phase transformations*, 2017, vol. 3, no. 5, pp. 167–171.
  18. Khlebnikova Yu.V., Egorova L.Yu., Pilyugin V.P., Suaridze T.R., Patselov A.M. Evolution of the structure of an  $\alpha$ -titanium single crystal during high-pressure torsion. *Technical physics. The Russian journal of applied physics*, 2015, vol. 60, no. 7, pp. 1005–1013.
  19. Zhilyaev A.P., Popov V.A., Sharafutdinov A.P., Danilenko V.N., Zhilyaev A.P. Shear induced  $\omega$ -phase in titanium. *Letters on materials*, 2011, vol. 1, no. 4, pp. 203–207.
  20. Balakrishnan A., Lee B.C., Kima T.N., Panigrahi B.B. Corrosion behavior of ultra fine grained titanium in simulated body fluid for implant application. *Trends in Biomaterials and Artificial Organs*, 2008, vol. 22, no. 1, pp. 58–64.

## The effect of megaplastic deformation in the Bridgman chamber on the phase transformations, corrosion behavior, and microhardness of pure VT1-00 and VT1-0 titanium

© 2020

*Alisa O. Cheretaeva*<sup>\*1</sup>, junior researcher of the Scientific Center of Metal Science and Metal Physics

*Nadezhda A. Shurygina*<sup>2</sup>, PhD (Physics and Mathematics),

senior researcher the Scientific Center of Metal Science and Metal Physics

*Aleksandr M. Glezer*<sup>3</sup>, Doctor of Sciences (Physics and Mathematics), Professor,

Director of the Scientific Center of Metal Science and Metal Physics

*Bardin Central Research Institute for Ferrous Metallurgy, Moscow (Russia)*

\*E-mail: [alice\\_raduga@mail.ru](mailto:alice_raduga@mail.ru)

<sup>1</sup>ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-3952-9556>

<sup>2</sup>ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-2273-0963>

<sup>3</sup>ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-3491-1326>

**Abstract:** Due to the combination of lightness, high specific strength and corrosion resistance, titanium and its alloys are highly interesting for applying in many areas of industry (mechanical engineering, shipbuilding, and aircraft manufacturing). Technically pure titanium is the first choice to be used in medicine because of its high biocompatibility and lack of toxic elements. Pure titanium has high ductility and corrosion resistance but it is inferior to titanium alloys in other mechanical characteristics, such as tensile strength, yield strength, and hardness. Megaplastic deformation (MPD) is a promising method for increasing the strength of titanium to the level of highly alloyed alloys. The paper deals with the study of the influence of MPD in the Bridgman chamber on the structure (phase transformations occurring in technically pure VT1-00 and VT1-0 titanium), corrosion resistance, and microhardness. Using the high-pressure torsion (HPT), the authors obtained samples with different degrees of deformation: from 0.25 to 4 revolutions of the movable anvil. The authors carried out the X-ray diffraction analysis and electrochemical tests of samples and studied the phase composition of titanium samples of two grades containing 0.1 and 0.3 % of impurities before and after MPD. The study identified that the HPT led to the formation of a two-phase mixture  $\alpha+\omega$ . The results showed the positive effect of MPD on the mechanical properties of titanium. The microhardness of the deformed material increases in comparison with the initial state, while there is no deterioration in the corrosion resistance in the studied environment. Under all deformation modes, titanium stays in a passive state. For the VT1-0 alloy, the stationary corrosion potentials of samples after HPT have a more positive value compared to the original undeformed material.

**Keywords:** ultra-pure titanium; technically pure titanium; megaplastic deformation; Bridgman chamber; phase transformations; corrosion resistance; microhardness; high-pressure torsion; VT1-00; VT1-0.

**Acknowledgements:** The authors express their gratitude to Professor A.G. Rakoch for the productive discussion of the results of measuring the electrochemical properties, as well as to the Russian Foundation for Basic Research for financial support (grant No. 18-08-00640a).

The paper was written on the reports of the participants of the IX International School of Physical Materials Science (SPM-2019) with elements of a scientific school for young adults, Togliatti, September 9–13, 2019.

**For citation:** Cheretaeva A.O., Shurygina N.A., Glezer A.M. The effect of megaplastic deformation in the Bridgman chamber on the phase transformations, corrosion behavior, and microhardness of pure VT1-00 and VT1-0 titanium. *Vektor nauki Tolyatinskogo gosudarstvennogo universiteta*, 2020, no. 1, pp. 77–85. DOI: 10.18323/2073-5073-2020-1-77-85.

## О механохимической коррозии трубы с отклонением по толщине под действием внешнего и внутреннего давления

© 2020

Чжао Шисян\*, магистрант

Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург (Россия)

\*E-mail: zhaoshixiang@yandex.ru

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-4731-1397>

**Аннотация:** Работа посвящена компьютерному моделированию внутренней механохимической коррозии линейной части длинных трубопроводов, находящихся под действием внутреннего и внешнего давления агрессивных сред. Полагается, что внешняя граница поперечного сечения трубы является круговой, а ее внутренняя граница – эллиптической. Задача исследуется в двухмерной постановке. Многие решения, касающиеся неравномерного коррозионно-механического износа, основаны на предположениях о сохранении определенной формы корродирующего изделия. Кроме того, аналитическое решение для идеальной трубы дает существенно завышенную долговечность в случае трубы с отклонением по толщине стенки даже в пределах стандартных допусков. Следовательно, хорошим подходом для решения подобных задач труб с дефектами является компьютерное моделирование. В работе проведен численный эксперимент для конкретного примера по изучению влияния отклонения по толщине трубы на ее долговечность при помощи метода конечных элементов (МКЭ) в среде MATLAB. Предложена модель для моделирования коррозионного процесса. Обнаружено, что даже слабое изменение толщины стенки трубы вызывает концентрацию напряжений, при этом наличие механохимической коррозии приводит к еще большей разнотолщинности. Кроме того, к заметному сокращению долговечности трубы приводит как утонение, так и утолщение ее стенки. При этом чем больше разность внутреннего и внешнего давления, тем сильнее проявляется механохимический эффект и тем меньше прогнозируемый срок службы изделия. Наибольший рост абсолютных значений напряжений наблюдается на внутренней поверхности трубы в тех точках, где ее толщина имеет минимальные значения.

**Ключевые слова:** механохимическая коррозия; конечно-элементный анализ; прочность; трубопровод; овальность трубы; отклонение по толщине.

**Благодарности:** Статья подготовлена по материалам докладов участников IX Международной школы «Физическое материаловедение» (ШФМ-2019) с элементами научной школы для молодежи, Тольятти, 9–13 сентября 2019 года.

**Для цитирования:** Чжао Ш. О механохимической коррозии трубы с отклонением по толщине под действием внешнего и внутреннего давления // Вектор науки Тольяттинского государственного университета. 2020. № 1. С. 86–91. DOI: 10.18323/2073-5073-2020-1-86-91.

### ВВЕДЕНИЕ

Механохимическая коррозия протекает при совместном воздействии на металл агрессивной среды и механических напряжений. Совместное действие химических полей и механической нагрузки сильнее, чем сумма их воздействий по отдельности [1–3]. Коррозионный процесс – гетерогенный (неоднородный), протекает на границе раздела металл – агрессивная среда, имеет сложный механизм. В большинстве случаев коррозия металлов происходит неравномерно по поверхности, имеются участки, на которых возникают локальные поражения. Коррозия металла снижает механическую прочность и меняет другие его свойства. Общая коррозия подразделяется на равномерную, неравномерную и избирательную. Равномерная коррозия протекает с одинаковой скоростью по всей поверхности металла; неравномерная – с неодинаковой скоростью на различных участках поверхности металла. При избирательной коррозии разрушаются отдельные компоненты сплава.

Большинство работ по расчету прочности элементов конструкций, эксплуатируемых в условиях коррозии под напряжением, посвящены равномерному износу [4–6]. Для равномерной коррозии элементов трубопроводов получен ряд аналитических решений [6–9]. Нерав-

номерный износ изучался в [10–12] с использованием анализа возмущений, вариационных методов и различных численных методов.

