

ВЕКТОР НАУКИ Тольяттинского государственного университета

Основан в 2008 г.

№ 3 (57)

2021

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, д. т. н., к. ф.-м. н., профессор

Гаврюшин Сергей Сергеевич, д. т. н., профессор

Герштейн Грегори, д. т. н.

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.

Кудря Александр Викторович, д. т. н., профессор

Кузьмин Сергей Викторович, д. т. н., профессор

Ларшин 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., профессор

Рубаник Василий Васильевич, д. т. н.

Старобинский Рудольф Натанович, д. т. н., профессор

Сундер Рамасуббу, член Индийской академии наук, к. т. н.

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

Сайт: <https://vektornaukitech.ru>

Подписано в печать 30.09.2021.

Выход в свет 15.12.2021.

Формат 60×84 1/8.

Печать цифровая.

Усл. п. л. 11,2.

Тираж 25 экз. Заказ 3-340-21.

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 «Технология машиностроения и прикладная механика» (Камышинский технологический институт (филиал) Волгоградского государственного технического университета, Камышин, Россия), профессор кафедры «Техническое обеспечение АПК» (Саратовский государственный аграрный университет имени Н.И. Вавилова, Саратов, Россия).

Бржозовский Борис Максович, доктор технических наук, профессор (Институт машиноведения им. А.А. Благонравова РАН, Москва, Россия).

Виноградов Алексей Юрьевич, доктор технических наук, кандидат физико-математических наук, профессор кафедры механики и промышленности (Норвежский университет науки и технологии, Тронхейм, Норвегия).

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

Герштейн Грегори, доктор технических наук, заведующий лабораторией (Ганноверский университет имени Готфрида Вильгельма Лейбница, Ганновер, Германия).

Глезер Александр Маркович, доктор физико-математических наук, профессор, директор Научного центра металловедения и физики материалов (Центральный научно-исследовательский институт черной металлургии им. 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, профессор кафедры «Технология машиностроения, станки и инструменты» (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 политехнический университет Петра Великого, 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, старший научный сотрудник (Технион – Израильский технологический институт, Хайфа, Израиль).

Кудря Александр Викторович, доктор технических наук, профессор, заместитель заведующего кафедрой 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, профессор кафедры «Технология машиностроения, станки и инструменты» (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, профессор, профессор факультета наноэлектроники, руководитель Международного научного центра функциональных материалов и устройств оптоэлектроники и электроники (Национальный исследовательский университет ИТМО, 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, кандидат технических наук, директор (“BISS (P) Ltd”, Бангалор, Индия).

Табакоев Владимир Петрович, доктор технических наук, профессор, заведующий кафедрой «Инновационные технологии в машиностроении» (Ульяновский государственный технический университет, Ульяновск, Россия).

Худобин Леонид Викторович, доктор технических наук, профессор, профессор кафедры «Инновационные технологии в машиностроении» (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

| | |
|---|----|
| Влияние послесварочного отпуска на механическое поведение фрикционных сварных соединений сталей 32Г2 и 40ХН в условиях многоциклового усталости Атамашкин А.С., Приймак Е.Ю..... | 7 |
| Идентификация источников акустической эмиссии в полимерном композиционном материале в условиях циклического растяжения Брянский А.А., Башков О.В..... | 19 |
| Эпоксидные антифрикционные покрытия, наполненные обработанной поверхностно-активными веществами золой рисовой шелухи Валеева А.Р., Готлиб Е.М., Ямалеева Е.С..... | 28 |
| Влияние элементного порошкового сырья на формирование пористого каркаса МАХ-фазы Ti_3AlC_2 при получении методом СВС Давыдов Д.М., Умеров Э.Р., Латухин Е.И., Амосов А.П..... | 37 |
| Определение рациональных уровней отсева вариантов проектных решений в системе автоматизированного планирования технологических процессов Митин С.Г., Бочкарёв П.Ю., Шалунов В.В., Разманов И.А..... | 48 |
| Особенности градиентного материала на основе нержавеющей хромоникелевой стали и сплава X20H80, изготовленного методом электронно-лучевой 3D-печати Москвина В.А., Мельников Е.В., Загибалова Е.А..... | 57 |
| Исследование старения и механических свойств наноструктурного титана Реязпова Л.Р., Валиев Р.Р., Усманов Э.И., Валиев Р.З..... | 67 |
| Получение графеновых структур и нанополимеров с использованием ультразвуковых колебаний Рубаник В.В., Савицкий В.О., Рубаник В.В. мл., Луцко В.Ф., Никифорова И.В., Буй Х.Т., Доан Д.Ф..... | 74 |
| Влияние частиц γ'-фазы на механическое поведение и механизм деформации монокристаллов высокоэнтропийного сплава $(CoCrFeNi)_{94}Ti_2Al_4$ Сараева А.А..... | 84 |
| НАШИ АВТОРЫ..... | 91 |

CONTENT

| | |
|---|----|
| The influence of postweld tempering on mechanical behavior of friction welded joints of 32G2 and 40HN steels under high-cycle fatigue Atamashkin A.S., Priymak E.Yu..... | 7 |
| Identification of acoustic emission sources in a polymer composite material under cyclic tension conditions Bryansky A.A., Bashkov O.V..... | 19 |
| Epoxy antifriction coatings filled with the rice husks ash treated with surfactants Valeeva A.R., Gotlib E.M., Yamaleeva E.S..... | 28 |
| The influence of elemental powder raw material on the formation of the porous skeleton of Ti_3AlC_2 MAX-phase when obtaining by the SHS method Davydov D.M., Umerov E.R., Latukhin E.I., Amosov A.P..... | 37 |
| Determination of sustainable levels of design alternatives selection in the workflow cap system Mitin S.G., Bochkarev P.Yu., Shalunov V.V., Razmanov I.A..... | 48 |
| Characteristics of a gradient material based on Ni-Cr stainless steel and H20N80 alloy produced by electron-beam 3D-printing Moskvina V.A., Melnikov E.V., Zagibalova E.A..... | 57 |
| The research of aging and mechanical properties of nanostructural titanium Rezyapova L.R., Valiev R.R., Usmanov E.I., Valiev R.Z..... | 67 |
| Obtaining graphene structures and nanopolymers using ultrasonic vibrations Rubanik V.V., Savitsky V.O., Rubanik V.V. jr., Lutsko V.F., Nikiforova I.V., Bui H.T., Doan D.P..... | 74 |
| Effect of γ'-phase particles on the mechanical behavior and deformation mechanism of $(CoCrFeNi)_{94}Ti_2Al_4$ high entropy alloy single crystals Saraeva A.A..... | 84 |
| OUR AUTHORS | 91 |

Влияние послесварочного отпуска на механическое поведение фрикционных сварных соединений сталей 32Г2 и 40ХН в условиях многоциклового усталости

© 2021

Атамашкин Артем Сергеевич^{*1,3}, аспирант*Приймак Елена Юрьевна*^{1,2,4}, кандидат технических наук,
доцент кафедры материаловедения и технологии материалов,

заведующий лабораторией металловедения и термической обработки

¹Оренбургский государственный университет, Оренбург (Россия)²АО «Завод бурового оборудования», Оренбург (Россия)

*E-mail: atamashkin2017@yandex.ru

³ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-3727-8738>⁴ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-4571-2410>

Аннотация: На современных машиностроительных производствах все большее распространение получает соединение деталей посредством сварки трением как наиболее передовой производственный способ, отличающийся высокой производительностью, технологичностью, экономичностью и безопасностью и вместе с тем позволяющий получать высококачественные соединения из большого числа различных одноименных и разноименных металлов и сплавов. Несмотря на все эти преимущества, следует учитывать, что металл в процессе образования сварного соединения испытывает локальное термомеханическое воздействие, ввиду чего сварному соединению присущ градиентный характер структуры и остаточных напряжений. Эти факторы оказывают непосредственное влияние на работоспособность и живучесть конструкции в условиях действия усталостных нагрузок, являющихся наиболее частой причиной разрушения деталей. В работе приведена оценка влияния послесварочного отпуска на циклическую долговечность сварных соединений сталей 32Г2 и 40ХН, выполненных способом ротационной сварки трением. Проведены испытания лабораторных образцов со сварным соединением в условиях многоциклового усталости на испытательной машине типа НУ с двухопорным креплением вращающегося образца при действии постоянного крутящего момента. Выполнена статическая обработка полученных результатов циклической долговечности. На основании металлографического анализа выявлены уязвимые места в сварных соединениях, в которых произошло зарождение и развитие трещин усталости в исходном состоянии и после отпуска. Приведены фрагменты, иллюстрирующие механизм разрушения исследуемых образцов. Установлено влияние различных температурных режимов отпуска на циклическую долговечность исследуемых сварных соединений и характер их разрушения. Показано, что отпуск при температуре свыше 400 °С способствует ускорению разрушения в условиях воздействия усталостных нагрузок в связи с развитием процессов возврата и полигонизации в уязвимом участке зоны термомеханического влияния.

Ключевые слова: ротационная сварка трением (РСТ); сварное соединение; многоцикловая усталость; циклическая долговечность; зона термомеханического влияния (ЗТМВ); механизм разрушения; 32Г2; 40ХН.

Благодарности: Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 19-38-90079.

Статья подготовлена по материалам докладов участников X Международной школы «Физическое материаловедение» (ШФМ-2021), Тольятти, 13–17 сентября 2021 года.

Для цитирования: Атамашкин А.С., Приймак Е.Ю. Влияние послесварочного отпуска на механическое поведение фрикционных сварных соединений сталей 32Г2 и 40ХН в условиях многоциклового усталости // Вектор науки Тольяттинского государственного университета. 2021. № 3. С. 7–18. DOI: 10.18323/2073-5073-2021-3-7-18.

ВВЕДЕНИЕ

Проблема исследований усталостной прочности сварных соединений бурильных труб, применяемых в геологоразведочной отрасли, становится все более актуальной, так как требования к надежности данных труб возрастают в связи с ужесточением условий бурения за счет освоения новых месторождений, характеризующихся большей глубиной залегания пород. Бурильные трубы для геологоразведки отличаются отсутствием высаженных частей (толщина стенки в зоне сварного соединения замковой части с телом трубы равна толщине стенки трубы), что весьма затрудняет создание равнопрочных конструкций замковой части с телом

трубы. Возникновение усталостных нагрузок на бурильную трубу обусловлено воздействием знакопеременного изгибающего момента из-за искривления ствола скважины и действием центробежных сил при вращении колонны бурильных труб. Это, в свою очередь, вызывает научный интерес с позиции исследования механики и механизма разрушения сварного соединения, являющегося одним из наиболее уязвимых мест конструкции бурильной трубы.

Присоединение замковой части к телу бурильной трубы традиционно осуществляется посредством ротационной сварки трением (РСТ). Сварные соединения, выполненные фрикционными способами сварки, демонстрируют более высокие характеристики усталостной

прочности, чем сварные соединения, выполненные сваркой плавлением [1–3]. Характеристики усталостной прочности сварных соединений из аустенитной нержавеющей стали близки к характеристикам основного металла [4], а характеристики усталостной прочности сварных соединений из среднеуглеродистой стали с быстрорежущей сталью выше, чем основного металла среднеуглеродистой стали [5]. Образцы из ферритной нержавеющей стали AISI 409M, сваренные трением с перемешиванием, обладают более высоким усталостным сроком службы, чем основной материал, и улучшенной устойчивостью к распространению трещин [6].

Выявлено, что усталостная прочность существенным образом зависит от остаточных напряжений. На примере исследования фрикционного сварного соединения низкоуглеродистой трубной стали установлено, что остаточные напряжения замедляют скорость роста усталостной трещины на всех уровнях амплитуды приложенной интенсивности напряжений [7]. Перераспределение и релаксация остаточных напряжений происходят по мере роста трещины, постепенно уменьшая их влияние [7]. В работах [8–10] показано, что на усталостные свойства сварных соединений из алюминиевых сплавов, выполненных сваркой трением с перемешиванием, существенным образом влияют остаточные напряжения. Сжимающее остаточное напряжение задерживает рост трещины и увеличивает усталостную долговечность сварного соединения, а остаточное напряжение растяжения ускоряет распространение трещины [11–13]. При этом места максимального остаточного растягивающего напряжения различны для разных соединений сплавов.

Анализ источников позволил установить отсутствие прямых исследований усталостного поведения сварных соединений среднеуглеродистых сталей, выполненных ротационной сваркой трением. Неясна целесообразность проведения послесварочной термической обработки.

Сталь 32Г2 является наиболее экономичным материалом для изготовления трубной продукции. При оптимально подобранных режимах термической обработки она может обеспечивать группу прочности Л и М [14] согласно ГОСТ Р 50278-92. Сталь 40ХН является традиционным материалом для изготовления замковой части геологоразведочных бурильных труб стандарта ТБСУ [15].

В работе [16] показано, что отпуск сварных соединений сталей 32Г2 и 40ХН при температурах свыше 500 °С способствует ускоренному разрушению образца со сварным соединением при испытании на одноосное растяжение при снижении прочностных свойств при-

мерно на 10 %. Однако исследования остаточных напряжений данного сварного соединения свидетельствуют о благоприятном воздействии послесварочного отпуска ввиду релаксации напряжений в сварном шве [17], что может положительно сказаться на усталостных характеристиках. Такая тенденция выявлена в исследованиях фрикционного сварного соединения низкоуглеродистой стали [18].

Цель исследования – оценка влияния послесварочного отпуска на механическое поведение и механизм разрушения фрикционных сварных соединений сталей 32Г2 и 40ХН, предназначенных для производства геологоразведочных бурильных труб.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Фактический химический состав исследуемых материалов представлен в таблице 1.

Сварка трением была произведена на сварочной машине Thompson-60 (Великобритания) по следующему режиму: давление трения (разогрева) 60 МПа, давление проковки 130 МПа, частота вращения при разогреве 800 об/мин, заданная величина осадки 8 мм. Данный режим сварки способствует получению механических свойств, сопоставимых с материалом стали 32Г2 (таблица 2), и обеспечивает предел выносливости образцов со сварным соединением без последующей термической обработки на уровне 0,43–0,47 от временного сопротивления стали 32Г2 [19].

Свариваемые трубные заготовки имели диаметр 73 мм и толщину стенки 12 мм. Выбор указанного типоразмера заготовок диктуется необходимостью изготовления сплошных цилиндрических образцов со сварным соединением для проведения усталостных испытаний, имеющих диаметр захватной части 7,5 мм. Образцы для испытаний на усталость принадлежали типу II согласно ГОСТ 25502 и имели диаметр рабочей части 5 мм, длину рабочей части 50 мм, диаметр захватной части 7,5 мм (рис. 1).

Термическая обработка сварных заготовок осуществлялась в лабораторных условиях в муфельной печи SNOL при температурах 400, 500 и 600 °С с выдержкой в течение 1 ч и охлаждением на воздухе.

Испытания на многоцикловую усталость проводили на испытательной машине типа НУ с двухпорным креплением вращающегося образца при действии постоянного крутящего момента. Такая схема нагружения позволяет выявить наиболее слабые участки зоны сварного соединения, так как нагрузка распределяется равномерно по всей длине рабочей части образца. Схема испытательной машины приведена на рис. 2. Нагрузка

Таблица 1. Химический состав материала тела бурильной трубы и замковой части
Table 1. Chemical composition of the material of the drilling pipe body and the pull end

| Материал | C | Mn | Si | S | P | Cr | Ni | Cu | Mo |
|-----------------------|------|------|------|-------|-------|------|------|------|------|
| 32Г2 (тело трубы) | 0,32 | 1,38 | 0,24 | 0,002 | 0,007 | 0,09 | 0,11 | 0,14 | 0,02 |
| 40ХН (замковая часть) | 0,37 | 0,58 | 0,28 | 0,005 | 0,006 | 0,54 | 1,11 | – | 0,07 |

Таблица 2. Механические свойства сталей 32Г2 и 40ХН, а также сварного соединения на их основе, полученные при испытании на статическое растяжение
Table 2. Mechanical properties of 32G2 and 40HN steels and the welded joint on their base produced during static tension tests

| Характеристика образца* | $\sigma_{0,2}$, МПа | σ_B , МПа | δ_5 , % |
|-------------------------|----------------------|------------------|----------------|
| Основной металл 32Г2 | 774–792 | 878–905 | 14,3–14,9 |
| Основной металл 40ХН | 788–806 | 972–994 | 15,0–15,1 |
| Сварное соединение | 769–788 | 874–889 | 10,0–10,1 |

*Образцы для механических испытаний на растяжение как материала тела трубы, так и сварного соединения выполнены в соответствии с ГОСТ 10006-80 «Трубы металлические. Методы испытания на растяжение».

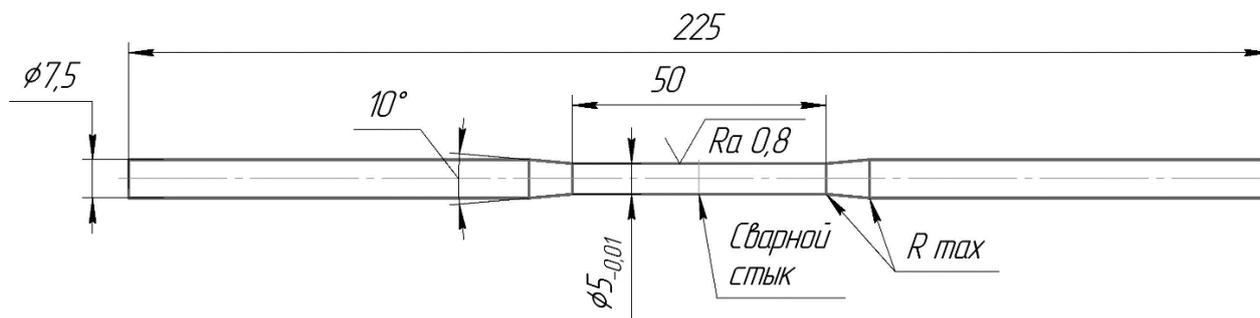


Рис. 1. Образец со сварным соединением, предназначенный для усталостных испытаний
Fig. 1. Specimen with welded joint used for fatigue tests

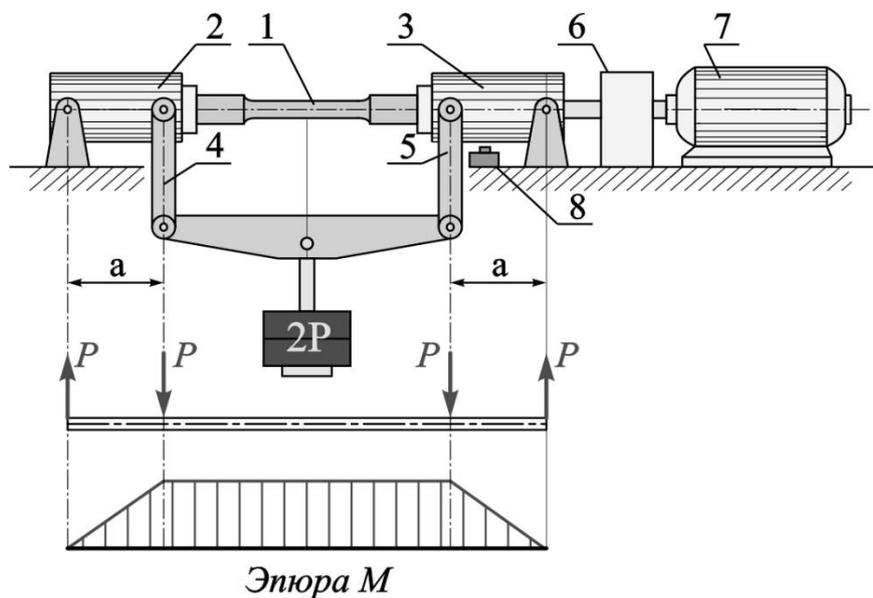


Рис. 2. Машина для испытаний вращающегося образца под действием постоянного крутящего момента:
 1 – образец; 2, 3 – захваты шпинделей; 4, 5 – серьги, передающие усилие к образцу; 6 – счетчик;
 7 – электродвигатель; 8 – контакт для автоматического отключения двигателя в случае поломки образца
Fig. 2. The machine for testing a revolving specimen under the action of even twisting moment:
 1 – specimen; 2, 3 – spindle grabs; 4, 5 – links transmitting the loads to a specimen; 6 – counter device;
 7 – electric motor; 8 – a contact for engine automatic disconnection in the case of the specimen fracture

на образец обеспечивается непосредственно сменными грузами. Как видно из эпюры изгибающих моментов, средний рабочий участок образца испытывает чистый изгиб. В процессе испытаний воспроизводится симметричный цикл нагружения с постоянными амплитудными значениями напряжений при синусоидальной форме цикла. Коэффициент асимметрии цикла $R=-1$. Частота вращения образца составила 3000 об/мин. Число пройденных циклов регистрировалось счетчиком.

В ходе испытаний определялся параметр циклической долговечности сварных соединений в исходном состоянии и после проведения отпуска при одном уровне амплитуды максимальных напряжений $\sigma_a=485$ МПа. Испытывалось по 15 образцов сварных соединений в исходном состоянии и после различных температур отпуска. Обработку результатов испытаний и построение кривых распределения долговечности осуществляли по методике, представленной в ГОСТ 25502.

Для определения фронта распространения трещины относительного сварного стыка были проведены металлографические исследования поперечного сечения разрушенных образцов со сварным соединением в исходном состоянии и после отпуска при температуре 600 °С с использованием оптического микроскопа Nikon ECLEPSE MA 10. Твердость измеряли на

приборе HVS-1000 при нагрузке 2 Н. Фрактографический анализ испытанных образцов осуществляли на сканирующем электронном микроскопе JEOL JSM-6460LV.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

В таблице 3 приведены результаты усталостных испытаний исследуемых образцов. Полученные кривые распределения долговечности представлены на рис. 3. Статистические характеристики экспериментальных данных долговечности указаны в таблице 4.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Анализируя полученные результаты, можно сказать, что в исходном состоянии и после отпуска сварных соединений при температуре 400 °С циклическая долговечность образцов находится на одном уровне, о чем наглядно свидетельствует доверительный интервал математического ожидания логарифма данной величины. При этом при отпуске при температуре 400 °С наблюдается наименьший разброс полученных значений долговечности, что, возможно, связано с частичным снятием остаточных напряжений.

Таблица 3. Результаты усталостных испытаний сварных образцов в сочетании сталей 32Г2 и 40ХН в исходном состоянии после сварки и после отпуска при различных температурах при $\sigma_a=485$ МПа
Table 3. The results of fatigue tests of welded specimens in the combination of 32G2 and 40HN steels in the initial state after welding and after tempering at different temperatures at $\sigma_a=485$ MPa

| № | Без отпуска | Отпуск 400 °С | Отпуск 500 °С | Отпуск 600 °С |
|----|---|---------------|---------------|---------------|
| | Число циклов до разрушения N , 10^6 | | | |
| 1 | 0,345 | 0,544 | 0,058 | 0,024 |
| 2 | 0,399 | 0,596 | 0,115 | 0,045 |
| 3 | 0,456 | 0,644 | 0,125 | 0,054 |
| 4 | 0,524 | 0,869 | 0,245 | 0,062 |
| 5 | 0,583 | 0,878 | 0,256 | 0,064 |
| 6 | 0,644 | 0,899 | 0,324 | 0,066 |
| 7 | 0,737 | 0,958 | 0,345 | 0,078 |
| 8 | 0,957 | 0,987 | 0,354 | 0,084 |
| 9 | 1,158 | 1,115 | 0,425 | 0,088 |
| 10 | 1,234 | 1,245 | 0,438 | 0,092 |
| 11 | 1,239 | 1,348 | 0,524 | 0,096 |
| 12 | 2,337 | 10* | 0,536 | 0,111 |
| 13 | 10* | 10* | 0,689 | 0,128 |
| 14 | 10* | 10* | 0,742 | 0,134 |
| 15 | 10* | 10* | 0,758 | 0,142 |

*Образцы не разрушились.

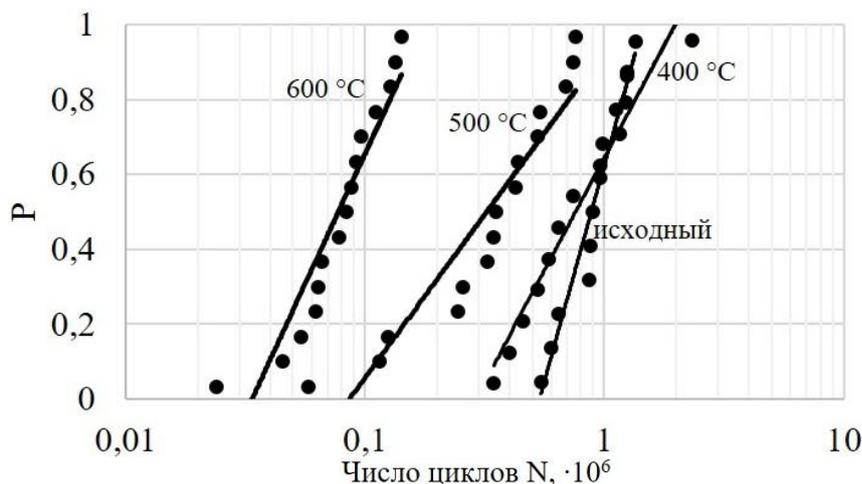


Рис. 3. Кривые распределения долговечности образцов со сварным соединением сталей 32Г2 и 40ХН в исходном состоянии и после отпуска при различных температурах ($\sigma_a=485$ МПа)
Fig. 3. Durability distribution curves of specimens with welded junction of 32G2 and 40HN steels in the initial state after welding and after tempering at different temperatures ($\sigma_a=485$ MPa)

Таблица 4. Статистические характеристики экспериментальных данных долговечности фрикционных сварных соединений сталей 32Г2 и 40ХН, полученных при испытаниях на многоцикловую усталость при $\sigma_a=485$ МПа
Table 4. Statistical characteristics of experimental data on durability of frictional welded joints of 32G2 and 40HN steels obtained during high-cycle fatigue tests at $\sigma_a=485$ MPa

| Состояние образца | Выборочное среднее $\overline{\lg N}$ | Дисперсия S^2 | Доверительный интервал для математического ожидания a при вероятности 90 % | Доверительный интервал для генеральной дисперсии σ^2 при вероятности 90 % |
|-------------------|---------------------------------------|-----------------|--|--|
| Исходный | 5,88 | 0,060 | $5,75 < a < 6,01$ | $0,025 < \sigma^2 < 0,144$ |
| Отпуск 400 °С | 5,95 | 0,016 | $5,88 < a < 6,02$ | $0,008 < \sigma^2 < 0,041$ |
| Отпуск 500 °С | 5,27 | 0,104 | $5,12 < a < 5,42$ | $0,061 < \sigma^2 < 0,221$ |
| Отпуск 600 °С | 4,63 | 0,041 | $4,54 < a < 4,72$ | $0,024 < \sigma^2 < 0,087$ |

С повышением температуры отпуска циклическая долговечность образцов снижается. При отпуске при 600 °С ее значения существенно уступают значениям долговечности сварного соединения в исходном состоянии. При этом разброс полученных значений невелик по сравнению с исходным состоянием при достаточно узком доверительном интервале генеральной дисперсии.

Таким образом, можно с достоверной вероятностью заключить, что отпуск сварных соединений сталей 32Г2 и 40ХН свыше температуры 400 °С способствует снижению усталостной прочности данных сварных соединений.

Рассмотрим микроструктурные особенности разрушенных образцов сварных соединений (рис. 4). Рис. 4 а наглядно демонстрирует, что зарождение и развитие трещины исходного образца наблюдается на периферийных участках зоны термомеханического влияния (ЗТМВ) стали 32Г2 на расстоянии 3,23 мм от сварного

стыка. Данные области характеризуются образованием мелкодисперсной феррито-цементитной смеси в результате процессов динамической рекристаллизации, развивающихся в приконтактных областях заготовок при сварке [20]. Зарождение и развитие трещины в образце сварного соединения, подвергнувшегося отпуску при 600 °С, наблюдается в участках, находящихся на расстоянии 1,77 мм от сварного стыка, при этом в микроструктуре выявляется характерная полосчатость, обусловленная структурной наследственностью горячекатанной трубной заготовки стали 32Г2.

Рассмотрим характер распределения микротвердости исследуемых образцов (рис. 5). В исходном состоянии сварное соединение характеризуется значительной структурной неоднородностью, вызванной образованием закалочных структур привариваемых сталей в приконтактных зонах, что повлекло за собой повышенные значения твердости в этих областях (415–460 HV 0,2 в стали 40ХН и 277–358 HV 0,2 в стали 32Г2). Наряду

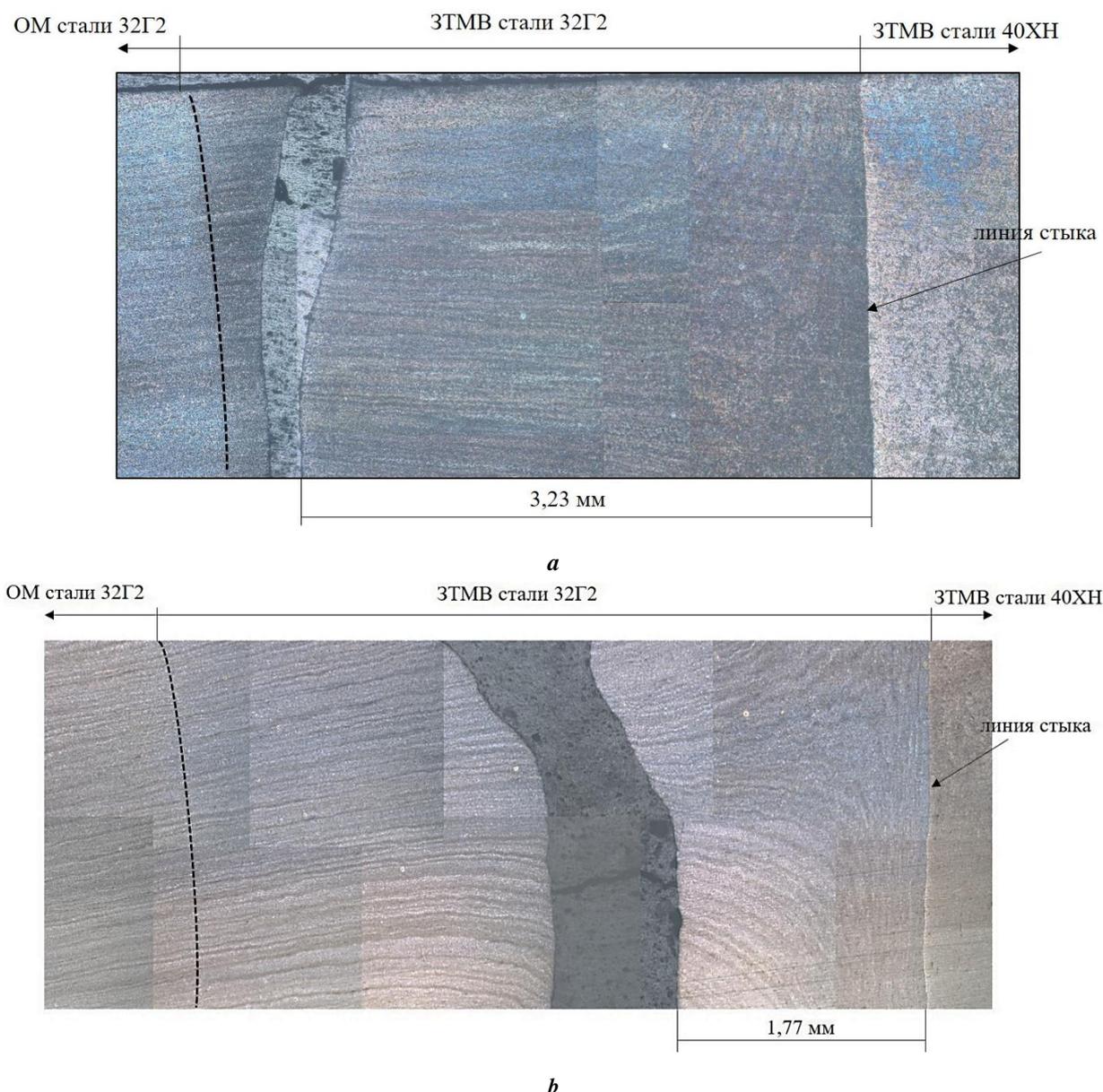


Рис. 4. Микроструктура разрушенных образцов сварных соединений после испытаний на циклическую долговечность:
a – сварной образец без термической обработки ($N=0,957 \cdot 10^6$ циклов);
b – сварной образец после отпуска при температуре 600 °С ($N=0,066 \cdot 10^6$ циклов)
Fig. 4. The microstructure of fractured specimens of welded joints after cyclic life tests:
a – welded specimen without thermal treatment ($N=0.957 \cdot 10^6$ cycles);
b – welded specimen after tempering at the temperature of 600 °С ($N=0.066 \cdot 10^6$ cycles)

с упрочненными участками на периферийных участках ЗТМВ обеих сталей наблюдается разупрочнение по сравнению с основным металлом привариваемых материалов. ЗТМВ стали 32Г2 характеризуется наименьшей микротвердостью разупрочненного участка в диапазоне 224–246 HV 0,2 (микротвердость основного металла стали 32Г2 находится на уровне 272–288 HV 0,2).

Отпуск сварного соединения при температуре 600 °С способствовал как снижению микротвердости упрочненных участков вблизи сварного стыка, так и дополнительному разупрочнению периферийных участков ЗТМВ. Это объясняется распадом термодинамически неустойчивых закалочных структур в приконтактных зонах, а также развитием процессов возврата и полигонизации по всей протяженности ЗТМВ. Минималь-

ные значения микротвердости в диапазоне 202–215 HV отмечаются в ЗТМВ стали 32Г2. Вблизи этих участков и произошло образование и развитие трещины усталости.

Полученные результаты согласуются с ранее проведенными исследованиями при испытании сварных соединений сталей 32Г2 и 40ХН на статическое одноосное растяжение. Было установлено, что отпуск сварных соединений данного сочетания сталей способствует снижению деформационной способности образца в целом и смещению места разрушения ближе к сварному стыку по сравнению с исходным состоянием [16].

Фрактографические особенности разрушенных образцов представлены на рис. 6 и рис. 7. Анализируя полученные фрактограммы, можно отметить идентичный характер усталостных изломов исследуемых

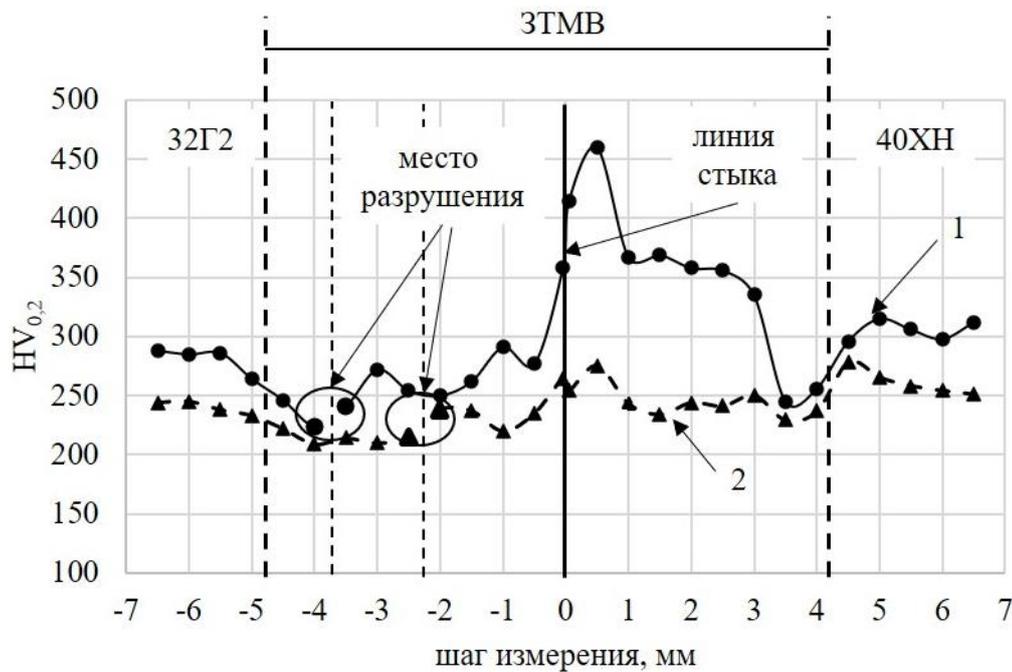


Рис. 5. Распределение микротвердости в исследуемых образцах сварных соединений сталей 32Г2-40ХН после испытаний на многоцикловую усталость:

1 – сварной образец без термической обработки ($N=0,957 \cdot 10^6$ циклов);

2 – сварной образец после отпуска при температуре $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ ($N=0,066 \cdot 10^6$ циклов)

Fig. 5. Microhardness distribution in test specimens of welded joints of 32G2-40HN steels after high-cycle fatigue tests:

1 – welded specimen without thermal treatment ($N=0.957 \cdot 10^6$ cycles);

2 – welded specimen after tempering at the temperature of $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ ($N=0.066 \cdot 10^6$ cycles)

образцов, выявляемый при небольшом увеличении. В обоих случаях изломы характеризуются наличием на их поверхности характерных усталостных зон, которые отражают стадийность усталостного разрушения: зону стабильного роста трещины (позиция 1), зону ускоренного роста трещины (позиция 2) и зону окончательного долома (позиция 3).

При подробном исследовании каждой из зон при большем увеличении видно, что вблизи очага разрушения зоны стабильного роста трещины изломы исследуемых образцов имеют схожее строение. Поверхность этой зоны гладкая, притертая в результате наклепа, вызываемого повторяющимися нажатиями двух поверхностей (рис. 6 б, рис. 7 б). В изломе образца сварного соединения без отпуска в микрорельефе достаточно отчетливо выявляются характерные усталостные бороздки, в то время как у отпущенного образца наблюдается более сглаженный микрорельеф.

Зона ускоренного роста трещины образована транс-кристаллитным разрушением (рис. 6 с, рис. 7 с). В обоих образцах иногда встречаются мелкие вторичные трещины, перпендикулярные направлению роста магистральной трещины, которые образуются в материале в результате локальной релаксации напряжений. Однако трещины неветвящиеся, что характерно для вязких материалов. Микрорельеф сварного соединения в этой зоне представлен фасетками квазискола со слаборазличимыми усталостными бороздками. Такой микрорельеф отличается хорошо развитой пластической деформацией.

Существенных отличий в микрорельефе сравниваемых образцов не выявлено.

Зона долома в обоих образцах представляет собой совокупность ямок, вытянутых в направлении разрушения (равноосные ямки и ямки сдвига) (рис. 6 д, рис. 7 д). Таким образом, финал разрушения в обоих образцах происходит полностью по вязкому механизму.

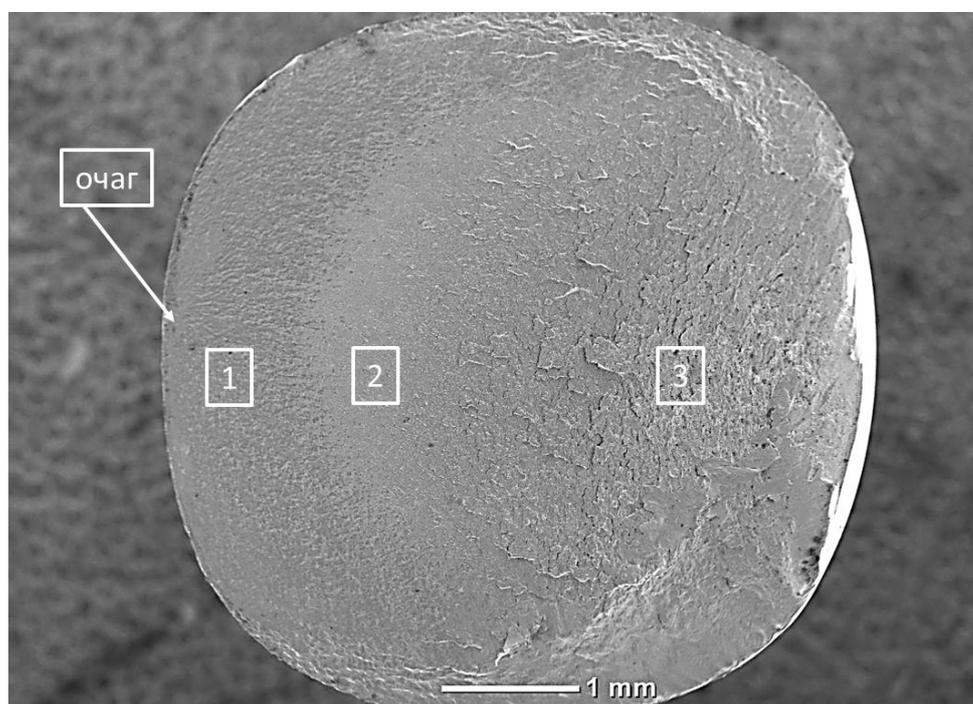
Резюмируя вышеприведенный фратографический анализ, можно заключить, что существенных отличий в механизме разрушения образца после сварки и после отпуска при $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ не выявлено. Характер разрушения смешанный, сочетающий в себе как элементы хрупкого, так и вязкого разрушения.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

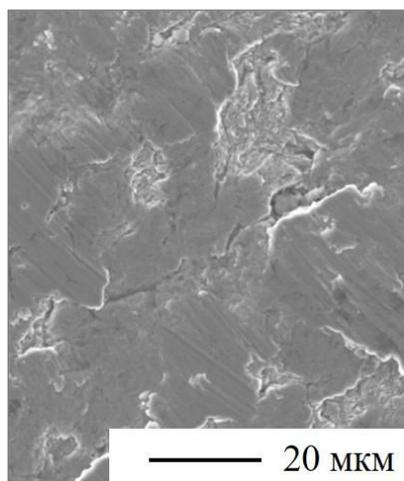
1. Послесварочный отпуск сварного соединения сталей 32Г2 и 40ХН, выполненного способом РСТ, при температуре свыше $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ способствует ускорению разрушения в условиях воздействия усталостных нагрузок.

2. Снижение циклической долговечности с повышением температуры отпуска исследуемого сочетания сталей связано с дополнительным разупрочнением ЗТМВ в результате развития процессов возврата и полигонизации структуры, образованной в процессе термомеханического воздействия при сварке.

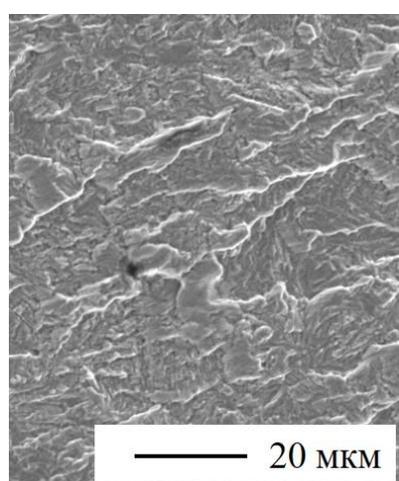
3. Наиболее уязвимым местом зоны сварного соединения исследуемого сочетания сталей является ЗТМВ стали 32Г2. При этом в результате послесварочного



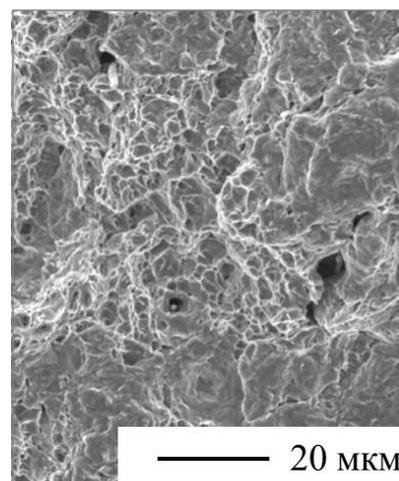
a



b



c



d

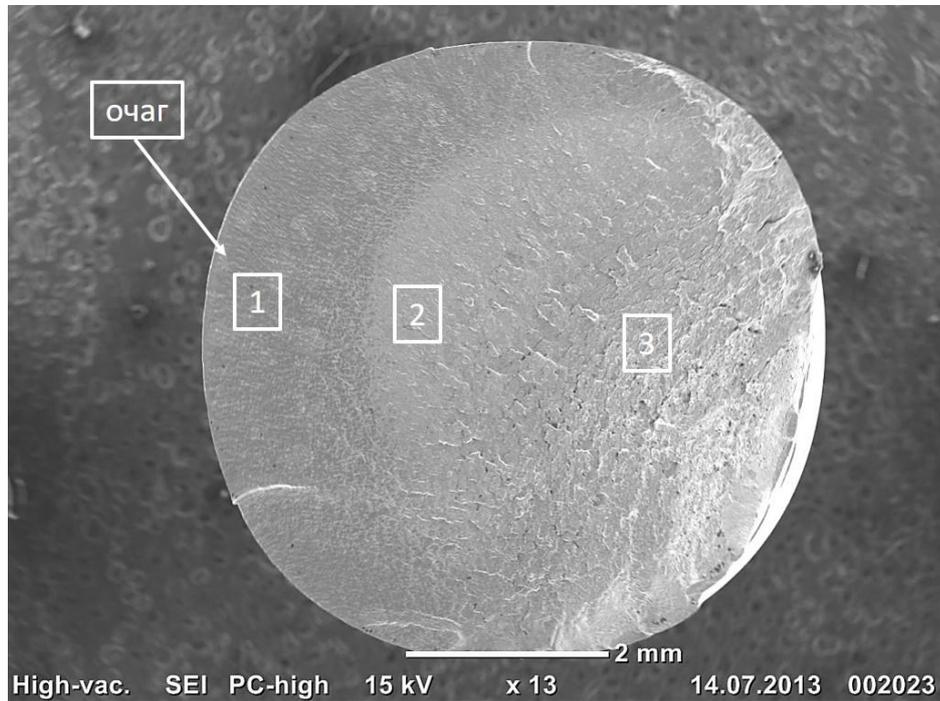
Рис. 6. Фрактограммы сварного образца сталей 32Г2-40ХН после испытаний на усталость ($N=0,957 \cdot 10^6$ циклов до разрушения):

a – макрофрактограмма; **b** – зона стабильного роста трещины;

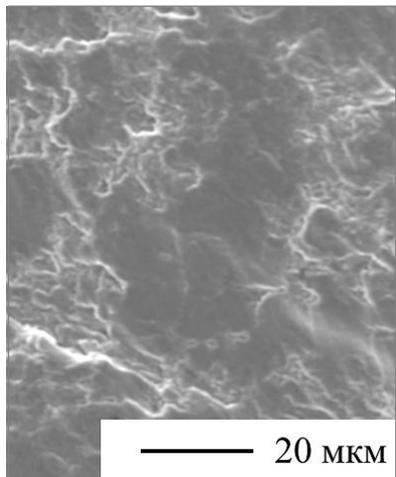
c – зона ускоренного роста трещины; **d** – зона долома

Fig. 6. Fractographs of welded joint of 32G2-40HN steels after fatigue tests ($N=0.957 \cdot 10^6$ cycles until fracture):

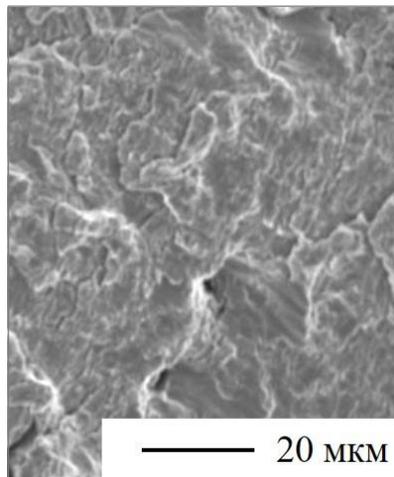
a – macrofractograph; **b** – crack stable growth zone; **c** – crack accelerated growth zone; **d** – rupture area



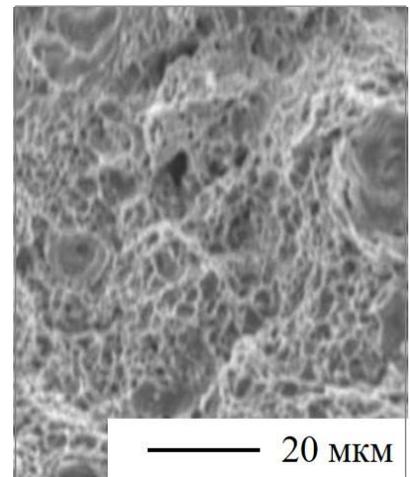
a



b



c



d

Рис. 7. Фрактограммы сварного образца сталей 32Г2-40ХН после испытаний на усталость ($N=0,066 \cdot 10^6$ циклов), подвергнутому отпуску при температуре 600 °С:

a – макрофрактограмма; *b* – зона стабильного роста трещины;

c – зона ускоренного роста трещины; *d* – зона долома

Fig. 7. Fractographs of welded specimen of 32G2-40HN steels after fatigue tests ($N=0.066 \cdot 10^6$ cycles) subjected to tempering at the temperature of 600 °C: *a* – microfractograph;

b – crack stable growth zone; *c* – crack accelerated growth zone; *d* – rupture area

нагрева место зарождения и развития трещины усталости смещается ближе к сварному стыку ввиду увеличения протяженности разрушенной зоны.