Многие решения, касающиеся неравномерного коррозионно-механического износа, основаны на предположениях о сохранении определенной формы корродирующего изделия [13–15], поэтому мало пригодны для нахождения точной конфигурации растворяемой поверхности. Следовательно, изучение возможности моделирования эволюции корродирующей поверхности без предвзятых предположений достаточно актуально.

Как известно, на практике трубы несколько отличаются по форме от идеального круглого цилиндра. Толщина стенки трубы не всегда постоянна не только по длине, но и в поперечном сечении. В частности, может наблюдаться овальность ее внутренней поверхности, в то время как внешняя поверхность остается почти круговой. В соответствии с известной моделью В. Долинского, скорость общей коррозии является линейной функцией от максимального по абсолютной величине нормального напряжения в соответствующих точках корродирующей поверхности. Задачи о коррозии под напряжением могут рассматриваться как начальные краевые задачи с неизвестными переменными границами. Поскольку структурная неустойчивость рассматриваемых

задач может вызвать расхождение применяемых численных процедур, для верификации результатов расчетов необходимо было использовать аналитическое решение для идеальной толстостенной трубы (т. е. без локальных утонений) под действием давления, полученное Ю. Прониной [16]. Однако упомянутое аналитическое решение для идеальной трубы дает существенно завышенную долговечность, если труба имеет отклонение по толщине стенки даже в пределах стандартных допусков.

Цель работы – исследование изменения напряженно-состояния толстостенной трубы с начальной овальностью ее внутренней поверхности в процессе внутренней механохимической коррозии под действием внутреннего и внешнего давления на основе модели коррозионной кинетики В. Долинского.

### МАТЕМАТИЧЕСКИЕ МОДЕЛИ МЕХАНОХИМИЧЕСКОЙ КОРРОЗИИ

Существуют различные математические модели коррозионной кинетики. В модели Долинского используется линейная зависимость скорости  $v(s,t)$  механохимической коррозии от эффективного напряжения  $\sigma$  [17], имеющая вид

$$v(s,t) = \frac{d\delta(s,t)}{dt} = a + m \cdot \sigma(s,t). \quad (1)$$

где  $a$  – скорость коррозии ненапряженного материала;  $m$  – постоянная, учитывающая влияние напряжений;  $s$  – координата поверхности;  $d\delta(s,t)$  – приращение глубины коррозионного растворения (в течение временного интервала  $dt$ ) в точке  $s$  в направлении нормали к контуру.

На основе выражения для удельной энергии деформации и ее непосредственной связи с химическим потенциалом была предложена квадратичная зависимость скорости химических реакций от квадратов компонент деформации, а следовательно, и напряжений [2, 5]. Квадратичная зависимость скорости коррозии от напряжения рассматривалась и в работе [4], где она, наряду с кубической зависимостью, вводилась как приближение экспоненциальной зависимости Гутмана – Зайнуллина [1] при разложении ее в ряд Тейлора по степеням напряжений.

### МЕТОД РЕШЕНИЯ ЗАДАЧИ

Постановленная задача является начальной краевой задачей с неизвестными переменными границами. Решение задачи проводится в конечно-элементном пакете в среде MATLAB. Тонкость реализации алгоритмов в MATLAB и некоторые проблемы, возникающие при изучении подобных задач, изложены в работах [18–20].

Задача исследуется в двухмерной постановке. Согласно [21], в качестве эффективного напряжения в уравнении (1) выбрано максимальное по абсолютной величине главное напряжение. Вследствие симметрии задачи, включая симметрию геометрии и граничных условий, рассматривается только половина поперечного сечения трубы, разбиение которой на конечные элементы представлено на рис. 1. Численные эксперименты показали, что использование в качестве расчетной модели четверти поперечного сечения трубы при

водит к недостаточно точным результатам. С учетом коррозии задача с изменяющейся геометрией является эволюционной. Для данного типа задачи необходимо ввести параметр  $dt$ , играющий роль шага по времени. На каждом новом шаге по времени каждый узел на контуре, соответствующем внутренней корродирующей поверхности, перемещается на расстояние, определяемое по формуле

$$d\delta(s,t) = v(s,t) \cdot dt = (a + m \cdot \sigma(s,t)) \cdot dt \quad (2)$$

по направлению внутренней нормали к контуру в данной точке. Поскольку при расчетах контур аппроксимируется ломаной, направление нормали в каждом узле можно определять как направление биссектрисы между двумя соответствующими элементами данной ломаной.

В результате алгоритм решения задачи можно сформулировать следующим образом.

(I) В начальный момент времени  $t = 0$  внутренний контур поперечного сечения имеет эллиптическую форму с известными полуосями  $A$  и  $B$  ( $A > B$ ), внешний контур является круговым с известным радиусом  $R$ . Заданы нормальные давления  $Pr$  и  $PR$ , действующие на внутренней и внешней поверхностях соответственно.

(II) Главные напряжения на внутренней поверхности поперечного сечения трубы в текущий момент времени находятся с помощью метода конечных элементов.

(III) При заданном шаге по времени  $dt$  смещения узлов внутреннего контура (а значит, и его новая форма) определяются по формуле (2); давления  $Pr$  и  $PR$  остаются неизменными.

Далее шаги (II) и (III) повторяются циклически до наступления предельного состояния (достижения предела прочности). Шаг по времени  $dt$  берется постоянным и определяется из численных экспериментов и проверки внутренней сходимости.

### РЕЗУЛЬТАТЫ РАСЧЕТОВ И ОБСУЖДЕНИЕ

В качестве примера была рассмотрена высокопрочная толстостенная труба с допустимой овальностью при следующих значениях входных параметров (рис. 1):

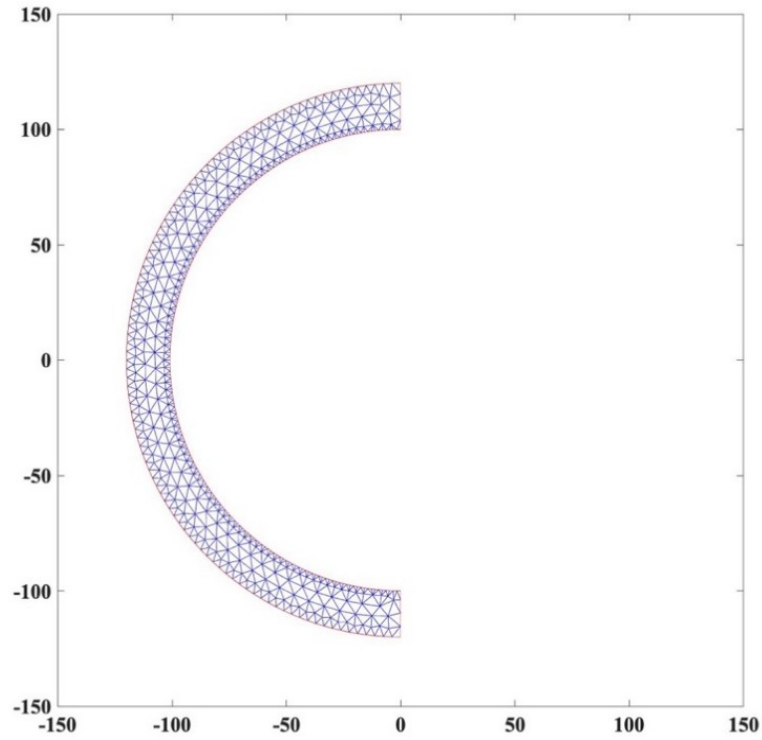
$$R = 120 [l_c], A = 101 [l_c], B = 100 [l_c], a = 0,1 [l_c/t_c],$$

$$m = -a/200 [l_c/(t_c \cdot p_c)],$$

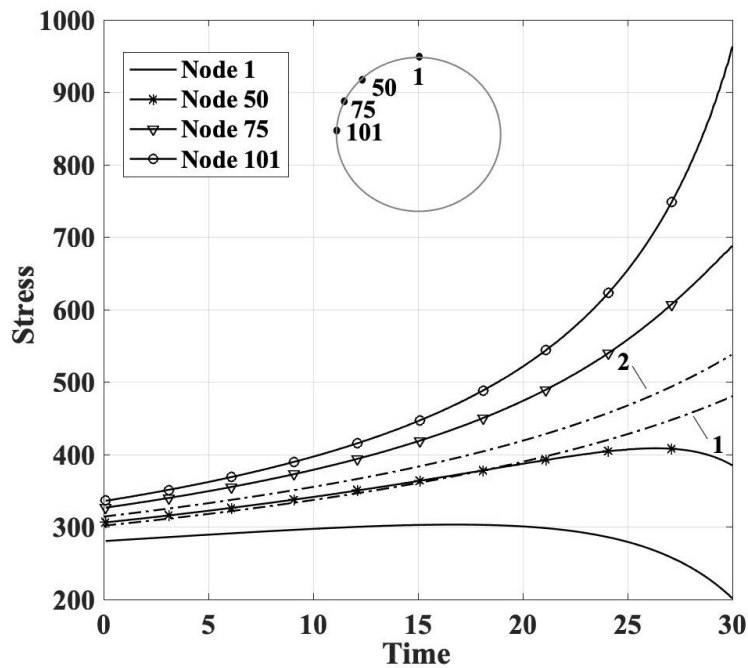
$$PR = 80 [p_c], Pr = 40 [p_c],$$

где  $[l_c]$ ,  $[t_c]$  и  $[p_c]$  – определенные единицы измерения длины, времени и напряжения.

На рис. 2 представлен график изменения со временем абсолютного значения окружных напряжений (сжимающих) в разных узлах внутренней поверхности трубы. Узел 1 на внутренней поверхности трубы соответствует месту наибольшей толщины трубы (у полуоси  $B$ ), а узел 101 – наименьшей (у вершины эллипса  $A$ ). Можно заметить, что поведение напряжений в разных точках сечения (Nodes 1, 50, 75, 101) различно: наблюдается как рост, так и снижение напряжений. В начальные моменты рост напряжений происходит на всей внутренней поверхности. Однако через некоторое время напряжение в узле 1 снижается, затем снижается и напряжение в точках вблизи узла 1. Область снижения напряжений расширяется со временем, но для рассматриваемого случая в узле 101 напряжение всегда увеличивается.



*Рис. 1. Конечно-элементное разбиение сечения трубы*  
*Fig. 1. Finite-element division of pipe section*



*Рис. 2. Изменение напряжений в разных узлах внутренней поверхности трубы.*  
*Nodes 1, 101 расположены на полуосях B и A соответственно*  
*Fig. 2. Stress changes in various nodes of inner pipe surface.*  
*Nodes 1, 101 lie on B and A semi-axes respectively*



Трубу с овальностью внутренней поверхности можно рассматривать как трубу, полученную путем утонения стенки идеально ровной трубы, толщина которой равна максимальной толщине трубы с овальностью, или же как трубу, полученную путем утолщения трубы, толщина которой равна минимальной толщине трубы с овальностью. Пунктирные линии на рис. 2 показывают рост напряжений для труб без овальности с внутренним радиусом  $r = 100 [l_c]$  (линия 1) и  $101 [l_c]$  (линия 2) при прочих равных параметрах. Как видно, рост напряжений в окрестности вершин эллипса существенно превосходит рост напряжений в идеальных трубах, толщина которых равна как минимальной, так и максимальной толщине дефектной трубы.

На рис. 3 показана геометрия половины поперечного сечения трубы в начальный момент времени (объединение серой и белой полукольцевых областей, обведенное сплошной жирной линией), и в момент времени  $t=30 [t_c]$  (серая область с конечно-элементной сеткой). Стрелки указывают направление эволюции внутреннего контура сечения.

За указанный период растворение материала в окрестности левой вершины контура (Node 101 из рис. 2) произошло на глубину  $10,4 [l_c]$ , а в окрестности верхней (Node 1) и нижней точек – на глубину  $7,28 [l_c]$ . Разные значения глубины растворения материала в различных узлах объясняются эффектом концентрации напряжений в окрестности левой вершины, вызванным начальным утонением стенки трубы. При этом утонение усиливается под влиянием механохимической коррозии.

В задачах о механохимической коррозии может наблюдаться так называемая структурная неустойчивость,

когда слабое изменение начальных данных вызывает качественно иное поведение системы. Например, в зависимости от соотношения параметров  $a$ ,  $m$  и значения давления поведение решения может быть разным. В случае сильного механохимического эффекта отношение  $A/B$  увеличивается со временем, в противном случае  $A/B$  уменьшается, т. е. контур корродирующей поверхности скругляется.

Подобная задача для бесконечной пластины с эллиптическим отверстием под действием всестороннего растяжения исследована в работе [22], где была выведена приближенная аналитическая формула, предсказывающая характер эволюции контура отверстия в зависимости от соотношения параметров  $a$ ,  $m$  и растягивающей силы. В рассмотренном выше примере значение  $A/B$  со временем заметно увеличивается ввиду высокого уровня напряжений уже на начальном этапе. Однако при малых давлениях и прочих равных параметрах  $A/B$  может оставаться почти неизменным или даже падать.

### ВЫВОДЫ

Из анализа результатов расчетов следует, что не только утонение, но и утолщение стенки трубы в допустимых пределах может привести к существенному росту максимальных напряжений в неидеальных трубах по сравнению с напряжениями в круговых концентрических (идеальных) трубах. При этом вследствие зависимости скорости коррозии от напряжений ускоряется утонение стенки трубы, особенно на наиболее напряженных

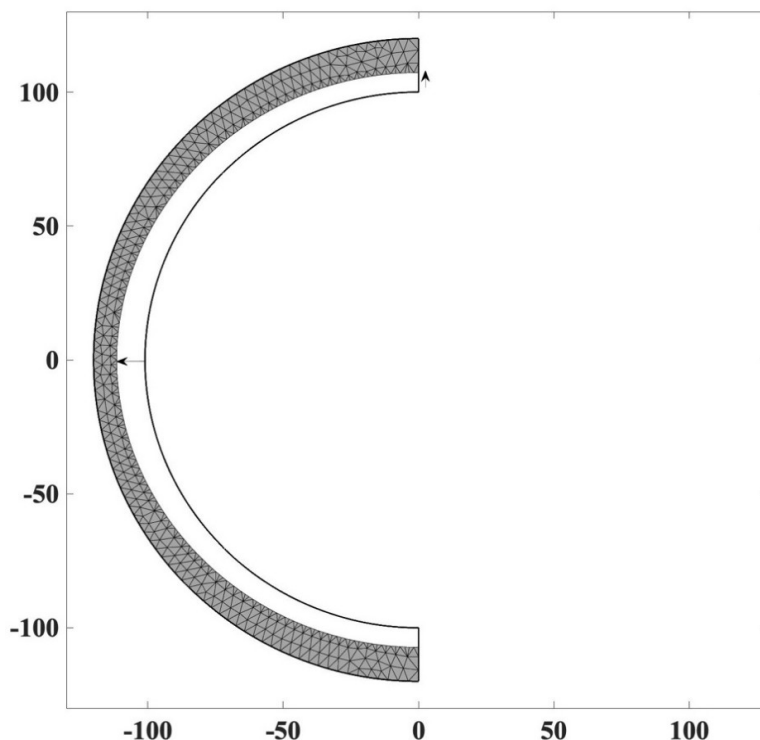


Рис. 3. Геометрия половины поперечного сечения трубы в начальный момент времени и в момент  $t=30 [t_c]$   
 Fig. 3. The geometry of a pipe half cross-section at the initial time and the moment  $t=30 [t_c]$