4. По результатам фрактографического анализа установлено отсутствие существенных различий в механизмах усталостного разрушения образца после сварки и после отпуска при 600 °С.

5. Послесварочная термическая обработка сварных соединений сталей 32Г2 и 40ХН, выполненных способом РСТ, не требуется, так как она способствует снижению усталостной прочности конструкции со сварным соединением.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- McPherson N.A., Galloway A.M., Cater S.R., Hambling S.J. Friction stir welding of thin DH36 steel plate // *Science and Technology of Welding and Joining*. 2013. Vol. 18. № 5. P. 441–450.
- Baillie P., Campbell S., Galloway A., Cater S., McPherson N. A Comparison of Double Sided Friction Stir Welding in Air and Underwater for 6mm S275 Steel Plate // *International Journal of Chemical, Molecular, Nuclear, Materials and Metallurgical Engineering*. 2014. Vol. 8. P. 651–655.
- Ericsson M., Sandstrom R. Influence of welding speed on the fatigue of friction stir welds, and comparison with MIG and TIG // *International Journal of Fatigue*. 2003. Vol. 25. № 12. P. 1379–1387.
- Ochi H., Ogawa K., Sawai T., Yamamoto Y., Tsujino R., Suga Y. Evaluation of tensile strength and fatigue strength of SUS304 stainless steel friction welded joints // *Proceedings of the Thirteenth International Offshore and Polar Engineering Conference. USA, 2003*. P. 25–30.
- Sahin M. Joining with friction welding of high speed and medium carbon steel // *Journal of Materials Processing Technology*. 2005. Vol. 168. № 2. P. 168–202.
- Lakshminarayanan A.K., Balasubramanian V. Assessment of fatigue life and crack growth resistance of friction stir welded AISI 409M ferritic stainless steel joints // *Materials Science and Engineering A*. 2012. Vol. 539. P. 143–153.
- Sowards J.W., Chaupel-Herold T., McColskey J.D., Pereira V.F., Ramirez A.J. Characterization of mechanical properties, fatigue-crack propagation, and residual stresses in a microalloyed pipeline-steel friction-stir weld // *Materials and Design*. 2015. Vol. 88. P. 632–642.
- Abdulstaar M.A., Al-Fadhlah K.J., Wagner L. Microstructural variation through weld thickness and mechanical properties of peened friction stir welded 6061 aluminum alloy joints // *Materials Characterization*. 2017. Vol. 126. P. 64–73.
- Tan Y.B., Wang X.M., Ma M., Zhang J.X., Liu W.C., Fu R.D., Xiang S. A study on microstructure and mechanical properties of AA 3003 aluminum alloy joints by underwater friction stir welding // *Materials Characterization*. 2017. Vol. 127. P. 41–52.
- Fratini L., Pasta S., Reynolds A.P. Fatigue crack growth in 2024-T351 friction stirwelded joints: Longitudinal residual stress and microstructural effects // *International Journal of Fatigue*. 2009. Vol. 31. № 3. P. 495–500.
- Sun T., Reynolds A.P., Roy M.J., Withers P.J., Prangnell P.B. The effect of shoulder coupling on the residual stress and hardness distribution in AA7050 friction stir butt welds // *Materials Science and Engineering A*. 2018. Vol. 735. P. 218–227.
- Xu W., Liu J., Zhu H. Analysis of residual stresses in thick aluminum friction stir welded butt joints // *Materials and Design*. 2011. Vol. 32. № 4. P. 2000–2005.
- Jamshidi A.H. Microstructure and residual stress distributions in friction stir welding of dissimilar aluminium alloys // *Materials and Design*. 2015. Vol. 87. P. 405–413.
- Ивашко В.В., Кириленко О.М., Вегера И.И., Семенов Д.А. Исследование влияния режимов термической обработки на структуру и механические свойства горячекатаных труб, изготовленных из стали 32Г2 // *Литье и металлургия*. 2011. № 4. С. 108–114.
- ГОСТ Р 51245-99. Трубы бурильные стальные универсальные. Общие технические условия. М.: Издательство стандартов, 1999. 15 с.
- Атамашкин А.С., Приймак Е.Ю., Фирсова Н.В. Влияние послесварочного отпуска на механическое поведение фрикционных сварных соединений среднеуглеродистых сталей при испытании на одноосное растяжение // *Вопросы материаловедения*. 2020. № 2. С. 40–49.
- Priymak E., Boumerzoug Z., Stepanchukova A., Ji V. Residual Stresses and Microstructural Features of Rotary-Friction-Welded from Dissimilar Medium Carbon Steels // *Physics of Metals and Metallography*. 2020. Vol. 121. № 13. P. 1339–1346.
- Selvamani S.T., Vigneshwar M., Nikhil M., Hariharan S.J., Palanikumar K. Enhancing the Fatigue Properties of Friction Welded AISI 1020 Grade Steel Joints using Post Weld Heat Treatment // *Materials Today: Proceedings*. 2019. Vol. 16. P. 1251–1258.
- Атамашкин А.С., Приймак Е.Ю., Тулибаев Е.С., Степанчукова А.В. Предел выносливости и механизм разрушения фрикционных сварных соединений геологоразведочных бурильных труб в условиях многоциклового усталости // *Черные металлы*. 2021. № 5. С. 33–38.
- Priymak E.Y., Yakovlev I.L., Atamashkin A.S., Stepanchukova A.V. Evolution of Microstructure in the Thermomechanically Affected Zone of Welded Joints of Medium-Carbon Steels in the Process of Rotary Friction Welding // *Metal Science and Heat Treatment*. 2021. Vol. 62. № 11-12. P. 731–737.

REFERENCES

- McPherson N.A., Galloway A.M., Cater S.R., Hambling S.J. Friction stir welding of thin DH36 steel plate. *Science and Technology of Welding and Joining*, 2013, vol. 18, no. 5, pp. 441–450.
- Baillie P., Campbell S., Galloway A., Cater S., McPherson N. A Comparison of Double Sided Friction Stir Welding in Air and Underwater for 6mm S275

- Steel Plate. *International Journal of Chemical, Molecular, Nuclear, Materials and Metallurgical Engineering*, 2014, vol. 8, pp. 651–655.
3. Ericsson M., Sandstrom R. Influence of welding speed on the fatigue of friction stir welds, and comparison with MIG and TIG. *International Journal of Fatigue*, 2003, vol. 25, no. 12, pp. 1379–1387.
 4. Ochi H., Ogawa K., Sawai T., Yamamoto Y., Tsujino R., Suga Y. Evaluation of tensile strength and fatigue strength of SUS304 stainless steel friction welded joints. *Proceedings of the Thirteenth International Offshore and Polar Engineering Conference*. USA, 2003, pp. 25–30.
 5. Sahin M. Joining with friction welding of high speed and medium carbon steel. *Journal of Materials Processing Technology*, 2005, vol. 168, no. 2, pp. 168–202.
 6. Lakshminarayanan A.K., Balasubramanian V. Assessment of fatigue life and crack growth resistance of friction stir welded AISI 409M ferritic stainless steel joints. *Materials Science and Engineering A*, 2012, vol. 539, pp. 143–153.
 7. Sowards J.W., Chaupel-Herold T., McColskey J.D., Pereira V.F., Ramirez A.J. Characterization of mechanical properties, fatigue-crack propagation, and residual stresses in a microalloyed pipeline-steel friction-stir weld. *Materials and Design*, 2015, vol. 88, pp. 632–642.
 8. Abdulstaar M.A., Al-Fadhlah K.J., Wagner L. Microstructural variation through weld thickness and mechanical properties of peened friction stir welded 6061 aluminum alloy joints. *Materials Characterization*, 2017, vol. 126, pp. 64–73.
 9. Tan Y.B., Wang X.M., Ma M., Zhang J.X., Liu W.C., Fu R.D., Xiang S. A study on microstructure and mechanical properties of AA 3003 aluminum alloy joints by underwater friction stir welding. *Materials Characterization*, 2017, vol. 127, pp. 41–52.
 10. Fratini L., Pasta S., Reynolds A.P. Fatigue crack growth in 2024-T351 friction stirwelded joints: Longitudinal residual stress and microstructural effects. *International Journal of Fatigue*, 2009, vol. 31, no. 3, pp. 495–500.
 11. Sun T., Reynolds A.P., Roy M.J., Withers P.J., Prangnell P.B. The effect of shoulder coupling on the residual stress and hardness distribution in AA7050 friction stir butt welds. *Materials Science and Engineering A*, 2018, vol. 735, pp. 218–227.
 12. Xu W., Liu J., Zhu H. Analysis of residual stresses in thick aluminum friction stir welded butt joints. *Materials and Design*, 2011, vol. 32, no. 4, pp. 2000–2005.
 13. Jamshidi A.H. Microstructure and residual stress distributions in friction stir welding of dissimilar aluminium alloys. *Materials and Design*, 2015, vol. 87, pp. 405–413.
 14. Ivashko V.V., Kirilenko O.M., Vegeera I.I., Semenov D.A. Investigation of influence of regimes of thermal processing on structure and mechanical characteristics of hot-rolled tubes, produced of steel 32G2. *Lite i metallurgiya*, 2011, no. 4, pp. 108–114.
 15. GOST R 51245-99. *Truby burilnye stalnye universalnye. Obshchie tekhnicheskie usloviya* [Steel universal drill rods. General specifications]. Moscow, Izdatelstvo standartov Publ., 1999. 15 p.
 16. Atamashkin A.S., Priymak E.Yu., Firsova N.V. Influence of post-welding tempering on mechanical behavior of friction welded joints from medium-carbon steels during tensile test. *Voprosy materialovedeniya*, 2020, no. 2, pp. 40–49.
 17. Priymak E., Boumerzoug Z., Stepanchukova A., Ji V. Residual Stresses and Microstructural Features of Rotary-Friction-Welded from Dissimilar Medium Carbon Steels. *Physics of Metals and Metallography*, 2020, vol. 121, no. 13, pp. 1339–1346.
 18. Selvamani S.T., Vigneshwar M., Nikhil M., Hariharan S.J., Palanikumar K. Enhancing the Fatigue Properties of Friction Welded AISI 1020 Grade Steel Joints using Post Weld Heat Treatment. *Materials Today: Proceedings*, 2019, vol. 16, pp. 1251–1258.
 19. Atamashkin A.S., Priymak E.Yu., Tulibaev E.S., Stepanchukova A.V. Fatigue limit and rupture mechanism of welded joints of geological-prospecting drilling pipes under high-cycle fatigue. *Chernye metally*, 2021, no. 5, pp. 33–38.
 20. Priymak E.Y., Yakovlev I.L., Atamashkin A.S., Stepanchukova A.V. Evolution of Microstructure in the Thermomechanically Affected Zone of Welded Joints of Medium-Carbon Steels in the Process of Rotary Friction Welding. *Metal Science and Heat Treatment*, 2021, vol. 62, no. 11-12, pp. 731–737.

The influence of postweld tempering on mechanical behavior of friction welded joints of 32G2 and 40HN steels under high-cycle fatigue

© 2021

Artem S. Atamashkin*^{1,3}, postgraduate studentElena Yu. Priymak^{1,2,4}, PhD (Engineering),assistant professor of Chair of Materials Science and Materials Technology,
Head of the Laboratory of General Metallurgy and Thermal Treatment¹Orenburg State University, Orenburg (Russia)²ZBO Drill Industries, Inc., Orenburg (Russia)

*E-mail: atamashkin2017@yandex.ru

³ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-3727-8738>⁴ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-4571-2410>

Abstract: At modern mechanical facilities, the friction-welded joints are getting widespread as the most advanced production technique characterized by high efficiency, processability, cost-effectiveness, and safety. Moreover, it allows producing high-quality joints of a large number of different analogous and opposite metals and alloys. Despite all these

advantages, one should consider that metal, in the process of welded joint formation, suffers a local thermo-deformational effect, which causes the gradient nature of the structure and residual strains of a welded joint. These factors directly influence the structure's working ability and durability under fatigue loads, which are the most common cause for parts failure. The paper contains the assessment of the post-weld tempering influence on the cyclic life of welded joints of 32G2 and 40HN steels produced using the rotational friction welding technique. The authors tested laboratory specimens with welded joints under the high-cycle fatigue using the simulation machine with the two-point fastening of a revolving specimen under the action of even twisting moment. The study involved the statistical processing of the obtained results of cyclic life. Based on the metallographic analysis, the authors identified the weak points in welded points where the fatigue cracks initiation and progress occurred in the initial state and after tempering. The paper presents the fractographs illustrating the fracture mechanism of specimens under the study. The authors identified the influence of different tempering temperature modes on the cyclic life of the studied welded joints and the nature of their fracture. The study shows that tempering at the temperature over 400 °C promotes fracture acceleration under the effect of fatigue loads due to the development of return and polygonization processes in the vulnerable area of the thermomechanical action zone.

Keywords: rotational friction welding (RFW); welded joint; high-cycle fatigue; cyclic life; thermomechanical effect zone (TMEZ); fracture mechanism; 32G2; 40HN.

Acknowledgments: The reported study was funded by RFBR, project number 19-38-90079.

The paper was written on the reports of the participants of the X International School of Physical Materials Science (SPM-2021), Togliatti, September 13–17, 2021.

For citation: Atamashkin A.S., Priymak E.Yu. The influence of postweld tempering on mechanical behavior of friction welded joints of 32G2 and 40HN steels under high-cycle fatigue. *Vektor nauki Tolyattinskogo gosudarstvennogo universiteta*, 2021, no. 3, pp. 7–18. DOI: 10.18323/2073-5073-2021-3-7-18.

Идентификация источников акустической эмиссии в полимерном композиционном материале в условиях циклического растяжения

© 2021

Брянский Антон Александрович^{*1}, аспирант
Башков Олег Викторович², доктор технических наук, профессор,
заведующий кафедрой материаловедения и технологии новых материалов
Комсомольский-на-Амуре государственный университет, Комсомольск-на-Амуре (Россия)

*E-mail: bryansky.aa@yandex.ru

¹ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-7992-0165>

²ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-3910-9797>

Аннотация: Структура полимерных композиционных материалов (ПКМ) позволяет добиться высоких показателей механических свойств, но в то же время сильно чувствительна к образованию внутренних дефектов. Поэтому при проектировании, изготовлении изделий и оценке их надежности в условиях эксплуатации большое внимание уделяется методам неразрушающего контроля, среди которых для исследования структурных изменений в материале при внешнем воздействии себя зарекомендовал метод акустической эмиссии (АЭ). Работа посвящена выявлению типовых повреждений в образцах стеклопластика, изготовленного из стеклоткани Т11-ГВС9 и связующего DION 9300 FR, в условиях циклического растяжения с использованием метода АЭ. В работе решалась задача выбора информативных параметров АЭ и использовался метод кластеризации для идентификации природы источников АЭ и кинетики их образования. Кластеризация выполнялась на основе метода самоорганизующейся картой Кохонена (SOM) по спектрам Фурье, рассчитанным для зарегистрированных в процессе циклических испытаний сигналов АЭ. На основании анализа пиковых частот полученных кластеров определялась их природа и рассчитывались периоды критического накопления. При характеристике источников АЭ также использовался анализ пиковых частот вейвлет-спектров, выполненный для различных уровней декомпозиции. Определение стадий накопления повреждений образцов во время испытания выполнялось на основании использования материалов собственных исследований и исследований других авторов. Установлено, что по регистрации сигналов АЭ, идентифицированных как нарушение адгезии, можно выявить начало разрушения материала, а по охарактеризованному локальному образованию микроповреждений матрицы и излому волокон можно спрогнозировать разрушение ПКМ.

Ключевые слова: ПКМ; стеклопластик; циклическое нагружение; АЭ.

Благодарности: Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского научного фонда, проект № 21-19-00896.

Статья подготовлена по материалам докладов участников X Международной школы «Физическое материаловедение» (ШФМ-2021), Тольятти, 13–17 сентября 2021 года.

Для цитирования: Брянский А.А., Башков О.В. Идентификация источников акустической эмиссии в полимерном композиционном материале в условиях циклического растяжения // Вектор науки Тольяттинского государственного университета. 2021. № 3. С. 19–27. DOI: 10.18323/2073-5073-2021-3-19-27.

ВВЕДЕНИЕ

Анализ акустической эмиссии (АЭ), генерируемой полимерным композиционным материалом (ПКМ) при его нагружении, зачастую представляет собой нетривиальную задачу. Сложная структура наполнителя и межфазные взаимодействия с матрицей связующего характеризуют образование в материале различных типов повреждений, их последовательности и комбинаций, что оказывает влияние на регистрируемые и расчетные параметры.

Многие модели разрушения слоистых пластиков основываются на статическом растяжении или изгибе и могут быть использованы для определения доминантных типов повреждений и их дальнейшей классификации по параметрам АЭ. Однако, когда заранее сложно оценить процессы разрушения, как в случае усталостного механического нагружения, применение нашли алгоритмы кластеризации параметров АЭ.

Для описания зарегистрированной АЭ наиболее часто применяются такие параметры, как амплитуда, время нарастания и длительность сигнала, энергия, медианная и пиковые частоты [1–3]. В работе [4] показана эффективность идентификации повреждений полимерного композита по пиковой частоте регистрируемых сигналов АЭ, подтверждаемая результатами микроскопических исследований. Однако более эффективен анализ сразу нескольких параметров, что позволяет обойти ограничения каждого параметра, взятого в отдельности. Например, в работе [5] идентификация кластеров повреждений стеклопластика с выделением типов повреждений матрицы связующего выполнена по распределению амплитуд и длительности сигналов АЭ.

В [6] наиболее эффективные параметры сигналов АЭ для анализа выбраны путем применения метода оценки Лапласиана. Высокие значения оценки Лапласиана, указывающие на высокую репрезентативность данных, были получены для пиковой амплитуды, пиковой

и медианной частот. Таким образом, можно сделать вывод, что форма сигналов или их частотное представление выступает набором параметров АЭ, позволяющих с высокой точностью идентифицировать структурные изменения и их особенности [7–9].

Для характеристики сигналов АЭ также могут использоваться параметры уровней вейвлет-декомпозиции [2; 10]. Ранее авторами [11] была апробирована методика анализа на основе вейвлета Добеши 14-го порядка для 7 уровней декомпозиции сигналов АЭ. Методика состояла в том, что каждому уровню декомпозиции в соответствии с его частотным диапазоном сопоставили определенный тип повреждения. Эта классификация была выполнена на основе анализа пиковых частот, характеризующих различные типы повреждений. Данная методика апробирована при анализе сигналов АЭ, зарегистрированных при трехточечном статическом изгибе образцов стеклопластика.

Одним из эффективных методов статистического анализа АЭ является кластеризация данных. В случаях отсутствия характеризующей информации о параметрах применяются методы с обучением без учителя, т. е. без обучающей выборки (unsupervised methods). К ним можно отнести алгоритм *k*-средних (*k*-means) [2] и самоорганизующуюся карту Кохонена (self-organizing map, SOM) [12–14].

В работах [6; 13; 14] для задачи кластеризации успешно были применены методы смешанного анализа амплитуд и частотных составляющих сигналов АЭ. В [15] для кластеризации сигналов авторы использовали параметры энергии и пиковых частот.

Многие исследователи отмечают возможность применения частотного представления сигналов как набора характеристик различных типов повреждений. Однако из частотного представления сигналов выбираются только несколько параметров, такие как пиковая и медианная частоты [16], хотя алгоритмы кластеризации позволяют использовать многопараметрические данные.

Цель исследования – идентификация повреждений, возникающих в структуре ПКМ в процессе циклического нагружения.

ОБРАЗЦЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Объектом исследования являлись образцы в виде лопаток, вырезанные из плиты стеклопластика, с прямоугольным сечением 10×10 мм. Плита была изготовлена методом вакуумной инфузии с использованием эпоксидно-винилэфирного связующего DION 9300 FR и 46 слоев стеклоткани T11-ГВС9.

Механические испытания проводились на сервогидравлической испытательной машине методом цикличе-

ского растяжения. Значение нагрузки было выбрано равным половине от разрушающей и составляло 300 МПа.

Регистрация АЭ проводилась на программно-аппаратном комплексе АЕ 2.1 Pro с использованием широкополосного датчика GT301 (50–550 кГц). Обработка зарегистрированных сигналов АЭ выполнялась по схеме, приведенной на рис. 1, в среде MATLAB.

Кластеризация данных была реализована в виде двух этапов: кластеризация самоорганизующейся картой Кохонена и последующая кластеризация полученных центроидов с использованием алгоритма *k*-means. Для зарегистрированных сигналов АЭ рассчитывались спектры Фурье, из которых бралась только информативная часть (24–450 кГц), содержащая характеристическую информацию о процессах разрушения в ПКМ [6; 17; 18], и их последующая нормализация. Ограничение анализируемой части спектра производилось для снижения влияния шумов, характеризующихся очень низкими и очень высокими частотами [12], а нормализация спектров снижает влияние амплитуды сигналов [15]. Полученные спектры подавались на вход самоорганизующейся карты Кохонена. Количество выходных кластеров (100 штук) было подобрано опытным путем при оценке воспроизводимости результатов кластеризации, в том числе и для других типов механических испытаний [19]. Большое количество кластеров позволяет выделить сигналы АЭ от образующихся повреждений смешанной природы в материале и сигналы шума отдельно [12].

Далее кластеры объединялись по схожести их центроидов. Однако малое количество данных (100 центроидов) и большое количество их параметров (1352 точки) приводит к неудовлетворительным результатам кластеризации [7]. Снижение размерности данных, а в данном случае снижение разрешения спектров (центроидов), позволяет повысить эффективность применения *k*-means и других алгоритмов [15]. Разрешение центроидов понижалось до шага в 5 кГц (86 точек). С учетом числа возможных типов повреждений и их комбинаций количество выходных кластеров было принято равным 25. Кластеры объединялись с условием, что центроид наибольшего кластера первого этапа в составе кластера второго этапа принимался характеризующим кластер второго этапа.

Анализ кривых накопления каждого кластера сигналов АЭ проводился по изменению кривой наклона интенсивности их накопления. Наибольшую информационную ценность представляет активное развитие повреждений определенного типа, а не сама констатация его образования. Учитывая, что процесс активного развития дефекта характеризуется циклическостью регистрации



Рис. 1. Схема обработки зарегистрированных сигналов АЭ
Fig. 1. Scheme for the recorded AE signals processing

событий АЭ [20] и нелинейным характером накопления повреждений в материалах с комплексной структурой [21], за порог активности образования определенного типа повреждений было принято значение активности АЭ, равное 2 с^{-1} .

Масштаб образования повреждений в материале (локальных или глобальных) оценивался по разбросу пиковых частот каждого уровня декомпозиции. Если учитывать влияние длины пути распространения акустической волны от повреждения до преобразователя АЭ на пиковую частоту регистрируемого сигнала [2], разброс значений пиковых частот каждого уровня позволяет оценить масштаб (локальный или глобальный) образующихся повреждений в объеме материала. Для анализа были выбраны медианные значения пиковых частот и значения стандартного отклонения. При этом по медианному значению пиковой амплитуды определялся преобладающий тип повреждения ПКМ или его масштаб, а по стандартному отклонению значений оценивался объем образующихся повреждений. Границы стадий брались из анализа накопления кластеров.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Двухэтапная кластеризация (SOM и k-means)

В результате обработки сигналов АЭ по схеме, приведенной на рис. 1, было получено 18 кластеров. Характеристика кластеров, как соответствующих конкретным типам повреждений, производилась по значениям пиковых частот. В работах [2; 6; 7] установлено, что частоты 30–150 кГц соответствуют микроповреждениям матрицы, частоты 130–220 кГц – образованию расслоений, а частоты 230–310 кГц, 180–290 кГц и выше 380 кГц – отклеиванию, скольжению и излому стекловолокон соответственно. В данном исследовании в диапазоне частот, характеризующем микроповреждения матрицы, можно выделить 4 пика: 25–40, 55–70, 80 и 100–105 кГц.

При испытании образцов из чистого связующего трехточечным изгибом в момент скольжения образца по опорам зарегистрированы сигналы АЭ с пиковой частотой около 68 кГц. При испытании образца на растяжения в момент внедрения зажимов испытательной

машины в поверхность связующего и ее повреждения зарегистрированы сигналы АЭ с пиковыми частотами 27 и 67 кГц. При испытании ПКМ на трехточечный изгиб повреждения матрицы характеризуются диапазоном пиковых частот 24–110 кГц. На основании этих данных было принято, что частоты 30–70 и 80 кГц характеризуют повреждения матрицы масштаба 1 и 2 (микроповреждения сдвига и сжатия), 100 кГц характеризуют повреждения матрицы масштаба 3 (сколы, разрывы), а 130–150 кГц указывают на повреждения матрицы по типу образования расслоений. Соответствие частот типам образующихся повреждений, принятых в данной работе, приведено в таблице 1.

В таблице 2 приведены пиковые частоты полученных кластеров спектров сигналов АЭ. Введение кластера смешанных повреждений позволяет частично решить проблему высокой активности АЭ, приводящей к регистрации различных повреждений в виде одного длительного акустического сигнала [12].

Для решения задачи определения стадийности процесса разрушения важна последовательность и совместность образующихся дефектов. Поэтому для каждого кластера были определены периоды, в которых интенсивность регистрации событий каждого типа повреждений превышает порог активности АЭ, равный 2 с^{-1} . Периоды активного накопления каждого кластера представлены на рис. 2.

В первую очередь выделены периоды повреждения только матрицы масштаба 1 и стекловолокон, которые были приняты границами стадий. В итоге было выделено 5 стадий. Все стадии разрушения материала можно охарактеризовать постоянным образованием комбинированных повреждений матрицы с волокнами и отдельными повреждениями матрицы. Отдельно стоит выделить накопление отдельных повреждений стекловолокон, которое от стадии к стадии становится интенсивнее.

Стадия I. В большей степени характеризуется повреждениями матрицы масштабом не больше 2. Повреждения волокон в самом начале стадии, скорее всего, вызваны повреждением материала в захватах испытательной машины.

Стадия II. Образуются комбинированные повреждения матрицы с волокнами. Иницируется межслоевая

Таблица 1. Характеристика типов повреждений по частотам
Table 1. Characteristics of damage types by frequency

| Частоты, кГц | Тип образующегося повреждения |
|-----------------|--|
| 30–70, 80 и 100 | Повреждения матрицы масштаба 1, 2 и 3 соответственно |
| 130–150 | Критические повреждения матрицы (межслоевые повреждения) |
| 150–220 | Образование расслоений |
| 180–260 | Скольжение волокон |
| 270–310 | Отклеивание волокон |
| 360–400 | Излом волокон |

Таблица 2. Характеристика полученных кластеров
Table 2. Characteristics of the resulting clusters

| № | Частоты, кГц | Описание |
|------|--------------------------------|---|
| RC1 | 35, 100, 380–400 (60, 80) | Совместное повреждение матрицы и волокон |
| RC2 | 370–400 | Излом стекловолокон |
| RC3 | 35–400 | Смешанное разрушение различных типов |
| RC4 | 35 | Повреждения матрицы масштаба 1 |
| RC5 | 170–260, 300, 360–400 (35–130) | Отклеивание, выскальзывание и излом волокон |
| RC6 | 300–310, 360–380 (240–250) | Отклеивание и излом волокон |
| RC7 | 30, 80 (60, 100) | Повреждения матрицы с преобладанием масштабов 1 и 2 |
| RC8 | 30–60 (80–100) | Повреждение матрицы с преобладанием масштаба 1 |
| RC9 | 100 | Повреждения матрицы масштаба 3 |
| RC10 | 60–80 | Повреждение матрицы масштаба 2 |
| RC11 | 100 (30–80) | Повреждение матрицы с преобладанием масштаба 3 |
| RC12 | 60–80, 380 (30, 100) | Совместное повреждение матрицы масштаба 2 и волокон |
| RC13 | 200–240 (270–300, 360–400) | Образование расслоений, повреждение стекловолокон |
| RC14 | 170–180, 360–380 | Выскальзывание и излом волокон |
| RC15 | 80 | Повреждение матрицы масштаба 2 |
| RC16 | 180 (30–130, 380) | Межслоевое повреждение матрицы (расслоения) |
| RC17 | 30, 80–130, 150 | Критические повреждения матрицы |
| RC18 | 100, 360–380 | Совместное повреждение матрицы масштаба 3 и волокон |

Примечания. В скобках указаны менее выраженные частоты. RC – переработанные кластеры (reworked clusters)

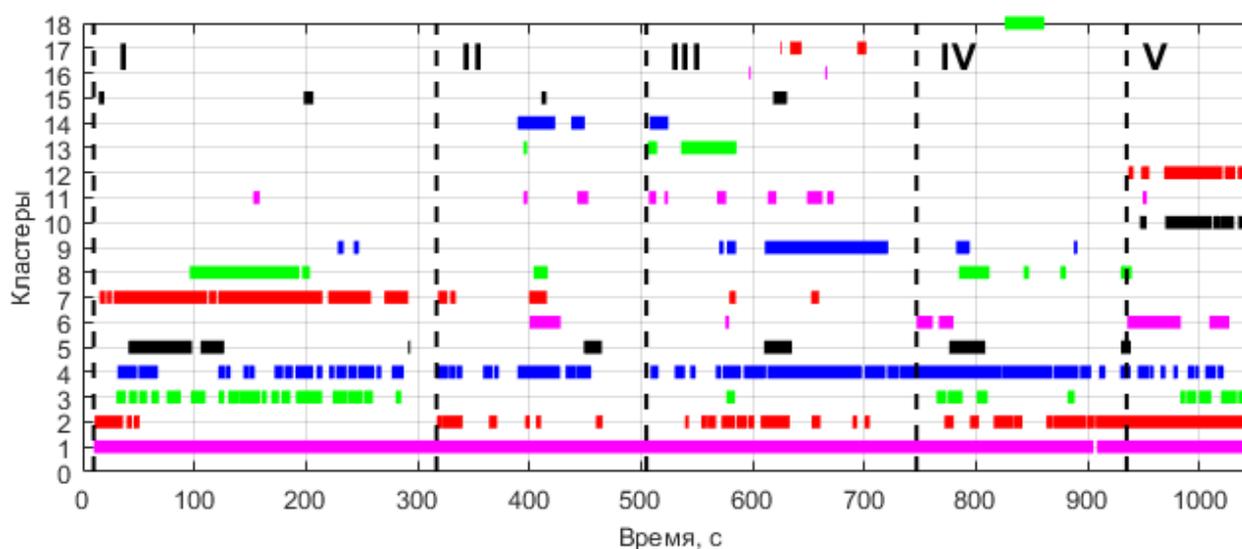


Рис. 2. Превышение порога интенсивности накопления каждого типа кластеров в ходе испытания
Fig. 2. Exceeding the threshold intensity of accumulation of each type clusters during testing

трещина, которая приводит к повреждениям матрицы масштаба 3, а также к более сложному и интенсивному повреждению волокон.

Стадия III. Продолжается образование комбинированных повреждений матрицы и волокон, рост межслоевой трещины в материале. С середины стадии регистрируются периодические критические повреждения матрицы, существенно растет интенсивность образования поврежденных матрицы масштаба 3.

Стадия IV. Процесс образования комбинированных повреждений матрицы и волокон становится более однородным и сопровождается периодической регистрацией смешанных повреждений материала. При этом повреждения матрицы представлены масштабом 1, а механизм повреждения волокон в основном представлен только изломом волокон.

Стадия V. Масштаб повреждений матрицы при комбинированном образовании повреждений с волокнами возрастает до масштаба 2. Образуются смешанные повреждения материала и повреждение матрицы масштабами 1 и 2 с преобладанием масштаба 2.

Вейвлет-декомпозиция

В таблице 3 приведены диапазоны частот, рассчитанные по уровням вейвлет-декомпозиции, с установленным им соответствием типов повреждений. Анализ был выполнен по медианным значениям пиковых частот и значениям стандартного отклонения (рис. 3).

На первой стадии разрушения материала повреждения матрицы масштаба 1 и более крупные повреждения протекают локально с тенденцией снижения масштаба образующихся повреждений. Повреждения, связанные со стекловолнами, представлены в основном нарушением адгезии к связующему.

Масштаб повреждений матрицы на второй стадии начинает принимать глобальный характер. Интенсивность отклеивания волокон снижается, и начинается их излом в объеме материала.

На третьей стадии повреждения матрицы происходят локально, но с ростом их масштаба (предположительно в центре образца). Излом волокон вновь приобрета-

ет локальный характер, а повреждения по типу нарушения адгезии образуются хаотично.

На четвертой стадии сохраняется рост масштаба повреждений матрицы с их локальным образованием. Происходит активное глобальное отклеивание и скольжение волокон с их последующим изломом.

Пятая стадия характеризуется глобальными критическими повреждениями материала и разрушением образца.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В работе [22] процесс разрушения образца углепластика при статическом растяжении изучен с использованием акустического импульсного микроскопа. Начало разрушения зарегистрировано образованием микроповреждений матрицы вдоль волокон и их отклеиванием. Процесс разрушения продолжается накоплением повреждений внутри слоев с развитием макроскопических повреждений – расслоений, вплоть до разрыва образца. В работе [2] получена схожая характеристика разрушения углепластика при статическом растяжении. Соответственно, сделан вывод, что процесс накопления повреждений при циклическом и статическом растяжении имеет схожую природу и последовательность, что также отмечается в работе [23]. Во многих исследованиях механические испытания проводятся согласно принятым стандартам, в то время как при эксплуатации изделий из ПКМ возможны нагрузки с различными значениями силы и вектора их приложения. Поэтому необходимы дальнейшие исследования ПКМ в условиях циклического нагружения с различными уровнями нагрузки.

Стадийность разрушения, полученная в работе [22], сопоставима с полученной в данной работе, однако выделенная стадия I, предшествующая нарушению адгезии волокон к матрице связующего, позволяет зарегистрировать начало микроскопического разрушения материала. Схожий результат – регистрация повреждений отдельных стекловолокон на начальных этапах нагружения – получен для ПКМ, наполненных короткими волокнами [1]. Таким образом, возможно не только

Таблица 3. Частотные диапазоны уровней декомпозиции
Table 3. Frequency ranges of decomposition levels

| Уровень декомпозиции | Диапазон частот, кГц | Типы повреждений |
|----------------------|----------------------|---|
| 1 | 1250–2500 | – |
| 2 | 625–1250 | – |
| 3 | 312,5–625 | Разрушение стекловолокон |
| 4 | 156,25–312,5 | Нарушение адгезии (расслоение, отклеивание волокон) |
| 5 | 78,13–156,25 | Критические повреждения матрицы |
| 6 | 39,06–78,13 | Крупные повреждения матрицы |
| 7 | 19,53–39,06 | Микроповреждения матрицы |

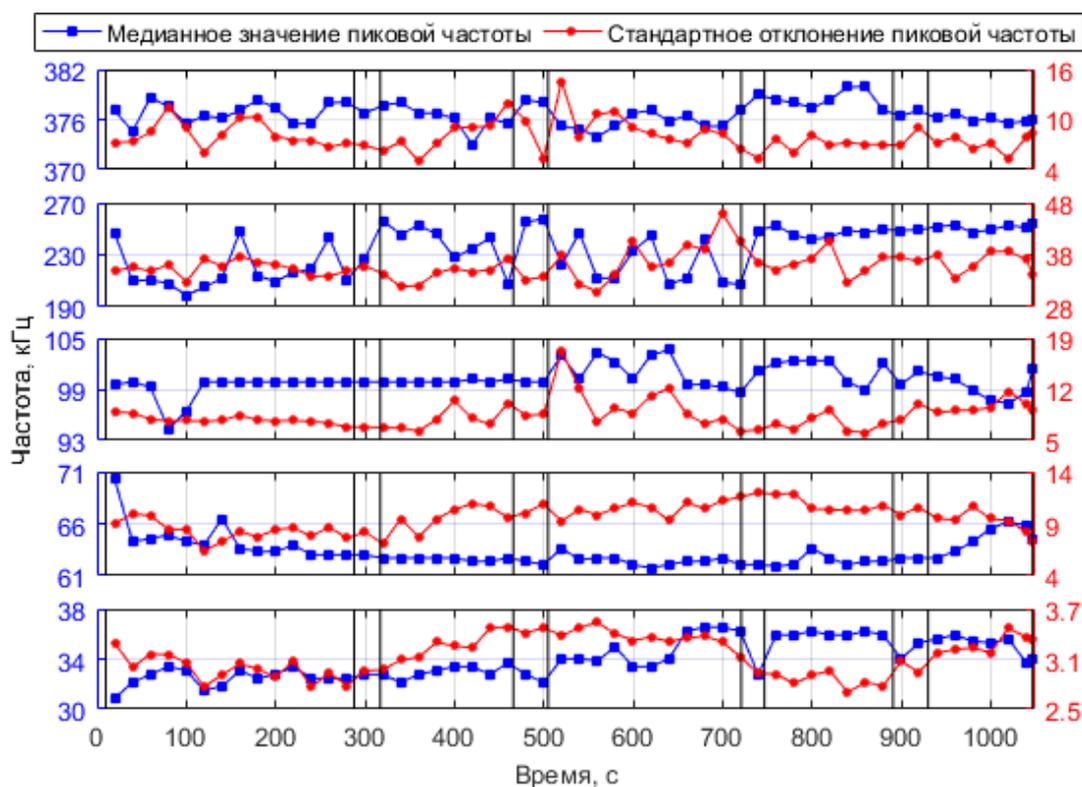


Рис. 3. Изменение медианного значения пиковых частот и их стандартного отклонения для уровней декомпозиции с 3 по 7 (сверху вниз)

Fig. 3. Change in the median value of the peak frequencies and their standard deviation for decomposition levels from 3 to 7 (from top to bottom)

выделить процессы, приводящие к снижению несущей способности ПКМ, но и зарегистрировать предшествующие процессы образования повреждений.

Если сравнивать результаты анализа вейвлет-декомпозиции сигналов АЭ данной работы и результаты зарубежного исследования с использованием аналогичной методики [24], информация о статическом распределении параметров уровней вейвлет-декомпозиции может быть использована для оценки масштаба повреждений и их распределения в объеме материала. Несмотря на полученный результат, данная методика нуждается в дополнительных исследованиях с другими типами ПКМ и способа нагружения.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

На основании двух методов анализа данных АЭ выполнена идентификация типов разрушения и выделены стадии накопления повреждений в образцах ПКМ при циклическом нагружении.

Инициация разрушения ПКМ начинается с повреждений матрицы, приводящих к нарушению адгезии как между связующим и наполнителем, так и между слоями ПКМ. Нарушение структуры материала переходит в хаотический процесс, заканчивающийся изломом основной части волокон и крупномасштабными повреждениями матрицы вплоть до излома.

Установлено, что по локальному образованию микроповреждений матрицы и излому части волокон

можно выявить и предупредить разрушение материала, а по регистрации повреждений по типу нарушения адгезии можно фиксировать начало разрушения материала.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Willems F., Benz J., Bonten C. Detecting the critical strain of fiber reinforced plastics by means of acoustic emission analysis // *Journal of Acoustic Emission*. 2016. Vol. 33. P. 525–534.
2. Gutkin R., Green C.J., Vangrattanachai S., Pinho S.T., Robinson P., Curtis P.T. On acoustic emission for failure investigation in CFRP: Pattern recognition and peak frequency analyses // *Mechanical systems and signal processing*. 2011. Vol. 25. № 4. P. 1393–1407. DOI: [10.1016/j.ymssp.2010.11.014](https://doi.org/10.1016/j.ymssp.2010.11.014).
3. Шилова А.И., Вильдеман В.Э., Лобанов Д.С., Лямин Ю.Б. Исследование механизмов разрушения углеродных композиционных материалов на основе механических испытаний с регистрацией сигналов акустической эмиссии // *Вестник Пермского национального исследовательского политехнического университета. Механика*. 2013. № 4. С. 169–179. DOI: [10.15593/perm.mech/2013.4.169-179](https://doi.org/10.15593/perm.mech/2013.4.169-179).
4. Nikbakht M., Yousefi J., Hosseini-Toudeshky H., Minak G. Delamination evaluation of composite laminates with different interface fiber orientations using acoustic emission features and micro visualization //

- Composites Part B: Engineering. 2017. Vol. 113. P. 185–196. DOI: [10.1016/j.compositesb.2016.11.047](https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2016.11.047).
5. Ech-Choudany Y., Assarar M., Scida D., Morain-Nicolier F., Bellach B. Unsupervised clustering for building a learning database of acoustic emission signals to identify damage mechanisms in unidirectional laminates // *Applied Acoustics*. 2017. Vol. 123. P. 123–132. DOI: [10.1016/j.apacoust.2017.03.008](https://doi.org/10.1016/j.apacoust.2017.03.008).
 6. Li L., Lomov S.V., Yan X., Carvelli V. Cluster analysis of acoustic emission signals for 2D and 3D woven glass/epoxy composites // *Composite Structures*. 2014. Vol. 116. P. 286–299. DOI: [10.1016/j.compstruct.2014.05.023](https://doi.org/10.1016/j.compstruct.2014.05.023).
 7. Sause M.G.R. Acoustic emission source identification in large scale fibre reinforced composites // *Journal of Acoustic Emission*. 2016. Vol. 33. P. 441–450.
 8. Иванов В.И., Белов П.А., Насибуллин Т.С. Дефекты в композиционных материалах как источники акустической эмиссии // *Знание*. 2016. № 3-2. С. 23–29.
 9. De Oliveira R., Marques A.T. Health monitoring of FRP using acoustic emission and artificial neural networks // *Computers & structures*. 2008. Vol. 86. № 3-5. P. 367–373. DOI: [10.1016/j.compstruc.2007.02.015](https://doi.org/10.1016/j.compstruc.2007.02.015).
 10. Qi G., Barhorst A., Hashemi J., Kamala G. Discrete wavelet decomposition of acoustic emission signals from carbon-fiber-reinforced composites // *Composites Science and Technology*. 1997. Vol. 57. № 4. P. 389–403. DOI: [10.1016/S0266-3538\(96\)00157-1](https://doi.org/10.1016/S0266-3538(96)00157-1).
 11. Bryansky A.A., Bashkov O.V., Bashkov I.O., Solovlev D.B. PCM bearing capacity prediction criteria development based on registered AE parameters // *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science*. 2020. Vol. 459. № 6. Article number 062105. DOI: [10.1088/1755-1315/459/6/062105](https://doi.org/10.1088/1755-1315/459/6/062105).
 12. Hill E.v.K., Foti C.J., Leung N.Y., Palacios A.E. Neural network burst pressure prediction in tall graphite-epoxy pressure vessels from acoustic emission data // *Journal of Acoustic Emission*. 2012. Vol. 30. P. 167–180.
 13. Li L., Lomov S.V., Yan X. Correlation of acoustic emission with optically observed damage in a glass/epoxy woven laminate under tensile loading // *Composite structures*. 2015. Vol. 123. P. 45–53. DOI: [10.1016/j.compstruct.2014.12.029](https://doi.org/10.1016/j.compstruct.2014.12.029).
 14. Xu D., Liu P.F., Chen Z.P., Leng J.X., Jiao L. Achieving robust damage mode identification of adhesive composite joints for wind turbine blade using acoustic emission and machine learning // *Composite Structures*. 2020. Vol. 236. Article number 111840. DOI: [10.1016/j.compstruct.2019.111840](https://doi.org/10.1016/j.compstruct.2019.111840).
 15. Enoki M., Muto Y., Shiraiwa T. Evaluation of deformation behavior in LPSO-magnesium alloys by AE clustering and inverse analysis // *Journal of Acoustic Emission*. 2016. Vol. 33. P. 145–150.
 16. Bohmann T., Schlamp M., Ehrlich I. Acoustic emission of material damages in glass fibre-reinforced plastics // *Composites Part B-Engineering*. 2018. Vol. 155. P. 444–451. DOI: [10.1016/j.compositesb.2018.09.018](https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2018.09.018).
 17. Hamam Z., Godin N., Fusco C., Monnier T. Modelling of fiber break as Acoustic Emission Source in Single Fiber Fragmentation Test: comparison with experimental results // *Journal of Acoustic Emission*. 2018. Vol. 35. P. 1–12.
 18. Sause M.G.R. On use of signal features for acoustic emission source identification in fibre-reinforced composites // *Journal of Acoustic Emission*. 2018. Vol. 35. P. 1–12.
 19. Bryansky A.A., Bashkov O.V., Malysheva D.P., Solovlev D.B. Investigation of the Staging of Damage Accumulation in Polymer Composite Materials during Bending and Tensile Tests // *Key Engineering Materials*. 2021. Vol. 887. P. 116–122. DOI: [10.4028/www.scientific.net/KEM.887.116](https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/KEM.887.116).
 20. Chernov D.V., Matyunin V.M., Barat V.A., Marchenkov A.Y., Elizarov S.V. Investigation of acoustic emission in low-carbon steels during development of fatigue cracks // *Russian Journal of Nondestructive Testing*. 2018. Vol. 54. № 9. P. 638–647. DOI: [10.1134/S1061830918090024](https://doi.org/10.1134/S1061830918090024).
 21. Бардаков В.В., Сагайдак А.И., Елизаров С.В. Акустическая эмиссия перестроенных железобетонных балок // *Контроль. Диагностика*. 2019. № 9. С. 4–12. DOI: [10.14489/td.2019.09.pp.004-012](https://doi.org/10.14489/td.2019.09.pp.004-012).
 22. Петронюк Ю.С., Левин В.М., Мороков Е.С., Рыжова Т.Б., Чернов А.В., Гулевский И.В. Изучение динамики развития микродефектов в углепластиках под воздействием механических нагрузок методами ультразвуковой микроскопии // *Известия Российской академии наук. Серия физическая*. 2016. Т. 80. № 10. С. 1363–1368. DOI: [10.7868/S0367676516100185](https://doi.org/10.7868/S0367676516100185).
 23. Roundi W., El Mahi A., El Gharad A., Rebiere J.L. Acoustic emission monitoring of damage progression in glass/epoxy composites during static and fatigue tensile tests // *Applied Acoustics*. 2018. Vol. 132. P. 124–134. DOI: [10.1016/j.apacoust.2017.11.017](https://doi.org/10.1016/j.apacoust.2017.11.017).
 24. Kumar C.S., Arumugam V., Sajith S., Dhakal H.N., John R. Acoustic emission characterisation of failure modes in hemp/epoxy and glass/epoxy composite laminates // *Journal of Nondestructive Evaluation*. 2015. Vol. 34. № 4. Article number 31. DOI: [10.1007/s10921-015-0306-8](https://doi.org/10.1007/s10921-015-0306-8).