участках. Таким образом, срок службы труб с дефектами геометрии резко сокращается. Поэтому аналитические решения для идеальных труб дают большую погрешность для труб с дефектами.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Gutman E.M. *Mechanochemistry of Solid Surfaces*. Singapore: World Scientific, 1994. 332 p.
- Русанов А.И. Термодинамические основы механохимии. СПб.: Наука, 2006. 221 с.
- Rusanov A.I. Thermodynamic aspects of materials science // *Russian Chemical Reviews*. 2016. Vol. 85. № 1. P. 1–13.
- Elishakoff I., Ghyselinck G., Miglis Y. Durability of an Elastic Bar Under Tension With Linear or Nonlinear Relationship Between Corrosion Rate and Stress // *Journal of Applied Mechanics*. 2012. Vol. 79. № 2. P. 021013.
- Gutman E., Bergman R., Levitsky S. Influence of internal uniform corrosion on stability loss of a thin-walled spherical shell subjected to external pressure // *Corrosion Science*. 2016. Vol. 111. P. 212–215.
- Fridman M.M., Elishakoff I. Design of bars in tension or compression exposed to a corrosive environment // *Ocean Systems Engineering*. 2015. Vol. 5. № 1. P. 21–30.
- Pronina Y. Design of pressurised pipes subjected to mechanochemical corrosion // *Advances in Engineering Materials, Structures and Systems: Innovations, Mechanics and Applications*. London: CRC Press, 2019. P. 644–649.
- Pronina Y., Sedova O., Grekov M., Sergeeva T. On corrosion of a thin-walled spherical vessel under pressure // *International Journal of Engineering Science*. 2018. Vol. 130. P. 115–128.
- Sedova O.S., Pronina Y.G., Kuchin, N.L. A thin-walled pressurized sphere exposed to external general corrosion and nonuniform heating // *AIP Conference Proceedings*. 2018. Vol. 1959. P. 070032. DOI: 10.1063/1.5034707.
- Prevost J. H., Baker T. J., Liang J., Suo Z. A finite element method for stress-assisted surface reaction and delayed fracture // *International Journal of Solids and Structures*. 2001. Vol. 38. № 30–31. P. 5185–5203.
- Tang Z., Li Q. Advances in research of stress-assisted corrosion fatigue problem // *Journal of Zhejiang University-Science A*. 2007. Vol. 8. № 2. P. 221–227.
- Awrejcewicz J., Krysko A.V., Krylova E.Y., Yaroshenko T.Y., Zhigalov M.V., Krysko V.A. Analysis of flexible elastic-plastic plates/shells behaviour under coupled mechanical/thermal fields and one-sided corrosion wear // *International Journal of Non-Linear Mechanics*. 2020. Vol. 118. P. 103302. DOI: 10.1016/j.ijnonlinmec.2019.103302.
- Charles R.J., Hillig W.B. The kinetics of glass failure by stress corrosion // *Symposium on Mechanical Strength of Glass and Ways of Improving it*. Charleroi: Union Scientifique Continentale du Verre, 1961. P. 511–527.
- Miglis Y., Elishakoff I., Presuel-Moreno F. Analysis of a cracked bar under a tensile load in a corrosive environment // *Ocean Systems Engineering*. 2013. Vol. 3. № 1. P. 001–008.
- Pronina Y.G., Khryashchev S.M. Mechanochemical growth of an elliptical hole under normal pressure // *Materials Physics and Mechanics*. 2017. Vol. 31. № 1–2. P. 52–55.
- Stareva I., Pronina Y. Modelling the general corrosion of a steel tube under its own weight // *Procedia Structural Integrity*. 2017. Vol. 6. P. 48–55.
- Долинский В.М. Расчет нагруженных труб, подверженных коррозии // *Химическое и нефтяное машиностроение*. 1967. № 2. С. 9–10.
- Zhao S., Pronina Y. On the MATLAB finite element modelling of an elastic plane with a hole under tension // *2017 Constructive Nonsmooth Analysis and Related Topics (Dedicated to the Memory of V.F. Demyanov)*, CNSA 2017 – Proceedings. St. Petersburg, 2017. P. 7974036. DOI: 10.1109/CNSA.2017.7974036.
- Zhao S., Pronina Y. On the stress state of a pressurised pipe with an initial thickness variation, subjected to non-homogeneous internal corrosion // *E3S Web of Conferences*. 2019. Vol. 121. P. 01013. DOI: 10.1051/e3sconf/201912101013.
- Чжао Ш. Алгоритм расчета напряженного состояния пластинки с эллиптическим отверстием в MATLAB // *Процессы управления и устойчивость*. 2017. Т. 4. № 1. С. 251–255.
- Павлов П.А., Кадырбеков Б.А., Колесников В.А. Прочность сталей в коррозионных средах. Алма-Ата: Наука, 1987. 272 с.
- Pronina Y.G. An analytical solution for the mechanochemical growth of an elliptical hole in an elastic plane under a uniform remote load // *European Journal of Mechanics - A/Solids*. 2017. Vol. 61. P. 357–363.

### REFERENCES

- Gutman E.M. *Mechanochemistry of Solid Surfaces*. Singapore, World Scientific, 1994. 332 p.
- Rusanov A.I. *Termodinamicheskie osnovy mekhanokhimii* [Thermodynamic foundations of mechanochemistry]. St. Petersburg, Nauka Publ., 2006. 221 p.
- Rusanov A.I. Thermodynamic aspects of materials science. *Russian Chemical Reviews*, 2016, vol. 85, no. 1, pp. 1–13.
- Elishakoff I., Ghyselinck G., Miglis Y. Durability of an Elastic Bar Under Tension With Linear or Nonlinear Relationship Between Corrosion Rate and Stress. *Journal of Applied Mechanics*, 2012, vol. 79, no. 2, pp. 021013.
- Gutman E., Bergman R., Levitsky S. Influence of internal uniform corrosion on stability loss of a thin-walled spherical shell subjected to external pressure. *Corrosion Science*, 2016, vol. 111, pp. 212–215.
- Fridman M.M., Elishakoff I. Design of bars in tension or compression exposed to a corrosive environment. *Ocean Systems Engineering*, 2015, vol. 5, no. 1, pp. 21–30.
- Pronina Y. Design of pressurised pipes subjected to mechanochemical corrosion. *Advances in Engineering Materials, Structures and Systems: Innovations, Mechanics and Applications*. London, CRC Press, 2019, pp. 644–649.
- Pronina Y., Sedova O., Grekov M., Sergeeva T. On corrosion of a thin-walled spherical vessel under pressure. *International Journal of Engineering Science*, 2018, vol. 130, pp. 115–128.
- Sedova O.S., Pronina Y.G., Kuchin, N.L. A thin-walled pressurized sphere exposed to external general corrosion

- and nonuniform heating. *AIP Conference Proceedings*, 2018, vol. 1959, p. 070032. DOI: 10.1063/1.5034707.
10. Prevost J. H., Baker T. J., Liang J., Suo Z. A finite element method for stress-assisted surface reaction and delayed fracture. *International Journal of Solids and Structures*, 2001, vol. 38, no. 30–31, pp. 5185–5203.
  11. Tang Z., Li Q. Advances in research of stress-assisted corrosion fatigue problem. *Journal of Zhejiang University-Science A*, 2007, vol. 8, no. 2, pp. 221–227.
  12. Awrejcewicz J., Krysko A.V., Krylova E.Y., Yaroshenko T.Y., Zhigalov M.V., Krysko V.A. Analysis of flexible elastic-plastic plates/shells behaviour under coupled mechanical/thermal fields and one-sided corrosion wear. *International Journal of Non-Linear Mechanics*, 2020, vol. 118, p. 103302. DOI: 10.1016/j.ijnonlinmec.2019.103302.
  13. Charles R.J., Hillig W.B. The kinetics of glass failure by stress corrosion. *Symposium on Mechanical Strength of Glass and Ways of Improving it*. Charleroi, Union Scientifique Continentale du Verre, 1961, pp. 511–527.
  14. Miglis Y., Elishakoff I., Presuel-Moreno F. Analysis of a cracked bar under a tensile load in a corrosive environment. *Ocean Systems Engineering*, 2013, vol. 3, no. 1, pp. 001–008.
  15. Pronina Y.G., Khryashchev S.M. Mechanochemical growth of an elliptical hole under normal pressure. *Materials Physics and Mechanics*, 2017, vol. 31, no. 1–2, pp. 52–55.
  16. Stareva I., Pronina Y. Modelling the general corrosion of a steel tube under its own weight. *Procedia Structural Integrity*, 2017, vol. 6, pp. 48–55.
  17. Dolindky V.M. Calculation of loaded pipes subject to corrosion. *Khimicheskoe i neftekhimicheskoe mashinostroyeniye*, 1967, no. 2, pp. 9–10.
  18. Zhao S., Pronina Y. On the MATLAB finite element modelling of an elastic plane with a hole under tension. *2017 Constructive Nonsmooth Analysis and Related Topics (Dedicated to the Memory of V.F. Demyanov), CNSA 2017 – Proceedings*. St. Petersburg, 2017, p. 7974036. DOI: 10.1109/CNSA.2017.7974036.
  19. Zhao S., Pronina Y. On the stress state of a pressurised pipe with an initial thickness variation, subjected to non-homogeneous internal corrosion. *E3S Web of Conferences*, 2019, vol. 121, p. 01013. DOI: 10.1051/e3sconf/201912101013.
  20. Zhao Sh. Algorithm for calculating the stress state of a plate with an elliptical hole in MATLAB. *Protsessy upravleniya i ustoychivost*, 2017, vol. 4, no. 1, pp. 251–255.
  21. Pavlov P.A., Kadyrbekov B.A., Kolesnikov V.A. *Prochnost staley v korrozionnykh sredakh* [Strength of steels in corrosive environments]. Alma-Ata, Nauka Publ., 1987. 272 p.
  22. Pronina Y.G. An analytical solution for the mechanochemical growth of an elliptical hole in an elastic plane under a uniform remote load. *European Journal of Mechanics - A/Solids*, 2017, vol. 61, pp. 357–363.

## On the mechanochemical corrosion of a pipe with a thickness deviation under the action of external and internal pressure

© 2020

*Shixiang Zhao\**, graduate student

*St. Petersburg University, St. Petersburg (Russia)*

\*E-mail: zhaoshixiang@yandex.ru

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-4731-1397>

**Abstract:** The paper deals with the computer modeling of internal mechanochemical corrosion of a long pipe line section under the internal and external corrosion pressure. The outer boundary of the pipe cross-section is circular, while the inner surface is elliptical. The author studied the task in a two-dimensional installation. Many decisions related to the irregular mechanochemical wear are based on the hypothesis suppositions about the retention of a definite shape of a corroding product. However, mentioned analytical solution gives a significantly overestimated lifetime if the pipe has the initial deviation in the wall thickness even within the permissible tolerance. In this way, computer modeling is a good approach to solve such problems of defective pipes. Using the finite elements technique (FET) in MATLAB environment, the author carried out the numerical experiment for a certain example for studying the influence of pipe thickness deviation on its service life. The study showed that even a slight thickness deviation of a pipe wall causes the stress concentration and the existence of the mechanochemical corrosion causes larger variation in thickness. Moreover, both thinning and thickening of the pipe wall lead to a reduction in its durability. In this way, the more the internal and external pressure difference, the stronger the mechanochemical effect and the shorter the service life of a pipe. The greatest increase in the absolute values of stresses is observed at the vertices of the inner elliptical boundary of a pipe where its thickness has minimum values.

**Keywords:** mechanochemical corrosion; finite element analysis; strength; pipeline; pipe out-of-roundness; thickness deviation.

**Acknowledgements:** The paper was written on the reports of the participants of the IX International School of Physical Materials Science (SPM-2019) with elements of a scientific school for young adults, Togliatti, September 9–13, 2019.

**For citation:** Zhao Sh. On the mechanochemical corrosion of a pipe with a thickness deviation under the action of external and internal pressure. *Vektor nauki Tolyattinskogo gosudarstvennogo universiteta*, 2020, no. 1, pp. 86–91. DOI: 10.18323/2073-5073-2020-1-86-91.

---

## НАШИ АВТОРЫ

**Агаповичев Антон Васильевич**, ассистент кафедры технологий производства двигателей, младший научный сотрудник ИПИТ-216.

Адрес: Самарский национальный исследовательский университет имени академика С.П. Королёва, 443086, Россия, г. Самара, ул. Московское шоссе, 34.

Тел.: (846) 267-44-65

E-mail: agapovichev5@mail.ru

**Астафуров Сергей Владимирович**, кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник.

Адрес: Институт физики прочности и материаловедения Сибирского отделения Российской академии наук, 634055, Россия, г. Томск, пр-т Академический, 2/4.

Тел.: 8 999 495-09-78

E-mail: svastafurov@gmail.com

**Астафурова Елена Геннадьевна**, доктор физико-математических наук, доцент, ведущий научный сотрудник.

Адрес: Институт физики прочности и материаловедения Сибирского отделения Российской академии наук, 634055, Россия, г. Томск, пр-т Академический, 2/4.

Тел.: 8 903 913-23-39

E-mail: elena.g.astafurova@gmail.com

**Беляев Фёдор Степанович**, кандидат физико-математических наук, научный сотрудник.

Адрес: Санкт-Петербургский государственный университет, 199034, Россия, г. Санкт-Петербург, Университетская набережная, 7–9.

Тел.: (812) 328-20-00

E-mail: belyaev\_fs@mail.ru

**Бондарева Ольга Сергеевна**, кандидат технических наук, доцент кафедры технологии металлов и авиационного материаловедения.

Адрес: Самарский национальный исследовательский университет имени академика С.П. Королёва, 443086, Россия, г. Самара, ул. Московское шоссе, 34.

Тел.: +7 937 067-07-10

E-mail: osbond@yandex.ru

**Вакаева Александра Борисовна**, кандидат физико-математических наук, старший преподаватель.

Адрес: Санкт-Петербургский государственный университет, 199034, Россия, г. Санкт-Петербург, Университетская набережная, 7–9.

Тел.: +7 921 796-50-60

E-mail: a.vakaeva@spbu.ru

**Виноградов Алексей Юрьевич**, кандидат физико-математических наук, заместитель директора Научно-исследовательского института прогрессивных технологий, профессор кафедры механики и промышленности.

Адрес 1: Тольяттинский государственный университет, 445020, Россия, г. Тольятти, ул. Белорусская, 14.

Адрес 2: Норвежский технологический университет, NO-7491, Норвегия, г. Тронхейм.

Тел.: (8482) 54-64-44

E-mail: alexei.vino@gmail.com

**Глазунова Екатерина Викторовна**, аспирант физического факультета.

Адрес: Южный федеральный университет, 344090, Россия, г. Ростов-на-Дону, пр-т Стачки, 194.

Тел.: (863) 243-36-76

E-mail: kate93g@mail.ru

**Глезер Александр Маркович**, доктор физико-математических наук, профессор, директор Научного центра металловедения и физики металлов.

Адрес: Центральный научно-исследовательский институт черной металлургии имени И.П. Бардина, 105005, Россия, г. Москва, ул. Радио, 23/9, стр. 2.

Тел.: 8 916 122-19-74

E-mail: a.glezer@mail.ru

**Головач Андрей Максимович**, студент.

Адрес: Самарский национальный исследовательский университет имени академика С.П. Королёва, 443086, Россия, г. Самара, ул. Московское шоссе, 34.

Тел.: +7 939 713-91-66

E-mail: machete.ru2016@gmail.com

**Дмитриева Мария Олеговна**, студент.

Адрес: Самарский национальный исследовательский университет имени академика С.П. Королёва, 443086, Россия, г. Самара, ул. Московское шоссе, 34.