REFERENCES

1. Willems F., Benz J., Bonten C. Detecting the critical strain of fiber reinforced plastics by means of acoustic emission analysis. *Journal of Acoustic Emission*, 2016, vol. 33, pp. 525–534.
2. Gutkin R., Green C.J., Vangrattanachai S., Pinho S.T., Robinson P., Curtis P.T. On acoustic emission for failure investigation in CFRP: Pattern recognition and peak frequency analyses. *Mechanical systems and signal processing*, 2011, vol. 25, no. 4, pp. 1393–1407. DOI: [10.1016/j.ymsp.2010.11.014](https://doi.org/10.1016/j.ymsp.2010.11.014).
3. Shilova A.I., Vildeman V.E., Lobanov D.S., Lyamin Yu.B. Researching mechanisms of carbon composites fracture based on the mechanical tests monitoring acoustic emission. *Vestnik Permskogo natsionalnogo issledovatel'skogo politekhnicheskogo universiteta. Mekhanika*, 2013, no. 4, pp. 169–179. DOI: [10.15593/perm.mech/2013.4.169-179](https://doi.org/10.15593/perm.mech/2013.4.169-179).
4. Nikbakht M., Yousefi J., Hosseini-Toudeshky H., Minak G. Delamination evaluation of composite laminates with different interface fiber orientations using acoustic emission features and micro visualization.

- Composites Part B: Engineering*, 2017, vol. 113, pp. 185–196. DOI: [10.1016/j.compositesb.2016.11.047](https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2016.11.047).
5. Ech-Choudany Y., Assarar M., Scida D., Morain-Nicolier F., Bellach B. Unsupervised clustering for building a learning database of acoustic emission signals to identify damage mechanisms in unidirectional laminates. *Applied Acoustics*, 2017, vol. 123, pp. 123–132. DOI: [10.1016/j.apacoust.2017.03.008](https://doi.org/10.1016/j.apacoust.2017.03.008).
 6. Li L., Lomov S.V., Yan X., Carvelli V. Cluster analysis of acoustic emission signals for 2D and 3D woven glass/epoxy composites. *Composite Structures*, 2014, vol. 116, pp. 286–299. DOI: [10.1016/j.compstruct.2014.05.023](https://doi.org/10.1016/j.compstruct.2014.05.023).
 7. Sause M.G.R. Acoustic emission source identification in large scale fibre reinforced composites. *Journal of Acoustic Emission*, 2016, vol. 33, pp. 441–450.
 8. Ivanov V.I., Belov P.A., Nasibullin T.S. Defects in composite materials as sources of acoustic emission. *Znanie*, 2016, no. 3-2, pp. 23–29.
 9. De Oliveira R., Marques A.T. Health monitoring of FRP using acoustic emission and artificial neural networks. *Computers & structures*, 2008, vol. 86, no. 3-5, pp. 367–373. DOI: [10.1016/j.compstruc.2007.02.015](https://doi.org/10.1016/j.compstruc.2007.02.015).
 10. Qi G., Barhorst A., Hashemi J., Kamala G. Discrete wavelet decomposition of acoustic emission signals from carbon-fiber-reinforced composites. *Composites Science and Technology*, 1997, vol. 57, no. 4, pp. 389–403. DOI: [10.1016/S0266-3538\(96\)00157-1](https://doi.org/10.1016/S0266-3538(96)00157-1).
 11. Bryansky A.A., Bashkov O.V., Bashkov I.O., Solovlev D.B. PCM bearing capacity prediction criteria development based on registered AE parameters. *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science*, 2020, vol. 459, no. 6, article number 062105. DOI: [10.1088/1755-1315/459/6/062105](https://doi.org/10.1088/1755-1315/459/6/062105).
 12. Hill E.v.K., Foti C.J., Leung N.Y., Palacios A.E. Neural network burst pressure prediction in tall graphite-epoxy pressure vessels from acoustic emission data. *Journal of Acoustic Emission*, 2012, vol. 30, pp. 167–180.
 13. Li L., Lomov S.V., Yan X. Correlation of acoustic emission with optically observed damage in a glass/epoxy woven laminate under tensile loading. *Composite structures*, 2015, vol. 123, pp. 45–53. DOI: [10.1016/j.compstruct.2014.12.029](https://doi.org/10.1016/j.compstruct.2014.12.029).
 14. Xu D., Liu P.F., Chen Z.P., Leng J.X., Jiao L. Achieving robust damage mode identification of adhesive composite joints for wind turbine blade using acoustic emission and machine learning. *Composite Structures*, 2020, vol. 236, article number 111840. DOI: [10.1016/j.compstruct.2019.111840](https://doi.org/10.1016/j.compstruct.2019.111840).
 15. Enoki M., Muto Y., Shiraiwa T. Evaluation of deformation behavior in LPSO-magnesium alloys by AE clustering and inverse analysis. *Journal of Acoustic Emission*, 2016, vol. 33, pp. 145–150.
 16. Bohmann T., Schlamp M., Ehrlich I. Acoustic emission of material damages in glass fibre-reinforced plastics. *Composites Part B-Engineering*, 2018, vol. 155, pp. 444–451. DOI: [10.1016/j.compositesb.2018.09.018](https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2018.09.018).
 17. Hamam Z., Godin N., Fusco C., Monnier T. Modelling of fiber break as Acoustic Emission Source in Single Fiber Fragmentation Test: comparison with experimental results. *Journal of Acoustic Emission*, 2018, vol. 35, pp. 1–12.
 18. Sause M.G.R. On use of signal features for acoustic emission source identification in fibre-reinforced composites. *Journal of Acoustic Emission*, 2018, vol. 35, pp. 1–12.
 19. Bryansky A.A., Bashkov O.V., Malysheva D.P., Solovlev D.B. Investigation of the Staging of Damage Accumulation in Polymer Composite Materials during Bending and Tensile Tests. *Key Engineering Materials*, 2021, vol. 887, pp. 116–122. DOI: [10.4028/www.scientific.net/KEM.887.116](https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/KEM.887.116).
 20. Chernov D.V., Matyunin V.M., Barat V.A., Marchenkov A.Y., Elizarov S.V. Investigation of acoustic emission in low-carbon steels during development of fatigue cracks. *Russian Journal of Nondestructive Testing*, 2018, vol. 54, no. 9, pp. 638–647.
 21. Bardakov V.V., Sagaydak A.I., Elizarov S.V. Acoustic emission behaviour of over-reinforced concrete beams. *Kontrol. Diagnostika*, 2019, no. 9, pp. 4–12. DOI: [10.1134/S1061830918090024](https://doi.org/10.1134/S1061830918090024).
 22. Petronyuk Y.S., Levin V.M., Morokov E.S., Ryzhova T.B., Chernov A.V., Gulevsky I.V. Studying the dynamics of microdefect growth in carbon fiber reinforced plastics under mechanical loading by means of ultrasonic microscopy. *Bulletin of the Russian Academy of Sciences: Physics*, 2016, vol. 80, no. 10, pp. 1224–1228. DOI: [10.7868/S0367676516100185](https://doi.org/10.7868/S0367676516100185).
 23. Roundi W., El Mahi A., El Gharad A., Rebiere J.L. Acoustic emission monitoring of damage progression in glass/epoxy composites during static and fatigue tensile tests. *Applied Acoustics*, 2018, vol. 132, pp. 124–134. DOI: [10.1016/j.apacoust.2017.11.017](https://doi.org/10.1016/j.apacoust.2017.11.017).
 24. Kumar C.S., Arumugam V., Sajith S., Dhakal H.N., John R. Acoustic emission characterisation of failure modes in hemp/epoxy and glass/epoxy composite laminates. *Journal of Nondestructive Evaluation*, 2015, vol. 34, no. 4, article number 31. DOI: [10.1007/s10921-015-0306-8](https://doi.org/10.1007/s10921-015-0306-8).

Identification of acoustic emission sources in a polymer composite material under the cycle tension loading

© 2021

Anton A. Bryansky*¹, postgraduate studentOleg V. Bashkov², Doctor of Sciences (Engineering), Professor,
Head of Chair of Materials Science and New Material Technology*Komsomolsk-na-Amure State University, Komsomolsk-on-Amur (Russia)**E-mail: bryansky.aa@yandex.ru¹ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-7992-0165>²ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-3910-9797>

Abstract: The structure of polymer composite materials (PCM) provides high mechanical properties but, at the same time, is highly sensitive to the formation of internal defects. Therefore, when designing, manufacturing products, and assessing their reliability in service, much attention is paid to the methods of non-destructive testing, among which the method of acoustic emission (AE) has proven itself to study structural changes in material under external influence. The paper deals with the identification of typical damages in fiberglass samples made of T11-GVS9 glass fiber cloth and DION 9300 FR binder and tested under cyclic tension using the AE method. In the work, the authors solved the problem of selecting the AE informative parameters and used a clustering method to identify the nature and the formation kinetics of the AE sources. The authors performed clustering using the Kohonen self-organization map (SOM) with the Fourier spectra calculated for the AE signals recorded during cyclic tests. Based on the peak frequencies analysis of the produced clusters, the researchers determined their nature and calculated the periods of critical accumulation. When characterizing the AE sources, the authors used the peak frequencies analysis of the wavelet spectra performed for different levels of decomposition. The authors determined the damage accumulation stages of samples during testing based on own research and research by other authors' results. The study established that registration of AE signals identified as adhesion failure can be used to identify the onset of the material destruction and characterized the local formation of micro-damages in the matrix and fracture of fibers can be used to predict the destruction of PCM.

Keywords: PCM; FGRP; cycle loading; AE.

Acknowledgments: The reported study was funded by Russian science foundation, project number 21-19-00896.

The paper was written on the reports of the participants of the X International School of Physical Materials Science (SPM-2021), Togliatti, September 13–17, 2021.

For citation: Bryansky A.A., Bashkov O.V. Identification of acoustic emission sources in a polymer composite material under cyclic tension conditions. *Vektor nauki Tolyattinskogo gosudarstvennogo universiteta*, 2021, no. 3, pp. 19–27. DOI: 10.18323/2073-5073-2021-3-19-27.

Эпоксидные антифрикционные покрытия, наполненные обработанной поверхностно-активными веществами золой рисовой шелухи

© 2021

Валеева Алина Равиловна^{*1,3}, ассистент кафедры материаловедения, сварки и производственной безопасности
Готлиб Елена Михайловна^{2,4}, доктор технических наук,
профессор кафедры технологии синтетического каучука
Ямалева Екатерина Сергеевна^{2,5}, кандидат технических наук,
доцент кафедры медицинской инженерии

¹Казанский национальный исследовательский технический университет им. А.Н. Туполева – КАИ, Казань (Россия)

²Казанский национальный исследовательский технологический университет, Казань (Россия)

* E-mail: alina.valeeva@yandex.ru

³ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-9159-7863>

⁴ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-2318-7333>

⁵ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-5754-205X>

Аннотация: Использование эпоксидных антифрикционных покрытий позволяет существенно понизить тепловую напряженность в зоне трения и расширить температурный интервал работы покрытия при сохранении высокой износостойкости. Рассматривается влияние неактивированного и активированного поверхностно-активными веществами силикатного наполнителя – золы рисовой шелухи (ЗРШ) на физико-химические и механические свойства эпоксидных материалов, применяемых в качестве антифрикционных покрытий. Все исследованные образцы ЗРШ, как исходной, так и активированной ПАВ, имеют щелочную природу поверхности. Установлено, что все катионные четвертичные аммонийные соли (ЧАС) снижают pH ЗРШ. В то же время неионогенный ОКСИПАВ повышает этот показатель. Активация поверхности ЗРШ как четвертичными аммонийными солями, так и аminosиланами значительно уменьшает пористость этого силиката. При этом средний диаметр пор несущественно изменяется, а их удельная поверхность значительно падает, в меньшей степени при активации неионогенным ЧАС. Применение ЧАС и аminosиланов в количестве 33 % для активации поверхности исследуемого силикатного наполнителя снижает его модифицирующий эффект в эпоксидных композициях независимо от химического строения применяемых ПАВ, что является нестандартным эффектом. Поэтому можно предположить, что была использована неоптимальная концентрация ЧАС и аminosиланов. Установлено, что оптимальной является концентрация 50 % спиртового раствора КАТАПАВ 14,7–21 %. В этом интервале содержания ЧАС имеет место значительный рост твердости (порядка 40 %), некоторое снижение износа (порядка 10 %) и существенное уменьшение коэффициента статического трения (до 2 раз). Одновременно повышается адгезия к металлу до 3 раз и прочность при изгибе до 25 %. Таким образом, зола рисовой шелухи, активированная оптимальным количеством ЧАС, является эффективным наполнителем эпоксидных покрытий, улучшающим их антифрикционные свойства и повышающим износостойкость, твердость, прочностные и адгезионные характеристики.

Ключевые слова: зола рисовой шелухи (ЗРШ); поверхностно-активные вещества (ПАВ); четвертичные аммонийные соли (ЧАС); аminosиланы; износ; твердость; трение.

Для цитирования: Валеева А.Р., Готлиб Е.М., Ямалева Е.С. Эпоксидные антифрикционные покрытия, наполненные обработанной поверхностно-активными веществами золой рисовой шелухи // Вектор науки Тольятинского государственного университета. 2021. № 3. С. 28–36. DOI: 10.18323/2073-5073-2021-3-28-36.

ВВЕДЕНИЕ

Сложность восстановления вкладышей подшипников скольжения, элементов направляющих, шарниров и других ответственных узлов машин, работающих в широком диапазоне скоростей и температур, в условиях высоких динамических нагрузок и вибраций делает актуальным создание на их поверхности защитных, износостойких и антифрикционных покрытий [1], в том числе на основе эпоксидных смол, модифицированных минеральными кремнийсодержащими наполнителями. Использование эпоксидных тонкослойных покрытий позволяет существенно понизить тепловую напряженность в зоне трения и расширить температурный интервал работы покрытия при сохранении высокой износостойкости [2].

Известно, что при трении по абразиву зависимость изнашивания сетчатых полимеров от давления имеет

линейный характер [2], следовательно, использование эпоксидных олигомеров в качестве тонкослойных покрытий позволяет существенно понизить тепловую напряженность в зоне трения и расширить температурный интервал работы покрытия, сохранив при этом высокую износостойкость.

Температура на поверхности трения зависит от изменения скорости скольжения, которая влияет на изнашивание сетчатых полимеров. При скоростях менее 10^2 м/с и давлении до 0,5 МПа изнашивание приобретает усталостный характер и не зависит от изменения скорости. По мере возрастания скорости повышается тепловыделение в зоне трения, увеличивается температура полимерного тела, износ приобретает сложный многофункциональный характер. В таких условиях проявляется связь между частотой воздействия движущихся жестких микровыступов шероховатой поверхности на

деформируемое вязкоупругое тело, скоростью скольжения, средним шагом выступов и прочностью полимерного материала [3].

Следовательно, основной причиной разрушения сетчатого полимера при трении является температура и ее распределение по его объему. Поэтому отвержденные эпоксидные олигомеры с низкой температурой стеклования характеризуются низкой предельной износостойкостью и значением коэффициента трения от 0,3 до 0,8 в зависимости от их физического состояния и внешних условий.

Для увеличения физико-механических характеристик терморезистивных эпоксидных материалов – нагрузки, скорости скольжения, сопротивления изнашиванию – в их состав вводят наполнители или различные функциональные добавки. Количество наполнителей варьируется от 10 до 90 % от массы композита. Определение оптимального содержания наполнителей в трибоактопластах является сложной многофакторной задачей, подтверждается такое оптимальное содержание опытным путем.

Помимо традиционных наполнителей (графит, кокс, дисульфид молибдена, металлы и их оксиды, различные волокнистые материалы) в эпоксидные смолы вводят низкомолекулярные эпоксидные олигомеры, полиэтилен, кремнийорганические смолы, двуокись титана и другие специальные добавки, которые значительно повышают твердость, жесткость, нагрузочную способность и износостойкость полимерных композиционных материалов (ПКМ). Из этих материалов изготавливают поршневые кольца компрессоров, работающих без смазки, торцевые уплотнения, подшипники скольжения для узлов сухого трения, лопатки воздушных ротационных насосов.

В качестве покрытия сейчас в промышленности применяется антифрикционный материал на основе эпоксидной диановой смолы, наполненной дисульфидом молибдена, скрытнокристаллическим графитом и цирконатом свинца, отверждаемый моноцианэтилдизетилентриамином [4]. Недостатком данной композиции являются низкая твердость, содержание дорогостоящих компонентов (молибдена), относительно невысокие триботехнические характеристики. Кроме того, пастообразная консистенция композиции не позволяет формировать покрытия методом свободной заливки, что требует осуществления дополнительных операций по шлифованию и доводке покрытий, особенно нецелесообразных при восстановлении изношенных поверхностей крупногабаритных деталей.

Несколько лучшими эксплуатационными характеристиками обладает антифрикционное покрытие на основе эпоксидной диановой смолы, модифицированной эпоксидной алифатической смолой, содержащее графит в качестве наполнителя, аминный отвердитель холодного отверждения и дисульфид молибдена как функциональную добавку [5]. Недостатком данной композиции является большая разница между статическим и динамическим коэффициентами трения. Это приводит к неравномерности движения направляющих скольжения.

На срок службы узлов трения машин и механизмов существенное влияние оказывают износостойкость связующего, природа модификаторов на процессы трения и изнашивания эпоксидных композитов. При этом работоспособность эпоксидных материалов зависит в ос-

новном от температуры стеклования полимерной матрицы и от влияния на ее величину состава отвердителей, модификаторов и температурно-временных режимов отверждения [6].

Актуальной задачей является решение проблемы дефицита и дороговизны полимерного сырья, повышение конкурентоспособности отечественных компонентов и производимой на их основе продукции в виде ПКМ, в частности эпоксидных покрытий. В современных условиях производители эпоксидных композиций стремятся к удешевлению рецептур и использованию в их составе отечественных ингредиентов. Одним из направлений решения проблемы импортозамещения является применение в качестве наполнителей отходов промышленного и сельскохозяйственного производства. Особый интерес представляют кремнийсодержащие наполнители аморфной структуры.

С экономической и экологической точек зрения перспективным является применение продуктов переработки отходов сельскохозяйственного производства [7; 8] в качестве наполнителей антифрикционных материалов, в частности золы рисовой шелухи (ЗРШ). Это связано с наличием в составе ЗРШ большого количества активного аморфного диоксида кремния [9; 10].

Для улучшения совместимости силикатных наполнителей с полимерной матрицей [11; 12] перспективно обрабатывать их поверхность ПАВ различного состава, содержащими реакционно-способные группы.

Цель исследования – изучение влияния неактивированного и активированного ПАВ силикатного наполнителя на физико-химические и механические свойства эпоксидных покрытий.

МЕТОДИКА ПРОВЕДЕНИЯ ИССЛЕДОВАНИЙ

Антифрикционные композиции получали на основе эпоксидно-диановой смолы (ЭД-20) ГОСТ 10587-84: эпоксидное число – 20,2 %, молекулярная масса – 470 г/моль, плотность – 1,19 г/см³. В качестве отвердителя использовался аминифенол АФ-2: динамическая вязкость при 50 °С – не более 1,5 Па·с, массовая доля титруемого азота – 15,66 % (ТУ 2494-052-00205423-2004). Отверждение ЭД-20 и АФ-2 проводилось при комнатной температуре 23–25 °С в течение 7 суток. Количество отвердителя в базовой композиции, согласно рекомендациям, описанным в работе [13], составило 30 мас. ч. АФ-2 на 100 мас. ч. ЭД-20.

В качестве наполнителя применялась зола (ЗРШ), полученная сжиганием рисовой шелухи из Краснодара естественным путем в поле при температуре 500 °С. Содержание ЗРШ в композиции составляло 10 мас. ч. на 100 мас. ч. ЭД-20 [14].

В качестве поверхностно-активных веществ применялись:

1) соединения класса силанов производства ООО «Максимум Групп»:

– 3-аминопропилтриэтоксисилан (АГМ-9), молекулярная формула $H_2N(CH_2)_3Si(OC_2H_5)_3$ (ТУ 6-02-724-77);

– N-(2-аминоэтил)-3-аминопропилтриметоксисилан (силан 112), молекулярная формула $(CH_3O)_3SiC_3H_6NHC_2H_4NH_2$ (ТУ 2637-214-40245042-2008);

2) соединения класса четвертичных аммонийных солей (ЧАС) производства ООО НПО «НИИПАВ»:

– 50%-й раствор в изопропанол – АЛКАПАВ 1214С.50 – алкилтриметиламмоний хлорид (ТУ 2482-004-04706205-2005 с изм. 1–5) (алкил 12–14);

– КАТАПАВ 1618С.50 – алкилбензилдиметиламмоний хлорид (ТУ 2482-003-04706205-2004 с изм. 1–5) (алкил 16–18);

– ТАБАХ – триоктилбензиламмоний хлорид (ТУ 2482-015-04706205-2008);

– КАТАПАВ 1214С.50 – бензилдиметиламмоний хлорид (ТУ 2482-003-04706205-2004 с изм. 1–5) (алкил 12–14);

– ОКСИПАВ А1214С.50 – алкилдиметиламинооксид (ТУ 2482-007-04706205-2006).

Испытания на твердость проводились на переносном твердомере по методу Шора ТН210 по шкале D по ГОСТ 24621-91 по отскоку индентора от измеряемой поверхности. Индентором является закаленный стальной стержень диаметром 1,25 мм, заканчивающийся конусом с углом при вершине 30°, радиус острия 0,10 мм. Точность измерения ± 1 ед.

Для оценки трибологических свойств – износостойкости и коэффициента статического трения эпоксидные покрытия наносились на алюминиевый лист толщиной 1 мм и затем шлифовались до $Ra=1,00-1,20$ мкм.

Исследования трибологических свойств образцов проводились на автоматизированной машине трения (Tribometer, CSM Instruments, Швейцария), управляемой компьютером, по стандартной схеме испытания «шарик – диск» ASTM G99–959, DIN50324 и ISO 20808. Линейная скорость при испытании составляла 8,94 см/с, частота выборки – 10 Гц, температура – 25 °С, влажность – 20 %.

Образец в виде диска диаметром 50 мм устанавливали в держателе, перпендикулярно плоскости образца закрепляли стержень, на конце которого находился шарик диаметром 6 мм из стали 100Сг₆. С помощью регулировки датчика перемещения выбирали радиус кривизны износа, еще один датчик компенсировал силу трения и позволял установить значение коэффициента трения в определенный момент времени. В качестве контртела использовали бруски из инструментальной стали ХВГ, закаленной до твердости HRC 60–64. Были приняты следующие режимы испытания: удельное давление контртела на испытываемую поверхность образца $P=1$ МПа, скорость скольжения $V_{ск}=1$ м/с, без смазки. С помощью вертикального оптиметра ИЗВ-1 определено изменение размеров поверхности образцов при изнашивании поверхностного слоя. Погрешность прибора для измерения износа и коэффициента статического трения составляет $\pm 0,001$.

Время гелеобразования (жизнеспособность) определяли по ТУ 2494-511-00203521-94 с погрешностью ± 1 %.

Золь-гель анализ проводился методом экстракции ацетоном в аппарате Сокслета в течение 6 ч при 100 °С (ГОСТ 18694-80), погрешность измерений ± 1 %.

Удельную площадь поверхности пор определяли по адсорбции газа с применением метода Брунауэра, Эммета и Теллера (ВЕТ – метод ISO 9277:2010) на приборе Quantachrome Nova 1200е, дегазация обработанных ПАВ образцов проводилась 5 ч при температуре 50 °С, при давлении в вакууме 2 Па. Погрешность измерений $\pm 0,1$ %.

Распределение пор по размерам и определение пористости наполнителей проводилось с применением ртутной порометрии и газопоглощения. Анализ мезопор и макропор методом газопоглощения (ISO 15901-2:2006) проводился на приборе Quantachrome Nova 1200е. Погрешность измерений $\pm 0,1$ %.

Определение адгезии методом отрыва к стальным тавровым соединениям производилось в соответствии с ГОСТ 32299-2013 (ISO 4624:2002, MOD) на приборе Shimadzu A650 kNX при использовании программного обеспечения Shimadzu Trapiziumx. Погрешность измерений ± 1 %.

Определение прочности при изгибе проводилось в соответствии с ГОСТ 4648-2014 (ISO 178:2010) на приборе Shimadzu A650 kNX при использовании программного обеспечения Shimadzu Trapiziumx. Погрешность измерений $\pm 0,5$ %.

Для определения средних значений толщину и длину образца измеряли в центре каждого испытываемого образца с погрешностью ± 1 %.

Скорость испытания 1 мм/мин, допускаемые отклонения ± 20 %, радиус нагружающего наконечника и радиус краев опор должны иметь следующие размеры: $R_1=(5,0\pm 0,2)$ мм; $R_2=(2,0\pm 0,2)$ мм при толщине испытываемого образца до 3 мм ($5,0\pm 0,2$) мм.

pH водных суспензий наполнителей определялся pH-метром марки SevenMulti при 20 °С. Погрешность измерений $\pm 0,001$ %.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

Определение pH водных суспензий золя рисовой шелухи, активированной различными ПАВ, показало, что ее поверхностные свойства зависят от химического строения применяемых поверхностно-активных веществ (таблица 1). Из таблицы 1 установлено, что все исследованные образцы золя, как исходной, так и активированной ПАВ, имеют щелочную природу поверхности.

Активация поверхности золя как четвертичными аммонийными солями, так и аминсиланами значительно уменьшает пористость этого силиката (таблица 2). Этот эффект проявляется в большей степени при применении катионных ЧАС, чем неионогенного ОКСИПАВ. Наибольшее снижение общего объема пор наблюдается при активации ЗРШ ТАБАХ.

При этом средний диаметр пор несущественно изменяется, а их удельная поверхность значительно падает, в меньшей степени при активации неионогенным ЧАС. Применение ЧАС и аминсиланов для активации поверхности силикатного наполнителя снижает его модифицирующий эффект в эпоксидных композициях, независимо от химического строения применяемых ПАВ (таблица 3). Действительно, растет износ и коэффициент статического трения, снижается твердость.

Жизнеспособность эпоксидных композиций при наполнении их активированной ЧАС золой уменьшается, причем в большей степени при обработке КАТАПАВ, т. е. имеет место эффект ускорения процесса отверждения (таблица 4).

Снижение модифицирующего эффекта силикатного наполнителя при активации его поверхности ЧАС и аминсиланами является нестандартным проявлением

Таблица 1. pH активированной поверхностно-активными веществами золы рисовой шелухи
Table 1. pH of activated by surfactants rice husk ash

| № | Тип ПАВ | pH |
|---|----------------------|-------|
| 1 | Неактивированная ЗРШ | 9,95 |
| 2 | КАТАПАВ 1618С.50 | 9,51 |
| 3 | ОКСИПАВ А1214С.50 | 10,09 |
| 4 | ТАБАХ | 8,71 |
| 5 | КАТАПАВ 1214С.50 | 9,38 |
| 6 | АЛКАПАВ 1214С.50 | 9,38 |
| 7 | АГМ-9 | 9,80 |
| 8 | Силан 112 | 10,04 |

Примечание: содержание 50 % раствора ПАВ – 33 %.

Таблица 2. Сравнительные характеристики пористости золы рисовой шелухи, обработанной поверхностно-активными веществами
Table 2. Comparative characteristics of porosity of activated by surfactants rice husk ash

| № | Тип ПАВ | Удельная поверхность по БЭТ, м ² /г | Общий объем пор по ВЖН, см ³ /г | Средний диаметр пор по ВЖН, нм | Удельная поверхность по ВЖН, м ² /г |
|---|----------------------|--|--|--------------------------------|--|
| 1 | Неактивированная ЗРШ | 24,846 | 0,071 | 3,546 | 26,084 |
| 2 | КАТАПАВ 1618С.50 | 5,944 | 0,013 | 4,351 | 4,504 |
| 3 | АЛКАПАВ 1214С.50 | 9,924 | 0,029 | 4,107 | 9,229 |
| 4 | КАТАПАВ 1214С.50 | 12,191 | 0,031 | 4,109 | 12,063 |
| 5 | ТАБАХ | 8,635 | 0,017 | 3,474 | 5,358 |
| 6 | ОКСИПАВ А1214С.50 | 18,212 | 0,063 | 4,065 | 20,630 |
| 7 | АГМ-9 | 22,945 | 0,063 | 4,038 | 20,198 |
| 8 | Силан 112 | 4,057 | 0,009 | 3,300 | 2,954 |

Примечание: содержание 50 % раствора ПАВ – 33 %.

влияния ПАВ на свойства наполненных полимерных композиций [15], что позволяет предположить, что поверхностно-активные вещества были введены нами в неоптимальных количествах. Поэтому на дальнейшем этапе наших исследований на примере КАТАПАВ 1618С.50 было изучено влияние концентрации ПАВ на свойства эпоксидных материалов, наполненных активированной ими золой рисовой шелухи (таблица 5, таблица 6).

Установлено, что оптимальной является концентрация 50 % спиртового раствора КАТАПАВ 14,7–21 %. В этом интервале содержания ЧАС отмечается значительный рост твердости (порядка 40 %), некоторое снижение износа (порядка 10 %) и существенное уменьшение коэффициента статического трения (до 2 раз) (таблица 5). При этом достигается повышение адгезии

к металлу до 3 раз и прочности при изгибе до 25 % (таблица 6).

Таким образом, при обработке поверхности силикатного наполнителя ЧАС оптимальной концентрации достигается значительный рост эксплуатационных характеристик эпоксидных антифрикционных покрытий.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Установлено, что все катионные ЧАС, у которых поверхностная активность при растворении в воде обуславливается катионами, содержащими длинноцепочечные гидрофобные радикалы [16], снижают pH ЗРШ (таблица 1). В большей степени этот эффект проявляется при применении ТАБАХ, имеющего небольшую длину алкильной цепи относительно других ЧАС с C₁₂-C₁₈,

Таблица 3. Физико-механические свойства эпоксидных покрытий, наполненных активированной золой рисовой шелухи
Table 3. Physicomechanical properties of epoxy coatings filled with activated rice husk ash

| № | Тип ПАВ | Износ, ·10 ⁻⁶ м | Твердость, HSD, ед. | Коэффициент статического трения |
|---|----------------------|----------------------------|---------------------|---------------------------------|
| 1 | Неактивированная ЗРШ | 12,2 | 50,16 | 0,12 |
| 2 | КАТАПАВ 1618С.50 | 12,2 | 43 | 0,11 |
| 3 | АЛКАПАВ 1214С.50 | 16 | 46,47 | 0,21 |
| 4 | КАТАПАВ 1214С.50 | 13,1 | 40,6 | 0,17 |
| 5 | ТАБАХ | 13,8 | 40,01 | 0,26 |
| 6 | ОКСИПАВ А1214С.50 | 14,2 | 43,9 | 0,18 |
| 7 | АГМ-9 | 15,2 | 41,95 | 0,19 |
| 8 | Силан 112 | 14,2 | 42,33 | 0,28 |

Примечание: содержание 50 % раствора ПАВ – 33 %.

Таблица 4. Технологические и структурные характеристики эпоксидных композиций
Table 4. Processing and structural characteristics of epoxy compositions

| № | Тип ПАВ | Жизнеспособность, мин | Содержание геля, % |
|---|----------------------|-----------------------|--------------------|
| 1 | Контроль | 32 | 84,58 |
| 2 | Неактивированная ЗРШ | 28 | 92,22 |
| 3 | КАТАПАВ 1618С.50 | 38 | 68,87 |
| 4 | АЛКАПАВ 1214С.50 | 34 | 72,50 |
| 5 | КАТАПАВ 1214С.50 | 20 | 74,47 |
| 6 | ТАБАХ | 35 | 72,60 |
| 7 | ОКСИПАВ А1214С.50 | 37 | 71,38 |
| 8 | АГМ-9 | 28 | 71,88 |
| 9 | Силан 112 | 33 | 73,54 |

Примечание: содержание 50 % раствора ПАВ – 33 %.

и наличии трех объемных заместителей. Исключением является использование неионогенного ОКСИПАВ А1214С.50, не диссоциирующего в водных растворах на ионы и повышающего показатель рН.

АГМ-9 и силан 112 содержат в своем составе аминную группу, которая может взаимодействовать с эпоксидным кольцом смолы. При этом первый из них незначительно снижает рН поверхности золы рисовой шелухи, а второй несколько повышает (таблица 1). Это может быть связано с их различной функциональностью по амину и, следовательно, реакционной способностью.

Снижение пористости, которое наблюдается при использовании ПАВ (таблица 2), связано с размерами их молекул, которые позволяют им проникать в поровое про-

странство силикатных наполнителей. Самое значительное снижение пористости наблюдается при использовании в качестве ПАВ силана 112 (таблица 2), что, возможно, связано с большими размерами молекулы этого ПАВ.

При этом стоит обратить внимание на то, что средний диаметр пор ЗРШ несущественно изменяется в результате активации, а их удельная поверхность значительно падает, в меньшей степени при применении неионогенных ЧАС.

Из таблицы 4 следует, что модифицированная четвертичными аммонийными солями и аminosиланами ЗРШ способствует уменьшению содержания гелевой фракции эпоксидных композиций, по сравнению с не-наполненным полимером и применением в качестве

Таблица 5. Эксплуатационные свойства эпоксидных композиций, наполненных золой рисовой шелухи, активированной различными количествами КАТАПАВ
Table 5. Performance characteristics of epoxy compositions filled with rice husk ash activated by different amounts of КАТАПАВ

| № | Содержание КАТАПАВ 1618С (50 % раствор), % | Износ, $\times 10^{-6}$ м | Твердость, HSD, ед. | Коэффициент статического трения |
|---|--|---------------------------|---------------------|---------------------------------|
| 1 | Контроль | 19 | 46,01 | 0,39 |
| 2 | Неактивированная ЗРШ | 12,2 | 50,16 | 0,12 |
| 3 | 5,2 | 13 | 27,10 | 0,16 |
| 4 | 9,8 | 119 | 59,71 | 0,15 |
| 5 | 14,7 | 11,2 | 64,85 | 0,14 |
| 6 | 17 | 11,1 | 73,21 | 0,07 |
| 7 | 21 | 10,9 | 69,57 | 0,11 |
| 8 | 24 | 10,9 | 69,29 | 0,12 |
| 9 | 33 | 12,2 | 43,20 | 0,17 |

Таблица 6. Прочность при отрыве и при изгибе эпоксидных покрытий, наполненных активированной КАТАПАВ золой
Table 6. Peeling and bending strength of epoxy coatings filled with КАТАПАВ activated ash

| № | Концентрация КАТАПАВ 1618С (50 % раствор) | Прочность при отрыве, МПа | Прочность при изгибе, МПа |
|---|---|---------------------------|---------------------------|
| 1 | Контроль | 1,01 | 53,78 |
| 2 | Неактивированная ЗРШ | 1,03 | 52,74 |
| 3 | 5,2 | 2,57 | 61,21 |
| 4 | 9,8 | 2,97 | 68,02 |
| 5 | 14,7 | 2,68 | 46,45 |
| 6 | 17 | 2,31 | 31,11 |
| 7 | 21 | 2,27 | 36,38 |
| 8 | 24 | 2,44 | 38,69 |
| 9 | 33 | 2,65 | 49,59 |

наполнителя неактивированной ПАВ золы. Это указывает на уменьшение густоты пространственной сетки полимера и коррелирует со снижением модифицирующего эффекта силикатного наполнителя.

Монофункциональные аминосодержащие ПАВ могут играть роль катализаторов отверждения эпоксидных смол, о чем имеются упоминания в литературе [13]. Они могут способствовать обрыву полимерных цепей и образованию дефектов сетчатой структуры типа «хвост», что и приводит к уменьшению содержания гель-фракции (таблица 4) [16].

Только активация ЗРШ катионным КАТАПАВ уменьшает коэффициент статического трения наполненных эпоксидных композиций, следовательно, улучшает антифрикционные свойства.

Согласно литературным данным [17; 18], один из главных вопросов эффективной модификации ПАВ – это определение их оптимального количества. Оно зависит от многих факторов, например эффективности межфазного взаимодействия, размеров обрабатываемой поверхности.

Недостаточное количество ПАВ не приведет к желаемому эффекту, а их избыток может ухудшить механические свойства материала [19]. Как правило, оптимальное количество ПАВ определяется чисто эмпирически, отдельно для каждого конкретного случая [18–20].

Установлено, что при модификации поверхности золы рисовой шелухи аминосиланами и ПАВ класса четвертичных аммонийных солей для максимального увеличения прочности при отрыве и прочности при

изгибе эпоксидных композиций оптимальная массовая доля ПАВ составляет 9,8 %. Для максимального увеличения твердости, износостойкости и уменьшения коэффициента трения эпоксидных композиций оптимальная массовая доля ПАВ составляет 17 %.

Таким образом, концентрация ЧАС оказывает существенное влияние на модифицирующий эффект силикатных наполнителей вследствие изменения взаимодействия на межфазной границе с эпоксидной матрицей.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

1. Активация поверхности золы рисовой шелухи ПАВ классов четвертичных аммонийных солей и аминосиланов влияет на ее кислотно-основной баланс и значительно снижает пористость этого силиката.

2. При обработке поверхности ЗРШ катионоактивным КАТАПАВ 1618С.50 оптимальной концентрации (14,7–21 %) имеет место значительный рост твердости, некоторое снижение износа и существенное уменьшение коэффициента статического трения наполненных ей эпоксидных антифрикционных материалов. Одновременно растет их прочность при изгибе и равномерном отрыве.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Анисимов А.В., Бахарева В.Е., Никитина И.В., Савелов А.С. Полимерные композиты в узлах трения машин и механизмов северного исполнения // Вопросы материаловедения. 2017. № 3. С. 83–100.
- Кулагина Г.С., Коробова А.В., Ильичев А.В., Железина Г.Ф. Физические и физико-механические свойства антифрикционного органопластика на основе комбинированного тканого наполнителя и эпоксидного связующего // Труды ВИАМ. 2017. № 10. С. 69–77.
- Колесников В.И., Авилов В.В., Савенкова М.А., Воляник С.А., Сычев А.П. Пути повышения износостойкости тяжелонагруженных узлов трения // Вестник Ростовского государственного университета путей сообщения. 2018. № 2. С. 8–15.
- Черненко Д.Н., Черненко Н.М., Щербакова Т.С., Грудин И.Г., Назаров А.И., Солдатов М.М. Антифрикционная композиция и способ её получения: патент РФ № 2751337, 2021.
- Прудников М.И. Антифрикционные твердосмазочные покрытия – современная альтернатива резьбовым пастам для сборки обсадных труб // Сфера. Нефть и газ. 2016. № 4. С. 38–40.
- Готлиб Е.М., Галимов Э.Р., Хасанова А.Р., Черезова Е.Н., Шакирова А.К., Ямалева Е.С. Динамические механические свойства эпоксидных материалов, наполненных волластонитом // Вестник технологического университета. 2018. Т. 21. № 1. С. 5–9.
- Ахметзянов Р.Р., Вагизов Т.Н., Галимов Э.Р. Разработка составов и технологии изготовления дисперсно наполненных композиционных материалов для узлов трения // Вестник Казанского государственного технического университета им. А.Н. Туполева. 2019. Т. 75. № 2. С. 61–65.
- Tong K.T., Vinai R., Soutsos M.N. Use of Vietnamese rice husk ash for the production of sodium silicate as the activator for alkali-activated binders // Journal of Cleaner Production. 2018. Vol. 201. P. 272–286. DOI: [10.1016/j.jclepro.2018.08.025](https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2018.08.025).
- Rohani A.B., Rosiyah Y., Seng N.G. Production of High Purity Amorphous Silica from Rice Husk // Procedia Chemistry. 2016. Vol. 19. P. 189–195. DOI: [10.1016/j.proche.2016.03.092](https://doi.org/10.1016/j.proche.2016.03.092).
- Geraldo R.H., Fernandes L.F.R., Camarini G. Water treatment sludge and rice husk ash to sustainable geopolymer production // Journal of Cleaner Production. 2017. Vol. 149. P. 146–155. DOI: [10.1016/j.jclepro.2017.02.076](https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2017.02.076).
- Kumar T.V., Chandradekaran M., Mohanraj P., Balasubramanian R., Muraliraja R., Shaisundaram V.S. Fillers preparation for polymer composite and its properties – a review // International Journal of Engineering & Technology. 2018. Vol. 7. № 2. P. 212–217.
- Xu C., Zheng Z., Wu W., Wang Z., Fu L. Dynamically vulcanized PP/EPDM blends with balanced stiffness and toughness via in-situ compatibilization of MAA and excess ZnO nanoparticles: Preparation, structure and properties // Composites Part B: Engineering. 2019. Vol. 160. P. 147–157. DOI: [10.1016/j.compositesb.2018.10.014](https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2018.10.014).
- Hafez A.I. Synthesis of Silica and Silica Compounds Based on Rice Husk Ash: Article Review // Water, Energy, Food and Environment Journal. 2020. Vol. 1. № 2. P. 37–45.
- Zabolotnykh S.A., Shcherban M.G., Solovyev A.D. Effect of the hydrochloric acid concentration on the surface-active and functional characteristics of linear alkylbenzenesulfonic acid // Bulletin of the Karaganda university. Chemistry series. 2020. № 3. P. 72–79. DOI: [10.31489/2020Ch3/72-79](https://doi.org/10.31489/2020Ch3/72-79).
- Каблов Е.Н., Сагомонова В.А., Целикин В.В., Долгополов С.С., Сорокин А.Е. Полимерный композиционный материал с интегрированным вибропоглощающим слоем: патент РФ № 2687938, 2019.
- Готлиб Е.М., Хасанова А.Р., Галимов Э.Р., Соколова А.Г. Эпоксидные антифрикционные материалы с волластонитом // Вестник МГСУ. 2019. Т. 14. № 3. С. 311–321.
- Fedoseev M.S., Shcherban M.G., Derzhavinskaya L.F. Improving adhesion between epoxy adhesive compositions and aluminum using epoxy-and aminoalkoxysilane promoters // Polymer science - Series D. 2020. Vol. 13. № 4. P. 401–406.
- Ye Q., Yuan Q., Huang F. Preparation and properties of propargyl ether-terminated poly(imide siloxane)s and their composites // High Performance Polymers. 2021. Vol. 33. № 3. P. 264–276. DOI: [10.1177/0954008320954523](https://doi.org/10.1177/0954008320954523).
- Chan J.X., Wong J.F., Petru M., Hassan A., Nirmal U., Othman N., Ilyas R.A. Effect of Nanofillers on Tribological Properties of Polymer Nanocomposites: A Review on Recent Development // Polymers. 2021. Vol. 13. № 17. Article number 2867. DOI: [10.3390/polym13172867](https://doi.org/10.3390/polym13172867).
- Nadlene R., Sapuan S.M., Jawaid M., Ishak M.R., Yusriah L. The effects of chemical treatment on the structural and thermal, physical, and mechanical and morphological properties of Rice Hull Ash reinforced PVC composites // Polymer Composites. 2018. Vol. 39. № 1. P. 274–287.