Тел.: +7 937 181-27-31

E-mail: mdmitrlewa@yandex.ru

**Евард Маргарита Евгеньевна**, кандидат физико-математических наук, доцент.

Адрес: Санкт-Петербургский государственный университет,

199034, Россия, г. Санкт-Петербург, Университетская набережная, 7–9.

Тел.: (812) 328-20-00

E-mail: m.evard@spbu.ru

**Загibalова Елена Андреевна**, студент, инженер.

Адрес 1: Национальный исследовательский Томский политехнический университет, 634050, Россия, г. Томск, пр-т Ленина, 30.

Адрес 2: Институт физики прочности и материаловедения Сибирского отделения Российской академии наук, 634055, Россия, г. Томск, пр-т Академический, 2/4.

Тел.: 8 913 886-97-37

E-mail: zagibalova-lena99@mail.ru

**Костырко Сергей Алексеевич**, кандидат физико-математических наук, доцент.

Адрес: Санкт-Петербургский государственный университет,

199034, Россия, г. Санкт-Петербург, Университетская набережная, 7–9.

Тел.: +7 921 406-47-62

E-mail: s.kostyrko@spbu.ru

**Лапина Татьяна Андреевна**, магистрант.

Адрес: Санкт-Петербургский государственный университет,

199034, Россия, г. Санкт-Петербург, Университетская набережная, 7–9.

Тел.: (812) 328-20-00

E-mail: tatia.lapina@gmail.com

**Майер Галина Геннадьевна**, кандидат физико-математических наук, младший научный сотрудник.

Адрес: Институт физики прочности и материаловедения Сибирского отделения Российской академии наук, 634055, Россия, г. Томск, пр-т Академический, 2/4.

Тел.: 8 903 952-15-99

E-mail: galinazg@yandex.ru

**Макаров Алексей Викторович**, доктор технических наук, заведующий отделом материаловедения и лабораторией механических свойств.

Адрес 1: Институт физики металлов имени М.Н. Михеева Уральского отделения Российской академии наук, 620990, Россия, г. Екатеринбург, ул. С. Ковалевской, 18.

Адрес 2: Институт машиноведения Уральского отделения Российской академии наук,

620049, Россия, г. Екатеринбург, ул. Комсомольская, 34.

Тел.: (343) 378-36-40

E-mail: av-mak@yandex.ru

**Малыгина Ирина Юрьевна**, кандидат технических наук, старший научный сотрудник лаборатории конструкционного материаловедения.

Адрес: Институт машиноведения Уральского отделения Российской академии наук,

620049, Россия, г. Екатеринбург, ул. Комсомольская, 34.

Тел.: (343) 375-35-78

E-mail: malygina@imach.uran.ru

**Мельников Алексей Александрович**, кандидат технических наук, доцент, доцент кафедры технологии металлов и авиационного материаловедения.

Адрес: Самарский национальный исследовательский университет имени академика С.П. Королёва, 443086, Россия, г. Самара, ул. Московское шоссе, 34.

Тел.: +7 902 374-35-92

E-mail: melnikov.alex@yandex.ru

**Мельников Евгений Васильевич**, младший научный сотрудник.

Адрес: Институт физики прочности и материаловедения Сибирского отделения Российской академии наук, 634055, Россия, г. Томск, пр-т Академический, 2/4.

Тел.: 8 952 809-39-14

E-mail: melnickow.jenya@yandex.ru

**Мерсон Дмитрий Львович**, доктор физико-математических наук, профессор, директор Научно-исследовательского института прогрессивных технологий.

Адрес: Тольяттинский государственный университет,

445020, Россия, г. Тольятти, ул. Белорусская, 14.

Тел.: (8482) 53-91-69, (8482) 54-64-44

E-mail: D.Merson@tltsu.ru

**Мерсон Евгений Дмитриевич**, кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник Научно-исследовательского института прогрессивных технологий.

Адрес: Тольяттинский государственный университет,

445020, Россия, г. Тольятти, ул. Белорусская, 14.

Тел.: (8482) 53-91-98

E-mail: mersoned@gmail.com

**Михно Анастасия Сергеевна**, студент, инженер лаборатории физики структурных превращений.

Адрес 1: Национальный исследовательский Томский политехнический университет,

634050, Россия, г. Томск, пр-т Ленина, 30.

Адрес 2: Институт физики прочности и материаловедения Сибирского отделения Российской академии наук, 634055, Россия, г. Томск, Академический пр-т, 2/4.

Тел.: (3822) 28-68-04

E-mail: nastia.mihno@yandex.ru

**Москвина Валентина Александровна**, аспирант, младший научный сотрудник.

Адрес: Институт физики прочности и материаловедения Сибирского отделения Российской академии наук, 634055, Россия, г. Томск, пр-т Академический, 2/4.

Тел.: 8 952 895-98-84

E-mail: valya\_moskvina@mail.ru

**Мягких Павел Николаевич**, техник Научно-исследовательского института прогрессивных технологий, аспирант.

Адрес: Тольяттинский государственный университет,

445020, Россия, г. Тольятти, ул. Белорусская, 14.

Тел.: (8482) 53-91-98

E-mail: feanorhao@gmail.com

**Николаева Екатерина Павловна**, младший научный сотрудник лаборатории лазерной и плазменной обработки.

Адрес: Институт физики металлов имени М.Н. Михеева Уральского отделения Российской академии наук, 620990, Россия, г. Екатеринбург, ул. С. Ковалевской, 18.

Тел.: +7 912 286-28-84

E-mail: e.kat.n@mail.ru

**Панченко Марина Юрьевна**, аспирант, младший научный сотрудник.

Адрес: Институт физики прочности и материаловедения Сибирского отделения Российской академии наук, 634055, Россия, г. Томск, пр-т Академический, 2/4.

Тел.: 8 923 414-47-99

E-mail: panchenko.marina4@gmail.com

**Полуянов Виталий Александрович**, младший научный сотрудник Научно-исследовательского института прогрессивных технологий.

Адрес: Тольяттинский государственный университет, 445020, Россия, г. Тольятти, ул. Белорусская, 14.

Тел.: (8482) 53-91-98

E-mail: vitaliy.poluyanov@gmail.com

**Рамазанов Камиль Нуруллаевич**, доктор технических наук, профессор.  
Адрес: Уфимский государственный авиационный технический университет,  
450008, Россия, г. Уфа, ул. Карла Маркса, 12.  
Тел.: 8 927 317-70-66  
E-mail: kamram@rambler.ru

**Седова Ольга Сергеевна**, кандидат физико-математических наук, старший преподаватель.  
Адрес: Санкт-Петербургский государственный университет,  
199034, Россия, г. Санкт-Петербург, Университетская набережная, 7–9.  
Тел.: +7 951 665-32-28  
E-mail: o.s.sedova@spbu.ru

**Смелов Виталий Геннадиевич**, кандидат технических наук, доцент, доцент кафедры технологий производства двигателей, старший научный сотрудник ИПИТ-216.  
Адрес 1: Самарский национальный исследовательский университет имени академика С.П. Королёва,  
443086, Россия, г. Самара, ул. Московское шоссе, 34.  
Адрес 2: Институт машиноведения им. А.А. Благонравова Российской академии наук,  
101000, Россия, г. Москва, Малый Харитоньевский переулок, 4.  
Тел.: (846) 267-45-79  
E-mail: pdla\_smelov@mail.ru

**Соболева Наталья Николаевна**, кандидат технических наук, научный сотрудник лаборатории конструкционного материаловедения.  
Адрес: Институт машиноведения Уральского отделения Российской академии наук,  
620049, Россия, г. Екатеринбург, ул. Комсомольская, 34.  
Тел.: +7 992 010-50-90  
E-mail: natashasoboleva@list.ru

**Сотов Антон Владимирович**, кандидат технических наук, ассистент кафедры технологий производства двигателей, младший научный сотрудник ИПИТ-216.  
Адрес 1: Самарский национальный исследовательский университет имени академика С.П. Королёва,  
443086, Россия, г. Самара, ул. Московское шоссе, 34.  
Адрес 2: Институт машиноведения им. А.А. Благонравова Российской академии наук,  
101000, Россия, г. Москва, Малый Харитоньевский переулок, 4.  
Тел.: (846) 267-44-65  
E-mail: SotovAnton@yandex.ru

**Тумбусова Ирина Алексеевна**, студент.  
Адрес: Национальный исследовательский Томский политехнический университет,  
634050, Россия, г. Томск, пр-т Ленина, 30.  
Тел.: (3822) 28-68-04  
E-mail: tumbusova031098@mail.ru

**Чертаева Алиса Олеговна**, младший научный сотрудник МФМ-1 Научного центра металловедения и физики металлов.  
Адрес: Центральный научно-исследовательский институт черной металлургии имени И.П. Бардина,  
105005, Россия, г. Москва, ул. Радио, 23/9, стр. 2.  
Тел.: 8 917 539-50-49; (495) 777-93-50  
E-mail: alice\_raduga@mail.ru

**Чжао Шисян**, магистрант.  
Адрес: Санкт-Петербургский государственный университет,  
199034, Россия, г. Санкт-Петербург, Университетская набережная, 7/9.  
Тел.: 8 964 322-38-24  
E-mail: zhaoshixiang@yandex.ru

**Шувалов Глеб Михайлович**, ассистент.  
Адрес: Санкт-Петербургский государственный университет,  
199034, Россия, г. Санкт-Петербург, Университетская набережная, 7–9.  
Тел.: +7 921 378-58-63  
E-mail: g.shuvalov@spbu.ru

**Шурыгина Надежда Александровна**, кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник МФМ-1 Научного центра металловедения и физики металлов.

Адрес: Центральный научно-исследовательский институт черной металлургии имени И.П. Бардина, 105005, Россия, г. Москва, ул. Радио, 23/9, стр. 2.

Тел.: 8 965 101-80-44

E-mail: shnadya@yandex.ru



---

## OUR AUTHORS

**Agapovichev Anton Vasilevich**, assistant Chair of Engine Production Techniques, junior researcher of Innovative Production Technologies Institute (IPIT-216).

Address: Academician S.P. Korolev Samara National Research University,  
443086, Russia, Samara, Moskovskoye shosse Street, 34.

Tel.: (846) 267-44-65

E-mail: agapovichev5@mail.ru

**Astafurov Sergey Vladimirovich**, PhD (Physics and Mathematics), senior researcher.

Address: Institute of Strength Physics and Materials Science, Siberian Branch of Russian Academy of Sciences,  
634055, Russia, Tomsk, Akademicheskij Prospect, 2/4.

Tel.: 8 999 495-09-78

E-mail: svastafurov@gmail.com

**Astafurova Elena Gennadijevna**, Doctor of Sciences (Physics and Mathematics), Associate Professor, leading researcher.

Address: Institute of Strength Physics and Materials Science, Siberian Branch of Russian Academy of Sciences,  
634055, Russia, Tomsk, Akademicheskij Prospect, 2/4.

Tel.: 8 903 913-23-39

E-mail: elena.g.astafurova@gmail.com

**Belyaev Fedor Stepanovich**, PhD (Physics and Mathematics), researcher.

Address: Saint-Petersburg State University,

199034, Russia, Saint-Petersburg, Universitetskaya Embankment, 7–9.

Tel.: (812) 328-20-00

E-mail: belyaev\_fs@mail.ru

**Bondareva Olga Sergeevna**, PhD (Engineering), assistant professor of Chair of Metal Technology and Aviation Materials Science.

Address: Academician S.P. Korolev Samara National Research University,  
443086, Russia, Samara, Moskovskoye shosse Street, 34.

Tel.: +7 937 067-07-10

E-mail: osbond@yandex.ru

**Cheretaeva Alisa Olegovna**, junior researcher of the Scientific Center of Metal Science and Metal Physics.

Address: Bardin Central Research Institute for Ferrous Metallurgy,  
105005, Russia, Moscow, Radio Street, 23/9-2, block 2.

Tel.: 8 917 539-50-49; (495) 777-93-50

E-mail: alice\_raduga@mail.ru

**Dmitrieva Mariya Olegovna**, student.

Address: Academician S.P. Korolev Samara National Research University,  
443086, Russia, Samara, Moskovskoye shosse Street, 34.

Tel.: +7 937 181-27-31

E-mail: mdmitr1ewa@yandex.ru

**Evard Margarita Evgenievna**, PhD (Physics and Mathematics), Associate Professor.

Address: Saint-Petersburg State University,

199034, Russia, Saint-Petersburg, Universitetskaya Embankment, 7–9.

Tel.: (812) 328-20-00

E-mail: m.evard@spbu.ru

**Glazunova Ekaterina Viktorovna**, postgraduate student of Physics Faculty.

Address: Southern Federal University,

344090, Russia, Rostov-on-Don, Prospect Stachki, 194.

Tel.: (863) 243-36-76

E-mail: kate93g@mail.ru

**Glezer Aleksandr Markovich**, Doctor of Sciences (Physics and Mathematics), Professor, Director of the Scientific Center of Metal Science and Metal Physics.

Address: Bardin Central Research Institute for Ferrous Metallurgy,  
105005, Russia, Moscow, Radio Street, 23/9-2, block 2.

Tel.: 8 916 122-19-74

E-mail: a.glezer@mail.ru

**Golovach Andrey Maksimovich**, student.

Address: Academician S.P. Korolev Samara National Research University,  
443086, Russia, Samara, Moskovskoye shosse Street, 34.  
Tel.: +7 939 713-91-66  
E-mail: machete.ru2016@gmail.com

**Kostyrko Sergey Alekseevich**, PhD (Physics and Mathematics), Associate Professor.

Address: St. Petersburg State University,  
199034, Russia, St. Petersburg, Universitetskaya naberezhnaya Street, 7-9.  
Tel.: +7 921 406-47-62  
E-mail: s.kostyrko@spbu.ru

**Lapina Tatiana Andreevna**, graduate student.

Address: Saint-Petersburg State University,  
199034, Russia, Saint-Petersburg, Universitetskaya Embankment, 7-9.  
Tel.: (812) 328-20-00  
E-mail: tatia.lapina@gmail.com

**Maier Galina Gennadijevna**, PhD (Physics and Mathematics), junior researcher.

Address: Institute of Strength Physics and Materials Science, Siberian Branch of Russian Academy of Sciences,  
634055, Russia, Tomsk, Akademicheskij Prospekt, 2/4.  
Tel.: 8 903 952-15-99  
E-mail: galinazg@yandex.ru

**Makarov Aleksey Viktorovich**, Doctor of Sciences (Engineering), Head of Materials Science Department,  
Head of the Laboratory of Mechanical Properties.

Address 1: M.N. Mikheev Institute of Metal Physics of the Ural Branch of the Russian Academy of Sciences,  
620990, Russia, Yekaterinburg, S. Kovalevskaya Street, 18.  
Address 2: Institute of Engineering Science of the Ural Branch of the Russian Academy of Sciences,  
620049, Russia, Yekaterinburg, Komsomolskaya Street, 34.  
Tel.: (343) 378-36-40  
E-mail: av-mak@yandex.ru

**Malygina Irina Yurievna**, PhD (Engineering), senior researcher of the Laboratory of Constructional Material Science.

Address: Institute of Engineering Science, Ural Branch of RAS,  
620049, Russia, Yekaterinburg, Komsomolskaya Street, 34.  
Tel.: (343) 375-35-78  
E-mail: malygina@imach.uran.ru

**Melnikov Aleksey Aleksandrovich**, PhD (Engineering), Associate Professor, assistant professor of Chair of Metal  
Technology and Aviation Materials Science.