REFERENCES

- Anisimov A.V., Bakhareva V.E., Nikitina I.V., Savelov A.S. Antifriction polymeric composites for friction units operating in conditions of the far north. *Voprosy materialovedeniya*, 2017, no. 3, pp. 83–100.
- Kulagina G.S., Korobova A.V., Ilichev A.V., Zhelezina G.F. Physical and physico-mechanical properties of antifriction organoplastics based on combined fabric filler and epoxy binder. *Trudy VIAM*, 2017, no. 10, pp. 69–77.
- Kolesnikov V.I., Avilov V.V., Savenkova M.A., Volyanik S.A., Sychev A.P. Ways of increase in wear resistance of heavy-duty frictional units. *Vestnik Rostovskogo gosudarstvennogo universiteta putey soobshcheniya*, 2018, no. 2, pp. 8–15.
- Chernenko D.N., Chernenko N.M., Shcherbakova T.S., Grudin I.G., Nazarov A.I., Soldatov M.M. *Antifriktsionnaya kompozitsiya i sposob ee polucheniya* [Antifriction composition and the way of its production], patent RF no. 2751337, 2021.
- Prudnikov M.I. Antifriction solid-lubricating coatings – a modern alternative of threading pastes for casing pipes assembly. *Sfera. Neft i gaz*, 2016, no. 4, pp. 38–40.
- Gotlib E.M., Galimov E.R., Khasanova A.R., Cherezova E.N., Shakirova A.K., Yamaleeva E.S. Dynamic mechanical properties of epoxy materials filled with wollastonite. *Vestnik tekhnologicheskogo universiteta*, 2018, vol. 21, no. 1, pp. 5–9.
- Akhmetzyanov R.R., Vagizov T.N., Galimov E.R. The development of compositions and technology of production of the dispersion-filled composite materials for friction units. *Vestnik Kazanskogo gosudarstvennogo tekhnicheskogo universiteta im. A.N. Tupoleva*, 2019, vol. 75, no. 2, pp. 61–65.
- Tong K.T., Vinai R., Soutsos M.N. Use of Vietnamese rice husk ash for the production of sodium silicate as the activator for alkali-activated binders. *Journal of Cleaner Production*, 2018, vol. 201, pp. 272–286. DOI: [10.1016/j.jclepro.2018.08.025](https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2018.08.025).
- Rohani A.B., Rosiyah Y., Seng N.G. Production of High Purity Amorphous Silica from Rice Husk. *Procedia Chemistry*, 2016, vol. 19, pp. 189–195. DOI: [10.1016/j.proche.2016.03.092](https://doi.org/10.1016/j.proche.2016.03.092).
- Geraldo R.H., Fernandes L.F.R., Camarini G. Water treatment sludge and rice husk ash to sustainable geopolymer production. *Journal of Cleaner Production*, 2017, vol. 149, pp. 146–155. DOI: [10.1016/j.jclepro.2017.02.076](https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2017.02.076).
- Kumar T.V., Chandradekaran M., Mohanraj P., Balasubramanian R., Muraliraja R., Shaisundaram V.S. Fillers preparation for polymer composite and its properties – a review. *International Journal of Engineering & Technology*, 2018, vol. 7, no. 2, pp. 212–217.
- Xu C., Zheng Z., Wu W., Wang Z., Fu L. Dynamically vulcanized PP/EPDM blends with balanced stiffness and toughness via in-situ compatibilization of MAA and excess ZnO nanoparticles: Preparation, structure and properties. *Composites Part B: Engineering*, 2019, vol. 160, pp. 147–157. DOI: [10.1016/j.compositesb.2018.10.014](https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2018.10.014).
- Hafez A.I. Synthesis of Silica and Silica Compounds Based on Rice Husk Ash: Article Review. *Water, Energy, Food and Environment Journal*, 2020, vol. 1, no. 2, pp. 37–45.
- Zabolotnykh S.A., Shcherban M.G., Solovyev A.D. Effect of the hydrochloric acid concentration on the surface-active and functional characteristics of linear alkylbenzenesulfonic acid. Bulletin of the Karaganda university. *Chemistry series*, 2020, no. 3, pp. 72–79. DOI: [10.31489/2020Ch3/72-79](https://doi.org/10.31489/2020Ch3/72-79).
- Kablov E.N., Sagomonova V.A., Tselikin V.V., Dolgoplov S.S., Sorokin A.E. *Polimernyy kompozitsionnyy material s integrirovannym vibropogloshchayushchim sloem* [Polymeric composite material with integrated vibration-absorbing layer], patent RF no. 2687938, 2019.
- Gotlib E.M., Khasanova A.R., Galimov E.R., Sokolova A.G. Epoxy antifriction wollastonite-filled materials. *Vestnik MGSU*, 2019, vol. 14, no. 3, pp. 311–321.
- Fedoseev M.S., Shcherban M.G., Derzhavinskaya L.F. Improving adhesion between epoxy adhesive compositions and aluminum using epoxy-and amino-alkoxysilane promoters. *Polymer science - Series D*, 2020, vol. 13, no. 4, pp. 401–406.
- Ye Q., Yuan Q., Huang F. Preparation and properties of propargyl ether-terminated poly(imide siloxane)s and their composites. *High Performance Polymers*, 2021, vol. 33, no. 3, pp. 264–276. DOI: [10.1177/0954008320954523](https://doi.org/10.1177/0954008320954523).
- Chan J.X., Wong J.F., Petru M., Hassan A., Nirmal U., Othman N., Ilyas R.A. Effect of Nanofillers on Tribological Properties of Polymer Nanocomposites: A Review on Recent Development. *Polymers*, 2021, vol. 13, no. 17, article number 2867. DOI: [10.3390/polym13172867](https://doi.org/10.3390/polym13172867).
- Nadlene R., Sapuan S.M., Jawaid M., Ishak M.R., Yusriah L. The effects of chemical treatment on the structural and thermal, physical, and mechanical and morphological properties of Rice Hull Ash reinforced PVC composites. *Polymer Composites*, 2018, vol. 39, no. 1, pp. 274–287.

Epoxy antifriction coatings filled with the rice husks ash treated with surfactants

© 2021

Alina R. Valeeva*^{1,3}, assistant of Chair of Materials Science, Welding and Industrial SafetyElena M. Gotlib^{2,4}, Doctor of Sciences (Engineering), professor of Chair of Synthetic Rubber TechnologyEkaterina S. Yamaleeva^{2,5}, PhD (Engineering), assistant professor of Chair of Medical Engineering¹A.N. Tupolev Kazan National Research Technical University – KAI, Kazan (Russia)²Kazan National Research Technological University, Kazan (Russia)

* E-mail: alina.valeevaa@yandex.ru

³ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-9159-7863>

⁴ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-2318-7333>

⁵ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-5754-205X>

Abstract: The use of epoxy antifriction coatings can significantly reduce thermal stress in the friction zone and expand the coating working temperature interval while keeping high wear resistance. The paper considers the effect of non-activated and activated by surfactants silicate filler – rice husk ash on the physicochemical and mechanical properties of epoxy materials applied as antifriction coatings. All studied samples of rice husk ash, both initial and activated with surfactants, have an alkaline surface nature. The study identified that all cationic quaternary ammonium salts (QAS) reduce the pH of rice husk ash. At the same time, nonionic OXIPAV increases this indicator. Activation of the rice husk ash surface, both by the quaternary ammonium salts and aminosilanes, significantly reduces the porosity of this silicate. In this case, the average pore diameter does not change significantly, and their specific surface area decreases significantly, to a lesser extent, when activated by nonionic quaternary ammonium salts. The application of quaternary ammonium salts and aminosilanes in the amount of 33 % for activation of the surface of the investigated silicate filler reduces its modifying effect in epoxy compositions, regardless of the chemical structure of the surfactants used, which is not a typical effect. Therefore, the authors assumed that the suboptimal concentration of quaternary ammonium salts and aminosilanes was used. The study identified that the optimal concentration of 50 % alcohol solution of KATAPAV is 14.7–21 %. In this range of the QAS content, there is a significant increase in hardness (about 40 %), a slight decrease in wear (about 10 %), and a significant decrease in the coefficient of static friction (up to 2 times). At the same time, the authors observed an increase in adhesion to metal up to 3 times and bending strength up to 25 %. Thus, rice husk ash activated with an optimal amount of quaternary ammonium salts is an effective modifier of epoxy coatings, which improves their antifriction properties and increases wear resistance, hardness, strength, and adhesion characteristics.

Keywords: rice husk ash (RHA); surfactants; quaternary ammonium salts (QAS); ammonia silanes; wear; hardness; friction.

For citation: Valeeva A.R., Gotlib E.M., Yamaleeva E.S. Epoxy antifriction coatings filled with the rice husks ash treated with surfactants. *Vektor nauki Tolyattinskogo gosudarstvennogo universiteta*, 2021, no. 3, pp. 28–36. DOI: 10.18323/2073-5073-2021-3-28-36.

Влияние элементного порошкового сырья на формирование пористого каркаса МАХ-фазы Ti_3AlC_2 при получении методом СВС

© 2021

Давыдов Денис Михайлович^{*1}, аспирант кафедры металловедения, порошковой металлургии, наноматериалов
Умеров Эмиль Ринатович², аспирант кафедры металловедения, порошковой металлургии, наноматериалов
Латухин Евгений Иванович³, кандидат технических наук,
доцент кафедры металловедения, порошковой металлургии, наноматериалов
Амосов Александр Петрович⁴, доктор физико-математических наук, профессор,
заведующий кафедрой металловедения, порошковой металлургии, наноматериалов
Самарский государственный технический университет, Самара (Россия)

*E-mail: davidovd77@mail.ru

¹ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-5469-8588>

²ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-2050-6899>

³ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-2071-3521>

⁴ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-1994-5672>

Аннотация: Тройное карбидное соединение карбоалюминид титана Ti_3AlC_2 относится к так называемым МАХ-фазам – новому виду керамических материалов с уникальными свойствами. Простой энергосберегающий метод самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС), основанный на горении, является одним из перспективных методов для производства этой МАХ-фазы. Большой интерес представляет применение метода СВС для получения пористого каркаса МАХ-фазы Ti_3AlC_2 с однородной пористой структурой в отсутствие таких дефектов, как крупные поры, расслоения и трещины. В работе исследуется возможность получения такого пористого каркаса с максимальным содержанием МАХ-фазы Ti_3AlC_2 с использованием в качестве исходных компонентов порошков элементов Ti, Al и C различных марок, которые отличаются размерами частиц и углеродными формами (сажа или графит). Образцы пористого каркаса были получены сжиганием на воздухе прессованных брикетов шихт из исходных порошков выбранных марок без приложения внешнего давления. Исследованы макро- и микроструктура полученных образцов, их плотность и фазовый состав. Показано, что использование самых мелкодисперсных порошков титана и углерода приводит к слишком активному горению с газовыделением и синтезу дефектных пористых образцов с искажением формы шихтового брикета, крупными порами, расслоениями и трещинами. Наиболее высокие показатели по количеству МАХ-фазы в СВС-продукте наряду с содержанием побочной фазы карбида титана были получены при использовании порошка титана самой крупной фракции совместно с порошком графита, а не сажи. Добавление избыточного порошка алюминия к стехиометрическому соотношению в исходную шихту приводит к увеличению количества МАХ-фазы в продукте СВС, компенсируя потери алюминия из-за испарения. Увеличение объема образца (масштабный фактор) также приводит к увеличению количества МАХ-фазы в продукте СВС вследствие более медленного остывания продукта после реакции.

Ключевые слова: порошок титана; порошок алюминия; порошок углерода; порошок сажи; титан; углерод; алюминий; горение на открытом воздухе; самораспространяющийся высокотемпературный синтез; Ti_3AlC_2 ; МАХ-фаза; пористый каркас.

Благодарности: Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ по проектам № 20-08-00435 и 20-33-90056.

Статья подготовлена по материалам докладов участников X Международной школы «Физическое материаловедение» (ШФМ-2021), Тольятти, 13–17 сентября 2021 года.

Для цитирования: Давыдов Д.М., Умеров Э.Р., Латухин Е.И., Амосов А.П. Влияние элементного порошкового сырья на формирование пористого каркаса МАХ-фазы Ti_3AlC_2 при получении методом СВС // Вектор науки Тольяттинского государственного университета. 2021. № 3. С. 37–47. DOI: 10.18323/2073-5073-2021-3-37-47.

ВВЕДЕНИЕ

Как известно, МАХ-фазы – новый вид тройных карбидных или нитридных соединений с общей формулой



где $n=1-3$;

M – переходный металл;

A – элемент подгруппы А таблицы Менделеева;

X – углерод или азот [1].

МАХ-фазы называют новой керамикой, они имеют слоистую наноламинатную структуру и обладают од-

новременно свойствами металлов и керамики: высокой электро- и теплопроводностью, стойкостью к термударам, пластичностью при высоких температурах, жаростойкостью, стойкостью к окислению, низкой плотностью, легко обрабатываются механическими способами. Такие уникальные свойства позволяют использовать их в различных отраслях промышленности – от электроники до аэрокосмической отрасли. МАХ-фазу Ti_3AlC_2 получают различными методами: горячего изостатического прессования, горячим прессованием [2; 3], искровым плазменным спеканием [4–7], механической активацией исходной порошковой шихты в планетарных шаровых мельницах [8; 9]. Среди методов получения

Ti_3AlC_2 выделяется основанный на горении метод самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС), который обладает рядом значительных преимуществ, таких как низкое энергопотребление, использование простого и малогабаритного оборудования и др. [10–12].

МАХ-фаза Ti_3AlC_2 в ходе процесса СВС образуется в несколько стадий [13; 14]. Первая стадия – образование твердых частиц карбида титана TiC и жидкой фазы интерметаллидов системы $Ti-Al$. Вторая стадия – растворение карбида в окружающем расплаве этих интерметаллидов и образование наноструктурных пластин МАХ-фазы, для чего требуется выдержка при высокой температуре не менее 1400–1500 °С. Время такой выдержки определяется скоростью тепловыделения СВС и остывания продукта, которые зависят от активности исходных компонентов шихты и условий синтеза. По данным динамического рентгенофазового анализа, время образования карбида титана TiC при реакции СВС не превышает 1 с, а формирование пластин МАХ-фазы начинается через 4–5 с после этого [14]. Следует учитывать, что при высоких температурах СВС часть легкоплавкого компонента Al испаряется. Вследствие этого нарушается стехиометрия исходной шихты, и количество МАХ-фазы в конечном продукте уменьшается. Учитывая вышесказанное, можно заключить, что при недостаточной выдержке при высокой температуре или недостаточном количестве легкоплавкого компонента Al количество МАХ-фазы Ti_3AlC_2 в конечном продукте будет уменьшаться, и будут оставаться не прореагировавшие до конца промежуточные фазы карбида титана TiC и интерметаллидов $TiAl$, $TiAl_3$, Ti_2Al . Для увеличения количества МАХ-фазы в конечном продукте применяют разные методы, такие как добавление избытка легкоплавкого компонента в исходную шихту [15] или сжатие и выдержка горячего продукта после синтеза (СВС-компактирование прессованием) [16; 17].

Если закономерности СВС-компактирования для получения беспористых или малопористых уплотненных образцов МАХ-фазы Ti_3AlC_2 с использованием дорогостоящего оборудования и специальных приспособлений рассмотрены и изучены неоднократно, то закономерности синтеза пористых неуплотненных СВС-продуктов при горении на воздухе без приложения избыточного давления – то есть более простого метода, не требующего дополнительных расходов на оборудование и электроэнергию, мало рассматривались в научной литературе. Такие пористые каркасы МАХ-фазы нужны, например, при получении фильтров или керамико-металлических материалов (керметов) методом инфильтрации. В последнем случае для создания благоприятных условий пропитки металлами необходимо синтезировать пористый каркас однородной макро-структуры по всему объему, а высокое содержание МАХ-фазы обеспечит высокие эксплуатационные характеристики керметов [18].

В работе [19] было проведено исследование влияния газифицирующих добавок и добавления избытка алюминия на фазовый состав пористых продуктов горения в засыпке из просушенного речного песка при реализации СВС в системе $Ti-Al-C$ без приложения избыточного давления. Было установлено, что максимальное количество фазы Ti_3AlC_2 образуется при сжигании исход-

ной смеси порошков с увеличенным содержанием алюминия состава $3Ti+2Al+2C$, а не состава $3Ti+Al+2C$, соответствующего стехиометрии фазы Ti_3AlC_2 . Ввод в эту смесь углеродсодержащих газифицирующих добавок подавляет процесс образования МАХ-фаз. Для получения в рассматриваемой системе пористой МАХ-фазы необходимо использовать газифицирующие вещества, которые не содержат углерод. Наилучший результат по содержанию в продуктах синтеза МАХ-фазы состава Ti_3AlC_2 обеспечивается при использовании в качестве газифицирующей добавки гидроксида титана TiH_2 . В [19] применялись следующие марки порошков: титан марки ПТС-1, углерод технический марки П 804Т (сажа) и алюминий марки ПА-4.

Практически во всех исследованиях по применению СВС для получения МАХ-фаз традиционно использовались порошки титана со средним размером частиц марки ПТС и такой углеродной формы, как технический углерод (сажа), которые в самом начале развития технологии СВС были рекомендованы для получения порошка карбида титана, самого чистого по содержанию примеси кислорода [12]. Однако использование этих порошков для СВС пористого каркаса TiC при горении на воздухе без приложения избыточного давления не привело к успеху, так как образовывались поробобленные расслаивающиеся образцы пористого TiC [20]. Наименее дефектные и однородные по структуре образцы мелкопористого TiC были синтезированы из смеси крупного порошка титана ТПП-7 и такой углеродной формы, как графит марок ГЛС или С-2. В работе [18] было проведено сравнительное исследование влияния двух видов исходных порошков углерода (сажи марки П 701 и графита марки С-2) в сочетании с крупным порошком титана (ТПП-7) на фазовый состав пористого продукта Ti_3AlC_2 , также полученного при горении на воздухе без приложения избыточного давления, с целью пропитки его расплавом алюминия. Было установлено, что применение порошка графита С-2 повышает содержание МАХ-фазы в пористом каркасе Ti_3AlC_2 по сравнению с применением сажи и обеспечивает его самопроизвольную пропитку расплавом Al непосредственно после синтеза.

Цель работы – исследование влияния наиболее распространенных марок порошков титана и углерода при их использовании в исходной шихте $3Ti+Al+2C$, а также избытка алюминия на фазообразование, микро- и макроструктуру материалов, полученных в результате реакции СВС на воздухе без приложения внешнего давления, для определения марок порошков, наиболее подходящих для получения пористых каркасов МАХ-фазы Ti_3AlC_2 с однородной мелкопористой структурой при отсутствии таких дефектов, как крупные поры, расслоения и трещины, а также с сохранением формы шихтовых брикетов.

МЕТОДИКА ПРОВЕДЕНИЯ ИССЛЕДОВАНИЙ

При проведении эксперимента использовались следующие порошки (здесь и далее используются массовые %): титановый порошок пористый марки ТПП-7 с самым крупным размером частиц (~300 мкм, чистота 98 %, ТУ1791-449-05785388-2010), титановый порошок со средним размером частиц марки ПТС-1 (~100 мкм,

чистота 98,9 %, ТУ 14-22-57-92), титановый порошок с малым размером частиц марки ПТМ-1 (~40 мкм, чистота 99,5 %, ТУ 14-22-57-92), графит литейный с крупным размером частиц марки ГЛС-1 (~60 мкм, чистота 87 %, зольность не более 13 %, влага не более 2 %, ГОСТ Р 52729–2007), графит коллоидный со средним размером частиц марки С-2 (~15 мкм, чистота 98,5 %, зольность не более 1,5 %, влага не более 0,5 %, ТУ 113-08-48-63–90), термическая сажа Т 900 (~0,15 мкм, средний размер агломератов 10 мкм, чистота 99,8 %, ГОСТ 7885-86), более активная печная сажа П 701 (~0,07 мкм, средний размер агломератов 1 мкм, чистота 99,7 %, ГОСТ 7885-86) и алюминий ПА-4 (~100 мкм, чистота 98 %, ГОСТ 6058-73).

Исходные порошки взвешивали на лабораторных весах с точностью 0,01 г. Каждая исходная шихта в стехиометрическом соотношении $3\text{Ti}+\text{Al}+2\text{C}$ смешивалась в керамической ступе в течение 5 мин для получения однородной массы. В каждой системе заменяли одну марку порошка титана Ti или углерода C на другую, порошок алюминия применяли одной марки. Максимальная температура в процессе синтеза определялась температурой образования карбида титана TiC (~2800 °С), как наиболее тугоплавкого соединения, образующегося в промежуточной стадии фазообразования, поэтому алюминий в ходе реакции СВС находился в жидком состоянии, и его фракционный состав не влиял на фазовый состав полученного продукта.

Из полученной шихты в пресс-форме односторонним прессованием при давлении 20 МПа подготавливали цилиндрические заготовки диаметром 23 мм. Масса каждой заготовки составляла 10 г. Реакцию СВС (горения) инициировали нихромовой электрической спиралью накалывания. Образцы синтезировали сжиганием на воздухе. Из-за низкой реакционной способности крупных марок порошков для инициирования реакции использовали запальный состав – смесь порошков титана и сажи в насыпном состоянии. После синтеза образец присыпался просушенным речным песком для создания барьера от воздушной атмосферы и снижения вероятности образования на стенках образца поверхностных пленок из оксидов и нитридов. Максимальная температура горения определялась с помощью АЦП «ОВЕН ТРМ210» и термопар вольфрам-рений 5/20.

Фазовый состав определялся рентгенофазовым методом с помощью дифрактометра ARL X'trA-138 с использованием Си-излучения при непрерывном сканировании в интервале углов 2θ от 5 до 80 градусов со скоростью 2 град/мин. Количественное содержание фаз определялось методом корундовых чисел. Микроструктура исследовалась на растровом электронном микроскопе TescanVega3 с приставкой локального микрорентгено-спектрального анализа X-act. Полученные образцы после проведения СВС на воздухе обрабатывали с помощью наждачного круга для удаления слоя нитридов (оксидов) и других запекшихся продуктов горения на поверхностях.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

На рис. 1 представлены типичные макрофотографии СВС-образцов, полученных с использованием крупного титанового порошка и разных марок углерода. Видно, что образцы, синтезированные на крупном титане ТПП-7 и из разных порошков углерода, имеют визуальные макроструктурные отличия. Брикетты, полученные с помощью менее активных и крупных графитовых порошковых реагентов углерода (рис. 1 а, 1 б), лучше сохранили цилиндрическую форму исходной прессованной шихтовой заготовки. Образцы немного увеличились в размерах по направлению горения из-за пульсирующего характера горения и образования слоев, а также активного выделения газов. Чем крупнее частицы исходного углерода, тем больше размер пор после синтеза. Однако данные образцы имеют систематические крупные поры размерами до 3–5 мм, которые можно рассматривать как дефекты структуры. Напротив, образцы с использованием сажи (рис. 1 с, 1 d) практически не имеют крупных пор, а образец, полученный из сажи П701 (рис. 1 d), имеет наиболее равномерную мелкопористую структуру. Очевидно, что различная химическая активность графита и сажи, а также различные размеры их исходных частиц существенно влияют на физико-химические процессы реакции горения, обуславливая различную структуру конечного продукта.

На рис. 2 представлены типичные макрофотографии СВС-образцов системы с титановым порошком среднего

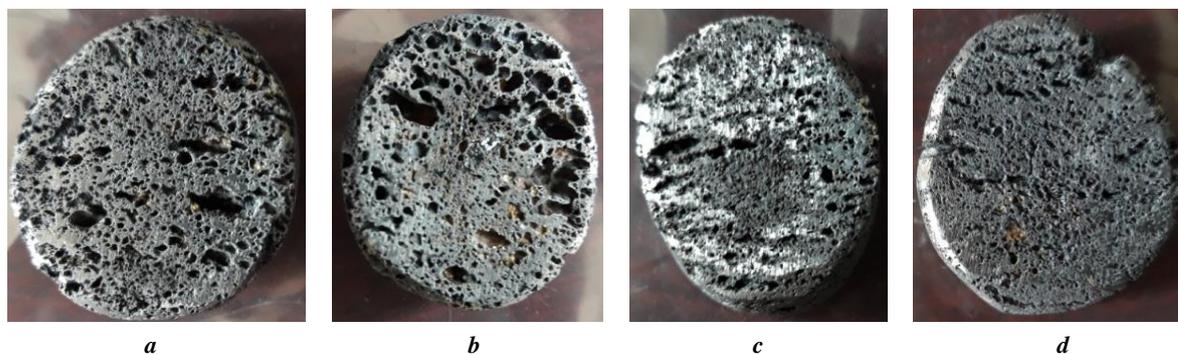


Рис. 1. Образцы после СВС в системе Ti (ТПП-7)-Al (ПА-4)-X, где X – марка углерода:
 а – графит С-2; б – графит ГЛС-1; с – сажа Т 900; д – сажа П 701
Fig. 1. Samples after SHS in the Ti (TPP-7)-Al (PA-4)-X system, where X is a carbon grade:
 a – C-2 graphite; b – GLS-1 graphite; c – T 900 soot; d – P 701 soot

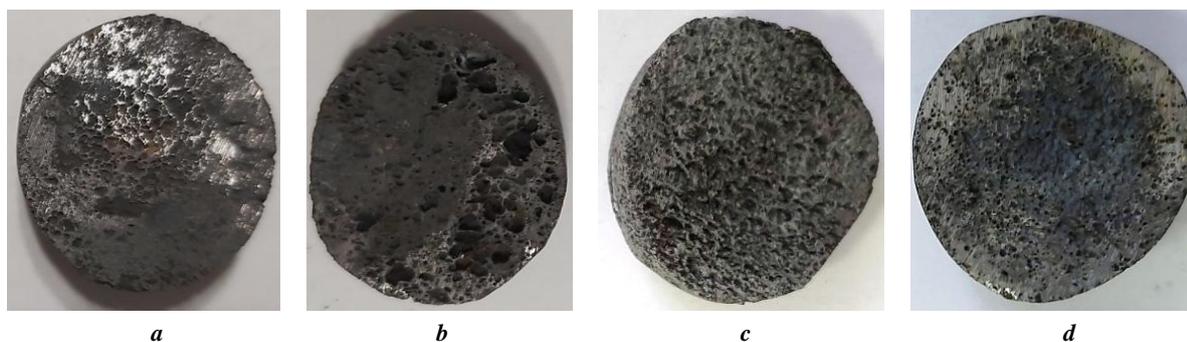


Рис. 2. Образцы после СВС в системе Ti ПТС-1-Аl (ПА-4)-X, где X – марка углерода:
a – графит С-2; **b** – графит ГЛС-1; **c** – сажа Т 900; **d** – сажа П 701
Fig. 2. Samples after SHS in the Ti PTS-1-Al (PA-4)-X system, where X is a carbon grade:
a – C-2 graphite; **b** – GLS-1 graphite; **c** – T 900 soot; **d** – P 701 soot

размера ПТС-1. Видно, что образцы, синтезированные с применением более мелкого порошка титана ПТС-1, имеют меньше различий в макроструктуре. Если макроструктура и форма СВС-образцов, полученных на графите С-2, сажах Т 900 и П 701, приблизительно одинаковая, то образец на графите ГЛС-1 отличается удлиненной формой и наличием крупных пор.

На рис. 3 представлены типичные макрофотографии СВС-образцов системы с мелким титановым порошком ПТМ-1. Видно, что все образцы, полученные с использованием наиболее мелкого порошка титана ПТМ-1, имеют явные макроструктурные дефекты в виде крупных пор, распределенных неравномерно по объему образца. Образец, полученный из сажи П701, имеет даже расслоения в виде параллельных трещин различной ширины, что вызвало значительное удлинение образца в направлении, перпендикулярном данным трещинам. Такие результаты можно объяснить высокой реакционной активностью исходной порошковой СВС-системы за счет применения наиболее мелкого порошка титана, который к тому же имеет наибольшую удельную поверхность, позволяющую удерживать значительное количество адсорбированных примесей, способных вызывать сильное газовыделение в процессе синтеза.

С помощью растрового электронного микроскопа была исследована макроструктура пористых СВС-

продуктов. Типичная микроструктура для системы Ti (ТПШ-7)-Al (ПА-4)-C (С-2) представлена на рис. 4. Характерными признаками этой микроструктуры являются закрытая и открытая пористость, округлые частицы карбида титана TiC и блоки пластинчатого карбоалюминиды титана Ti_3AlC_2 . Как видно из рис. 4, средний размер частиц карбида титана составляет 5–7 мкм, размер пакетов из пластин МАХ-фазы карбоалюминиды титана – около 15–20 мкм.

Для идентификации фаз карбида титана и МАХ-фазы карбоалюминиды титана на микроструктуре было проведено определение энергодисперсионных спектров в интересующих точках с помощью приставки X-act к растровому электронному микроскопу. На рис. 5 показаны области, где была проведена идентификация фаз. Области были выбраны по характерным морфологическим признакам фаз – пластины МАХ-фазы карбоалюминиды титана Ti_3AlC_2 в точке 1 и округлые частицы карбида титана в точке 2.

Согласно результатам определения энергодисперсионных спектров (рис. 5), по элементному составу можно идентифицировать в точке 1 МАХ-фазу Ti_3AlC_2 , а в точке 2 – фазу карбида титана TiC . Результаты энергодисперсионного анализа подтверждаются рентгенофазовым анализом, а именно наличием в полученных продуктах данных фаз (будет показано ниже).

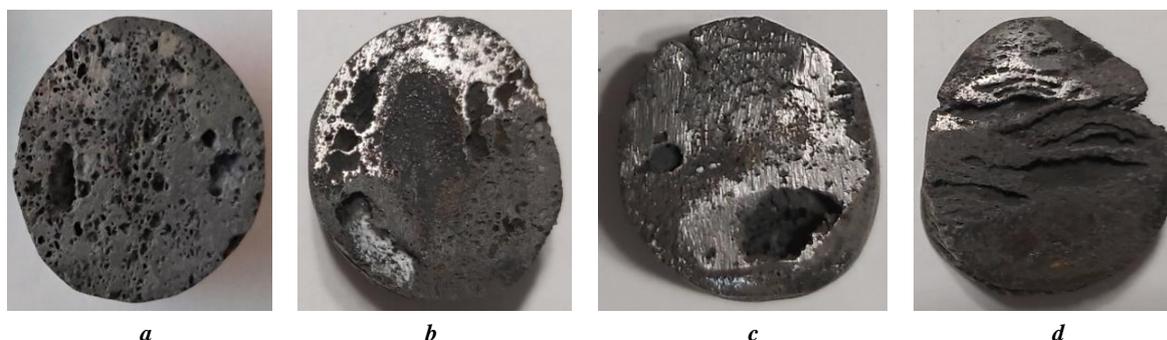


Рис. 3. Образцы после СВС в системе Ti ПТМ-1-Аl (ПА-4)-X, где X – марка углерода:
a – графит С-2; **b** – графит ГЛС-1; **c** – сажа Т 900; **d** – сажа П 701
Fig. 3. Samples after SHS in the Ti PTM-1-Al (PA-4)-X system, where X is a carbon grade:
a – C-2 graphite; **b** – GLS-1 graphite; **c** – T 900 soot; **d** – P 701 soot

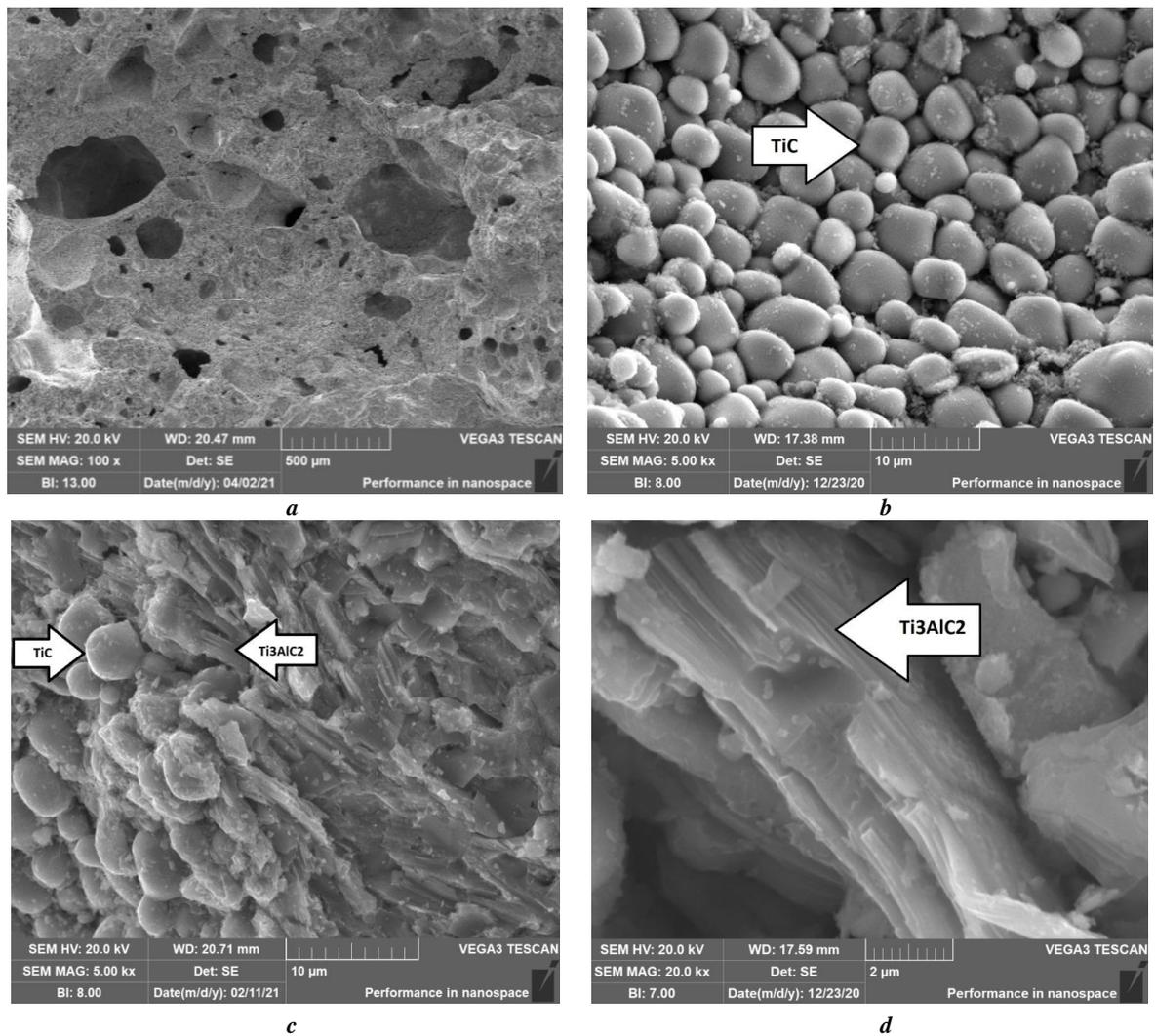
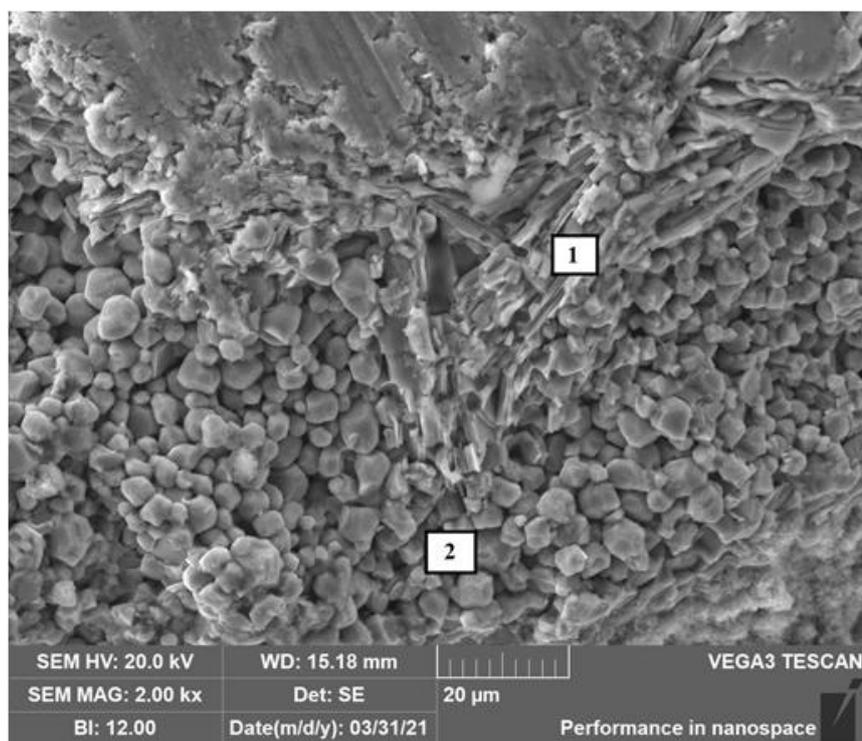


Рис. 4. Микроструктура СВС-продукта системы Ti (ТПП-7)-Al (ПА-4)-C (С-2):
a – излом, увеличение $\times 100$; *b* – частицы карбида титана TiC;
c – частицы карбида титана TiC и блоки пластин Ti_3AlC_2 ;
Fig. 4. Microstructure of the SHS-product of the Ti (TPP-7)-Al (PA-4)-C (C-2) system:
a – fracture, magnification $\times 100$; *b* – TiC titanium carbide particles;
c – TiC titanium carbide particles and groups of Ti_3AlC_2 plates; *d* – groups of Ti_3AlC_2 plates

Плотность образцов была определена методом гидростатического взвешивания. Результаты измерений представлены в таблице 1.

Из таблицы 1 видно, что на плотность, а следовательно, и на пористость (отношение объема пор к объему образца) наибольшее влияние оказывает вид порошкового углерода. Наибольшая плотность СВС-образцов достигнута с применением порошков сажи Т 900 (2,50–2,85 г/см³) и сажи П 701 (2,24–2,79 г/см³). При этом большей плотностью обладали образцы, полученные с менее активной сажей Т 900. Соответственно, они должны иметь и наибольшие значения прочности (хотя прочность образцов в настоящей работе не определялась). Наименьшая плотность и наибольшая пористость получена на образцах, синтезированных с использованием графитовых порошков С-2 и ГЛС-1 – от 2,01 до 2,15 г/см³ и от 1,77 до 2,04 г/см³ соответственно. При этом использование более чистого графита С-2 с разны-

ми порошками титана дало большую плотность при наименьшем разбросе ее значений, что свидетельствует о большей прочности пористых образцов и стабильности результатов, чем в случае использования менее чистого ГЛС-1. (Аналогичный вывод был получен ранее и при СВС пористого TiC с использованием графита марок С-2 и ГЛС-1 [20].) Наименьшая плотность и, соответственно, наибольшая пористость образцов была достигнута при использовании менее чистого графита ГЛС-1 с большим примесным газовыделением. Эти образцы должны обладать наименьшей прочностью по сравнению с образцами, полученными с использованием всех остальных использованных марок порошков углерода. Размеры порошков титана меньше влияют на плотность СВС-образцов, однако отчетливо видно, что с уменьшением размера частиц титана плотность СВС-заготовок растет. Соответственно, наибольшая пористость достигается с применением крупного титана ТПП-7.



| Точка 1 | Тип линии | % |
|---------|-----------|-------|
| С | К серия | 12,41 |
| Al | К серия | 12,91 |
| Ti | К серия | 74,68 |
| Точка 2 | | |
| С | К серия | 14,77 |
| Al | К серия | 0,73 |
| Ti | К серия | 84,51 |

Рис. 5. Микроструктура СВС-продукта системы Ti (ТПП-7)-Al (ПА-4)-C (С-2) с точками определения энергодисперсионных спектров
Fig. 5. Microstructure of the SHS-product of the Ti (ТПП-7)-Al (ПА-4)-C (С-2) system with the points of defining the energy-dispersive spectra

Для определения фазового состава полученных образцов использовался рентгенофазовый анализ. На рис. 6 представлена типичная рентгенограмма пористого СВС-продукта системы Ti (ТПП-7)-Al (ПА-4)-C (С-2).

Качественный рентгенофазовый анализ показал наличие во всех полученных образцах МАХ-фазы Ti_3AlC_2 и фазы карбида титана TiC. Для оценки соотношения содержания МАХ-фазы и карбида титана в синтезируемых образцах использовали количественный рентгенофазовый анализ (РФА) методом корундовых чисел, результаты которого представлены в таблице 2.

Из таблицы 2 видно, что наибольшее содержание целевого соединения Ti_3AlC_2 наблюдается при использовании в качестве реагентов порошка титана ТПП-7, а также графита С-2 и сажи Т 900: до 52 и 47 % соответственно. При использовании порошков титана ПТС-1 и ПТМ-1 увеличивается содержание побочных про-

дуктов – фазы карбида титана и появляется фаза нитрида титана.

Используя результаты количественного РФА, представленные в таблице 2, для эксперимента с избытком алюминия были выбраны системы с крупной фракцией титана ТПП-7, а в качестве углерода – графит марок С-2 и ГЛС-1. Для эксперимента были приготовлены исходные составы системы $3Ti+xAl+2C$, где x (мас.) – 1,15; 1,25; 1,5; 1,75 и 2. Результаты РФА полученных образцов с избытком алюминия представлены в таблице 3.

Для исследования масштабного фактора на фазообразование в системе Ti (ТПП-7)-Al (ПА-4)-C (С-2) методом СВС был получен образец массой 50 г в стехиометрическом соотношении без избытка алюминия. Образец сохранил геометрию заготовки, но несколько увеличился в объеме из-за образования пор. Присутствуют небольшие каверны и крупные поры в одной плоскости

Таблица 1. Плотности образцов
Table 1. Densities of samples

| Система исходных порошковых реагентов | Плотность, г/см ³ | Масса, г |
|---------------------------------------|------------------------------|----------|
| ТПП-7-ПА-4-С-2 | 2,01 | 7,11 |
| ТПП-7-ПА-4-ГЛС-1 | 1,77 | 6,28 |
| ТПП-7-ПА-4-Т 900 | 2,51 | 8,03 |
| ТПП-7-ПА-4-П 701 | 2,24 | 7,51 |
| ПТС-1-ПА-4-С-2 | 2,09 | 8,12 |
| ПТС-1-ПА-4-ГЛС-1 | 1,85 | 7,40 |
| ПТС-1-ПА-4-Т 900 | 2,85 | 5,44 |
| ПТС-1-ПА-4-П 701 | 2,79 | 8,32 |
| ПТМ-1-ПА-4-С-2 | 2,15 | 8,66 |
| ПТМ-1-ПА-4-ГЛС-1 | 2,04 | 8,09 |
| ПТМ-1-ПА-4-Т 900 | 2,50 | 8,50 |
| ПТМ-1-ПА-4-П 701 | 2,39 | 8,83 |

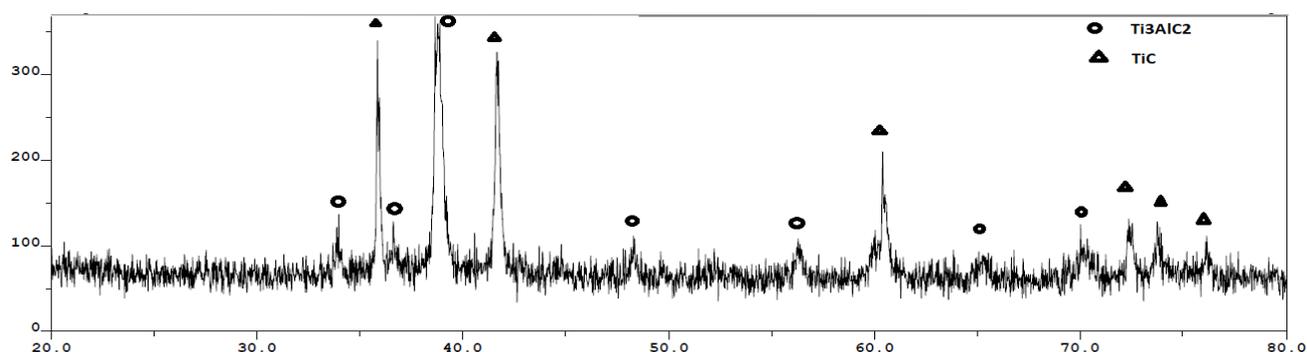


Рис. 6. Рентгеновская дифрактограмма пористого СВС-продукта системы Ti (ТПП-7)-Al (ПА-4)-C (С-2)
Fig. 6. X-ray diffraction pattern of the porous SHS-product of the Ti (TPP-7)-Al (PA-4)-C (C-2) system

образца. Расслоений и трещин не наблюдается. Горение проходило неинтенсивно и равномерно по объему.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Как показано на рис. 1–3, все образцы, полученные методом СВС с использованием графита ГЛС-1, отличаются удлиненной формой и наличием крупных пор. Это можно объяснить таким важным фактором, влияющим на структуру продукта горения, как большая загрязненность исходного порошка графита ГЛС-1 при чистоте 87 % примесями и адсорбированной влагой (до 2 %) на поверхности исходных частиц, которые в процессе высокотемпературного синтеза покидают реакцию систему в виде примесного газовыделения. Такое интенсивное газовыделение создает сеть

открытых каналов и пор в горячем СВС-образце, которые после остывания формируют структуру порового объема продукта горения. Горение проходило неинтенсивно в системе с крупным графитом С-2 и ГЛС-1 с отчетливо просматриваемой волной горения в течение 3–5 с. Горение в системе с сажей Т 900 и П 701 проходило более интенсивно за менее длительное время с активным газовыделением. Интенсивность горения связана с дисперсностью углеродных форм и строением их частиц: графиты ГЛС-1 и С-2 представляют собой химически малоактивные чешуйчатые кристаллы размером 15–60 мкм, в отличие от рыхлых агломератов размером 1–10 мкм активных наноразмерных (70–150 нм) частиц сажи Т 900 и П 701.

Образцы, полученные с помощью крупнодисперсного порошка титана ТПП-7, графита С-2, ГЛС-1

Таблица 2. Количественный РФА полученных образцов
Table 2. Quantitative X-ray phase analysis of obtained samples

| Марка углерода (С) | Марка титана (Ti) | | | | | | | | |
|--------------------|---|-----|-----|----------------------------------|-----|-----|----------------------------------|-----|-----|
| | ТПП-7 | | | ПТС-1 | | | ПТМ-1 | | |
| | Содержание фаз в полученном продукте, % | | | | | | | | |
| | Ti ₃ AlC ₂ | TiC | TiN | Ti ₃ AlC ₂ | TiC | TiN | Ti ₃ AlC ₂ | TiC | TiN |
| С-2 | 52 | 48 | – | 35 | 65 | – | 17 | 62 | 21 |
| ГЛС-1 | 44 | 56 | – | 32 | 50 | 18 | 34 | 55 | 11 |
| Т 900 | 47 | 53 | – | 37 | 63 | – | 18 | 82 | – |
| П 701 | 41 | 59 | – | 24 | 54 | 22 | 16 | 71 | 13 |

Таблица 3. Количественный РФА образцов, полученных с избытком алюминия
Table 3. Quantitative X-ray phase analysis of samples produced with aluminum excess amount

| Количество избытка Al, % | Ti (ТПП-7)-Al (ПА-4)-C (С-2) | | | Ti (ТПП-7)-Al (ПА-4)-C (ГЛС-1) | | |
|--------------------------|---|-----|-----|----------------------------------|-----|-----|
| | Содержание фаз в полученном продукте, % | | | | | |
| | Ti ₃ AlC ₂ | TiC | TiN | Ti ₃ AlC ₂ | TiC | TiN |
| 15 | 60 | 40 | – | 44 | 56 | – |
| 25 | 66 | 34 | – | 52 | 48 | – |
| 50 | 61 | 39 | – | 52 | 48 | – |
| 75 | 58 | 42 | – | 56 | 44 | – |
| 100 | 64 | 36 | – | 58 | 42 | – |

и сажи Т 900, имеют равномерную макроструктуру с наличием крупных пор, в отличие от равномерной по объему мелкопористой макроструктуры образца с использованием порошка П 701. Образцы, полученные с помощью порошка титана ПТС-1 средней дисперсности и порошков графита С-2, сажи П 701 и Т 900, имеют мелкопористую макроструктуру с отсутствием крупных дефектов, в отличие от образца с использованием порошка графита ГЛС-1. Все образцы, полученные с помощью наиболее мелкого и наиболее активного порошка титана ПТМ-1, независимо от используемой формы углерода, имеют явные макроструктурные дефекты в виде искажения геометрии образца, наличия крупных пор и расслоений, которые распределены неравномерно по объему образца, и этот порошок титана не рекомендуется для синтеза пористых СВС-материалов при горении на открытом воздухе. Таким образом, наиболее однородная пористость и сохранение исходной геометрической формы образцов достигается с применением титана ТПП-7 и ПТС-1. При этом обнаружено, что графитовые порошки С-2 и ГЛС способствуют сохранению исходной геометрической формы

в большей степени, в то время как сажи Т900 и П701 обеспечивают более равномерную пористость образцов. Такие результаты открывают возможность более точно регулировать конечные параметры макроструктуры СВС-образцов путем использования в исходной СВС-шихте вместо порошка углерода одной определенной марки смеси углеродных порошков разных марок, аналогично заменяя одну марку порошкового титана на смесь титанов разных марок, для обеспечения наиболее оптимальных свойств и параметров пористых СВС-материалов. Наибольшая пористость показана на графитах С-2 и ГЛС-1, при этом более чистый графит С-2 демонстрирует более стабильные данные по пористости при использовании разных титановых порошков, и его можно рекомендовать для получения более пористых образцов МАХ-фазы. Для менее пористых образцов с меньшими порами можно рекомендовать применение технического углерода марки Т 900. С уменьшением размера частиц титана от ТПП-7 до ПТМ-1 плотность СВС-продукта незначительно возрастает. По данным рентгенофазового анализа, при использовании порошков титана крупной фракции (ТПП-7) совместно

с порошками графита (С-2) и сажи (Т 900) в исходной шихте самораспространяющимся высокотемпературным синтезом (СВС) были получены наибольшие показатели по количеству МАХ-фазы – 52 и 47 % соответственно. При этом инициирование реакции было возможно только при дополнительном использовании запальной смеси, а горение проходило в неинтенсивном режиме с отчетливо просматриваемой волной горения.

С учетом высокой температуры горения смесей Ti+C (2500–3000 °С) существует высокая вероятность частичного испарения легкоплавкого алюминия ($T_{\text{кип}}=2519$ °С) из реакционной смеси, что может приводить к изменению стехиометрического состава реагентов с недостаточным количеством алюминия для формирования фазы Ti_3AlC_2 . Поэтому была исследована возможность повышения количества МАХ-фазы в конечном СВС-продукте путем синтеза образцов из исходных смесей с избыточным количеством алюминия с целью компенсации потенциальных потерь алюминия при реакции СВС и снижения ее температуры. Результаты количественного рентгенофазового анализа полученных образцов показали, что при добавлении избытка порошка алюминия в исходную шихту количество МАХ-фазы в полученном продукте увеличивается. Максимальное количество МАХ-фазы составило 66 % от общей массы и было достигнуто на смеси ТПП-7 и С-2 при добавлении 25 % избытка алюминия. Остальное количество – 34 % составила фаза карбида титана TiC. При этом на смеси ТПП-7 и ГЛС-1 избыток алюминия в исходной смеси привел к росту содержания Ti_3AlC_2 в продукте СВС с 44 до 58 % при избытке алюминия в исходной смеси 15 и 100 % соответственно. Сравнительный анализ с разным количеством избытка порошка алюминия методом наложения спектров РФА показал увеличение интенсивности пиков МАХ-фазы с увеличением избытка алюминия.

При увеличении объема исходной заготовки центр образца после синтеза остывал медленнее, чем края. Выдержка при высокой температуре положительно влияет на фазообразование Ti_3AlC_2 , поэтому при исследовании образца по сечению с помощью растрового электронного микроскопа в центральной части образца наблюдается значительно большее количество блоков пластин МАХ-фазы, чем с краев, что подтверждается результатами количественного РФА. Из центра и края образца были вырезаны пробы для рентгенофазового анализа. Результаты рентгенофазового анализа подтвердили высокое содержание МАХ-фазы в центре образца – 62 % МАХ-фазы, в отличие от края – 46 % МАХ-фазы.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

Подводя итоги настоящей работы, можно сделать несколько выводов по условиям получения при горении на открытом воздухе методом СВС пористых каркасов с наибольшим содержанием МАХ-фазы Ti_3AlC_2 с однородной пористой структурой.

1. Фракционный состав исходных порошков титана и углерода, а также форма порошкового углерода влияют на макроструктуру пористых СВС-образцов МАХ-фазы Ti_3AlC_2 .

2. На плотность и пористость СВС-образцов, полученных из системы Ti-Al-C, наибольшее влияние оказывает вид углеродного порошка.

3. При использовании порошков титана крупной фракции (ТПП-7) совместно с порошками графита (С-2) и сажи (Т 900) в исходной шихте самораспространяющимся высокотемпературным синтезом (СВС) были получены наибольшие показатели по количеству МАХ-фазы.

4. Добавление избыточного порошка алюминия к стехиометрическому соотношению в исходную шихту приводит к увеличению количества МАХ-фазы в продукте СВС, снижая содержание побочного карбида титана. Максимальное количество Ti_3AlC_2 составило 66 % при избытке алюминия в 25 % в исходной смеси на основе титана ТПП-7 и графита С-2.

5. Увеличение объема образца приводит к увеличению количества МАХ-фазы в продукте СВС вследствие более медленного остывания продукта после реакции. При этом в центре образца наблюдается большее количество МАХ-фазы, чем на краях, так как центр образца остывает значительно медленнее, и время выдержки при высокой температуре увеличивается, а алюминий из центра образца выкипает меньше, чем с краев.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Barsoum M.W. MAX Phases. Properties of Machinable Ternary Carbides and Nitrides. Weinheim: Wiley-VCH, 2013. 437 p. DOI: [10.1002/9783527654581](https://doi.org/10.1002/9783527654581).
2. Tzenov N.V., Barsoum M.W. Synthesis and Characterization of Ti_3AlC_2 // Journal of the American Ceramic Society. 2000. Vol. 83. № 4. P. 825–832. DOI: [10.1111/j.1151-2916.2000.tb01281.x](https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.2000.tb01281.x).
3. Wang X.H., Zhou Y.C. Solid-liquid reaction synthesis of layered machinable Ti_3AlC_2 ceramic // Journal of Materials Chemistry. 2002. Vol. 12. № 3. P. 455–460. DOI: [10.1039/b108685e](https://doi.org/10.1039/b108685e).
4. Zou Y., Sun Z., Tada S., Hashimoto H. Synthesis reactions for Ti_3AlC_2 through pulse discharge sintering Ti/ Al_4C_3 /TiC powder mixture // Scripta Materialia. 2006. Vol. 55. № 9. P. 767–770. DOI: [10.1016/j.scriptamat.2006.07.018](https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2006.07.018).
5. Yang C., Jin S.Z., Liang B.Y., Liu G.J., Duan L.F., Jia S.S. Synthesis of Ti_3AlC_2 by spark plasma sintering of mechanically milled 3Ti/xAl/2C powder mixtures // Journal of Alloys and Compounds. 2009. Vol. 472. № 1-2. P. 79–83. DOI: [10.1016/j.jallcom.2008.04.031](https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2008.04.031).
6. Gao L.N., Han T., Guo Z.L., Zhang X., Pan D., Zhou S.Y., Chen W.G., Li S.F. Preparation and performance of MAX phase Ti_3AlC_2 by in-situ reaction of Ti-Al-C system // Advanced Powder Technology. 2020. Vol. 31. № 8. P. 3533–3539. DOI: [10.1016/j.apt.2020.06.042](https://doi.org/10.1016/j.apt.2020.06.042).
7. Akhlaghi M., Tayebifard S.A., Salahi E., Asl M.S. Spark plasma sintering of TiAl– Ti_3AlC_2 composite // Ceramics International. 2018. Vol. 44. № 17. P. 21759–21764. DOI: [10.1016/j.ceramint.2018.08.272](https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.08.272).
8. Akhlaghi M., Tayebifard S.A., Salahi E., Asl M.S., Schmidt G. Self-propagating high-temperature synthesis of Ti_3AlC_2 MAX phase from mechanically-activated Ti/Al/graphite powder mixture // Ceramics International.

2018. Vol. 44. № 8. P. 9671–9678. DOI: [10.1016/j.ceramint.2018.02.195](https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.02.195).
9. Каченюк М.Н. Получение композиционного материала на основе Ti_3SiC_2 методом механосинтеза // Вопросы материаловедения. 2008. № 2. С. 210–218.
 10. Pazniak A., Bazhin P., Shchetinin I., Kolesnikov E., Prokopets A., Shplis N., Stolin A., Kuznetsov D. Dense Ti_3AlC_2 based materials obtained by SHS-extrusion and compression methods // *Ceramics International*. 2019. Vol. 45. № 2. P. 2020–2027. DOI: [10.1016/j.ceramint.2018.10.101](https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.10.101).
 11. Goc K., Prendota W., Chlubny L., Strączek T., Tokarz W., Borowiak P., Witulska K., Bućko M.M., Przewoźnik J., Lis J. Structure, morphology and electrical transport properties of the Ti_3AlC_2 materials // *Ceramics International*. 2018. Vol. 44. № 15. P. 18322–18328. DOI: [10.1016/j.ceramint.2018.07.045](https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.07.045).
 12. Sun H.Y., Kong X., Yi Z.Z., Wang Q.B., Liu G.Y. The difference of synthesis mechanism between Ti_3SiC_2 and Ti_3AlC_2 prepared from Ti/M/C (M=Al or Si) elemental powders by SHS technique // *Ceramics International*. 2014. Vol. 40. № 8. P. 12977–12981. DOI: [10.1016/j.ceramint.2014.04.159](https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2014.04.159).
 13. Амосов Е.А., Ковалев Д.Ю., Латухин Е.И., Коновалихин С.В., Сычев А.Е. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез в системе Ti-Al-C-B // Вестник Самарского государственного технического университета. Серия: Технические науки. 2017. № 2. С. 161–171.
 14. Ковалев Д.Ю., Аверичев О.А., Лугинина М.А., Бажин П.М. Фазообразование в системе Ti-Al-C при СВС // Известия высших учебных заведений. Порошковая металлургия и функциональные покрытия. 2017. № 4. С. 11–18. DOI: [10.17073/1997-308X-2017-4-11-18](https://doi.org/10.17073/1997-308X-2017-4-11-18).
 15. Jin S.B., Shen P., Zou B.L., Jiang Q.C. Morphology evolution of TiC_x grains during SHS in an Al-Ti-C system // *Crystal Growth & Design*. 2009. Vol. 9. № 2. P. 646–649. DOI: [10.1021/cg800527q](https://doi.org/10.1021/cg800527q).
 16. Федотов А.Ф., Амосов А.П., Латухин Е.И., Новиков В.А. Получение алюмокерамических каркасных композитов на основе МАХ-фазы Ti_2AlC методом СВС-прессования // Известия вузов. Цветная металлургия. 2015. № 6. С. 53–62. DOI: [10.17073/0021-3438-2015-6-53-62](https://doi.org/10.17073/0021-3438-2015-6-53-62).
 17. Аверичев О.А., Прокопец А.Д., Столин П.А. Структурообразование слоистых керамических материалов Ti/Ti-Al-C, полученных методом свободного СВС-сжатия // Новые огнеупоры. 2019. № 4. С. 57–60. DOI: [10.17073/1683-4518-2019-4-57-60](https://doi.org/10.17073/1683-4518-2019-4-57-60).
 18. Умеров Э.Р., Латухин Е.И., Марков Ю.М. Инфильтрация расплава алюминия в пористый Ti_3AlC_2 после его синтеза // Современные материалы, техника и технологии. 2020. № 5. С. 106–114.
 19. Федотов А.Ф., Амосов А.П., Латухин Е.И., Ермошкин А.А., Давыдов Д.М. Влияние газифицирующих добавок на фазовый состав продуктов горения при самораспространяющемся высокотемпературном синтезе МАХ-фаз в системе Ti-Al-C // Известия Самарского научного центра Российской академии наук. 2014. Т. 16. № 6. С. 50–55.
 20. Барабаш С.В., Латухин Е.И., Умеров Э.Р. Влияние фракционного состава СВС шихты на структуру TiC // Современные материалы, техника и технологии. 2020. № 5. С. 12–16.

REFERENCES

1. Barsoum M.W. *MAX Phases. Properties of Machinable Ternary Carbides and Nitrides*. Weinheim, Wiley-VCH Publ., 2013. 437 p. DOI: [10.1002/9783527654581](https://doi.org/10.1002/9783527654581).
2. Tzenov N.V., Barsoum M.W. Synthesis and Characterization of Ti_3AlC_2 . *Journal of the American Ceramic Society*, 2000, vol. 83, no. 4, pp. 825–832. DOI: [10.1111/j.1151-2916.2000.tb01281.x](https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.2000.tb01281.x).
3. Wang X.H., Zhou Y.C. Solid-liquid reaction synthesis of layered machinable Ti_3AlC_2 ceramic. *Journal of Materials Chemistry*, 2002, vol. 12, no. 3, pp. 455–460. DOI: [10.1039/b108685e](https://doi.org/10.1039/b108685e).
4. Zou Y., Sun Z., Tada S., Hashimoto H. Synthesis reactions for Ti_3AlC_2 through pulse discharge sintering Ti/ Al_4C_3 /TiC powder mixture. *Scripta Materialia*, 2006, vol. 55, no. 9, pp. 767–770. DOI: [10.1016/j.scriptamat.2006.07.018](https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2006.07.018).
5. Yang C., Jin S.Z., Liang B.Y., Liu G.J., Duan L.F., Jia S.S. Synthesis of Ti_3AlC_2 by spark plasma sintering of mechanically milled 3Ti/xAl/2C powder mixtures. *Journal of Alloys and Compounds*, 2009, vol. 472, no. 1–2, pp. 79–83. DOI: [10.1016/j.jallcom.2008.04.031](https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2008.04.031).
6. Gao L.N., Han T., Guo Z.L., Zhang X., Pan D., Zhou S.Y., Chen W.G., Li S.F. Preparation and performance of MAX phase Ti_3AlC_2 by in-situ reaction of Ti-Al-C system. *Advanced Powder Technology*, 2020, vol. 31, no. 8, pp. 3533–3539. DOI: [10.1016/j.apt.2020.06.042](https://doi.org/10.1016/j.apt.2020.06.042).
7. Akhlaghi M., Tayebifard S.A., Salahi E., Asl M.S. Spark plasma sintering of TiAl– Ti_3AlC_2 composite. *Ceramics International*, 2018, vol. 44, no. 17, pp. 21759–21764. DOI: [10.1016/j.ceramint.2018.08.272](https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.08.272).
8. Akhlaghi M., Tayebifard S.A., Salahi E., Asl M.S., Schmidt G. Self-propagating high-temperature synthesis of Ti_3AlC_2 MAX phase from mechanically-activated Ti/Al/graphite powder mixture. *Ceramics International*, 2018, vol. 44, no. 8, pp. 9671–9678. DOI: [10.1016/j.ceramint.2018.02.195](https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.02.195).
9. Kachenyuk M.N. Forming of Ti_3SiC_2 composite at mechanosynthesis. *Voprosy materialovedeniya*, 2008, no. 2, pp. 210–218.
10. Pazniak A., Bazhin P., Shchetinin I., Kolesnikov E., Prokopets A., Shplis N., Stolin A., Kuznetsov D. Dense Ti_3AlC_2 based materials obtained by SHS-extrusion and compression methods. *Ceramics International*, 2019, vol. 45, no. 2, pp. 2020–2027. DOI: [10.1016/j.ceramint.2018.10.101](https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.10.101).
11. Goc K., Prendota W., Chlubny L., Strączek T., Tokarz W., Borowiak P., Witulska K., Bućko M.M., Przewoźnik J., Lis J. Structure, morphology and electrical transport properties of the Ti_3AlC_2 materials. *Ceramics International*, 2018, vol. 44, no. 15, pp. 18322–18328. DOI: [10.1016/j.ceramint.2018.07.045](https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.07.045).
12. Sun H.Y., Kong X., Yi Z.Z., Wang Q.B., Liu G.Y. The difference of synthesis mechanism between Ti_3SiC_2 and Ti_3AlC_2 prepared from Ti/M/C (M=Al or Si) elemental powders by SHS technique. *Ceramics International*, 2014, vol. 40, no. 8, pp. 12977–12981. DOI: [10.1016/j.ceramint.2014.04.159](https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2014.04.159).

13. Amosov E.A., Kovalev D.Yu., Latukhin E.I., Konovlikhin S.V., Sychev A.E. Self-propagating high-temperature synthesis in the Ti-Al-C-B system. *Vestnik Samarского государственного технического университета. Серия: Технические науки*, 2017, no. 2, pp. 161–171.
14. Kovalev D.Yu., Averichev O.A., Luginina M.A., Bazhin P.M. Phase formation in Ti–Al–C system during SHS. *Izvestiya vysshikh uchebnykh zavedeniy. Poroshkovaya metallurgiya i funktsionalnye pokrytiya*, 2017, no. 4, pp. 11–18. DOI: [10.17073/1997-308X-2017-4-11-18](https://doi.org/10.17073/1997-308X-2017-4-11-18).
15. Jin S.B., Shen P., Zou B.L., Jiang Q.C. Morphology evolution of TiC_x grains during SHS in an Al-Ti-C system. *Crystal Growth & Design*, 2009, vol. 9, no. 2, pp. 646–649. DOI: [10.1021/cg800527q](https://doi.org/10.1021/cg800527q).
16. Fedotov A.F., Amosov A.P., Latukhin E.I., Novikov V.A. Fabrication of aluminum–ceramic skeleton composites based on the Ti₃AlC₂ MAX phase by SHS compaction. *Izvestiya vuzov. Tsvetnaya metallurgiya*, 2015, no. 6, pp. 53–62. DOI: [10.17073/0021-3438-2015-6-53-62](https://doi.org/10.17073/0021-3438-2015-6-53-62).
17. Averichev O.A., Prokopets A.D., Stoln P.A. Structure formation of Ti / Ti–Al–C layered ceramic materials obtained by the method of free SHS-compression. *Novye ognepory*, 2019, no. 4, pp. 57–60. DOI: [10.17073/1683-4518-2019-4-57-60](https://doi.org/10.17073/1683-4518-2019-4-57-60).
18. Umerov E.R., Latukhin E.I., Markov Yu.M. Peculiarities of the SHS skeleton of Ti₃AlC₂ and its subsequent spontaneous infiltration by the al melt. *Sovremennye materialy, tekhnika i tekhnologii*, 2020, no. 5, pp. 106–114.
19. Fedotov A.F., Amosov A.P., Latukhin E.I., Ermoshkin A.A., Davydov D.M. The influence of gasifying additives on phase composition of combustion products at self-propagating high-temperature synthesis of max-phases in Ti-C-Al system. *Izvestiya Samarskogo nauchnogo tsentra Rossiyskoy akademii nauk*, 2014, vol. 16, no. 6, pp. 50–55.
20. Barabash S.V., Latukhin E.I., Umerov E.R. Influence of fractional composition of SHS charge on the structure of TIC. *Sovremennye materialy, tekhnika i tekhnologii*, 2020, no. 5, pp. 12–16.

The influence of elemental powder raw material on the formation of the porous skeleton of Ti₃AlC₂ MAX-phase when obtaining by the SHS method

© 2021

Denis M. Davydov^{*1}, postgraduate student of Chair of Metal Science, Powder Metallurgy, Nanomaterials

*Emil R. Umerov*², postgraduate student of Chair of Metal Science, Powder Metallurgy, Nanomaterials

*Evgeny I. Latukhin*³, PhD (Engineering),

assistant professor of Chair of Metal Science, Powder Metallurgy, Nanomaterials

*Aleksandr P. Amosov*⁴, Doctor of Sciences (Physics and Mathematics), Professor,

Head of Chair of Metal Science, Powder Metallurgy, Nanomaterials

Samara State Technical University, Samara (Russia)

*E-mail: davidovd77@mail.ru

¹ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-5469-8588>

²ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-2050-6899>

³ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-2071-3521>

⁴ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-1994-5672>

Abstract: The ternary carbide compound Ti₃AlC₂ belongs to the so-called MAX-phases – a new type of ceramic materials with unique properties. A simple energy-saving method of self-propagating high-temperature synthesis (SHS) based on combustion is one of the promising methods for the production of this MAX-phase. The application of the SHS technology is to produce a Ti₃AlC₂ MAX-phase porous skeleton with the homogeneous porous structure without such defects as large pores, laminations, and cracks is of great interest. The paper investigates the possibility of producing such a porous skeleton with the maximum content of the Ti₃AlC₂ MAX-phase using powders of Ti, Al, and C elements of various grades different in particle sizes and carbon forms (soot or graphite) as initial components. Porous skeleton samples were produced by the open-air burning of pressed briquettes of charge of the initial powders of the selected grades without applying external pressure. The authors studied the macro- and microstructure of the obtained samples, their density, and phase composition. The study shows that using the finest titanium and carbon powders leads to the excessively active combustion with gas evolution and the synthesis of the defective porous samples with the charge briquette shape distortion, large pores, laminations, and cracks. Besides the titanium carbide by-phase, the highest values for the MAX-phase amount in the SHS-product were obtained using the titanium powder of the largest-size fraction together with the graphite powder, rather than soot. The excess aluminum powder addition to the stoichiometric ratio to the initial charge leads to an increase in the MAX-phase amount in the SHS product, compensating for the loss of aluminum due to evaporation. An increase in the sample volume (scale factor) also leads to an increase in the MAX-phase amount in the SHS product due to the slower cooling of the product after the reaction.

Keywords: titanium powder; aluminum powder; carbon powder; soot powder; titanium; carbon; aluminum; open-air combustion; self-propagating high-temperature synthesis; Ti₃AlC₂; MAX-phase; porous skeleton.

Acknowledgments: The work is financially supported by the Russian Foundation for Basic Research on the projects No. 20-08-00435 and 20-33-90056.

The paper was written on the reports of the participants of the X International School of Physical Materials Science (SPM-2021), Togliatti, September 13–17, 2021.

For citation: Davydov D.M., Umerov E.R., Latukhin E.I., Amosov A.P. The influence of elemental powder raw material on the formation of the porous skeleton of Ti₃AlC₂ MAX-phase when obtaining by the SHS method. *Vektor nauki Tolyatinskogo gosudarstvennogo universiteta*, 2021, no. 3, pp. 37–47. DOI: [10.18323/2073-5073-2021-3-37-47](https://doi.org/10.18323/2073-5073-2021-3-37-47).

Определение рациональных уровней отсева вариантов проектных решений в системе автоматизированного планирования технологических процессов

© 2021

Митин Сергей Геннадьевич^{1,5}, доктор технических наук, доцент, профессор кафедры «Технология машиностроения и прикладная механика»

Бочкарёв Пётр Юрьевич^{*1,2,6}, доктор технических наук, профессор, профессор кафедры «Технология машиностроения и прикладная механика», профессор кафедры «Техническое обеспечение АПК»

Шалунов Вячеслав Викторович^{3,7}, кандидат технических наук, доцент, доцент кафедры педагогики, образовательных технологий и профессиональной коммуникации

Разманов Иван Александрович^{4,8}, исследователь, ведущий инженер-конструктор

¹Камышинский технологический институт (филиал) Волгоградского государственного технического университета, Камышин (Россия)

²Саратовский государственный аграрный университет имени Н.И. Вавилова, Саратов (Россия)

³Саратовский государственный медицинский университет имени В.И. Разумовского Министерства здравоохранения Российской Федерации, Саратов (Россия)

⁴ООО «Газснабинвест», Саратов (Россия)

*E-mail: bpy@mail.ru

⁵ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-6709-0424>

⁶ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-0587-6338>

⁷ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-9908-232X>

⁸ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-1921-057X>

Аннотация: Разработка системы автоматизированного планирования технологических процессов механической обработки направлена на решение актуальной задачи сокращения сроков и повышения качества технологической подготовки многономенклатурных механообрабатывающих производств, поскольку в существующих системах автоматизированного проектирования технологических процессов отсутствует возможность быстрого реагирования на изменения производственной ситуации, часто возникающие в условиях многономенклатурного производства. В системе автоматизированного планирования технологических процессов, разрабатываемой авторами работы, заложены требования полной автоматизации проектных действий, многовариантности проектных решений и наличия обратной связи с подсистемой реализации технологических процессов. Статья посвящена разработке математической модели и методики нахождения рациональных уровней отсева вариантов проектных решений в зависимости от производственной ситуации для всей совокупности проектных процедур системы автоматизированного планирования технологических процессов. Обосновано использование математического аппарата генетических алгоритмов, дано описание математической модели в его терминах. В качестве гена обозначен уровень отсева в отдельной проектной процедуре. Хромосома представляет собой набор генов в соответствии с проектными процедурами. Целевая функция определяет минимальное суммарное время обработки заданной номенклатуры деталей на основе множеств комбинаций генов, возникающих в результате проведения операций скрещивания и мутаций. Результатом работы является математическая модель и методика для определения рациональных уровней отсева в каждой проектной процедуре, обеспечивающая возможность самонастройки системы автоматизированного планирования технологических процессов в зависимости от производственной ситуации.

Ключевые слова: система автоматизированного планирования технологических процессов; технологическая подготовка производства; отсев вариантов проектных решений.

Для цитирования: Митин С.Г., Бочкарёв П.Ю., Шалунов В.В., Разманов И.А. Определение рациональных уровней отсева вариантов проектных решений в системе автоматизированного планирования технологических процессов // Вектор науки Тольяттинского государственного университета. 2021. № 3. С. 48–56. DOI: 10.18323/2073-5073-2021-3-48-56.

ВВЕДЕНИЕ

В современном машиностроении значительная доля производственных систем носит многономенклатурный характер. Наряду с повышением сложности технологических задач предъявляются всё более жесткие требования к сокращению сроков технологической подготовки производства (ТПП). Эффективное проектирование технологических процессов (ТП) механообработ-

ки в условиях многономенклатурного производства возможно только с применением систем автоматизированного проектирования (САПР ТП).

Методологические основы разработки отечественных САПР ТП и различные подходы к ней заложены в работах [1–3]. Проблема автоматизации проектирования ТП механообработки деталей в различных условиях машиностроительного производства исследовалась в [1], в результате чего были разработаны теория системно-

структурного моделирования ТП и программно-алгоритмическое обеспечение многоуровневого итерационного синтеза проектных решений. Но в работе не рассматривается связь системы проектирования с производственной системой, что не позволяет реагировать на изменения производственной ситуации.

В работе [2] описан метод проектирования групповых ТП, согласно которому групповой ТП разрабатывается для изготовления сходных по конфигурации изделий, что позволяет обрабатывать любую деталь группы без значительного отклонения от общей технологической схемы. Однако при многономенклатурном производстве часто возникает необходимость выполнять вновь поступившие задания по механообработке деталей, не входящих в группу, поэтому в такой ситуации метод создания групповых ТП оказывается недостаточным эффективным.

Идея модульного проектирования ТП, которая заключается в представлении изделия в виде структурированного множества соединений и поверхностей деталей (модулей), с помощью которых детали выполняют ту или иную служебную функцию, предлагается в работе [3]. Для изготовления модулей создается банк технологических переходов и средств технологического оснащения. В результате модульная технология имеет свойства инвариантности и альтернативности, так как набор технологических блоков ограничен, а для изготовления модуля разрабатывается несколько вариантов ТП. К недостаткам модульной технологии относятся низкая взаимозаменяемость оборудования и возможное возникновение трудностей при создании установочно-зажимных приспособлений для применения на одном станке различных по своему характеру методов обработки. Это в условиях многономенклатурного производства накладывает ограничение на номенклатуру обрабатываемых деталей.

В [4] описан подход к разработке автоматизированной системы для выбора стратегий обработки на основе распознавания конструкторско-технологических элементов (КТЭ) детали по ее 3D-модели. В результате работы такой системы формируются рекомендации по инструментальной стратегии обработки КТЭ, включая предложения о вариантах режущего инструмента, рекомендуемые режимы резания и предварительный расчет времени и себестоимости механообработки. Такой подход позволяет повысить эффективность ТПП за счет сокращения времени проектирования ТП, однако окончательное решение по выбору рациональных ТП принимает технолог, что не позволяет системе автоматически подстраиваться под изменения производственной ситуации.

Таким образом, задача наделения производственных систем свойствами гибкости с точки зрения возможности адаптации к постоянным изменениям производственной ситуации является актуальной.

Изучение международного опыта по разработке САПР ТП [5; 6], анализ перспектив автоматизации ТПП [7] и критический обзор возможностей известных отечественных САПР ТП приводят к заключению, что задачи оценки эффективности проектных решений и особенно их взаимовлияния недостаточно проработаны.

Так, например, в существующих САПР ТП имеется возможность выбора и сравнения нескольких вариантов

маршрутов ТП из базы данных аналогов ТП или вариантов технологического оборудования [8–10]. Однако их сравнительный анализ ограничен опытом конкретного технолога и заданными сроками ТПП. Большую сложность для технолога представляет недостаточность информации на начальных этапах проектирования ТП для оценки эффективности принимаемых решений. Например, расчет себестоимости механообработки при наличии только маршрутных ТП является приближенным в условиях отсутствия точных сведений о применении режущем инструменте, технологической оснастке и режимах резания. В итоге совокупность решений может оказаться малоэффективной для производственной системы в целом.

Метод повышения эффективности многономенклатурного производства на основе адаптации базового ТП, созданного на этапе ТПП, к текущему состоянию технологического оборудования и других технологических подсистем реализации ТП в соответствии с организационно-экономическими требованиями путем создания множества настраиваемых производственно-технологических решений предложен в работе [11]. Этот метод позволяет сократить непродуктивные потери времени, вызванные необходимостью согласования текущей производственной ситуации и требований ТП, однако в работе не предложены критерии выбора решений в зависимости от производственной ситуации.

Система автоматизированного планирования технологических процессов (САПлТП), разрабатываемая авторами данного исследования, обладает возможностями полной автоматизации проектных действий, многовариантности проектных решений и имеет обратную связь с подсистемой реализации ТП. САПлТП состоит из множества подсистем, реализующих проектные процедуры по разработке ТП [12; 13]. Проектные процедуры выполняются в три стадии: генерации возможных вариантов проектных решений, отсева нерациональных вариантов и выбора рациональных вариантов для складывающейся производственной ситуации. В каждой проектной процедуре на стадии отсева обоснованы критерии, количественные значения которых (уровни отсева) в зависимости от производственной ситуации должны отличаться. В результате появляется возможность поиска рациональных вариантов для текущей производственной ситуации из сгенерированного множества вариантов.

В наших работах [14; 15] предложена система показателей, обеспечивающая оценку проектных решений в автоматизированном режиме [14], и обоснован обобщенный критерий эффективности (ОКЭ) ТПП [15], который представляет собой суммарное время работы оборудования для обработки заданной номенклатуры деталей и позволяет оценить влияние решений, принятых в различных проектных процедурах. Отсев нерациональных вариантов проводится по критериям, которые не обладают свойством гибкости, что может привести к исключению из рассмотрения вариантов, которые потенциально могли бы увеличить совокупные показатели эффективности работы производственной системы.

Для решения этого вопроса в работе [15] описана методика ранжирования проектных процедур по уровню влияния на значение ОКЭ. В результате проектные

процедуры, имеющие более высокий ранг, обладают большей значимостью и влекут необходимость проведения менее жесткого отсева для увеличения количества анализируемых вариантов.

Анализ литературных источников показал, что актуальна проблема повышения эффективности многономенклатурных производственных систем механообработки. Современные САПР ТП не обладают возможностью быстрой адаптации к изменениям производственной ситуации. Разрабатываемая нами САПР ТП учитывает эти недостатки, однако для наделения ее функционалом самонастройки необходимо решить задачу оценки проектных решений в автоматизированном режиме.

Цель исследования – разработка математической модели и методики для определения рациональных уровней (значений показателей) отсева для каждой проектной процедуры, в результате чего на этапе выбора рациональных вариантов система сформирует наиболее эффективные варианты проектных решений с точки зрения функционирования всей производственной системы.

МЕТОДИКА ПРОВЕДЕНИЯ ИССЛЕДОВАНИЙ

Настоящее исследование, направленное на разработку проектной процедуры определения рациональных уровней отсева проектных решений на различных этапах проектирования в рамках САПР ТП, проводилось по следующей методике:

- выбор и обоснование математического метода;
- разработка математической модели, отражающей проектные действия по определению рациональных уровней отсева проектных решений;
- разработка программного обеспечения для проверки адекватности математической модели и работоспособности данной проектной процедуры;
- обсуждение результатов, формулирование выводов и предложений по дальнейшим исследованиям.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

1. Обоснование выбора математического метода

Рациональные уровни отсева можно определить путем полного перебора значений показателей для каждой проектной процедуры. Эта задача относится к NP-полным, что только увеличивает сложность общей проблемы проектирования рациональных ТП с помощью САПР ТП. Очевидно, что сроки ТПП не позволяют оценить все возможные комбинации вариантов. В связи с этим нами были проанализированы математические подходы к решению задач, связанных с полным перебором вариантов [16], с целью поиска математического аппарата, позволяющего в кратчайшие сроки найти оптимальные решения задачи.

В современных научных публикациях, связанных с проектированием ТП механообработки, успешно применяются генетические алгоритмы (ГА). Например, в работе [17] приводится методика оптимизации маршрутного технологического процесса с помощью ГА, авторы [18] предлагают подход для определения последовательности технологических операций для призма-

тических деталей на основе ГА, в [19] описывается методика адаптивного планирования наладок с использованием ГА.

Работа [20] посвящена использованию ГА на этапах предварительного и детального проектирования ТП. На предварительном этапе на основе анализа ограничений с использованием ГА генерируются возможные последовательности операций. Далее на этапе детального планирования использование ГА позволяет сократить количество возможных последовательностей операций, оптимизировать выбор технологического оборудования, режущего инструмента и технологической оснастки для каждой операции. В работе утверждается, что применение ГА дает возможность генерировать оптимальные или близкие к оптимальным варианты ТП на основе выбранного критерия, что подтверждается рядом экспериментов, направленных на демонстрацию выполнимости и надежности предложенного алгоритма.

Таким образом, простые в реализации, ГА обладают достаточной стойкостью к попаданию в локальные оптимумы, используются для решения сложных оптимизационных задач. Главным преимуществом ГА является отсутствие необходимости знать точное поведение оптимизируемой функции, поэтому имеется возможность использования ГА в изменяющихся системах. Все эти аспекты относятся к условиям работы САПР ТП: производственная ситуация в многономенклатурных производственных системах постоянно изменяется, поведение функции, определяющей значения обобщенного критерия эффективности, стохастическое.

Далее рассмотрим интерпретацию классической модели ГА для решения поставленной задачи по определению рациональных уровней отсева в каждой проектной процедуре.

2. Разработка математической модели для определения рациональных уровней отсева проектных решений

2.1. Описание модели в терминах генетического алгоритма

Обозначим в качестве гена $x_{i,j}$ – значение критерия отсева (уровень отсева) для i -й проектной процедуры, где $i=1..n$, n – количество проектных процедур; $j=1..m_i$ – номер варианта уровня отсева для i -й проектной процедуры; m_i – количество вариантов уровней отсева, которое задается в зависимости от значимости i -й проектной процедуры.

При этом

$$x_{i,j} \in [x_{i,\min}; x_{i,\max}],$$

где $x_{i,\min}$ – минимально допустимый уровень отсева для i -й проектной процедуры, обеспечивающий сохранение вариантов проектных решений, которые позволяют обработать заданную номенклатуру деталей;

$x_{i,\max}$ – максимальный уровень отсева, зависящий от значимости проектной процедуры:

$$x_{i,\max} = r_i + \frac{100 - r_i}{K_r}, \quad (1)$$

где r_i – ранг i -й проектной процедуры, определяющий ее значимость для конкретных производственных условий [15];

$K_r > 1$ – коэффициент пропорциональности, который задается как исходный параметр ГА. Чем выше его значение, тем уже диапазон уровней отсева и меньше влияние значимости проектной процедуры на верхнюю границу уровня отсева. При этом не рекомендуется задавать значение $K_r = 1$, поскольку тогда ГА должен будет обработать ситуации, в которых после отсева останутся все сгенерированные варианты проектных решений, что значительно увеличит время работы подсистемы проектирования ТП.

Для каждой проектной процедуры количество генов ограничено m_i , а их числовые значения вычисляются в соответствии с рангом:

$$m_i = \lceil r_i \cdot K_m \rceil + 1, \quad (2)$$

$$x_{i,j} = x_{i,\min} + \frac{x_{i,\max} - x_{i,\min}}{m_i - 1} \cdot (j - 1), \quad (3)$$

где $K_m > 0$ – коэффициент пропорциональности, который задается как исходный параметр ГА в зависимости от начальных условий. Чем более детально мы хотим определить уровень отсева, тем больше значение K_m . Например, сформированный набор генов для проектной процедуры № 1 с параметрами $i=1, r_i=10, K_r=2, K_m=1, m_i=11, x_{i,\min}=5, x_{i,\max}=55$ представляет множество $x_1 = \{5, 10, 15, 20, 25, 30, 35, 40, 45, 50, 55\}$.

Решение поставленной задачи представляет собой такой набор уровней отсева для совокупности проектных процедур, который обеспечивает минимальное

значение ОКЭ. Следовательно, **хромосома** представляет собой множество

$$X = (x_{i,j} | i = 1 \dots n, j = 1 \dots m_i), \quad (4)$$

то есть каждый элемент множества (ген) означает уровень отсева в соответствующей проектной процедуре, например $X = \{10, 20, 50, 10, 30, 70, 20\}$.

Для инициализации исходной популяции генерируются K_o хромосом из случайных генов из каждого набора генов в соответствующих проектных процедурах. В нашем случае для хромосомы, состоящей из 7 генов, примем $K_o = 10$. Пример генерации исходной популяции из 10 особей представлен в таблице 1.

Целью решения задачи является нахождение минимального суммарного времени обработки заданной номенклатуры деталей по формуле (1) в зависимости от уровней отсева, заданных в хромосоме X :

$$T_{\Sigma} \rightarrow \min. \quad (5)$$

Приспособленность особи (фитнесс-функция) F тем выше, чем меньше значение:

$$F = f(X) = \frac{1}{T_{\Sigma}} \rightarrow \max. \quad (6)$$

2.2. Методика инициализации исходной популяции и селекции

Следующим блоком ГА является выбор пар родителей. Для нашей задачи из-за ресурсоемкости расчета целевой функции необходимо стремиться к сокращению

Таблица 1. Пример генерации исходной популяции
Table 1. The example of initial population generation

| Хромосома | Номера генов (i) | | | | | | |
|-----------|------------------|----|----|----|----|----|----|
| | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 |
| X_{o1} | 5 | 5 | 5 | 5 | 10 | 40 | 5 |
| X_{o2} | 5 | 10 | 5 | 5 | 10 | 10 | 30 |
| X_{o3} | 5 | 20 | 10 | 50 | 5 | 5 | 50 |
| X_{o4} | 10 | 5 | 25 | 10 | 20 | 5 | 10 |
| X_{o5} | 30 | 25 | 5 | 10 | 5 | 5 | 5 |
| X_{o6} | 25 | 40 | 20 | 10 | 50 | 5 | 10 |
| X_{o7} | 5 | 30 | 10 | 20 | 10 | 5 | 25 |
| X_{o8} | 40 | 20 | 10 | 20 | 40 | 15 | 20 |
| X_{o9} | 30 | 20 | 10 | 5 | 10 | 20 | 20 |
| X_{o10} | 20 | 20 | 30 | 5 | 70 | 25 | 5 |

числа итераций, поэтому при каждой итерации с большей вероятностью должны чаще выбираться более приспособленные особи. Это обеспечивается в методе рулетки, когда родительские особи выбираются путем определенного количества «запусков» рулетки, равного количеству особей в популяции. Количество секторов на колесе рулетки эквивалентно количеству особей, а размер каждого k -го сектора пропорционален вероятности попадания в новую популяцию $P(k)$.

$$P(k) = \frac{f(X_k)}{\sum_{k=1}^N f(X_k)}. \quad (7)$$

Иллюстрация метода рулетки приведена в таблице 2 (значения приспособленности определены случайным образом только для примера).

2.3. Методика проведения процедуры скрещивания

Следующим шагом ГА является получение новых особей-потомков путем применения оператора рекомбинации, благодаря чему потомки наследуют генетический материал от обеих родительских особей. Наиболее распространенным оператором рекомбинации является одноточечный кроссинговер, или «скрещивание».

В нашем случае наряду с одноточечным кроссинговером целесообразно использовать кроссинговер с уменьшением замены, чтобы не допустить образование дублирующих особей с целью сокращения времени работы алгоритма. Это осуществляется путем введения ограничения на выбор точки разрыва, которая выбирается

только в месте, где имеется различие между генами родительских хромосом (таблица 3).

Таким образом, еще одним параметром алгоритма является $K_c=1 \dots n$ – точка кроссинговера.

2.4. Методика проведения процедуры мутации

Одним из недостатков ГА является возможность преждевременной сходимости при попадании в точку локального экстремума. Во избежание этого в ГА вводится процедура мутации, вероятность которой $P_m \ll 1$. В нашем случае на изменение целевой функции (времени производства рассматриваемой совокунности деталей) влияет множество факторов, к которым в том числе относятся технологические возможности оборудования, текущее состояние производственной системы, при этом производственный процесс имеет стохастический характер, поэтому целесообразно использовать методику самоадаптирующейся оценки вероятности мутаций.

В результате методика мутации в рассматриваемой задаче будет следующей:

1) для каждой особи вычисляется вероятность возникновения мутации $P_{m,q}$, где q – номер особи;

2) генерируется случайное число p из отрезка $[0; 1]$, если $p < P_{m,q}$, то q -я особь подвергается мутации: выбирается случайным образом 1 или 2 гена, каждый из которых заменяется другим, выбранным случайным образом из сгенерированного ранее набора.

Пример процедуры мутации представлен в таблице 4. В примере мутации подвергнуты два гена для $i=3$ и $i=5$.

После процедуры мутации ГА переходит к очередной итерации и продолжает работать, пока не будет достигнуто условие завершения (необходимое значение целевой функции или ограничение по количеству итераций или времени работы алгоритма).

Таблица 2. Пример выбора родительских особей методом рулетки
Table 2. The example of selection of parents using the roulette-wheel selection method

| Особь | Приспособленность | $\sum_{k=1}^N f(X_k)$ | $P(k)$ |
|-----------|-------------------|-----------------------|--------|
| X_{o1} | 0,012 | 0,426 | 0,03 |
| X_{o2} | 0,039 | 0,426 | 0,092 |
| X_{o3} | 0,019 | 0,426 | 0,046 |
| X_{o4} | 0,013 | 0,426 | 0,031 |
| X_{o5} | 0,028 | 0,426 | 0,067 |
| X_{o6} | 0,067 | 0,426 | 0,158 |
| X_{o7} | 0,053 | 0,426 | 0,125 |
| X_{o8} | 0,056 | 0,426 | 0,132 |
| X_{o9} | 0,036 | 0,426 | 0,083 |
| X_{o10} | 0,018 | 0,426 | 0,041 |

Таблица 3. Пример операции кроссинговера
Table 3. The example of the crossing-over operation

| Родительские хромосомы | Номера генов (i) | | | | | | |
|------------------------|------------------------|----|----|----|----|----|----|
| | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 |
| X_{o1} | 5 | 5 | 5 | 5 | 10 | 40 | 5 |
| X_{o8} | 40 | 20 | 10 | 20 | 40 | 15 | 20 |
| Хромосомы потомков | Кроссинговер при $i=3$ | | | | | | |
| $X_{1,1}$ | 5 | 5 | 5 | 20 | 40 | 15 | 20 |
| $X_{1,2}$ | 40 | 20 | 10 | 5 | 10 | 40 | 5 |

Таблица 4. Пример процедуры мутации
Table 4. The example of the mutation procedure

| Хромосома | Номера генов (i) | | | | | | |
|-------------------------|------------------|---|-----------|---|-----------|----|---|
| | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 |
| X_{o1} до мутации | 5 | 5 | 5 | 5 | 10 | 40 | 5 |
| X_{o1m} после мутации | 5 | 5 | <u>25</u> | 5 | <u>40</u> | 40 | 5 |

Примечание: подчеркнуты изменившиеся уровни отсева.