Address: Academician S.P. Korolev Samara National Research University,  
443086, Russia, Samara, Moskovskoye shosse Street, 34.  
Tel.: +7 902 374-35-92  
E-mail: melnikov.alex@yandex.ru

**Melnikov Evgeny Vasilyevich**, junior researcher.

Address: Institute of Strength Physics and Materials Science, Siberian Branch of Russian Academy of Sciences,  
634055, Russia, Tomsk, Akademicheskij Prospekt, 2/4.  
Tel.: 8 952 809-39-14  
E-mail: melnickow.jenya@yandex.ru

**Merson Dmitriy Lvovich**, Doctor of Sciences (Physics and Mathematics), Professor, Director of the Research Institute of  
Advanced Technologies.

Address: Togliatti State University,  
445020, Russia, Togliatti, Belorusskaya Street, 14.  
Tel.: (8482) 53-91-69, (8482) 54-64-44  
E-mail: D.Merson@tltsu.ru

**Merson Evgeny Dmitrievich**, PhD (Physics and Mathematics), senior researcher of the Research Institute of Advanced  
Technologies.

Address: Togliatti State University, 445020, Russia, Togliatti, Belorusskaya Street, 14.  
Tel.: (8482) 53-91-98  
E-mail: mersoned@gmail.com

**Mikhno Anastasiya Sergeevna**, student, engineer of the Laboratory of physics of structural transformations.  
Address 1: National Research Tomsk Polytechnic University, 634050, Russia, Tomsk, Lenin Prospect, 30.  
Address 2: Institute of Strength Physics and Materials Science of Siberian branch of Russian Academy of Sciences, 634055, Russia, Tomsk, Akademicheskii Prospect, 2/4.  
Tel.: (3822) 28-68-04  
E-mail: nastia.mihno@yandex.ru

**Moskvina Valentina Aleksandrovna**, postgraduate student, junior researcher.  
Address: Institute of Strength Physics and Materials Science of Siberian Branch of Russian Academy of Sciences, 634055, Russia, Tomsk, Akademicheskii Prospect, 2/4.  
Tel.: 8 952 895-98-84  
E-mail: valya\_moskvina@mail.ru

**Myagkikh Pavel Nikolaevich**, technician of the Research Institute of Advanced Technologies, postgraduate student.  
Address: Togliatti State University, 445020, Russia, Togliatti, Belorusskaya Street, 14.  
Tel.: (8482) 53-91-98  
E-mail: feanorhao@gmail.com

**Nikolaeva Ekaterina Pavlovna**, junior researcher of the Laboratory of Laser and Plasma Processing.  
Address: M.N. Mikheev Institute of Metal Physics of the Ural Branch of the Russian Academy of Sciences, 620990, Russia, Yekaterinburg, S. Kovalevskaya Street, 18.  
Tel.: +7 912 286-28-84  
E-mail: e.kat.n@mail.ru

**Panchenko Marina Yurievna**, postgraduate student, junior researcher.  
Address: Institute of Strength Physics and Materials Science, Siberian Branch of Russian Academy of Sciences, 634055, Russia, Tomsk, Akademicheskii Prospect, 2/4.  
Tel.: 8 923 414-47-99  
E-mail: panchenko.marina4@gmail.com

**Poluyanov Vitaly Aleksandrovich**, junior researcher of the Research Institute of Advanced Technologies.  
Address: Togliatti State University, 445020, Russia, Togliatti, Belorusskaya Street, 14.  
Tel.: (8482) 53-91-98  
E-mail: vitaliy.poluyanov@gmail.com

**Ramazanov Kamil Nurullaevich**, Doctor of Sciences (Engineering), Professor.  
Address: Ufa State Aviation Technical University, 450008, Russia, Ufa, Karl Marks Street, 12.  
Tel.: 8 927 317-70-66  
E-mail: kamram@rambler.ru

**Sedova Olga Sergeevna**, PhD (Physics and Mathematics), senior lecturer.  
Address: St. Petersburg State University, 199034, Russia, St. Petersburg, Universitetskaya naberezhnaya Street, 7-9.  
Tel.: +7 951 665-32-28  
E-mail: o.s.sedova@spbu.ru

**Shurygina Nadezhda Aleksandrovna**, PhD (Physics and Mathematics), senior researcher the Scientific Center of Metal Science and Metal Physics.  
Address: Bardin Central Research Institute for Ferrous Metallurgy, 105005, Russia, Moscow, Radio Street, 23/9-2, block 2.  
Tel.: 8 965 101-80-44  
E-mail: shnadya@yandex.ru

**Shuvalov Gleb Mikhailovich**, assistant.  
Address: St. Petersburg State University, 199034, Russia, St. Petersburg, Universitetskaya naberezhnaya Street, 7-9  
Tel.: +7 921 378-58-63  
E-mail: g.shuvalov@spbu.ru

**Smelov Vitaly Gennadievich**, PhD (Engineering), Associate Professor, assistant professor of Engine Production Techniques, senior researcher of Innovative Production Technologies Institute (IPIT-216).

Address 1: Academician S.P. Korolev Samara National Research University,

443086, Russia, Samara, Moskovskoye shosse Street, 34.

Address 2: A.A. Blagonravov Institute of Machines Science of the Russian Academy of Sciences,

101000, Russia, Moscow, Maly Kharitonyevsky Pereulok, 4.

Tel.: (846) 267-45-79

E-mail: pdla\_smelov@mail.ru

**Soboleva Natalya Nikolaevna**, PhD (Engineering), researcher of the Laboratory of Constructional Material Science.

Address: Institute of Engineering Science of the Ural Branch of the Russian Academy of Sciences,

620049, Russia, Yekaterinburg, Komsomolskaya Street, 34.

Tel.: +7 992 010-50-90

E-mail: natashasoboleva@list.ru

**Sotov Anton Vladimirovich**, PhD (Engineering), assistant of Chair of Engine Production Techniques, junior researcher of Innovative Production Technologies Institute (IPIT-216).

Address 1: Academician S.P. Korolev Samara National Research University,

443086, Russia, Samara, Moskovskoye shosse Street, 34.

Address 2: A.A. Blagonravov Institute of Machines Science of the Russian Academy of Sciences,

101000, Russia, Moscow, Maly Kharitonyevsky Pereulok, 4.

Tel.: (846) 267-44-65

E-mail: SotovAnton@yandex.ru

**Tumbusova Irina Alekseevna**, student.

Address: National Research Tomsk Polytechnic University,

634050, Russia, Tomsk, Lenin Prospect, 30.

Tel.: (3822) 28-68-04

E-mail: tumbusova031098@mail.ru

**Vakaeva Aleksandra Borisovna**, PhD (Physics and Mathematics), senior lecturer.

Address: St. Petersburg State University,

199034, Russia, St. Petersburg, Universitetskaya naberezhnaya Street, 7-9.

Tel.: +7 921 796-50-60

E-mail: a.vakaeva@spbu.ru

**Vinogradov Aleksey Yurievich**, PhD (Physics and Mathematics), Deputy Director of the Research Institute of Advanced Technologies, professor of Chair of Mechanical and Industrial Engineering.

Address 1: Togliatti State University,

445020, Russia, Togliatti, Belorusskaya Street, 14.

Address 2: Norwegian University of Science and Technology,

NO-7491, Norway, Trondheim.

Tel.: (8482) 54-64-44

E-mail: alexei.vino@gmail.com

**Zagibalova Elena Andreevna**, student, engineer.

Address 1: National Research Tomsk Polytechnic University,

634050, Russia, Tomsk, Prospect Lenina, 30.

Address 2: Institute of Strength Physics and Materials Science of Siberian Branch of Russian Academy of Sciences,

634055, Russia, Tomsk, Akademicheskii Prospect, 2/4.

Tel.: 8 913 886-97-37

E-mail: zagibalova-lena99@mail.ru

**Zhao Shixiang**, graduate student.

Address: St. Petersburg University,

199034, Russia, St. Petersburg, Universitetskaya Embankment, 7/9.

Tel.: 8 964 322-38-24

E-mail: zhaoshixiang@yandex.ru