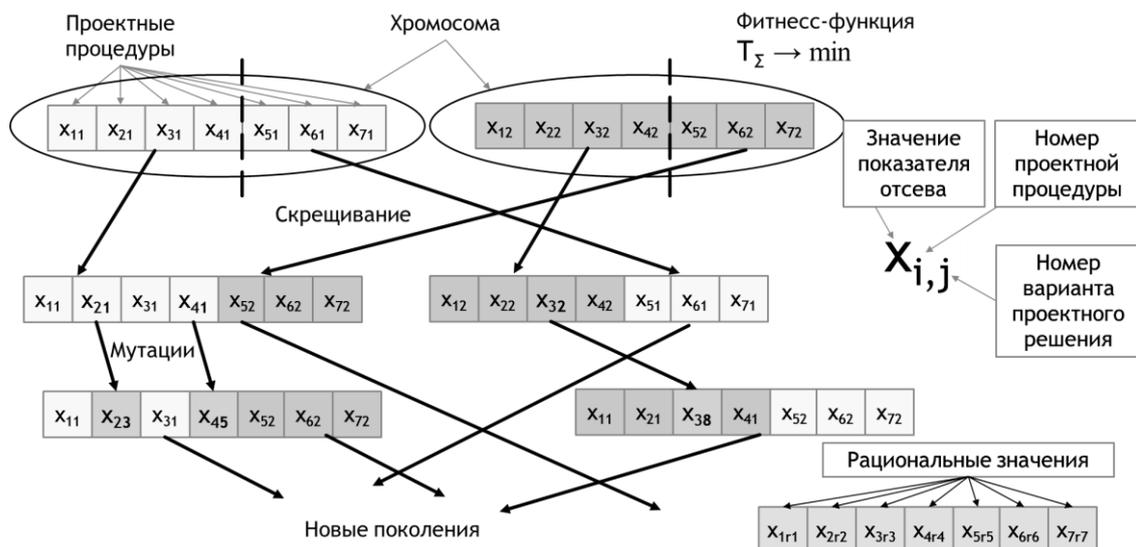


Рис. 1. Структурная модель методики определения рациональных уровней отсева
Fig. 1. The structural model of the technique of identifying the sustainable selection levels

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Обобщенная структурная модель методики определения рациональных уровней отсева представлена на рис. 1. На основе данной методики разработано программное обеспечение «Программа определения ра-

циональных значений показателей отсева в проектных процедурах системы автоматизированного планирования технологических процессов»¹, которое позволило

¹ Митин С.Г., Разманов И.А., Бочкарёв П.Ю., Бокова Л.Г. Программа определения рациональных значений показателей

оценить адекватность предложенной модели и сделать вывод о работоспособности проектной процедуры определения рациональных уровней отсева.

Ввиду значительного объема сгенерированных вариантов работа генетического алгоритма может занять продолжительное время, поэтому необходимо сократить число вариантов перебора с целью подбора параметров генетического алгоритма, таких как количество особей в исходной популяции, количество шагов (поколений), расположение разделителя (кроссинговера), варианты мутаций. Для этого предлагается сформировать обобщенную статистически обработанную номенклатуру деталей и произвести на ней моделирование работы системы проектирования.

Главным недостатком ГА является проблема нахождения точного глобального оптимума и неэффективность применения для оптимизации сложно вычисляемой функции. Для его минимизации необходима разработка методики формирования обобщенной номенклатуры деталей для сокращения размерности решаемой оптимизационной задачи.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

Выполненные исследования позволяют сформулировать следующие основные результаты.

1. Предложена и разработана математическая модель, использующая аппарат генетических алгоритмов для описания проектных действий, направленных на определение рациональных уровней отсева в проектных процедурах САПЛТП.

2. Разработаны методика и программное обеспечение для определения рациональных уровней отсева для всей совокупности проектных процедур САПЛТП, что позволяет оценить необходимое и достаточное количество вариантов проектных решений и обеспечить соблюдение заданных сроков ТПП.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Цветков В.Д. Системно-структурное моделирование и автоматизация проектирования технологических процессов. Минск: Наука и техника, 1979. 264 с.
2. Митрофанов С.П. Групповая технология машиностроительного производства. В 2-х т. Т. 1. Организация группового производства. 3-е изд., перераб. и доп. Ленинград: Машиностроение, Ленинградское отделение, 1983. 407 с.
3. Базров Б.М. Модульная технология и её внедрение в механосборочное производство // Научно-технические технологии в машиностроении. 2014. № 7. С. 24–30.
4. Аверченков А.В. Повышение эффективности виртуальной подготовки производства на основе выбора оптимального режущего инструмента и стратегий обработки // Вестник Тамбовского государственного технического университета. 2011. Т. 17. № 3. С. 767–774.

5. Yusof Y., Latif K. Survey on computer-aided process planning // International Journal of Advanced Manufacturing Technology. 2014. Vol. 75. № 1-4. P. 77–89.
6. Xu X., Wang L., Newman S.T. Computer-aided process planning – A critical review of recent developments and future trends // International Journal of Computer Integrated Manufacturing. 2011. Vol. 24. № 1. P. 1–31.
7. Куликов Д.Д., Падун Б.С., Яблочников Е.И. Перспективы автоматизации технологической подготовки производства // Известия высших учебных заведений. Приборостроение. 2014. Т. 57. № 8. С. 7–11.
8. Андриченко А.Н. Три поколения отечественных САПР технологических процессов // Станкоинструмент. 2017. № 1. С. 56–63.
9. Евгеньев Г.Б., Крюков С.С., Кузьмин Б.В., Стисес А.Г. Интегрированная система автоматизации проектирования технологических процессов и оперативного управления производством // Известия высших учебных заведений. Машиностроение. 2015. № 3. С. 49–60.
10. Миловзоров О.В. Реализация принципов синтеза технологических процессов из обобщенной структуры на базе системы T-FLEX Технология // Вестник Рязанского государственного радиотехнического университета. 2015. № 54-1. С. 133–138.
11. Долгов В.А. Повышение эффективности многономенклатурного машиностроительного производства путём адаптации работ технологического процесса к текущему состоянию технологической системы // Вестник МГТУ Станкин. 2011. № 3. С. 83–87.
12. Бочкарёв П.Ю. Системное представление планирования технологических процессов механообработки // Технология машиностроения. 2002. № 1. С. 10–14.
13. Митин С.Г., Бочкарёв П.Ю. Принципы создания системы автоматизированного проектирования технологических операций в условиях многономенклатурного производства // Вектор науки Тольяттинского государственного университета. 2015. № 2-2. С. 117–122.
14. Разманов И.А., Митин С.Г., Бочкарёв П.Ю. Повышение эффективности технологической подготовки производства на основе разработки системы показателей для автоматизированной оценки уровня проектных решений // Известия Волгоградского государственного технического университета. 2017. № 9. С. 132–134.
15. Разманов И.А., Митин С.Г., Бочкарёв П.Ю. Формирование методики ранжирования проектных процедур в системе планирования многономенклатурных технологических процессов // Вектор науки Тольяттинского государственного университета. 2019. № 1. С. 58–63. DOI: [10.18323/2073-5073-2019-1-58-63](https://doi.org/10.18323/2073-5073-2019-1-58-63).
16. Вентцель Е.С. Исследование операций. Задачи, принципы, методология. М.: Кнорус, 2018. 192 с.
17. Bo Z.W., Hua L.Z., Yu Z.G. Optimization of process route by genetic algorithms // Robotics and Computer-Integrated Manufacturing. 2006. Vol. 22. № 2. P. 180–188.
18. Qiao L., Wang X.-Y., Wang S.-C. A GA-based approach to machining operation sequencing for prismatic parts // International Journal of Production Research.

отсева в проектных процедурах системы автоматизированного планирования технологических процессов: свидетельство о регистрации программы для ЭВМ RU 2018663134, 22.10.2018.

2000. Vol. 38. № 14. P. 3283–3303. DOI: [10.1080/002075400418261](https://doi.org/10.1080/002075400418261).
19. Cai N., Wang L., Feng H.-Y. GA-based adaptive setup planning toward process planning and scheduling integration // *International Journal of Production Research*. 2009. Vol. 47. № 10. P. 2745–2766. DOI: [10.1080/00207540701663516](https://doi.org/10.1080/00207540701663516).
 20. Salehi M., Tavakkoli-Moghaddam R. Application of genetic algorithm to computer-aided process planning in preliminary and detailed planning // *Engineering Applications of Artificial Intelligence*. 2009. Vol. 22. № 8. P. 1179–1187.
 10. Milvzorov O.V. Realization of synthesis principles of technological processes using generalized structure on the basis of T-flex technology. *Vestnik Ryazanskogo gosudarstvennogo radiotekhnicheskogo universiteta*, 2015, no. 54-1, pp. 133–138.
 11. Dolgov V.A. Increase of effectiveness of multiproduct limited production by adaptation of engineering process to current status of the technological system. *Vestnik MGTU Stankin*, 2011, no. 3, pp. 83–87.
 12. Bochkarev P.Yu. System representation of planning technological machining process. *Tekhnologiya mashinostroeniya*, 2002, no. 1, pp. 10–14.
 13. Mitin S.G., Bochkarev P.Yu. Principles of creating the system of computer-aided design of production operations in multiproduct manufacturing. *Vektor nauki Tolyattinskogo gosudarstvennogo universiteta*, 2015, no. 2-2, pp. 117–122.
 14. Razmanov I.A., Mitin S.G., Bochkarev P.Yu. Improving the efficiency of technological preparation of diversified production based on the development of a system of indicators to assess the level of design solutions. *Izvestiya Volgogradskogo gosudarstvennogo tekhnicheskogo universiteta*, 2017, no. 9, pp. 132–134.
 15. Razmanov I.A., Mitin S.G., Bochkarev P.Yu. The formation of project procedures ranking technique in the system of planning of multiproduct engineering processes. *Vektor nauki Tolyattinskogo gosudarstvennogo universiteta*, 2019, no. 1, pp. 58–63. DOI: [10.18323/2073-5073-2019-1-58-63](https://doi.org/10.18323/2073-5073-2019-1-58-63).
 16. Venttsel E.S. *Issledovanie operatsiy. Zadachi, printsipy, metodologiya* [The research of operations. Objectives, principles, methodology]. Moscow, Knorus Publ., 2018. 192 p.
 17. Bo Z.W., Hua L.Z., Yu Z.G. Optimization of process route by genetic algorithms. *Robotics and Computer-Integrated Manufacturing*, 2006, vol. 22, no. 2, pp. 180–188.
 18. Qiao L., Wang X.-Y., Wang S.-C. A GA-based approach to machining operation sequencing for prismatic parts. *International Journal of Production Research*, 2000, vol. 38, no. 14, pp. 3283–3303. DOI: [10.1080/002075400418261](https://doi.org/10.1080/002075400418261).
 19. Cai N., Wang L., Feng H.-Y. GA-based adaptive setup planning toward process planning and scheduling integration. *International Journal of Production Research*, 2009, vol. 47, no. 10, pp. 2745–2766. DOI: [10.1080/00207540701663516](https://doi.org/10.1080/00207540701663516).
 20. Salehi M., Tavakkoli-Moghaddam R. Application of genetic algorithm to computer-aided process planning in preliminary and detailed planning. *Engineering Applications of Artificial Intelligence*, 2009, vol. 22, no. 8, pp. 1179–1187.

REFERENCES

1. Tsvetkov V.D. *Sistemno-strukturnoe modelirovanie i avtomatizatsiya proektirovaniya tekhnologicheskikh protsessov* [The systemic-structural modeling and business process design automation]. Minsk, Nauka i tekhnika Publ., 1979. 264 p.
2. Mitrofanov S.P. *Gruppovaya tekhnologiya mashinostroitel'nogo proizvodstva. Organizatsiya gruppovogo proizvodstva* [Group technology of mechanical production. Organization of group production]. 3rd ed., pererab. i dop. Leningrad, Mashinostroenie, Leningradskoe otdelenie Publ., 1983. Vol. 1, 407 p.
3. Bazrov B.M. Modular processing and its application in mechanical assembly production. *Naukoemkie tekhnologii v mashinostroenii*, 2014, no. 7, pp. 24–30.
4. Averchenkov A.V. Improving the efficiency of virtual preparation of production on the basis of selection of optimal cutting tool and strategies for treatment. *Vestnik Tambovskogo gosudarstvennogo tekhnicheskogo universiteta*, 2011, vol. 17, no. 3, pp. 767–774.
5. Yusof Y., Latif K. Survey on computer-aided process planning. *International Journal of Advanced Manufacturing Technology*, 2014, vol. 75, no. 1-4, pp. 77–89.
6. Xu X., Wang L., Newman S.T. Computer-aided process planning – A critical review of recent developments and future trends. *International Journal of Computer Integrated Manufacturing*, 2011, vol. 24, no. 1, pp. 1–31.
7. Kulikov D.D., Padun B.S., Yablochnikov E.I. Perspectives of automation of technological preproduction. *Izvestiya vysshikh uchebnykh zavedeniy. Priborostroenie*, 2014, vol. 57, no. 8, pp. 7–11.
8. Andrichenko A.N. Three generations of domestic CAD/CAM. *Stankoinstrument*, 2017, no. 1, pp. 56–63.
9. Evgenev G.B., Kryukov S.S., Kuzmin B.V., Stises A.G. An integrated process automation and operations management system. *Izvestiya vysshikh uchebnykh zavedeniy. Mashinostroenie*, 2015, no. 3, pp. 49–60.

Determination of sustainable levels of design alternatives selection in the workflow cap system

© 2021

Sergey G. Mitin^{1,5}, Doctor of Sciences (Engineering), Associate Professor, professor of Chair of Mechanical Engineering and Applied Mechanics

Petr Yu. Bochkarev^{*1,2,6}, Doctor of Sciences (Engineering), Professor,

professor of Chair of Mechanical Engineering and Applied Mechanics, professor of Chair of Engineering Support of AIC

Vyacheslav V. Shalunov^{3,7}, PhD (Engineering), Associate Professor,

assistant professor of Chair of Teaching, Education Technologies and Business Communications

Ivan A. Razmanov^{4,8}, researcher, leading design engineer

¹*Kamyshin Institute of Technology (branch) of Volgograd State Technical University, Kamyshin (Russia)*

²*Saratov State Vavilov Agrarian University, Saratov (Russia)*

³*V.I. Razumovsky Saratov State Medical University, Saratov (Russia)*

⁴*Gazsnabinvest JSC, Saratov (Russia)*

*E-mail: bpy@mail.ru

⁵ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-6709-0424>

⁶ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-0587-6338>

⁷ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-9908-232X>

⁸ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-1921-057X>

Abstract: The development of the mechanical treatment workflow CAP system is aimed at the solution of a crucial task of reduction of terms and the improvement of quality of multiproduct machining manufactures work preparation, as the existing workflow CAP systems have not got the possibility of fast response to changes in a production situation often arising within the multiproduct manufacture. The authors of this paper developed the workflow CAP system, which contains the requirements of the design activity full automation, design solution multivariance, and the feedback with the engineering process implementation subsystem. The paper deals with the development of a mathematical model and the technique of searching for sustainable levels of selecting design alternatives depending on the production situation for the whole design procedures of the workflow CAP system. The authors prove the application of a mathematical tool of genetic algorithms; describe the mathematical model using its terms. As a gene, the level of selection in a separate project procedure is specified. A chromosome is a set of genes according to the project procedures. The objective function determines the minimum total time of processing of the specified nomenclature of parts based on the ranges of gene aggregates resulting from crossing and mutation operations. The result of the work is the mathematical model and the technique for identifying the sustainable levels of selection in each project procedure ensuring the possibility of self-adjustment of the workflow CAP system depending on the production situation.

Keywords: workflow CAP system; work preparation; design alternatives selection.

For citation: Mitin S.G., Bochkarev P.Yu., Shalunov V.V., Razmanov I.A. Determination of sustainable levels of design alternatives selection in the workflow cap system. *Vektor nauki Tolyattinskogo gosudarstvennogo universiteta*, 2021, no. 3, pp. 48–56. DOI: 10.18323/2073-5073-2021-3-48-56.

Особенности градиентного материала на основе нержавеющей хромоникелевой стали и сплава X20H80, изготовленного методом электронно-лучевой 3D-печати

© 2021

Москвина Валентина Александровна*^{1,3}, младший научный сотрудник, аспирант
Мельников Евгений Васильевич^{1,4}, младший научный сотрудник
Загibalова Елена Андреевна^{1,2,5}, инженер, студент

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

²Национальный исследовательский Томский политехнический университет, Томск (Россия)

*E-mail: valya_moskvina@mail.ru

³ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-6128-484X>

⁴ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-8238-6055>

⁵ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-2079-7198>

Аннотация: Основная проблема аддитивно изготовленных хромоникелевых аустенитных нержавеющей сталей, затрудняющая их использование и отличающая их от литых однофазных аналогов, – формирование двухфазной γ -аустенит/ δ -феррит дендритной микроструктуры. Причинами формирования двухфазной структуры являются неравновесные условия кристаллизации, сложная термическая история и обеднение расплава по аустенитообразующим элементам (никелю и марганцу). Поэтому дополнительное легирование никелем при аддитивном производстве сталей может стабилизировать аустенитную структуру в заготовке. В работе с использованием электронно-лучевого аддитивного производства с одновременной подачей двух проволок из аустенитной нержавеющей стали Fe-18,2Cr-9,5Ni-1,1Mn-0,7Ti-0,5Si-0,08C масс. % (АНС 08X18H10T) и сплава 77,7Ni-19,6Cr-1,8Si-0,5Fe-0,4Zr масс. % (нихром, X20H80) были получены две градиентные заготовки с использованием различных стратегий подачи проволоки (первая стратегия – 4 слоя АНС/1 слой X20H80; вторая стратегия – 1 слой АНС/1 слой из смеси 80 % АНС + 20 % сплава X20H80). Установлено, что добавление нихрома в процессе электронно-лучевого аддитивного производства АНС 08X18H10T подавляет образование в ней δ -феррита и способствует стабилизации аустенитной фазы за счет легирования никелем. Добавление нихрома через последовательно нанесенные 4 слоя АНС приводит к неоднородности структуры и химического состава в заготовке, низкой пластичности и преждевременному разрушению образцов при испытаниях на одноосное растяжение. Последовательное чередование слоев из АНС и из смеси проволок АНС + сплав X20H80 способствует равномерному перемешиванию компонент двух проволок и формированию более однородной структуры в градиентной заготовке, что приводит к увеличению пластичности образцов без преждевременного разрушения при механических испытаниях.

Ключевые слова: аддитивные технологии; нержавеющая сталь; нихром; градиентный материал; одноосное растяжение; сканирующая электронная микроскопия; пластическая деформация.

Благодарности: Работа выполнена в рамках государственного задания ИФПМ СО РАН, тема № FWRW-2019-0030. Исследования выполнены на оборудовании ЦКП «Нанотех» ИФПМ СО РАН.

Авторы благодарны д.ф.-м.н. Е.Г. Астафуровой, к.ф.-м.н. С.В. Астафурову, В.Е. Рубцову, С.Ю. Никонову, М.Ю. Панченко и К.А. Реуновой за помощь в проведении экспериментальных работ и полезные дискуссии.

Статья подготовлена по материалам докладов участников X Международной школы «Физическое материаловедение» (ШФМ-2021), Тольятти, 13–17 сентября 2021 года.

Для цитирования: Москвина В.А., Мельников Е.В., Загibalова Е.А. Особенности градиентного материала на основе нержавеющей хромоникелевой стали и сплава X20H80, изготовленного методом электронно-лучевой 3D-печати // Вектор науки Тольяттинского государственного университета. 2021. № 3. С. 57–66. DOI: 10.18323/2073-5073-2021-3-57-66.

ВВЕДЕНИЕ

Аддитивное производство (АП) открывает множество возможностей для проектирования деталей различных форм и размеров [1], управления составом материала и скоростью изготовления изделий [2; 3], превосходя в этом отношении возможности традиционного литейного производства [3; 4]. С развитием методов АП ассортимент металлических материалов, пригодных для аддитивного производства, расширился и включает различные типы сталей, сплавы на основе железа, титана, никеля, алюминия, магния, меди и других материалов, согласно обзорным работам [5–7]. Низколегиро-

ванные и высоколегированные стали являются основными конструкционными сплавами для промышленности, поэтому получение целостного представления о взаимосвязи микроструктуры, свойств, способа аддитивного производства и посттермических обработок аддитивно изготовленных аустенитных нержавеющей сталей представляет научный и практический интерес, как показано в работах [5–7]. Одной из основных проблем аддитивного производства аустенитных нержавеющей сталей (АНС) на хромоникелевой основе является формирование двухфазной γ -аустенит/ δ -феррит дендритной микроструктуры в получаемых заготовках. Это отличает АНС, полученные методами АП, от литых

аналогов с однофазной гомогенной структурой и ограничивает использование получаемых заготовок непосредственно после производства. Для формирования гомогенной однофазной структуры в заготовках, получаемых аддитивными методами, используют постпроизводственные термические обработки [8–10], изменяют состав исходного сырья (используют легирование Mo, Nb, Cu) [11; 12] или улучшают технологический режим производства заготовки [13; 14]. Эти подходы частично снижают содержание δ -феррита в аддитивно изготовленных хромоникелевых сталях, но могут способствовать образованию частиц [11; 12] или σ -фазы [13].

Высокотемпературный δ -феррит образуется в структуре АП-заготовок из хромоникелевых сталей по нескольким причинам: 1) неравновесные условия кристаллизации; 2) многоцикловая (нагрев→охлаждение→нагрев) термическая история, в т. ч. высокая скорость охлаждения наплавленных слоев; 3) обеднение состава материала по аустенитообразующим элементам (Ni, Mn) во время АП по сравнению с составом исходного сырья [5; 7; 15]. Основными легирующими элементами замещения в АНС являются никель и хром. Никель упрочняет твердый раствор, стабилизирует аустенитную структуру и повышает пластичность, а хром обеспечивает коррозионную стойкость и является стабилизатором ферритной фазы. Поддерживая определенную концентрацию этих элементов в Fe-Cr-Ni системе, можно регулировать различные механизмы кристаллизации АНС благодаря изменению соотношения хромового и никелевого эквивалентов Cr_{eq}/Ni_{eq} [16; 17]. В случае аддитивного производства АНС этого можно добиться, используя сырье с избыточным содержанием никеля или дополнительно подавая никель/никелевый сплав в ванну расплава с использованием двух подачиков проволоки (сырья) при изготовлении заготовки. Существует ограниченное количество работ по созданию градиентных по химическому составу АП-заготовок, получаемых при добавлении сплавов на основе Ni [18; 19] или сплавов системы Fe-Cr-Ni [20–22] при аддитивном производстве АНС. Результаты исследований [18–20] свидетельствуют о стабилизации аустенитной структуры нержавеющей сталей при избыточном содержании или добавлении никеля в процессе аддитивного изготовления. Например, в работе [19] при смешении порошков чистого никеля и нержавеющей стали в различных пропорциях получили градиентные заготовки с использованием технологии аддитивного послойного лазерного плавления. Авторы показали, что увеличение содержания Ni_x ($x=3, 6, 9$ масс. %) в AISI 304 АНС стабилизирует аустенитную структуру и изменяет механизм кристаллизации заготовки.

Цель исследования – установление фазового состава, микроструктуры, механических свойств и особенностей развития пластической деформации в градиентных материалах, полученных методом электронно-лучевого послойного аддитивного производства, в зависимости от последовательности наплавления слоев из аустенитной нержавеющей стали 08X18H10T и сплава X20H80.

ОБРАЗЦЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

Для изготовления градиентных заготовок в виде стенок с размерами $110 \times 25 \times 5$ мм использовали лабораторную

установку для электронно-лучевого аддитивного производства (ЭЛАП). В качестве сырья для ЭЛАП использовали проволоки промышленного производства диаметром 1,2 мм с разным химическим составом: Fe-18,2Cr-9,5Ni-1,1Mn-0,7Ti-0,5Si-0,08C масс. % (АНС 08X18H10T) и 77,7Ni-19,6Cr-1,8Si-0,5Fe-0,4Zr масс. % (сплав X20H80). При ЭЛАП применяли следующие технологические параметры: ток пучка $I=43$ мА, ускоряющее напряжение $U=30$ кВ, скорость подачи проволоки $V_w=3,6$ мм/с, развертка луча в форме эллипса размером 3×4 мм, частота развертки 1 кГц. Процесс ЭЛАП происходил в вакуумной камере при давлении 1×10^{-3} Па. Подложка представляла собой пластину из нержавеющей стали с размерами $160 \times 25 \times 5$ мм, и в процессе наплавления она принудительно не охлаждалась. При послойном наплавлении градиентных заготовок использовали одновременно два устройства подачи проволоки, что позволило формировать градиентные заготовки без остановки процесса ЭЛАП. Схема формирования градиентных заготовок (стенок) из аустенитной нержавеющей стали 08X18H10T и нихрома при электронно-лучевом аддитивном производстве приведена на рис. 1. Послойное наплавление каждой заготовки начинали с одного прохода электронным пучком без подачи проволоки для очищения поверхности подложки от оксидов и формирования ванны расплава. Затем подавали стальную проволоку и формировали первые 5 стальных слоев в каждой заготовке для того, чтобы исключить влияние материала подложки на состав получаемой заготовки. В первой заготовке (рис. 1 а) следующие слои наносили в порядке чередования 4 слоя АНС проволоки и 1 слой нихрома. Эту последовательность повторяли до получения 25 слоев градиентного материала (далее по тексту эта стратегия роста заготовки обозначена как «4-АНС/1-X20H80»). Во второй заготовке (рис. 1 б) 25 слоев градиентного материала были получены при последовательном чередовании 1 слоя АНС и 1 слоя из смеси (С) проволок: 80% АНС+20% X20H80 (далее по тексту эта стратегия обозначена как «1-АНС/1-С»). В процессе ЭЛАП два подачика проволоки не только обеспечивали непрерывное осаждение проволок разного состава с чередованием слоев в первой заготовке, но и за счет разных скоростей подачи проволоки поддерживали постоянное соотношение состава слоев из 80 % АНС + 20 % X20H80 при изготовлении второй заготовки. Таким образом, с использованием различных стратегий роста были сформированы две градиентные стенки из 30 параллельных слоев каждая.

Для исследования микроструктуры и фазового состава из градиентных заготовок вырезали образцы размером $1 \times 25 \times 5$ мм в поперечном сечении стенок. Для установления влияния схемы чередования слоев в стенках на их механические свойства вырезали плоские образцы в виде двойных лопаток вдоль направления роста заготовок (поперек слоев). Ориентация лопаток для растяжения относительно направления роста стенок показана на рис. 1 красными пунктирными линиями, рабочие части образцов всегда находились в зоне градиентного материала и не захватывали область подложки или переходной области между подложкой и градиентным материалом. После резки все образцы шлифовали на абразивных бумагах разной зернистости

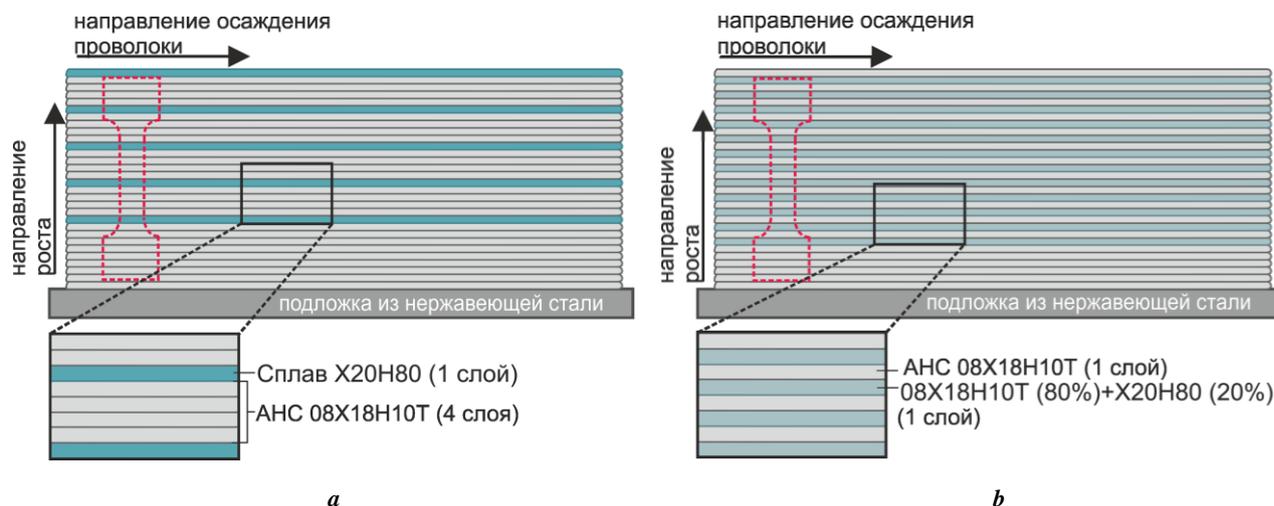


Рис. 1. Схемы формирования градиентных заготовок (стенок) из аустенитной нержавеющей стали 08X18H10T и сплава X20H80 при электронно-лучевом аддитивном производстве:

a – стенка «4-АНС/1-Х20Н80»; **b** – стенка «1-АНС/1-С».

Красная пунктирная линия указывает на ориентацию образцов для растяжения по отношению к направлению роста

Fig. 1. Diagrams of formation of gradient billets (walls) from austenitic stainless steel 08Cr18Ni10Ti and Cr20Ni80 alloy during electron-beam additive production:

a – “4-SS/1-Cr20Ni80” wall; **b** – “1-SS/1-Mixture” wall.

Red dotted line indicates the orientation of specimens for tension toward the growth direction

и электролитически полировали в растворе 25 г Cr_2O_3 + 210 мл H_3PO_4 . После полировки рабочая часть лопаток имела размеры 12×2,7×1,2 мм. Тесты на статическое одноосное растяжение до разрыва проводили на электро-механической установке LFM-125 (Walter + Bai AG) с начальной скоростью деформации $5 \times 10^{-4} \text{ c}^{-1}$ при комнатной температуре. Для выявления особенностей развития пластической деформации в ЭЛАП-образцах часть образцов деформировали до $\approx 10\%$ с последующей разгрузкой. Микроструктуру градиентного материала в поперечном сечении заготовки и боковые поверхности аддитивно изготовленных образцов, подвергнутых растяжению, исследовали на сканирующем электронном микроскопе (СЭМ) Zeiss Leo Evo 50 в режиме обратнорассеянных и вторичных электронов. Объемное содержание δ -феррита в поперечном сечении ЭЛАП-образцов измеряли с помощью универсального вихретокового прибора МВП-2М с шагом измерения 2 мм.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

Микроструктура и фазовый состав градиентных заготовок

В результате ЭЛАП, независимо от последовательности чередования слоев, в заготовках была сформирована макроскопически слоистая структура. В нижней части обеих градиентных стенок (в переходной зоне между градиентным материалом и подложкой) микроструктура типична для аддитивно изготовленных Fe-Cr-Ni сталей [9; 12; 15]. В этой области формируется двухфазная $\gamma+\delta$ дендритная микроструктура в результате неравносных условий кристаллизации, циклического нагрева и охлаждения в процессе послойного нанесения материала и снижения концентрации аустенитообразующих элементов (Ni, Mn) по мере роста заго-

товки. Вытянутые зерна аустенита размером от 100 мкм до 1 мм содержат колонии дендритов δ -феррита размером 0,5–1,5 мкм (в ширину), которые ориентированы вдоль направления роста заготовки. Механизм кристаллизации и условия образования двухфазной структуры при аддитивном изготовлении АНС подробно описаны в работах [2; 5; 6].

В градиентной части заготовки, изготовленной с последовательностью роста «4-АНС/1-Х20Н80», наблюдается макроскопически слоистая структура с различной шириной слоев, выраженными границами между ними и разной морфологией дендритов в слоях. Добавление никрома способствует формированию однофазной структуры аустенита (γ -Fe) в такой заготовке. Обогащение никелем обеспечивает стабилизацию аустенитной фазы в областях между слоями никрома за счет перемешивания компонентов проволок разного состава в ванне расплава, которая всегда затрагивает нижележащие слои. После кристаллизации никель также диффундирует (в твердой фазе) в окружающие слои при многократном нагреве заготовки в процессе ЭЛАП [18]. Слои, соответствующие подаче проволоки из сплава X20H80, имеют крупные вытянутые зерна γ -фазы с ячеистыми дендритами. Для этих областей с максимальной концентрацией Ni характерно большое количество вторичных фаз, обогащенных по Ni и Cr [18] (интерметаллиды Fe-Cr-Ni), и карбидов циркония (из-за присутствия Zr в составе промышленной проволоки, используемой для ЭЛАП). Наблюдаются и узкие слои АНС с неравносными крупными зернами и ячеистыми дендритами внутри них, феррит в таких прослойках не формируется, т.е. они также оказываются обогащены никелем относительно состава используемой для ЭЛАП проволоки АНС 08X18H10T. В этой заготовке добавление

нихромового сплава через последовательно нанесенные 4 слоя стальной проволоки не обеспечивает полного перемешивания АНС и нихрома, и формирование макроскопически однородной по составу и морфологии структуры не происходит. Но, тем не менее, использование такой стратегии аддитивного производства заготовки подавляет образование в ней δ -феррита.

Градиентный материал, полученный с использованием стратегии роста «1-АНС/1-С», на макроскопическом уровне имеет более однородную структуру. В материале формируются крупные столбчатые зерна аустенита с размером от 100 мкм до 1 мм в поперечном сечении. Они вытянуты на несколько миллиметров вдоль направления роста заготовки и имеют ячеистое дендритное строение. Элементный состав градиентного материала соответствует составу проволоки АНС, используемой для аддитивного роста, но количественное содержание хрома и никеля в нем выше – Fe-(18-20)Cr-(16-17)Ni-0,6Mn-0,5Ti-0,7Si (масс. %). Равномерное распределение и перемешивание компонент нихрома и стальной проволоки при такой стратегии АП способствует повышению концентрации никеля в 2 раза (по сравнению с исходным составом АНС), стабилизирует аустенитную структуру в градиентной ЭЛАП-заготовке и способствует формированию более однородной структуры по сравнению с градиентной стенкой «4-АНС/1-X20H80» (на микроскопическом и макроскопическом уровнях). В структуре таких образцов также наблюдаются крупные карбиды циркония, но они равномерно распределены по объему заготовки.

Результаты измерения объемного содержания δ -феррита в градиентных стенках «4-АНС/1-X20H80» и «1-АНС/1-С» согласуются с данными анализа микроструктуры. Для обоих типов полученных при ЭЛАП градиентных стенок профили распределения объемной доли δ -феррита по высоте заготовки близки. В нижних частях заготовок с двухфазной областью АНС (первые 5–8 слоев) содержание δ -феррита составляет 6–15 %. После подмешивания нихрома в оба типа заготовок объемная доля δ -феррита по высоте заготовок постепенно снижается до нуля на расстоянии от подложки ≈ 8 мм. Таким образом, магнитофазовый анализ подтвердил данные микроструктурных исследований о подавлении формирования ферромагнитной δ -фазы в стальных заготовках, полученных при комбинировании проволоки АНС и нихрома.

Механические свойства и закономерности пластической деформации градиентных заготовок

На рис. 2 приведены диаграммы растяжения исследуемых ЭЛАП-образцов в инженерных и истинных координатах. Для аддитивно изготовленной стенки «1-АНС/1-С» характерно типичное для ГЦК-сплавов деформационное поведение, кривая течения имеет стадийность, аналогичную литым АНС [23–25]. Образцы имеют высокую пластичность, значение удлинения до разрушения (δ) достигает 54 %, но их прочностные свойства ниже, чем у литой АНС 12X18H10T после закалки на аустенит (предел текучести $\sigma_{0,2}=148\pm 2$ МПа, предел прочности $\sigma_b=376\pm 5$ МПа для стали, полученной аддитивным методом, $\sigma_{0,2}=170$ МПа и $\sigma_b=540$ МПа для стали, полученной традиционным литьем) [25]. Для образцов градиентной стенки «4-АНС/1-X20H80» на-

пряжения течения при деформации выше, чем для образцов стенки «1-АНС/1-С». Величина их предела текучести $\sigma_{0,2}=157\pm 2$ МПа ближе к значениям для АНС, полученной традиционными методами, но пластичность таких образцов очень низкая – $\delta=12$ % (рис. 2 а, 2 б).

Коэффициенты деформационного упрочнения (КДУ) отличаются для ЭЛАП-образцов, полученных с использованием разных комбинаций проволок (рис. 2). Для образцов «4-АНС/1-X20H80» значения КДУ выше $\theta=d\sigma/d\varepsilon=840\text{--}1760$ МПа, чем для образцов, полученных с использованием режима «1-АНС/1-С» ($\theta=680\text{--}1280$ МПа). Для последних на зависимости $d\sigma/d\varepsilon(\varepsilon)$ наблюдается протяженная стадия линейного упрочнения, которая не выявляется для образцов «4-АНС/1-X20H80» из-за их преждевременного разрушения (рис. 2 с). На кривых течения, представленных в логарифмических координатах $\ln(\sigma)/\ln(\varepsilon)$, для обоих типов образцов можно выделить две стадии с различными показателями упрочнения (n), которые свидетельствуют о смене механизмов деформации и/или изменении типа дислокационной структуры в образцах в процессе пластической деформации (рис. 2 d). Сопоставление данных на рис. 2 d указывает на близкую стадийность и свидетельствует об общности закономерностей пластического течения в двух типах образцов. Показатели n для обеих стадий и степень деформации, при которой происходит переход ко второй стадии пластической деформации, различаются не принципиально для исследуемых образцов, но для стали, полученной по стратегии «1-АНС/1-С», они все-таки выше.

СЭМ-изображения боковых поверхностей ЭЛАП-образцов, деформированных до $\varepsilon=10$ % и до разрушения, представлены на рис. 3 и рис. 4 соответственно.

Деформированные до 10 % ЭЛАП-образцы характеризуются неоднородным рельефом на боковой поверхности, на которой видны вытянутые по направлению оси растяжения крупные зерна аустенита. Внутри зерен видны следы множественного скольжения, а также микро- и макрополосы деформации (рис. 3). Образование полос скольжения и локализация деформации ЭЛАП-образцов происходит так же, как и у крупнокристаллических или монокристаллических АНС с планарной дислокационной структурой [23; 25] (рис. 3 d). Макроскопическая и микроскопическая неоднородность структуры образцов «4-АНС/1-X20H80» вызывает формирование микроскопических трещин вдоль границ зерен, этому способствует большое количество зернограницных вторичных фаз (рис. 3 а, 3 с). Образцы «1-АНС/1-С» деформируются более однородно (рис. 3 б, 3 d), при $\varepsilon=10$ % не происходит формирования микроскопических трещин вдоль границ аустенитных зерен.

С точки зрения макроскопической деформации при растяжении до разрушения рабочая часть образцов «1-АНС/1-С» деформировалась более равномерно по сравнению с образцами «4-АНС/1-X20H80» (рис. 4 а, 4 б). На боковой поверхности разрушенных образцов «1-АНС/1-С» деформационный рельеф однородный и видны вытянутые вдоль оси растяжения отдельные «столбчатые» зерна, целостность которых не нарушалась в процессе деформации (рис. 4 б). Однако происходит растрескивание образцов вдоль границ зерен

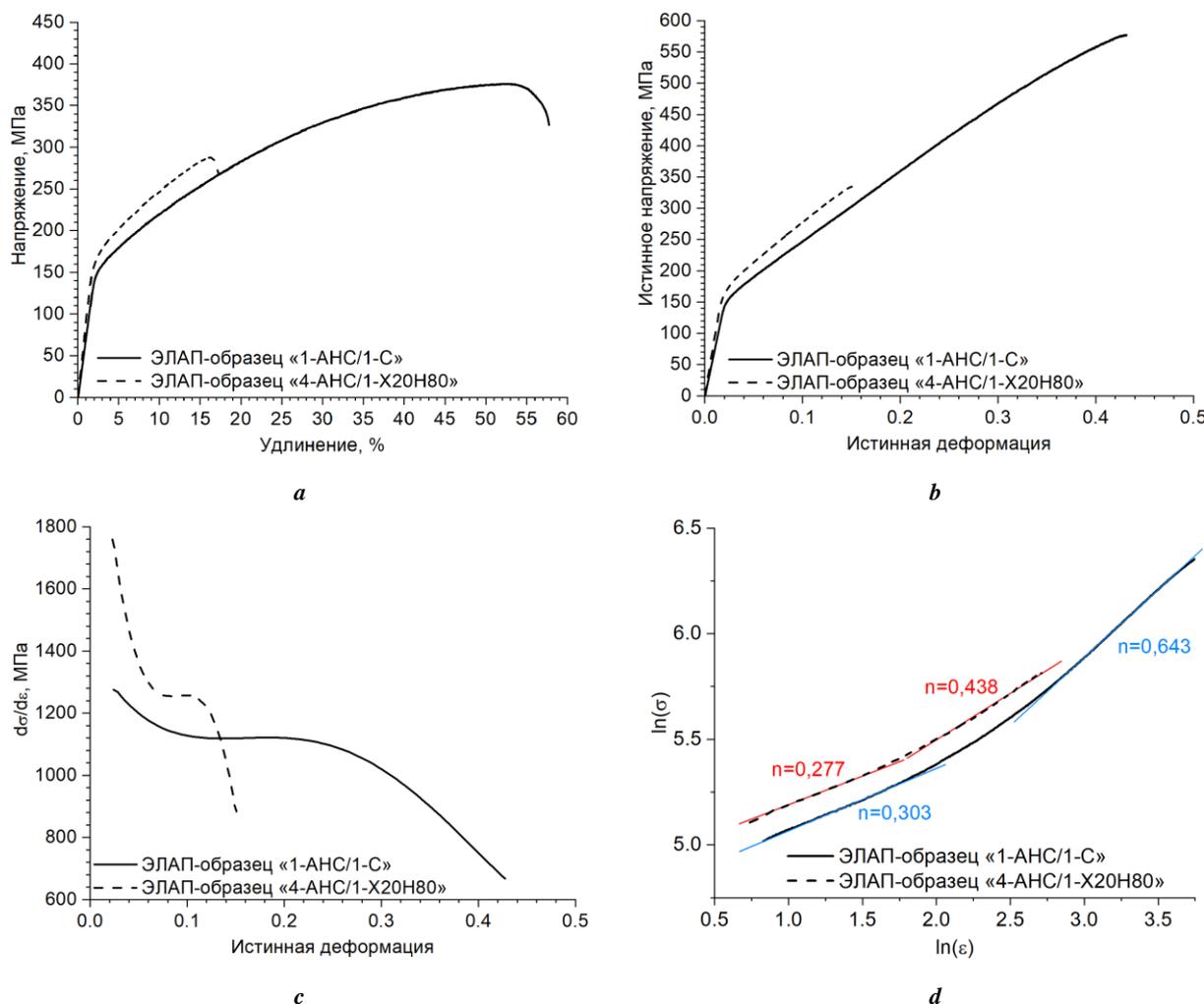


Рис. 2. Кривые течения в инженерных (а) и истинных (б) координатах, зависимость коэффициента деформационного упрочнения от степени деформации (с) и истинные кривые течения в логарифмических координатах (д) для исследуемых ЭЛАП-образцов при растяжении

Fig. 2. Flow curves in engineering (a) and true (b) coordinates, the dependence of the strain-hardening coefficient on the true strain (c) and true flow curves in logarithmic coordinates (d) for the EBAM-specimens under the tensile tests

с вторичными фазами (рис. 4 д). Трещины вдоль границ столбчатых зерен возникают на поздних стадиях развития пластической деформации, но они не вызывают преждевременного разрушения образцов. Эти факторы обеспечивают высокую пластичность образцов из заготовки «1-АНС/1-С».

В образцах «4-АНС/1-Х20Н80», деформированных до разрушения, деформационный рельеф макроскопически неоднородный по всей рабочей части (рис. 4 а). Это связано с макроскопически неоднородной, слоистой структурой, формируемой в них и описанной выше. Многочисленные микроскопические трещины в образце «4-АНС/1-Х20Н80» распространяются вдоль границ столбчатых аустенитных зерен (рис. 4 с) и вдоль границ отдельных слоев заготовки (стрелки на рис. 4 а). Такое интенсивное растрескивание приводит к преждевременному разрушению образцов из заготовки «4-АНС/1-Х20Н80».

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Независимо от стратегии чередования слоев из аустенитной нержавеющей стали 08Х18Н10Т и сплава Х20Н80 в заготовках, добавление никрома в процессе электронно-лучевого аддитивного производства нержавеющей стали 08Х18Н10Т способствует стабилизации аустенитной фазы за счет легирования никелем и подавляет образование ферритной фазы в заготовках.

Образцы из заготовки, полученной при электронно-лучевом аддитивном производстве со стратегией чередования 1 слоя сплава Х20Н80 через 4 слоя АНС проволочки («4-АНС/1-Х20Н80») обладают низкой пластичностью ($\delta \approx 12\%$) и характеризуются преждевременным разрушением из-за образования трещин вдоль границ зерен и между отдельными слоями при растяжении образцов. При применении стратегии наплавления «1-АНС/1-80 % АНС + 20 % Х20Н80» при аддитивном производстве полученные образцы обладают высокой пластичностью ($\delta \approx 54\%$) и близкой к литым

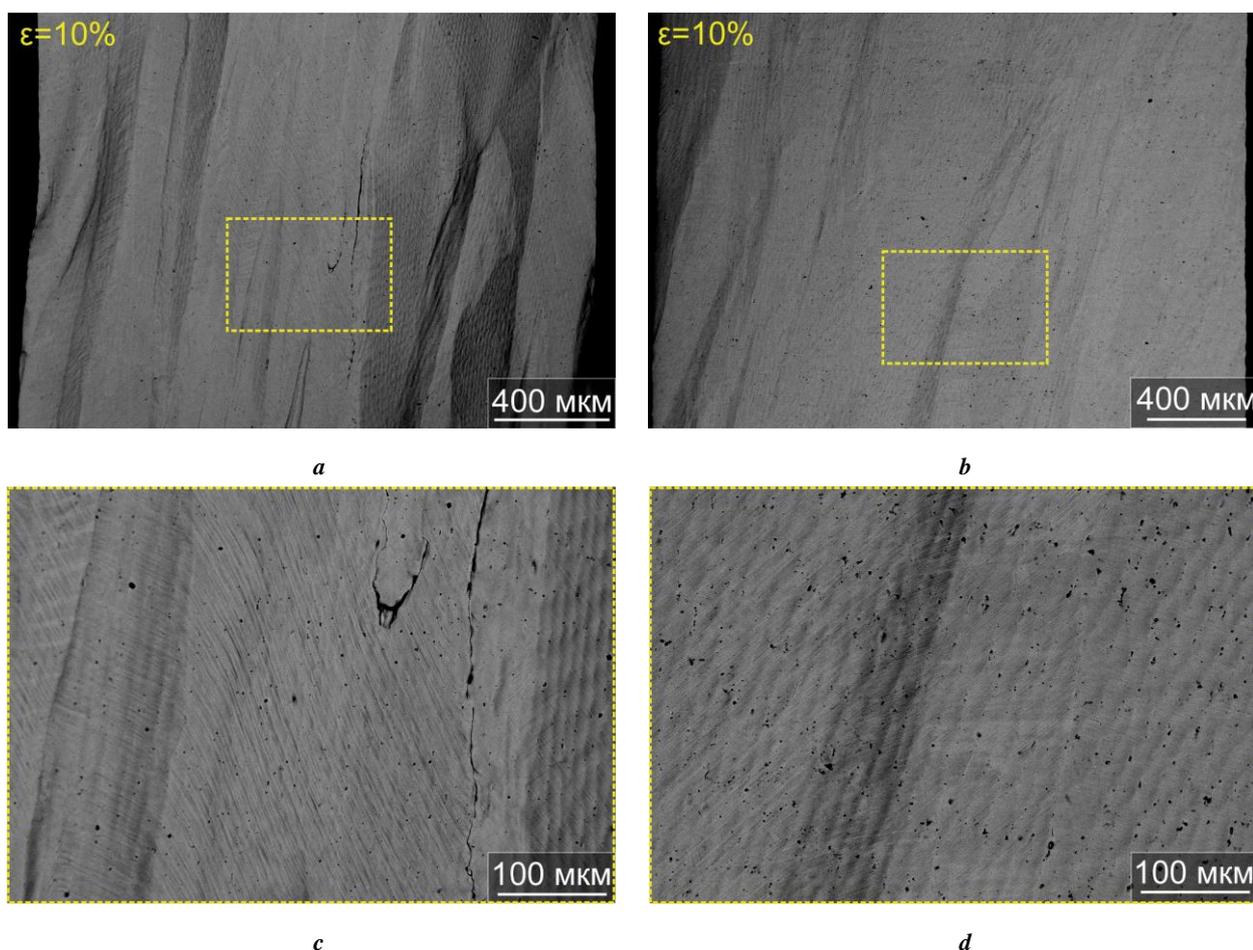


Рис. 3. СЭМ-изображения боковых поверхностей ЭЛАП-образцов «4-АНС/1-Х20Н80» (а, с) и «1-АНС/1-С» (b, d) после 10 % деформации растяжением.

СЭМ-изображения получены в режиме обратнорассеянных электронов

Fig. 3. SEM-images of side surfaces of the “4-SS/1-Cr20Ni80” (a, c) and “1-SS/1-Mixture” (b, d) EBAM-specimens after 10 % tensile deformation.

SEM-images are produced in the back-scattered electron mode

аустенитным нержавеющей сталям стадийностью пластического течения при растяжении.

Приведенные выше различия в пластических характеристиках ЭЛАП-образцов связаны с макроскопической неоднородностью структуры, сформированной при аддитивном изготовлении с разной стратегией добавления нихрома к нержавеющей стали в градиентных заготовках. При аддитивном изготовлении более однородная структура и химический состав в ЭЛАП-заготовке «1-АНС/1-С» обеспечены более высокой степенью смешивания нихрома с аустенитной нержавеющей сталью. Наряду со стабилизацией аустенитной структуры, это обеспечивает высокие пластические свойства образцов. Напротив, при низкой степени смешивания нихрома со стальной проволокой в стенке «4-АНС/1-Х20Н80» образование отдельных макроскопических прослоек материала с разным химическим составом сопровождается преждевременным разрушением образцов.

Результаты магнитофазового анализа показали, что в процессе пластического течения в образцах «4-АНС/1-Х20Н80» и «1-АНС/1-С» не образуется деформационного α' -мартенсита, характерного для де-

формации стали 12Х18Н10Т, полученной традиционными литьем и термообработками [25]. Это вызвано стабилизацией аустенитной фазы за счет повышенного содержания никеля в заготовках, полученным аддитивным методом. Стадийность пластического течения полученных таким методом сталей и увеличение коэффициента упрочнения не обусловлены деформационным $\gamma \rightarrow \alpha'$ фазовым переходом, а вызваны, вероятно, изменениями дислокационной структуры в процессе пластической деформации ЭЛАП-образцов.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

В работе с использованием электронно-лучевого аддитивного производства с двухпроволочной подачей в зависимости от последовательности наплавления слоев из аустенитной нержавеющей стали 08Х18Н10Т и сплава Х20Н80 были получены две градиентные заготовки. Установлено, что добавление нихрома в процессе электронно-лучевого аддитивного производства аустенитной нержавеющей стали (АНС) 08Х18Н10Т подавляет образование в ней δ -феррита, присущего аддитивно изготовленным АНС, и способствует стабилизации

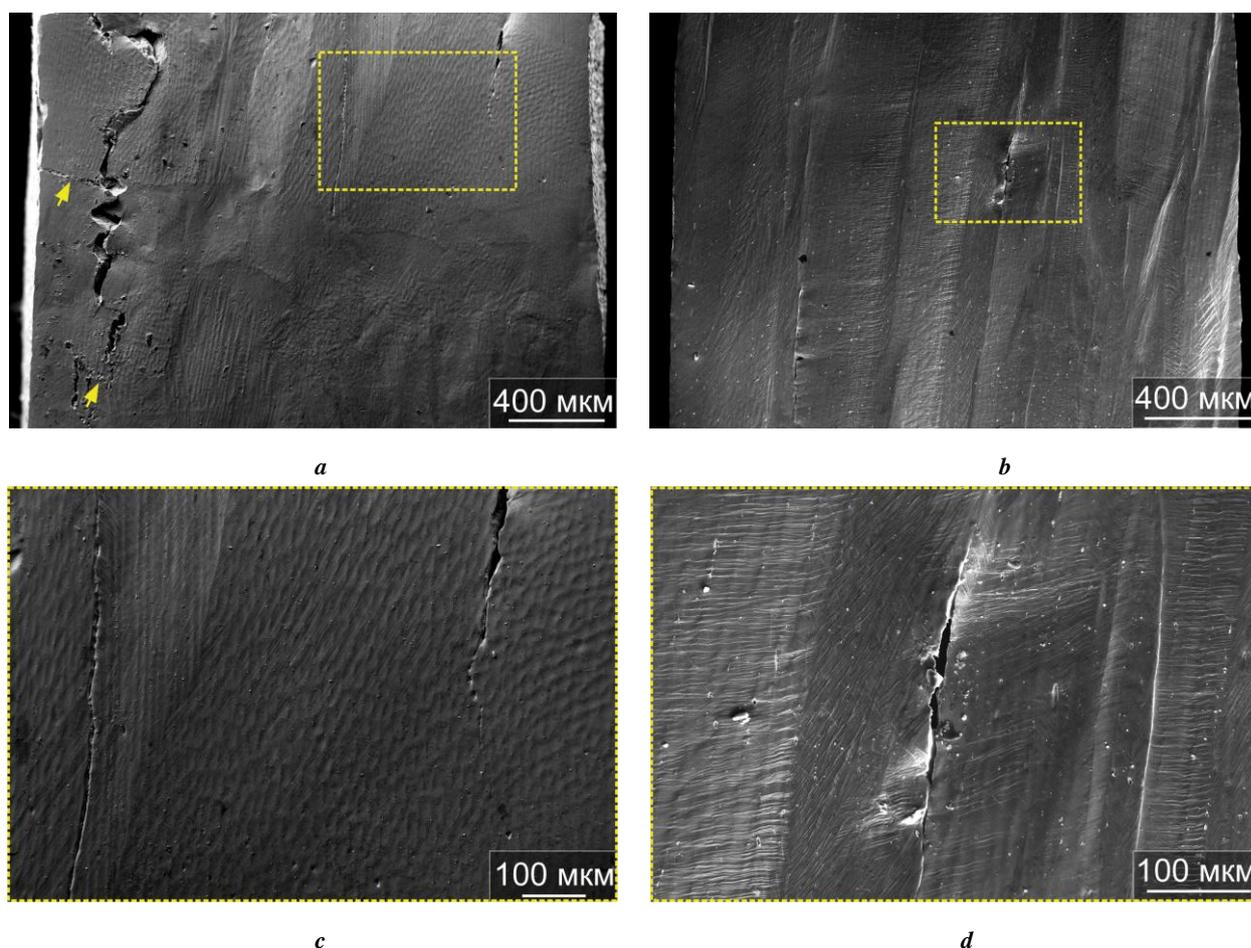


Рис. 4. СЭМ-изображения боковых поверхностей ЭЛАП-образцов «4-АНС/1-Х20Н80» (а, с) и «1-АНС/1-С» (b, d) после растяжения до разрушения вблизи области разрыва. СЭМ-изображения получены в режиме вторичных электронов
Fig. 4. SEM-images of side surfaces of the “4-ASS/1-H20Ni80” (a, c) and “1-SS/1-Mixture” (b, d) EBAM-specimens after tension until the fracture near the rupture area. SEM-images are produced in the secondary electron mode

аустенитной фазы за счет легирования никелем независимо от стратегии чередования слоев из АНС и нихрома в заготовках. Экспериментально установлено, что структура, механические свойства и особенности развития пластической деформации образцов существенно зависят от стратегии чередования слоев из аустенитной нержавеющей стали 08X18H10Т и нихрома при электронно-лучевом аддитивном производстве градиентных заготовок.

В аддитивно изготовленной заготовке стратегия наплавления «4-АНС/1-Х20Н80» не обеспечивает полного перемешивания проволок АНС и сплава Х20Н80 и формирования макроскопически однородной по химическому составу и морфологии структуры. В таких заготовках неоднородность структуры приводит к образованию трещин вдоль границ зерен и между отдельными слоями и сопровождается низкой пластичностью ($\delta \approx 12\%$) и преждевременным разрушением образцов при растяжении.

Применение стратегии наплавления «1-АНС/1-80% АНС + 20% Х20Н80» при аддитивном производстве приводит к равномерному распределению и перемешиванию компонент нихрома со стальной проволокой,

формированию более однородной структуры и химического состава в градиентной заготовке. Наряду со стабилизацией аустенитной структуры, это обеспечивает высокую пластичность образцов ($\delta \approx 54\%$) и близкую к литым АНС стабильность пластического течения при растяжении.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Vayre B., Vignat F., Villeneuve F. Metallic additive manufacturing: state-of-the-art review and prospects // *Mechanics and Industry*. 2012. Vol. 13. № 2. P. 89–96. DOI: [10.1051/meca/2012003](https://doi.org/10.1051/meca/2012003).
2. Frazier W.E. Metal Additive Manufacturing: A Review // *Journal of Materials Engineering and Performance*. 2014. Vol. 23. № 6. P. 1917–1928. DOI: [10.1007/s11665-014-0958-z](https://doi.org/10.1007/s11665-014-0958-z).
3. Li N., Huang S., Zhang G., Qin R., Liu W., Xiong H., Shi G., Blackburn J. Progress in Additive Manufacturing on New Materials // *Journal of Materials Science and Technology*. 2019. Vol. 35. № 2. P. 242–269. DOI: [10.1016/j.jmst.2018.09.002](https://doi.org/10.1016/j.jmst.2018.09.002).
4. Utela B., Storti D., Anderson R., Ganter M. A review of process development steps for new material systems in

- three dimensional printing (3DP) // *Journal of Manufacturing Processes*. 2008. Vol. 10. № 2. P. 96–104. DOI: [10.1016/j.jmapro.2009.03.002](https://doi.org/10.1016/j.jmapro.2009.03.002).
5. Bajaj P., Hariharan A., Kini A., Kürnsteiner P., Raabe D., Jäggle E.A. Steels in additive manufacturing: A review of their microstructure and properties // *Materials Science and Engineering: A*. 2020. Vol. 772. Article number 138633. DOI: [10.1016/j.msea.2019.138633](https://doi.org/10.1016/j.msea.2019.138633).
 6. Herzog D., Seyda V., Wycisk E., Emmelmann C. Additive manufacturing of metals // *Acta Materialia*. 2016. Vol. 117. P. 371–392. DOI: [10.1016/j.actamat.2016.07.019](https://doi.org/10.1016/j.actamat.2016.07.019).
 7. Gorsse S., Hutchinson C., Goune M., Banerjee R. Additive manufacturing of metals: a brief review of the characteristic microstructures and properties of steels, Ti-6Al-4V and high-entropy alloys // *Science and Technology of Advanced Materials*. 2017. Vol. 18. № 1. P. 584–610. DOI: [10.1080/14686996.2017.1361305](https://doi.org/10.1080/14686996.2017.1361305).
 8. Chen N., Ma G., Zhu W., Godfrey A., Shen Z., Wu G., Huang X. Enhancement of an additive-manufactured austenitic stainless steel by post-manufacture heat-treatment // *Materials Science and Engineering: A*. 2019. Vol. 759. P. 65–69. DOI: [10.1016/j.msea.2019.04.111](https://doi.org/10.1016/j.msea.2019.04.111).
 9. Astafurova E.G., Panchenko M.Yu., Moskvina V.A., Maier G.G., Astafurov S.V., Melnikov E.V., Fortuna A.S., Reunova K.A., Rubtsov V.E., Kolubaev E.A. Microstructure and grain growth inhomogeneity in austenitic steel produced by wire-feed electron beam melting: The effect of post-building solid-solution treatment // *Journal of Materials Science*. 2020. Vol. 55. № 22. P. 9211–9224. DOI: [10.1007/s10853-020-04424-w](https://doi.org/10.1007/s10853-020-04424-w).
 10. Chen X., Li J., Cheng X., Wang H., Huang Zh. Effect of heat treatment on microstructure, mechanical and corrosion properties of austenitic stainless steel 316L using arc additive manufacturing // *Materials Science and Engineering: A*. 2018. Vol. 715. P. 307–314. DOI: [10.1016/j.msea.2017.10.002](https://doi.org/10.1016/j.msea.2017.10.002).
 11. Cristobal M., San-Martin D., Capdevila C., Jiménez J.A., Milenkovic S. Rapid fabrication and characterization of AISI 304 stainless steels modified with Cu additions by additive alloy melting (ADAM) // *Journal of Materials Research and Technology*. 2018. Vol. 7. № 4. P. 450–460. DOI: [10.1016/j.jmrt.2017.12.001](https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2017.12.001).
 12. Panchenko M.Yu., Astafurova E.G., Moskvina V.A., Maier G.G., Astafurov S.V., Melnikov E.V., Reunova K.A., Rubtsov V.E., Kolubaev E.A. The effect of niobium on microstructure and mechanical properties of austenitic CrNi steel produced by wire-feed electron beam additive manufacturing // *Nanoscience and Technology*. 2020. Vol. 11. № 2. P. 109–118. DOI: [10.1615/NanoSciTechnolIntJ.2020033953](https://doi.org/10.1615/NanoSciTechnolIntJ.2020033953).
 13. Yadollahi A., Shamsaei N., Thompson S.M., Seely D.W. Effects of process time interval and heat treatment on the mechanical and microstructural properties of direct laser deposited 316L stainless steel // *Materials Science and Engineering: A*. 2015. Vol. 644. P. 171–183. DOI: [10.1016/j.msea.2015.07.056](https://doi.org/10.1016/j.msea.2015.07.056).
 14. Wang Z., Palmer T.A., Beese A.M. Effect of processing parameters on microstructure and tensile properties of austenitic stainless steel 304L made by directed energy deposition additive manufacturing // *Acta Materialia*. 2016. Vol. 110. P. 226–235. DOI: [10.1016/j.actamat.2016.03.019](https://doi.org/10.1016/j.actamat.2016.03.019).
 15. Melnikov E.V., Astafurova E.G., Astafurov S.V., Maier G.G., Moskvina V.A., Panchenko M.Yu., Fortuna S.V., Rubtsov V.E., Kolubaev E.A. Anisotropy of the tensile properties in austenitic stainless steel obtained by wire-feed electron beam additive growth // *Letters on Materials*. 2019. Vol. 9. № 4. P. 460–464. DOI: [10.22226/2410-3535-2019-4-460-464](https://doi.org/10.22226/2410-3535-2019-4-460-464).
 16. Suuataala N., Takalo T., Moisio T. The relationship between solidification and microstructure in austenitic and austenitic-ferritic stainless steel welds // *Metallurgical Transactions A*. 1979. Vol. 10. № 4. P. 512–514. DOI: [10.1007/BF02697081](https://doi.org/10.1007/BF02697081).
 17. Elmer J.W., Allen S.M., Eagar T.W. Microstructural development during solidification of stainless steel alloys // *Metallurgical Transactions A*. 1989. Vol. 20. № 10. P. 2117–2131. DOI: [10.1007/BF02650298](https://doi.org/10.1007/BF02650298).
 18. Moskvina V.A., Melnikov E.V., Panchenko M.Yu., Maier G.G., Reunova K.A., Astafurov S.V., Kolubaev E.A., Astafurova E.G. Stabilization of austenitic structure in transition zone of “austenitic stainless steel/NiCr alloy” joint fabricated by wire-feed electron beam melting // *Materials Letters*. 2020. Vol. 277. Article number 128321. DOI: [10.1016/j.matlet.2020.128321](https://doi.org/10.1016/j.matlet.2020.128321).
 19. Zhang H., Zhang C.H., Wang Q., Wu C.L., Zhang S., Chen J., Abdullah A.O. Effect of Ni content on stainless steel fabricated by laser melting deposition // *Optics and Laser Technology*. 2018. Vol. 101. P. 363–371. DOI: [10.1016/j.optlastec.2017.11.032](https://doi.org/10.1016/j.optlastec.2017.11.032).
 20. Li W., Chen X., Yan L., Zhang J., Zhang X., Liou F. Additive manufacturing of a new Fe-Cr-Ni alloy with gradually changing compositions with elemental powder mixes and thermodynamic calculation // *International Journal of Advanced Manufacturing Technology*. 2017. Vol. 95. № 1-4. P. 1013–1023. DOI: [10.1007/s00170-017-1302-1](https://doi.org/10.1007/s00170-017-1302-1).
 21. Eliseeva O.V., Kirk T., Samimi P., Malak R., Arróyave R., Elwany A., Karaman I. Functionally Graded Materials through robotics-inspired path planning // *Materials and Design*. 2019. Vol. 182. Article number 107975. DOI: [10.1016/j.matdes.2019.107975](https://doi.org/10.1016/j.matdes.2019.107975).
 22. Hinojos A., Mireles J., Reichardt A., Frigola P., Hosemann P., Murr L.E., Wicker R.B. Joining of Inconel 718 and 316 stainless steel using electron beam melting additive manufacturing technology // *Materials and Design*. 2016. Vol. 94. P. 17–27. DOI: [10.1016/j.matdes.2016.01.041](https://doi.org/10.1016/j.matdes.2016.01.041).
 23. Киреева И.В. Механизмы деформации и разрушения монокристаллов высокоазотистых аустенитных нержавеющей сталей : дис. ... канд. физ.-мат. наук. Томск, 1994. 277 с.
 24. Odnobokova M., Belyakov A., Enekeev N., Molodov D. A., Kaibyshev R. Annealing behavior of a 304L stainless steel processed by large strain cold and warm rolling // *Materials Science and Engineering: A*. 2017. Vol. 689. P. 370–383. DOI: [10.1016/j.msea.2017.02.073](https://doi.org/10.1016/j.msea.2017.02.073).
 25. 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 аусте-

нитных нержавеющей сталей с ультрамелкозернистой структурой разной морфологии // Физическая мезомеханика. 2018. Т. 21. № 2. С. 103–117.

REFERENCES

- Vayre B., Vignat F., Villeneuve F. Metallic additive manufacturing: state-of-the-art review and prospects. *Mechanics and Industry*, 2012, vol. 13, no. 2, pp. 89–96. DOI: [10.1051/meca/2012003](https://doi.org/10.1051/meca/2012003).
- Frazier W.E. Metal Additive Manufacturing: A Review. *Journal of Materials Engineering and Performance*, 2014, vol. 23, no. 6, pp. 1917–1928. DOI: [10.1007/s11665-014-0958-z](https://doi.org/10.1007/s11665-014-0958-z).
- Li N., Huang S., Zhang G., Qin R., Liu W., Xiong H., Shi G., Blackburn J. Progress in Additive Manufacturing on New Materials. *Journal of Materials Science and Technology*, 2019, vol. 35, no. 2, pp. 242–269. DOI: [10.1016/j.jmst.2018.09.002](https://doi.org/10.1016/j.jmst.2018.09.002).
- Utela B., Storti D., Anderson R., Ganter M. A review of process development steps for new material systems in three dimensional printing (3DP). *Journal of Manufacturing Processes*, 2008, vol. 10, no. 2, pp. 96–104. DOI: [10.1016/j.jmapro.2009.03.002](https://doi.org/10.1016/j.jmapro.2009.03.002).
- Bajaj P., Hariharan A., Kini A., Kürnsteiner P., Raabe D., Jäggle E.A. Steels in additive manufacturing: A review of their microstructure and properties. *Materials Science and Engineering: A*, 2020, vol. 772, article number 138633. DOI: [10.1016/j.msea.2019.138633](https://doi.org/10.1016/j.msea.2019.138633).
- Herzog D., Seyda V., Wycisk E., Emmelmann C. Additive manufacturing of metals. *Acta Materialia*, 2016, vol. 117, pp. 371–392. DOI: [10.1016/j.actamat.2016.07.019](https://doi.org/10.1016/j.actamat.2016.07.019).
- Gorsse S., Hutchinson C., Goune M., Banerjee R. Additive manufacturing of metals: a brief review of the characteristic microstructures and properties of steels, Ti-6Al-4V and high-entropy alloys. *Science and Technology of Advanced Materials*, 2017, vol. 18, no. 1, pp. 584–610. DOI: [10.1080/14686996.2017.1361305](https://doi.org/10.1080/14686996.2017.1361305).
- Chen N., Ma G., Zhu W., Godfrey A., Shen Z., Wu G., Huang X. Enhancement of an additive-manufactured austenitic stainless steel by post-manufacture heat-treatment. *Materials Science and Engineering: A*, 2019, vol. 759, pp. 65–69. DOI: [10.1016/j.msea.2019.04.111](https://doi.org/10.1016/j.msea.2019.04.111).
- Astafurova E.G., Panchenko M.Yu., Moskvina V.A., Maier G.G., Astafurov S.V., Melnikov E.V., Fortuna A.S., Reunova K.A., Rubtsov V.E., Kolubaev E.A. Microstructure and grain growth inhomogeneity in austenitic steel produced by wire-feed electron beam melting: The effect of post-building solid-solution treatment. *Journal of Materials Science*, 2020, vol. 55, no. 22, pp. 9211–9224. DOI: [10.1007/s10853-020-04424-w](https://doi.org/10.1007/s10853-020-04424-w).
- Chen X., Li J., Cheng X., Wang H., Huang Zh. Effect of heat treatment on microstructure, mechanical and corrosion properties of austenitic stainless steel 316L using arc additive manufacturing. *Materials Science and Engineering: A*, 2018, vol. 715, pp. 307–314. DOI: [10.1016/j.msea.2017.10.002](https://doi.org/10.1016/j.msea.2017.10.002).
- Cristobal M., San-Martin D., Capdevila C., Jiménez J.A., Milenkovic S. Rapid fabrication and characterization of AISI 304 stainless steels modified with Cu additions by additive alloy melting (ADAM). *Journal of Materials Research and Technology*, 2018, vol. 7, no. 4, pp. 450–460. DOI: [10.1016/j.jmrt.2017.12.001](https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2017.12.001).
- Panchenko M.Yu., Astafurova E.G., Moskvina V.A., Maier G.G., Astafurov S.V., Melnikov E.V., Reunova K.A., Rubtsov V.E., Kolubaev E.A. The effect of niobium on microstructure and mechanical properties of austenitic CrNi steel produced by wire-feed electron beam additive manufacturing. *Nanoscience and Technology*, 2020, vol. 11, no. 2, pp. 109–118. DOI: [10.1615/NanoSciTechnolIntJ.2020033953](https://doi.org/10.1615/NanoSciTechnolIntJ.2020033953).
- Yadollahi A., Shamsaei N., Thompson S.M., Seely D.W. Effects of process time interval and heat treatment on the mechanical and microstructural properties of direct laser deposited 316L stainless steel. *Materials Science and Engineering: A*, 2015, vol. 644, pp. 171–183. DOI: [10.1016/j.msea.2015.07.056](https://doi.org/10.1016/j.msea.2015.07.056).
- Wang Z., Palmer T.A., Beese A.M. Effect of processing parameters on microstructure and tensile properties of austenitic stainless steel 304L made by directed energy deposition additive manufacturing. *Acta Materialia*, 2016, vol. 110, pp. 226–235. DOI: [10.1016/j.actamat.2016.03.019](https://doi.org/10.1016/j.actamat.2016.03.019).
- Melnikov E.V., Astafurova E.G., Astafurov S.V., Maier G.G., Moskvina V.A., Panchenko M.Yu., Fortuna S.V., Rubtsov V.E., Kolubaev E.A. Anisotropy of the tensile properties in austenitic stainless steel obtained by wire-feed electron beam additive growth. *Letters on Materials*, 2019, vol. 9, no. 4, pp. 460–464. DOI: [10.22226/2410-3535-2019-4-460-464](https://doi.org/10.22226/2410-3535-2019-4-460-464).
- Suuatala N., Takalo T., Moision T. The relationship between solidification and microstructure in austenitic and austenitic-ferritic stainless steel welds. *Metallurgical Transactions A*, 1979, vol. 10, no. 4, pp. 512–514. DOI: [10.1007/BF02697081](https://doi.org/10.1007/BF02697081).
- Elmer J.W., Allen S.M., Eagar T.W. Microstructural development during solidification of stainless steel alloys. *Metallurgical Transactions A*, 1989, vol. 20, no. 10, pp. 2117–2131. DOI: [10.1007/BF02650298](https://doi.org/10.1007/BF02650298).
- Moskvina V.A., Melnikov E.V., Panchenko M.Yu., Maier G.G., Reunova K.A., Astafurov S.V., Kolubaev E.A., Astafurova E.G. Stabilization of austenitic structure in transition zone of “austenitic stainless steel/NiCr alloy” joint fabricated by wire-feed electron beam melting. *Materials Letters*, 2020, vol. 277, article number 128321. DOI: [10.1016/j.matlet.2020.128321](https://doi.org/10.1016/j.matlet.2020.128321).
- Zhang H., Zhang C.H., Wang Q., Wu C.L., Zhang S., Chen J., Abdullah A.O. Effect of Ni content on stainless steel fabricated by laser melting deposition. *Optics and Laser Technology*, 2018, vol. 101, pp. 363–371. DOI: [10.1016/j.optlastec.2017.11.032](https://doi.org/10.1016/j.optlastec.2017.11.032).
- Li W., Chen X., Yan L., Zhang J., Zhang X., Liou F. Additive manufacturing of a new Fe-Cr-Ni alloy with gradually changing compositions with elemental powder mixes and thermodynamic calculation. *International Journal of Advanced Manufacturing Technology*, 2017, vol. 95, no. 1-4, pp. 1013–1023. DOI: [10.1007/s00170-017-1302-1](https://doi.org/10.1007/s00170-017-1302-1).
- Eliseeva O.V., Kirk T., Samimi P., Malak R., Arróyave R., Elwany A., Karaman I. Functionally Graded Materials through robotics-inspired path planning. *Materials and Design*, 2019, vol. 182, article number 107975. DOI: [10.1016/j.matdes.2019.107975](https://doi.org/10.1016/j.matdes.2019.107975).

22. Hinojos A., Mireles J., Reichardt A., Frigola P., Hosemann P., Murr L.E., Wicker R.B. Joining of Inconel 718 and 316 stainless steel using electron beam melting additive manufacturing technology. *Materials and Design*, 2016, vol. 94, pp. 17–27. DOI: [10.1016/j.matdes.2016.01.041](https://doi.org/10.1016/j.matdes.2016.01.041).
23. Kireeva I.V. *Mekhanizmy deformatsii i razrusheniya monokristallov vysokoazotistyykh austenitnykh nerzhavyushchikh staley*. Dis. kand fiz.-mat. nauk [Mechanisms of deformation and fracture of single crystals of high-nitrogen austenitic stainless steels]. Tomsk, 1994. 277 p.
24. Odnobokova M., Belyakov A., Enikeev N., Molodov D. A., Kaibyshev R. Annealing behavior of a 304L stainless steel processed by large strain cold and warm rolling. *Materials Science and Engineering: A*, 2017, vol. 689, pp. 370–383. DOI: [10.1016/j.msea.2017.02.073](https://doi.org/10.1016/j.msea.2017.02.073).
25. 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 effects on austenitic stainless steels with ultrafine-grained structure of different morphology. *Fizicheskaya mezomekhanika*, 2018, vol. 21, no. 2, pp. 103–117.

Characteristics of a gradient material based on chromium-nickel stainless steel and Cr20Ni80 alloy produced by electron-beam 3D-printing

© 2021

Valentina A. Moskvina*^{1,3}, junior researcher, postgraduate student

Evgeny V. Melnikov^{1,4}, junior researcher

Elena A. Zagibalova^{1,2,5}, engineer, student

¹Institute of Strength Physics and Materials Science of Siberian Branch of Russian Academy of Sciences, Tomsk (Russia)

²National Research Tomsk Polytechnic University, Tomsk (Russia)

*E-mail: valya_moskvina@mail.ru

³ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-6128-484X>

⁴ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-8238-6055>

⁵ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-2079-7198>

Abstract: The main problem of additively manufactured chromium-nickel austenitic stainless steels is the formation of a two-phase γ -austenite/ δ -ferrite dendritic microstructure, which complicates their use and distinguishes them from cast single-phase analogs. The reasons for the formation of a two-phase structure are nonequilibrium solidification conditions, complex thermal history, and melt depletion by austenite-forming elements (nickel and manganese). Therefore, additional nickel alloying under the additive manufacturing of steels can stabilize the austenitic structure in them. In this work, the authors used electron-beam additive production with simultaneous feeding of two wires from austenitic stainless steel Fe-18.2Cr-9.5Ni-1.1Mn-0.7Ti-0.5Si-0.08C wt.% (SS, Cr18Ni10Ti) and alloy 77.7Ni-19.6Cr-1.8Si-0.5Fe-0.4Zr wt.% (Ni-Cr alloy, Cr20Ni80) to obtain two gradient billets. The authors used two wire-feeding strategies (the first one is four layers of SS/one layer of Cr20Ni80; the second one is one layer of SS/one layer of a mixture 80 % SS + 20 % Cr20Ni80). The study identified that the Ni-Cr alloying in the process of electron-beam additive production of SS billets suppressed δ -ferrite formation and contributes to the stabilization of the austenite phase. The deposition of Ni-Cr alloy next to the four layers of SS leads to inhomogeneity of the structure and chemical composition in the billet, low plasticity, and premature failure of these specimens during tensile tests. The sequential alternation of pure SS layers with those of a mixture of wires (80 % SS + 20 % Cr20Ni80) promotes the uniform mixing of two wires components and the formation of a more homogeneous structure in the gradient billet, which leads to an increase in the ductility of the specimens during mechanical tests.

Keywords: additive technologies; stainless steel; Ni-Cr alloy; gradient material; uniaxial tension; scanning electron microscopy; plastic deformation.

Acknowledgments: The work was performed according to the Government research assignment for ISPMS SB RAS, project FWRW-2019-0030.

The research was conducted on the equipment of the Core Facility Center “Nanotech” of ISPMS SB RAS.

The authors express their gratitude to the Doctor of Sciences (Physics and Mathematics) E.G. Astafurova, PhDs (Physics and Mathematics) S.V. Astafurov, V.E. Rubtsov, S.Yu. Nikonov, M.Yu. Panchenko, and K.A. Reunova for their help in conducting experimental works and useful discussions.

The paper was written on the reports of the participants of the X International School of Physical Materials Science (SPM-2021), Togliatti, September 13–17, 2021.

For citation: Moskvina V.A., Melnikov E.V., Zagibalova E.A. Characteristics of a gradient material based on chromium-nickel stainless steel and Cr20Ni80 alloy produced by electron-beam 3D-printing. *Vektor nauki Tomskogo gosudarstvennogo universiteta*, 2021, no. 3, pp. 57–66. DOI: 10.18323/2073-5073-2021-3-57-66.

Исследование старения и механических свойств наноструктурного титана

© 2021

Реязпова Луиза Рустамовна^{*1}, аспирант, инженер ЦКП «Нанотех»

*Валиев Роман Русланович*², кандидат технических наук,
научный сотрудник НИИ физики перспективных материалов

*Усманов Эмиль Ильдарович*³, бакалавр

*Валиев Руслан Зуфарович*⁴, доктор физико-математических наук, профессор,
директор НИИ физики перспективных материалов

Уфимский государственный авиационный технический университет, Уфа (Россия)

*E-mail: luiza.rezyapova.97@mail.ru

¹ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-5582-104X>

²ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-1584-2385>

³ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-1725-4651>

⁴ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-4340-4067>

Аннотация: Известно, что титан и его сплавы являются одними из перспективных материалов в промышленности и особенно в медицине за счет своей превосходной биосовместимости и коррозионностойкости. Новейшие современные оборудования и инструменты, используемые в травматологии, ортопедии, стоматологии и т. д. запрашивают всё более высокие механические характеристики для материалов. Сплавы, по сравнению с технически чистым титаном, обладают не такими высокими коррозионностойкими свойствами и биосовместимостью. В связи с этим повышение механических характеристик чистого материала является актуальным вопросом. Исследовано влияние отжига на структуру и свойства технически чистого титана Grade 4 в крупнозернистом и ультрамелкозернистом состоянии. Ультрамелкозернистое состояние было получено с помощью интенсивной пластической деформации кручением (ИПДК) под давлением 6 ГПа на N=10 оборотов при комнатной температуре. В микроструктуре, исследованной с помощью просвечивающей электронной микроскопии, удалось обнаружить частицы выделившихся фаз после отжига, имеющие различную морфологию. Деформация приводит к увеличению выделившихся частиц после отжига. Был проведен рентгенофазовый анализ, который показал приближение параметров решетки α -фазы после деформации и отжига при 700 °С к значениям параметров чистого титана. Таким образом, в материале происходят процессы старения, сопровождающиеся распадом пересыщенного твердого раствора и выделением частиц вторых фаз. Показаны результаты измерения микротвердости титана при различных состояниях. Комбинированная обработка, состоящая из ИПДК при N=5 оборотов, отжига при 700 °С и дополнительной деформации ИПДК при N=5 оборотов, позволила получить рекордную прочность для технически чистого титана Grade 4.

Ключевые слова: технически чистый титан Grade 4; ультрамелкозернистая структура; интенсивная пластическая деформация кручением; наночастицы; старение.

Благодарности: Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 20-03-00614). Авторы благодарят научных сотрудников НИИ ФПМ УГАТУ А.В. Ганеева и В.Д. Ситдикова за помощь в проведении экспериментальной части работы. Исследования выполнены с использованием оборудования центра коллективного пользования «Нанотех» УГАТУ.

Статья подготовлена по материалам докладов участников X Международной школы «Физическое материаловедение» (ШФМ-2021), Тольятти, 13–17 сентября 2021 года.

Для цитирования: Реязпова Л.Р., Валиев Р.Р., Усманов Э.И., Валиев Р.З. Исследование старения и механических свойств наноструктурного титана // Вектор науки Тольяттинского государственного университета. 2021. № 3. С. 67–73. DOI: 10.18323/2073-5073-2021-3-67-73.

ВВЕДЕНИЕ

В медицинской промышленности требуются инструменты, обладающие повышенными свойствами, такими как прочность, пластичность коррозионностойкость и т. п. Титан и его сплавы являются весьма подходящими материалами для медицинского применения, совмещая в себе высокие механические свойства, отличную коррозионную стойкость и биосовместимость [1–3]. При этом возникает потребность в повышении предела прочности чистых титанов. Процессы легирования позволяют повысить предел прочности титанов,

но понижают качество коррозионной стойкости. Помимо легирования одним из возможных способов повышения прочности является создание ультрамелкозернистой (УМЗ) структуры с использованием интенсивных пластических деформаций (ИПД) [4; 5]. В качестве методов пластической деформации применяются равноканальное угловое прессование [6; 7] и интенсивная пластическая деформация кручением (ИПДК) [8; 9].

Несмотря на высокие показатели твердости и прочности после ИПД, пластичность в материале не удовлетворяет запрашиваемым свойствам. В связи с этим существует необходимость повысить пластические свойства

с сохранением уровня прочности. Увеличения пластичности без потери прочности можно достичь термическим воздействием. Так, в работе [10] с помощью низкотемпературного отжига авторы добились одновременного увеличения пластичности субмикроструктурного материала VT1-0 (после деформационной обработки) при сохранении его высокой прочности. Оптимальные механические свойства получены в результате отжига при 450 °С в течение 1 ч за счет выделения второй фазы на границах зерен в процессе термообработки. VT1-0 является аналогом исследуемого в данной работе титана Grade 4. Отличие состоит в большем содержании железа в составе титана Grade 4. В работе [11] в титане класса 4 при 600 °С и более высоких температурах наблюдали растворение частиц, богатых железом. Это способствовало частичному превращению $\alpha \rightarrow \beta$ и привело к выделению наноразмерных частиц β -фазы, которые придали существенное упрочнение материалу после термической обработки.

С учетом вышесказанного целесообразно исследовать процессы выделений частиц в чистых титанах для повышения механических свойств без потери биосовместимости и коррозионной стойкости. На сегодняшний день в открытом доступе имеется очень мало литературы, где описывается влияние высокотемпературных отжигов на структуру и свойства УМЗ чистых титанов. В данной работе изучается природа выделений в технически чистом титане Grade 4, имеющем малое процентное содержание железа в количестве 0,4 % вес.

Цель работы – исследование комплексного воздействия деформации и термической обработки на технически чистый титан Grade 4.

ОБРАЗЦЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

В качестве материала для исследований использовался технически чистый титан Grade 4 в горячекатаном состоянии, химический состав, вес. %: 99,65 Ti; 0,4 Fe; 0,01 Si; 0,07 C; 0,01 Co; 0,02 Sn и 0,07 Cr.

Цилиндрические образцы с размерами $\varnothing 12 \times 3,5$ мм² деформировали на установке интенсивной пластической деформации кручения под гидростатическим давлением СКРУДЖ-200. Деформация при комнатной температуре и давлении 6 ГПа проводилась при следующем режиме: $N=10$ оборотов (количество оборотов); скорость вращения пуансона – 0,2 об/мин. После деформации были получены образцы диаметром 20 мм и высотой 1,1 мм.

Измерение микротвердости проводилось методом Виккерса с индентором алмазной пирамидкой на приборе Duramin. Для получения среднего значения для каждого состояния было измерено не менее 40 отпечатков.

Структуру изучали в просвечивающем электронном микроскопе (ПЭМ) JEOL JEM-2100. Образцы для микроскопа предварительно были утонены с помощью абразивной бумаги до толщин 100–150 мкм. Для окончательной обработки образцов применили электрохимическое полирование, осуществленное на TenuPol-5 фирмы Struers. Обработка заключается в утонении с противоположных сторон образца-анода двумя струями электролита. Электролит составом CH_3OH , $\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$, HCl (59:35:6) охлаждался с помощью жидкого азота до температуры –30 °С.

Рентгенофазовый анализ (РФА) провели на рентгеновском дифрактометре Rigaku Ultima IV. В эксперименте применена рентгеновская трубка с медным катодом ($\lambda = 1,540562 \cdot \text{Å}$). Сканирование 2θ проводилось от $2\theta=30$ – 120° с шагом сканирования $0,02^\circ$ и выдержкой на точке 2 с. Образцы для рентгеноструктурного анализа готовили по стандартным методикам полирования металлов, исключив операцию травления. Качественный состав определяли сравнением интенсивностей линий и межплоскостных расстояний d_{hkl} с эталонными значениями.

Механические испытания на одноосное растяжение проводили на универсальной испытательной машине Instron 5982 со скоростью перемещения траверсы 0,024 мм/мин на образцах с рабочей длиной 4 мм.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

Для выбора термической обработки горячекатаные образцы и образцы после ИПДК были подвергнуты отжигам на различные температуры в течение 30 мин.

На горячекатаном материале наблюдается высокая микротвердость при 700 °С, постепенный спад значений начинается при 750 °С. В процессе увеличения температуры отжига деформированного материала выше 350 °С происходит снижение микротвердости, связанное с ростом зерен в структуре образца [12]. Однако при температуре выше 600 °С и до 700 °С значения твердости повышаются довольно резко. Далее с повышением температуры микротвердость изменяется незначительно, несмотря на то, что в структуре при температуре 700 °С происходит интенсивный рост зерен. Средний размер зерен после данного отжига превысил 5 мкм. В обоих состояниях происходит рост микротвердости при 700 °С, что говорит об упрочняющих процессах при такой температуре.

Таким образом, для дальнейшего изучения была выбрана температура отжига титана 700 °С.

В горячекатаном состоянии в структуре титана наблюдаются неравноосные зерна, размеры варьируются от 5 мкм и выше (рис. 1 а). ИПДК привело к формированию ультрамелкозернистой однородной структуры с размером зерен около 100 нм и высокой плотностью дислокаций (рис. 1 б) [13–15]. В обоих случаях не наблюдается выделение частиц.

После отжига при 700 °С горячекатаного титана наблюдается рекристаллизованная структура, состоящая из крупных зерен около 5 мкм. В некоторых областях находятся мелкие выделения в форме пластин средней ширины 30 нм и длины 300 нм. Они расположены по телу зерна и на границах (рис. 2 а). Присутствуют сферические выделения среднего размера 50 нм, расположенные неравномерно по материалу.

На деформированном титане после отжига наблюдаются выделения эллипсоидной формы и мелкие сферические выделения (рис. 2 б). Мелкие выделения среднего размера 70 нм расположены как в теле зерна, так и по его границам, но при этом находятся лишь в некоторых областях, в каждом зерне не наблюдаются. Ширина эллипсоидных выделений варьируется от 40 до 150 нм, а длина – от 100 до 350 нм.

По данным ПЭМ был произведен расчет объемной доли выделившихся выделений: для отожженного

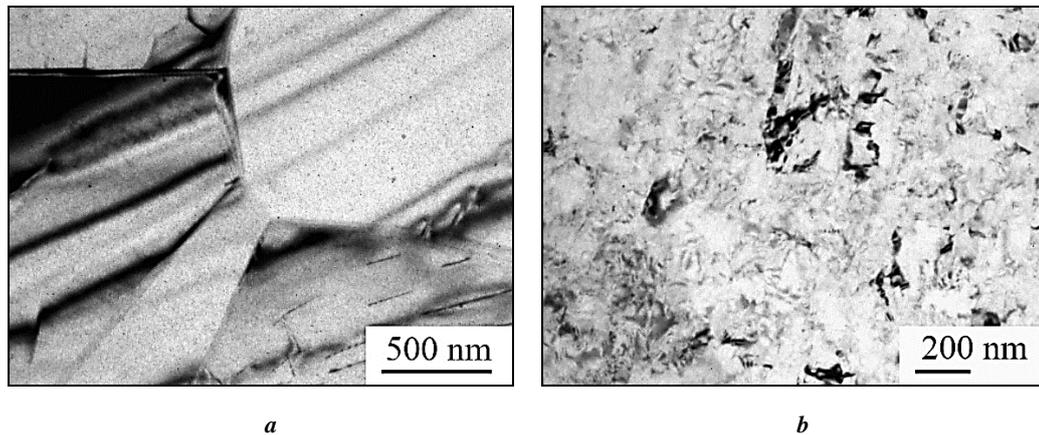


Рис. 1. Типичный вид микроструктуры горячекатаного (а) и деформированного методом ИПДК (b) титана Grade 4
Fig. 1. Typical appearance of the microstructure of hot-rolled (a) and HPT-deformed (b) Grade 4 titanium

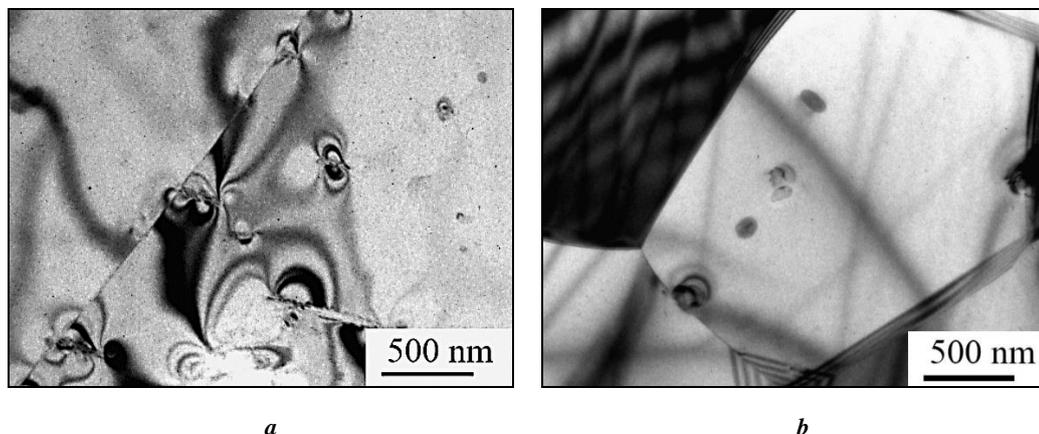


Рис. 2. ПЭМ-изображения отожженного горячекатаного (а) и отожженного деформированного (b) титана Grade 4
Fig. 2. TEM-images of the annealed hot-rolled (a) and annealed deformed (b) Grade 4 titanium

горячекатаного состояния – 5 %, для отожженного деформированного – 6,9 %. Для всех состояний был проведен рентгенофазовый анализ (РФА), который показал изменение решетки α -фазы (таблица 1).

После отжига горячекатаного материала и после ИПДК происходит уменьшение параметра решетки α -фазы [16]. Деформация с последующим отжигом приводит к самому сильному изменению решетки, по сравнению с горячекатаным состоянием, и значения параметров становятся наиболее близкими к чистому титану.

После отжига горячекатаного титана произошло некоторое увеличение микротвердости с 237 до 250 HV. Формирование ультрамелкозернистой структуры после деформации кручением привело к значительному повышению микротвердости до 353 HV. После отжига деформированного состояния микротвердость понизилась вплоть до 266 HV, при этом она всё же остается больше, чем отожженном горячекатаном состоянии.

Для того чтобы получить еще более высокие значения прочностных характеристик, была применена комбинированная обработка материала в виде деформации и термического отжига титана Grade 4: ИПДК $n=5$ оборотов, отжиг при 700 °C и дополнительная деформация ИПДК $n=5$ оборотов. Таким образом, удалось получить

высокое значение микротвердости, которое составило 423 ± 8 HV.

Для сравнения прочности и пластичности были проведены механические испытания на одноосное растяжение всех пяти состояний (рис. 3, таблица 2).

Отжиг горячекатаного материала приводит к повышению механических свойств. После ИПДК наблюдается высокая прочность в сочетании с малой пластичностью [17–19]. Дальнейший отжиг деформированного состояния привел к увеличению пластичных свойств с заметной потерей прочности. Наибольшую прочность имеет материал в состоянии комбинированной обработки деформации и отжига с последующей дополнительной деформацией, достигая высоких значений 1335 МПа, при этом он имеет самую низкую пластичность. Самые высокие значения пластичности наблюдаются у состояний, подверженных отжигу.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

При изучении микроструктур отожженных состояний, как горячекатаного, так и деформированного, наблюдаются выделившиеся частицы различной морфологии. После отжига деформированного материала объемная доля этих выделений больше, по сравнению

Таблица 1. Результаты РФА и микротвердости титана Grade 4 в различных состояниях структуры
Table 1. The results of XPA and microhardness of Grade 4 titanium in various structure states

| Состояние | Микротвердость, HV | Параметры решетки, нм |
|--------------------------------------|--------------------|-----------------------|
| Горячекатаный | 237±2 | a=0,2953 c=0,4693 |
| ИПДК | 353±7 | a=0,2959 c=0,4689 |
| Горячекатаный + отжиг 700 °С | 250±6 | a=0,2951 c=0,4689 |
| ИПДК + отжиг 700 °С | 266±5 | a=0,2950 c=0,4687 |
| ВТ1-0 (Бюро национальных стандартов) | | a=0,2950 c=0,4687 |

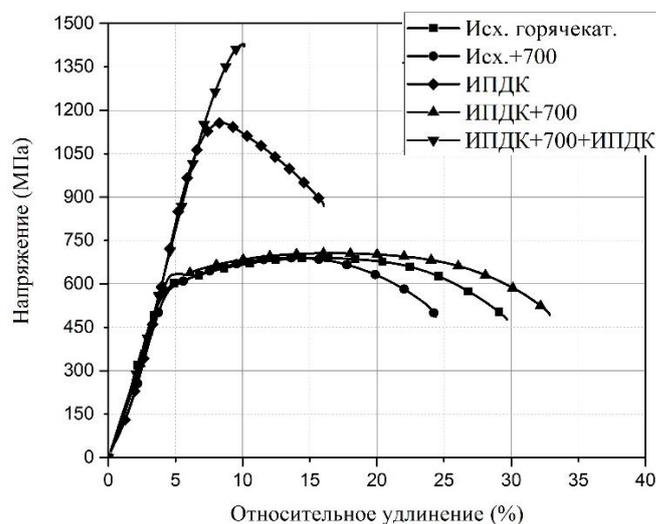


Рис. 3. Кривые «напряжение – деформация» титана Grade 4 в различных структурных состояниях
Fig. 3. Stress-strain curves of Grade 4 titanium in various structure states

Таблица 2. Механические свойства титана Grade 4 в различных структурных состояниях
Table 2. Mechanical properties of Grade 4 titanium in various structure states

| Состояние | $\sigma_{0,2}$, МПа | σ_b , МПа | ϵ , % |
|------------------------------|----------------------|------------------|----------------|
| Горячекатаный | 504,3 | 679,6 | 23,9 |
| Горячекатаный + отжиг 700 °С | 541,8 | 727,5 | 27,4 |
| ИПДК | 1015,2 | 1172,8 | 8,9 |
| ИПДК + отжиг 700 °С | 603,9 | 716,9 | 30,8 |
| ИПДК + отжиг 700 °С + ИПДК | 1203,9 | 1335,9 | 0,9 |

с горячекатаным состоянием после отжига. ИПДК способствует выделению большего количества частиц (рис. 2). В работе [10] при высоких температурах отжига в деформированном ВТ1-0 выделились частицы, которые были индентифицированы как соединения нитрида титана $TiN_{0,26}$ и $TiC_{0,3}N_{0,7}$, а авторами [20] в микроструктуре деформированного образца ВТ1-0 при 450 °С и выше обнаружены дисперсные частицы интерметаллидов Ti_5Si_3 , Ti_2Fe и $TiSi_2$.

В данном исследовании рентгенофазовый анализ показал изменение параметров решетки α -фазы, а именно максимальное приближение параметров к чистому титану после отжига (таблица 1), связанное с распадом пересыщенного твердого раствора. Данные процессы обусловлены присутствием в материале примесей Fe, которые способствуют выделению частиц вторых фаз. Определение точного химического состава частиц требует дальнейших экспериментов, так как рентгенофазовый анализ и снятые с найденных частиц электронограммы в ПЭМ указывают на то, что частицы не относятся к соединениям, найденным в работах [10; 20].

Результаты проведенных исследований технически чистого титана Grade 4 позволяют сделать выводы о протекающих процессах старения в материале после отжига при 700 °С.

Формирование УМЗ структуры приводит к повышению прочностных характеристик. Несмотря на потерю прочности после отжига ИПДК титана, твердость остается высокой для такого состояния, что говорит о влиянии выделившихся частиц на свойства титана Grade 4.

Деформация кручением с отжигом при 700 °С и дополнительной деформацией позволила получить сочетание УМЗ структуры с выделившимися из твердого раствора наночастицами. Такая комбинированная обработка сопровождается увеличением прочности до рекордных для технически чистого титана значений.

ВЫВОДЫ

1. Показано, что при отжиге 700 °С в технически чистом титане Grade 4 возможны процессы старения, сопровождающиеся выделением наночастиц вторых фаз из твердого раствора.

2. Объемная доля выделившихся наночастиц в деформированном состоянии после отжига увеличивается, что, скорее всего, является следствием ускоренной диффузии в УМЗ титане при его нагреве.

3. Комбинированная обработка, состоящая из ИПДК, отжига и последующей ИПДК-обработки, приводит к увеличению прочности до рекордных значений для технически чистого титана Grade 4 – 1200 МПа, с потерей пластических свойств. Отожженные состояния в горячекатаном и УМЗ материале показали высокую пластичность, что говорит о возможности повышения пластичности после комбинированной обработки. Дальнейшее исследование будет направлено на преобразование режима комбинированной обработки для получения высокой прочности с сохранением на высоком уровне пластичности.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Valiev R.Z., Parfenov E.V., Raab G.I., Semenova I.P. Study and development of nanostructured metals for production of medical implants and equipment // *Materials. Technologies. Design*. 2019. Vol. 1. № 1. P. 42–47.
2. Блинова А.В., Румянцев В.А. Наноматериалы в практике современной стоматологии (Обзор литературы) // *Стоматология*. 2021. № 100. С. 103–109. DOI: [10.17116/stomat2021100021103](https://doi.org/10.17116/stomat2021100021103).
3. Froes F.H., Qian M. *Titanium in Medical and Dental Applications*. Duxford: Woodhead Publishing, 2018. 630 p. DOI: [10.1016/B978-0-12-812456-7.00014-7](https://doi.org/10.1016/B978-0-12-812456-7.00014-7).
4. 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.
5. Рааб Г.И., Алешин Г.Н., Фахретдинова Э.И., Рааб А.Г., Асфандияров Р.Н., Аксенов Д.А., Кодиров И.С. Перспективы развития новых опытных коммерческих методов интенсивной пластической деформации // *Materials. Technologies. Design*. 2019. Т. 1. № 2. С. 48–57.
6. Евдокимова Ю.А. Изучение структуры и механических свойств материалов после равноканального углового прессования // *Актуальные исследования*. 2020. № 10-1. С. 71–75.
7. Фаизова С.Н., Рааб Г.И., Аксенов Д.А., Фаизов И.А., Зарипов Н.Г., Семенов В.И., Фаизов Р.А. Неоднородность деформации при равноканальном угловом прессовании и влияние геометрии оснастки на пластическое течение // *Деформация и разрушение материалов*. 2015. № 1. С. 15–20.
8. Valiev R.Z. Superior strength in ultrafine-grained materials produced by SPD processing // *Materials Transactions*. 2014. Vol. 55. № 1. P. 13–18.
9. Zhilyaev A.P., Sergeev S.N., Langdon T.G. Electron backscatter diffraction (EBSD) microstructure evolution in HPT copper annealed at a low temperature // *Journal of Materials Research and Technology - JMR&T*. 2014. Vol. 53. № 4. P. 338–343. DOI: [10.1016/j.jmrt.2014.06.008](https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2014.06.008).
10. Казаченок М.С., Панин А.В., Иванов Ю.Ф., Почивалов Ю.И., Валиев Р.З. Влияние термического отжига на механическое поведение технического титана ВТ1-0, имеющего субмикроструктурную структуру в поверхностном слое или в объеме материала // *Физическая мезомеханика*. 2005. Т. 8. № 4. С. 37–47.
11. Dyakonov G.S., Mironov S., Enikeev N., Semenova I.P., Valiev R.Z., Semiatin S.L. Annealing behavior of severely-deformed titanium Grade 4 // *Materials science and engineering A-structural materials properties microstructure and processing*. 2019. Vol. 742. P. 89–101. DOI: [10.1016/j.msea.2018.10.122](https://doi.org/10.1016/j.msea.2018.10.122).
12. Ибатуллин А.Р., Дьяконов Г.С. Микроструктура и механические свойства ультрамелкозернистого сплава ВТ8М-1 при горячей деформации и отжигах // *Молодежный вестник Уфимского государственного авиационного технического университета*. 2020. № 2. С. 47–51.

13. Андреещенко В.А. Роль интенсивной пластической деформации при получении наноструктурных материалов // Труды университета. 2019. № 1. С. 35–39.
 14. 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. № 6. P. 525–531. DOI: [10.3103/S1052618818060079](https://doi.org/10.3103/S1052618818060079).
 15. Борисов А.С., Наумов А.А., Борисова А.Ю., Зотов О.Г., Цеменко В.Н. Влияние интенсивной пластической деформации на формирование микроstructures сплавов цветных металлов // Технология металлов. 2020. № 10. С. 40–47.
 16. Zhou W.C., Sahara R., Tsuchiya K. First-principles study of the phase stability and elastic properties of Ti-X alloys (X = Mo, Nb, Al, Sn, Zr, Fe, Co, and O) // Journal of Alloys and Compounds. 2017. Vol. 727. P. 579–595. DOI: [10.1016/j.jallcom.2017.08.128](https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.08.128).
 17. Останина Т.В., Швейкин А.И., Трусов П.В. Измельчение зеренной структуры металлов и сплавов при интенсивном пластическом деформировании: экспериментальные данные и анализ механизмов // Вестник Пермского национального исследовательского политехнического университета. Механика. 2020. № 2. С. 85–111. DOI: [10.15593/perm.mech/2020.2.08](https://doi.org/10.15593/perm.mech/2020.2.08).
 18. Шарифуллина Э.Р., Швейкин А.И., Трусов П.В. Обзор экспериментальных исследований структурной сверхпластичности: эволюция микроstructures материалов и механизмы деформирования // Вестник Пермского национального исследовательского политехнического университета. Механика. 2018. № 3. С. 103–127. DOI: [10.15593/perm.mech/2018.3.11](https://doi.org/10.15593/perm.mech/2018.3.11).
 19. Черетаева А.О., Шурыгина Н.А., Глезер А.М. Влияние мегаластической деформации в камере Бриджмена на фазовые превращения, коррозионное поведение и микротвердость титана марок VT1-00 и VT1-0 // Вектор науки Тольяттинского государственного университета. 2020. № 1. С. 77–85. DOI: [10.18323/2073-5073-2020-1-77-85](https://doi.org/10.18323/2073-5073-2020-1-77-85).
 20. Малышева С.П., Салищев Г.А., Галеев Р.М., Даниленко В.Н., Мышляев М.М., Попов А.А. Особенности изменения структуры и механических свойств субмикроструктурного титана при деформации в интервале температур (0,15 - 0,45)Тпл // Физика металлов и металловедение. 2003. Т. 95. № 4. С. 98–105.
- REFERENCES**
1. Valiev R.Z., Parfenov E.V., Raab G.I., Semenova I.P. Study and development of nanostructured metals for production of medical implants and equipment. *Materials. Technologies. Design*, 2019, vol. 1, no. 1, pp. 42–47.
 2. Blinova A.V., Rumyantsev V.A. Nanomaterials in the modern dentistry (review). *Stomatologiya*, 2021, no. 100, pp. 103–109. DOI: [10.17116/stomat2021100021103](https://doi.org/10.17116/stomat2021100021103).
 3. Froes F.H., Qian M. *Titanium in Medical and Dental Applications*. Duxford, Woodhead Publ., 2018. 630 p. DOI: [10.1016/B978-0-12-812456-7.00014-7](https://doi.org/10.1016/B978-0-12-812456-7.00014-7).
 4. 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.
 5. Raab G.I., Aleshin G.N., Fakhretdinova E.I., Raab A.G., Asfandiyarov R.N., Aksenov D.A., Kodirov I.S. Prospects of development of new pilot-commercial SPD methods. *Materials. Technologies. Design*, 2019, vol. 1, no. 2, pp. 48–57.
 6. Evdokimova Yu.A. Studying the structure and mechanical properties of materials after equal channel angular press. *Aktualnye issledovaniya*, 2020, no. 10-1, pp. 71–75.
 7. Faizova S.N., Raab G.I., Aksenov D.A., Faizov I.A., Zaripov N.G., Semenov V.I., Faizov R.A. Strain heterogeneity during ecap and effect of rig geometry on plastic flow. *Deformatsiya i razrushenie materialov*, 2015, no. 1, pp. 15–20.
 8. Valiev R.Z. Superior strength in ultrafine-grained materials produced by SPD processing. *Materials Transactions*, 2014, vol. 55, no. 1, pp. 13–18.
 9. Zhilyaev A.P., Sergeev S.N., Langdon T.G. Electron backscatter diffraction (EBSD) microstructure evolution in HPT copper annealed at a low temperature. *Journal of Materials Research and Technology - JMR&T*, 2014, vol. 53, no. 4, pp. 338–343. DOI: [10.1016/j.jmrt.2014.06.008](https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2014.06.008).
 10. Kazachenok M.C., Panin A.V., Ivanov Yu.F., Pochivalov Yu.I., Valiev R.Z. Effect of thermal annealing on the mechanical behavior of commercial titanium VTL-0 with submicrocrystalline structure in the surface layer or material bulk. *Fizicheskaya mezomekhanika*, 2005, vol. 8, no. 4, pp. 37–47.
 11. Dyakonov G.S., Mironov S., Enikeev N., Semenova I.P., Valiev R.Z., Semiatin S.L. Annealing behavior of severely-deformed titanium Grade 4. *Materials science and engineering A-structural materials properties microstructure and processing*, 2019, vol. 742, pp. 89–101. DOI: [10.1016/j.msea.2018.10.122](https://doi.org/10.1016/j.msea.2018.10.122).
 12. Ibatullin A.R., Dyakonov G.S. Microstructure and mechanical properties of VT8M-1 ultrafine-grained alloy with hot deformation and annealing. *Molodezhnyy vestnik Ufimskogo gosudarstvennogo aviatsionnogo tekhnicheskogo universiteta*, 2020, no. 2, pp. 47–51.
 13. Andreyashchenko V.A. The role of severe plastic deformation when obtaining nanostructural materials. *Trudy universiteta*, 2019, no. 1, pp. 35–39.
 14. 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. DOI: [10.3103/S1052618818060079](https://doi.org/10.3103/S1052618818060079).
 15. Borisov A.S., Naumov A.A., Borisova A.Yu., Zotov O.G., Tsemenko V.N. Effect of severe plastic deformation on formation of microstructure of non-ferrous metal alloys. *Tekhnologiya metallov*, 2020, no. 10, pp. 40–47.
 16. Zhou W.C., Sahara R., Tsuchiya K. First-principles study of the phase stability and elastic properties of Ti-X alloys (X = Mo, Nb, Al, Sn, Zr, Fe, Co, and O). *Journal of Alloys and Compounds*, 2017, vol. 727, pp. 579–595. DOI: [10.1016/j.jallcom.2017.08.128](https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.08.128).
 17. Ostanina T.V., Shveykin A.I., Trusov P.V. The grain structure refinement of metals and alloys under severe

- plastic deformation: experimental data and analysis of mechanisms. *Vestnik Permskogo natsionalnogo issledovatel'skogo politekhnicheskogo universiteta. Mekhanika*, 2020, no. 2, pp. 85–111. DOI: [10.15593/perm.mech/2020.2.08](https://doi.org/10.15593/perm.mech/2020.2.08).
18. Sharifullina E.R., Shveykin A.I., Trusov P.V. Review of experimental studies on structural superplasticity: internal structure evolution of material and deformation mechanisms. *Vestnik Permskogo natsionalnogo issledovatel'skogo politekhnicheskogo universiteta. Mekhanika*, 2018, no. 3, pp. 103–127. DOI: [10.15593/perm.mech/2018.3.11](https://doi.org/10.15593/perm.mech/2018.3.11).
19. 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 Tolyattinskogo gosudarstvennogo universiteta*, 2020, no. 1, pp. 77–85. DOI: [10.18323/2073-5073-2020-1-77-85](https://doi.org/10.18323/2073-5073-2020-1-77-85).
20. Malysheva S.P., Salishchev G.A., Galeev R.M., Danilenko V.N., Myshlyaev M.M., Popov A.A. changes in the structure and mechanical properties of sub-microcrystalline titanium during deformation in a temperature range of (0.15-0.45)Tm. *The Physics of Metals and Metallography*, 2003, vol. 95, no. 4, pp. 390–397.

The research of aging and mechanical properties of nanostructural titanium

© 2021

Luiza R. Rezyapova^{*1}, postgraduate student, engineer of Core Facilities Center “Nanotech”

Roman R. Valiev², PhD (Engineering),

researcher of the Research Institute of Physics of Advanced Materials

Emil I. Usmanov³, bachelor of sciences

Ruslan Z. Valiev⁴, Doctor of Sciences (Physics and Mathematics), Professor,

Director of the Research Institute of Physics of Advanced Materials

Ufa State Aviation Technical University, Ufa (Russia)

*E-mail: luiza.rezyapova.97@mail.ru

¹ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-5582-104X>

²ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-1584-2385>

³ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-1725-4651>

⁴ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-4340-4067>

Abstract: It is known that titanium and its alloys are one of the promising materials in the industry, especially in medicine, due to their excellent biocompatibility and corrosion resistance. The latest modern equipment and instruments used in traumatology, orthopedics, dentistry, etc. demand increasingly higher mechanical properties for materials. In comparison with commercially pure titanium, alloys do not have such high corrosion-resistant properties and biocompatibility. In this regard, improving the mechanical characteristics of a pure material is an urgent issue. The authors studied the effect of annealing on the structure and properties of commercially pure grade 4 titanium in the coarse-grained and ultrafine-grained states. The ultrafine-grained state was obtained using high-pressure torsion (HPT) under the pressure of 6 GPa at N=10 revolutions at room temperature. In the microstructure investigated using transmission electron microscopy, the authors could detect particles of precipitated phases after annealing, which had different morphologies. Deformation leads to an increase in the precipitated particles after annealing. The authors carried out an X-ray phase analysis, which showed the approximation of the lattice parameters of the α -phase after deformation and annealing at 700 °C to the values of the parameters of pure titanium. Thus, aging processes occur in the material, accompanied by the decomposition of the super-saturated solid solution and the release of particles of the second phase. The paper shows the results of titanium microhardness measurements in different states. The combined treatment, consisting of HPT at N=5 revolutions, annealing at 700 °C, and additional HPT deformation at N=5 revolutions, allowed obtaining the record strength for commercially pure grade 4 titanium.

Keywords: commercially pure Grade 4 titanium; ultrafine-grained structure; severe plastic torsion deformation; nanoparticles; aging.

Acknowledgments: The work was financially supported by the Russian Foundation of Fundamental Research (grant No. 20-03-00614). The authors express their gratitude to A.V. Ganeev and V.D. Sitdikov, the researchers of the Research Institute of Physics of Advanced Materials of Ufa State Aviation Technical University, for their assistance in carrying out the experimental part of the work. The research is carried out using the equipment of the Core Facilities enter “Nanotech”.

The paper was written on the reports of the participants of the X International School of Physical Materials Science (SPM-2021), Togliatti, September 13–17, 2021.

For citation: Rezyapova L.R., Valiev R.R., Usmanov E.I., Valiev R.Z. The research of aging and mechanical properties of nanostructural titanium. *Vektor nauki Tolyattinskogo gosudarstvennogo universiteta*, 2021, no. 3, pp. 67–73. DOI: [10.18323/2073-5073-2021-3-67-73](https://doi.org/10.18323/2073-5073-2021-3-67-73).

Получение графеновых структур и нанополимеров с использованием ультразвуковых колебаний

© 2021

Рубаник Василий Васильевич^{1,3}, доктор технических наук, член-корреспондент Национальной академии наук Беларуси, заведующий лабораторией физики металлов

Савицкий Владислав Олегович^{*1,4}, аспирант, младший научный сотрудник

Рубаник Василий Васильевич мл.^{1,5}, доктор технических наук, доцент, директор

Луцко Валерий Федорович¹, старший научный сотрудник

Никифорова Ирина Владимировна¹, заведующий отделом

Буй Хунг Тханг^{2,6}, доктор технических наук, научный сотрудник

Доан Динь Фуонг², доктор наук, директор

¹Институт технической акустики Национальной академии наук Беларуси, Витебск (Республика Беларусь)

²Институт материаловедения Вьетнамской академии наук и технологий, Ханой (Вьетнам)

*E-mail: savok7@list.ru

³ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-0350-1180>

⁴ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-0430-7400>

⁵ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-9268-0167>

⁶ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-3843-7905>

Аннотация: Наноккомпозиты на основе полимера и графена являются одним из классов перспективных материалов. При этом свойства полимерного композиционного материала определяются не только степенью наполнения и природой наполнителя и связующего, но и формой, размером и взаимным расположением частиц наполнителя. Наиболее эффективно разрушение агрегатов наночастиц происходит в жидких средах под действием ультразвуковых колебаний. Предложен способ и разработано лабораторное оборудование для ультразвуковой обработки суспензии мелкодисперсного графита, проведена ультразвуковая обработка (УЗО) мелкодисперсного порошка графита. Получены суспензии на основе графита с растворителем, проведены эксперименты по получению графена методом жидкофазного расслоения графита при ультразвуковом воздействии с разным временем ультразвуковой обработки, проанализированы экспериментальные данные и выбрано оптимальное время УЗО. Представлены результаты исследования влияния основы графитовой суспензии на степень жидкофазного расслоения графита при ультразвуковом воздействии. Синтез графеновых структур с помощью УЗО наиболее эффективен из графитовых суспензий на основе дихлорэтана, бензола и дихлорбензола. Доля выхода графеновых структур составляет до 66 %. Разработана технология получения полимеров, модифицированных графеновыми структурами с помощью ультразвукового диспергирования. На основе графена, синтезированного методом жидкофазного расслоения графита, получены нанополимеры с использованием ультразвуковых колебаний, проведены ДСК-измерения и исследованы прочностные свойства этих нанополимеров. Предел прочности каучуковых полимеров – от 1,9 до 3,6 МПа при различной концентрации графеновых включений. Остаточное удлинение образцов в пределах погрешности не изменилось и составило 200 %.

Ключевые слова: ультразвуковая обработка; графит; графен; жидкофазное расслоение; наноккомпозит; нанополимер; ультразвуковое диспергирование.

Благодарности: Работа выполнена при поддержке БРФФИ (проект № Т19В-009).

Статья подготовлена по материалам докладов участников X Международной школы «Физическое материаловедение» (ШФМ-2021), Тольятти, 13–17 сентября 2021 года.

Для цитирования: Рубаник В.В., Савицкий В.О., Рубаник В.В. мл., Луцко В.Ф., Никифорова И.В., Буй Х.Т., Доан Д.Ф. Получение графеновых структур и нанополимеров с использованием ультразвуковых колебаний // Вектор науки Тольяттинского государственного университета. 2021. № 3. С. 74–83. DOI: 10.18323/2073-5073-2021-3-74-83.

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время графен рассматривается как перспективный материал для электроники, медицины, автомобилестроения и др. Существует достаточно много способов получения графеновых частиц, среди которых можно выделить микрохимическое расслаивание графита, расслаивание графита с использованием химических методов и расслаивание графита в жидкой фазе [1–3]. На данный момент известен ряд методов синтеза графена [1; 3–4], 5 основных из них: микроме-

ханическое расслаивание графита, расслаивание графита химическими методами, выращивание графена методом химического осаждения из газовой фазы, рост графена на подложке SiC, расслаивание графита в жидкой фазе. Высококачественные графеновые листы часто получают методом отслаивания от графита в жидкой фазе [5; 6]. Расщепление кристаллитов графита на отдельные пластинки при помощи ультразвука может происходить как в водном растворе [7–9] в присутствии поверхностно-активных веществ [10–11], так и в неводных растворах [12–14]. Задачей данных исследований

является повышение производительности процесса получения графена из графита за счет применения интенсивной ультразвуковой обработки суспензии графита в кавитационном режиме.

Проведение ультразвуковой обработки (УЗО) суспензии в режиме кавитации позволит существенно интенсифицировать процесс диспергирования графита по плоскостям спайности за счет дополнительного воздействия энергии схлопывания пузырьков. В этом случае импульс энергии передается от жидкости частицам графита за более короткое время, но с заметно большей силой, что способствует интенсификации разрушения частиц графита.

Кавитационный порог – интенсивность ультразвука, ниже которой кавитационные явления не наблюдаются. Необходимо отметить, что он сильно зависит от природы жидкости, ее температуры и наличия в ней так называемых зародышей кавитации, в качестве которых выступают исходные частицы графита и вновь образующиеся наночастицы графена. При этом снижение вязкости жидкости и ее поверхностного натяжения сопровождается и снижением порога кавитации.

Графеновые структуры, синтезированные данным методом, находят свое применение в качестве компонентов в композитных материалах, прозрачных проводящих пленках, энергетических накопителях, а также в биотехнологиях [15–17].

Широкое использование наночастиц в композиционных материалах сдерживается склонностью наночастиц к слипанию и образованию агрегатов, поскольку слипание наночастиц препятствует взаимодействию их поверхности с другими материалами. Естественно, разрушение таких агрегатов позволит более полно использовать весь потенциал наночастиц. Известно, что наиболее эффективно разрушение агрегатов наночастиц происходит в жидких средах под действием ультразвуковых колебаний (ультразвуковое диспергирование наночастиц). Ультразвуковая обработка позволяет получать высокодисперсные (средний размер частиц – микроны и доли микрон), однородные и химически чистые суспензии [18]. В частности, для повышения степени диспергирования наполнителя в каучуковой матрице процессы приготовления водной суспензии наполнителя и ее смешения с латексом проводят с применением ультразвука. Следует отметить, что управление степенью диспергирования наночастиц в твердом материале, тонких пленках, гелях и жидкостях является одной из актуальных задач на пути различных применений наночастиц.

Цель работы – получение графеновых структур путем воздействия растворителей на графитовые структуры для расслоения их плоскостей спайности с использованием ультразвуковых колебаний при избыточном гидростатическом давлении, а также получение полимеров на их основе.

МЕТОДИКА ПРОВЕДЕНИЯ ИССЛЕДОВАНИЙ

Для получения графеновых структур был выбран способ, который обеспечивает сохранность структуры монослоев исходного графита и исключает процессы их кислородного окисления [19]. В качестве растворителя был взят дихлорбензол как наиболее предпочтительный

в предположении химического разрушения наиболее слабых связей между слоями в графитовых структурах. Для приготовления суспензии графита использовали 900 мг порошкообразного графита высокой чистоты марки Aldrich, CAS номер 7782-42-5, который заливался 150 мл растворителя.

УЗО проводили с помощью генератора УЗГ-2-4М (рис. 1) мощностью 1,5 кВт и частотой 18 кГц с избыточным гидростатическим давлением 2 атм в течение 5 мин, 15 мин, 30 мин и 1 ч в кавитационном режиме. Давление в барокамере обеспечивали с помощью компрессора, мощность ультразвука задавали регуляторами генератора, расчет плотности мощности проводили на основании геометрических параметров барокамеры, ванны обработки и наконечника ультразвукового излучателя, наличие кавитации контролировали по акустическим характеристикам и визуально через смотровое окно барокамеры. В качестве кавитационного порога принимали значение плотности мощности ультразвука, при котором наблюдалось стабильное изменение акустических характеристик системы. Исследование кавитации проводилось на кавитометре INDICATOR IC-3M. Образцы высушенных суспензий с фиксированной концентрацией графита были исследованы методом рентгеновского дифракционного анализа на дифрактометре ДРОН-2, оборудованном рентгеновской трубкой с железным анодом.

Исследование морфологии образцов проводили на аттестованном сканирующем электронном микроскопе высокого разрешения “Mira” фирмы “Tescan” (Чехия) с рентгеноспектральным анализатором фирмы “Oxford Instruments Analytical” (Великобритания). Ускоряющее напряжение при съемке составляло 20 кВ.

Для получения полимеров использовали каучук натуральный вальцованный SVR-3L (Вьетнам) и пленкообразующий блоксополимер ЛЕСТОСИЛ (ЛС-СМ). В качестве добавок применялись диоксид кремния (20 % мас.) и графеновые углеродные частицы (0 % мас., 1 % мас., 10 % мас. и 20 % мас. от массы полимера). Зависимости напряжения-деформации при растяжении определяли следующим образом: образец, имеющий форму двойной лопатки, растягивался с постоянной скоростью, и регистрировались приложенная нагрузка и удлинение. После этого вычислялись напряжения. Испытания проводили на испытательной машине ИП 5158-5, оснащенной микропроцессорным блоком ПО-4, который обеспечивал прием и преобразование информации в цифровую форму от силоизмерителя, растрового датчика перемещения траверсы и конечных выключателей и осуществлял контроль этих параметров.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

Установлено, что исходный графит имел интенсивный пик в области $2\theta \approx 33,8^\circ$. В процессе УЗО интенсивность этого пика уменьшалась по мере снижения концентрации графита в суспензии и роста концентрации графеновых частиц. Поскольку однослойным графеновым частицам не может принадлежать рефлекс 002, интенсивность исходной линии изменялась [19] в зависимости от времени ультразвуковой обработки (рис. 2). УЗО в течение 15 мин привела к наибольшему уменьшению интенсивности пика 002. При обработке в течение

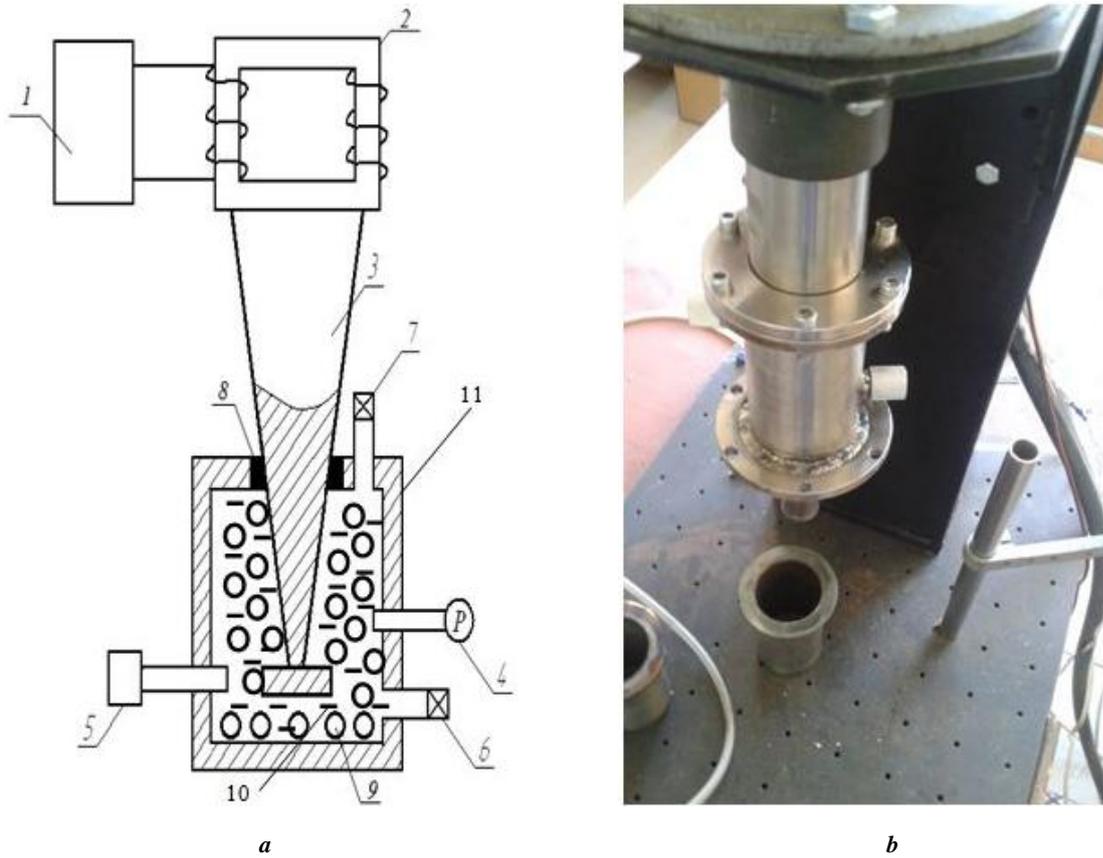


Рис. 1. Схема (а) и внешний вид (б) ультразвукового узла установки для жидкофазного расслоения графита:
 1 – ультразвуковой генератор; 2 – магнестрикционный преобразователь; 3 – волновод; 4 – манометр;
 5 – кавитометр; 6 – отверстие для слива; 7 – клапан избыточного давления; 8 – уплотнительная прокладка;
 9 – мелкодисперсный графит; 10 – растворитель; 11 – барокамера
Fig. 1. Scheme (a) and appearance (b) of ultrasonic unit of the device for the graphite liquid-phase exfoliation:
 1 – ultrasonic generator; 2 – magnetostrictive transducer; 3 – wave conductor; 4 – manometer;
 5 – cavitation indicator; 6 – drain hole; 7 – pressure relief valve; 8 – sealing gasket;
 9 – finely-dispersed graphite; 10 – solvent; 11 – low-pressure chamber

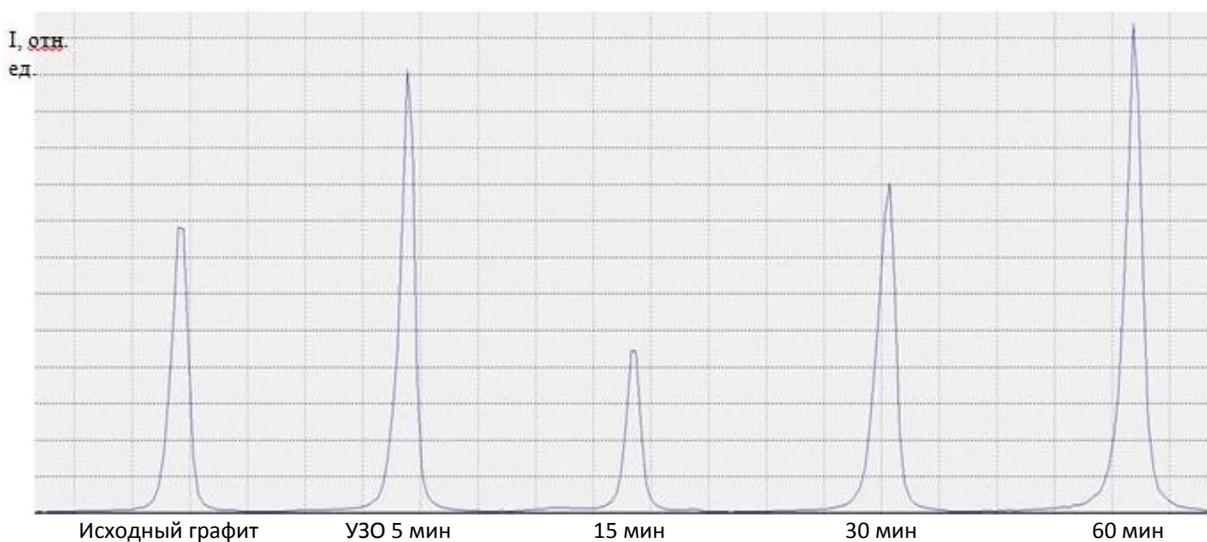


Рис. 2. Зависимость интенсивности линии 002 от времени УЗО
Fig. 2. The dependence of 002 line intensity on the UST time

30 мин интенсивность пика 002 начала расти. Это означает, что частицы графена начали агломерировать, в процессе чего образовывались многослойные графеновые структуры. При УЗО суспензии на основе ДМФ растворителя в течение 30 мин графеновые частицы агломерируют в многослойные графеновые структуры менее активно. УЗО в течение 5 мин к расслоению графита не привела. Толщина отдельных слоев после УЗО уменьшается с 32 до 13 нм (рис. 3).

Исходя из результатов, представленных на рис. 2, можно заметить влияние растворителя на степень жидкофазного расслоения графита на графеновые структуры. Для оценки этого влияния были выбраны бензол, диметилформамид, ортоксилол, ацетон, дихлорбензол и дихлорэтан. Оптимальным временем ультразвуковой

обработки является 15 мин (рис. 4). УЗО суспензий на основе дихлорбензола, бензола и дихлорэтана приводит к наибольшему уменьшению интенсивности пика 002, что свидетельствует о расслоении графита на графеновые структуры. Наименее интенсивный пик принадлежит суспензии на основе дихлорэтана. Доля выхода графеновых структур составляет до 66 %. УЗО суспензий на основе ацетона, ортоксилола и диметилформамида к расслоению графита не привела.

Добавление графеновых структур приводит к изменению цвета полученных полимеров. Проведенные ДСК-измерения (рис. 5) позволили установить, что в материале в интервале температур от 200 до 300 °С наблюдается разложение пластификатора. Затем идет разложение эластомера в интервале от 340 до 385 °С и от 440 до 480 °С.

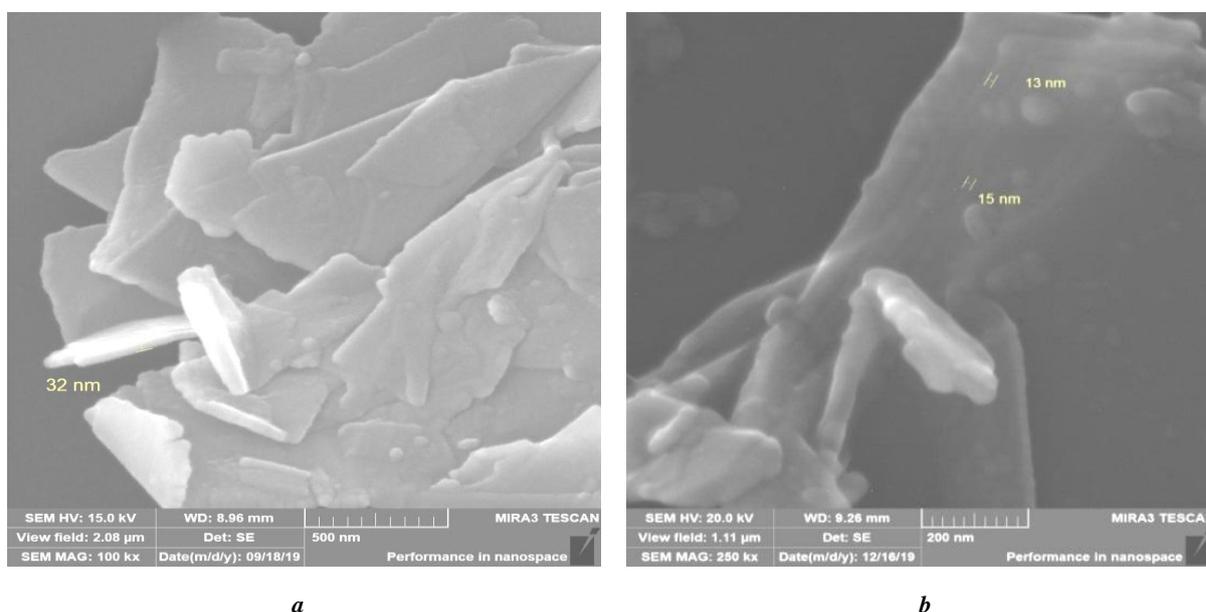


Рис. 3. СЭМ-снимки морфологии поверхности исходного графита (а) и обработанной УЗК графитовой суспензии на основе дихлорбензола в течение 15 мин (б)
Fig. 3. SEM-photographs of the initial graphite surface morphology (a) and of dichlorobenzene-based graphite suspension US-treated during 15 min. (b)

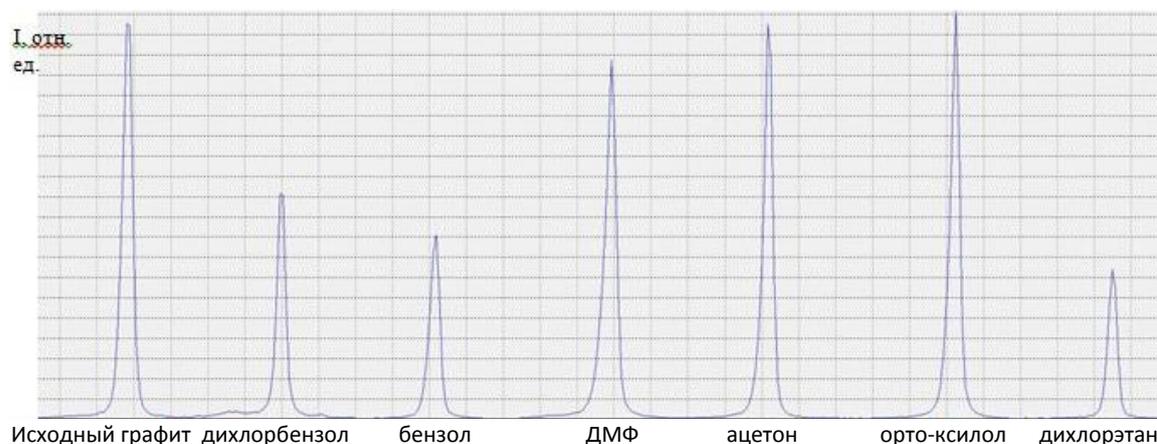
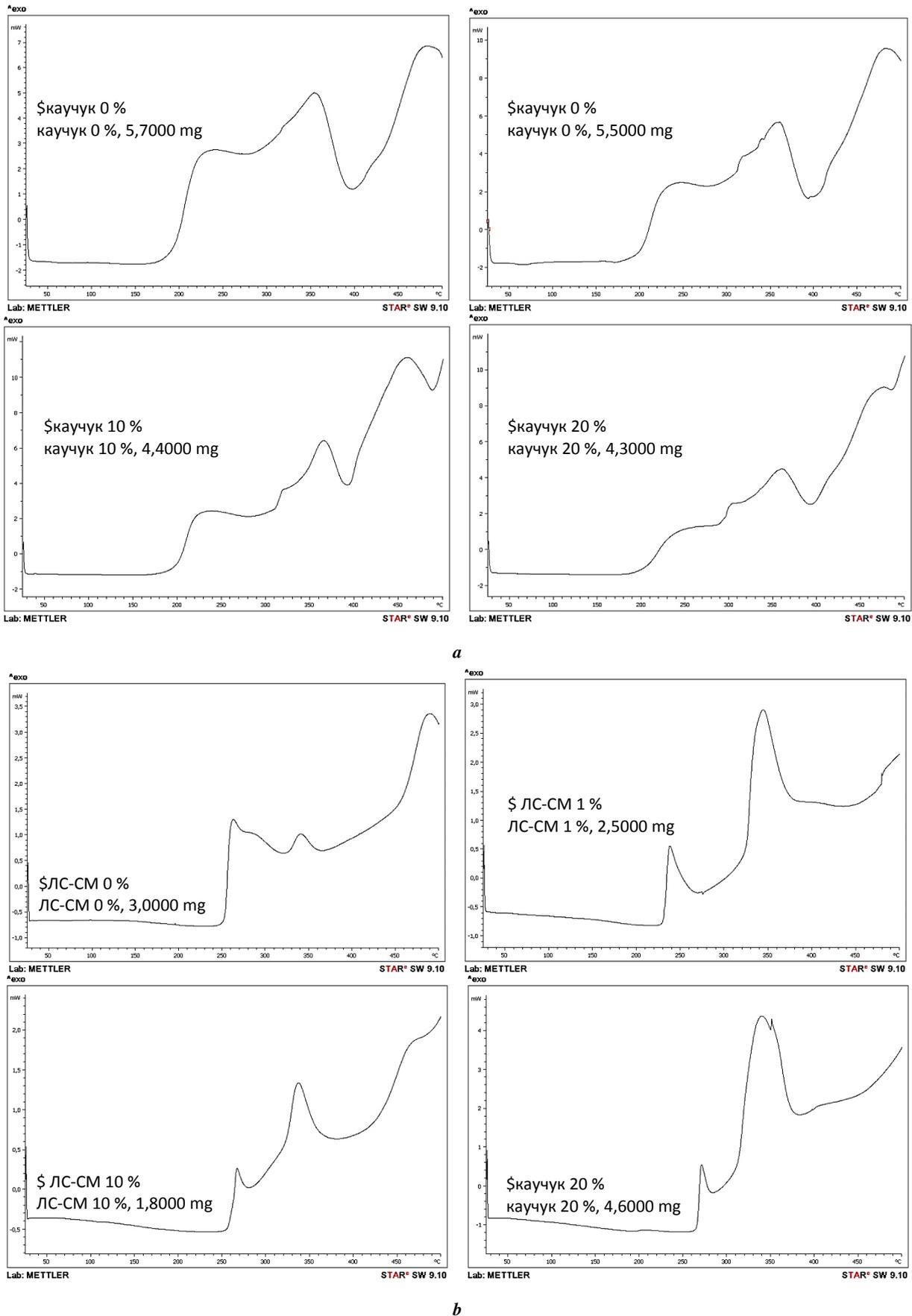


Рис. 4. Интенсивность линии 002 после УЗО графитовых суспензий на основе растворителей
Fig. 4. 002 line intensity after UST of graphite suspensions based on solvents



b

Рис. 5. DSC-кривые полимеров на основе каучука (a) и ЛС-СМ (b) с различными концентрациями графеновых добавок
Fig. 5. DSC-curves of rubber-based polymers (a) and LS-SM (b) with different concentrations of graphene additives

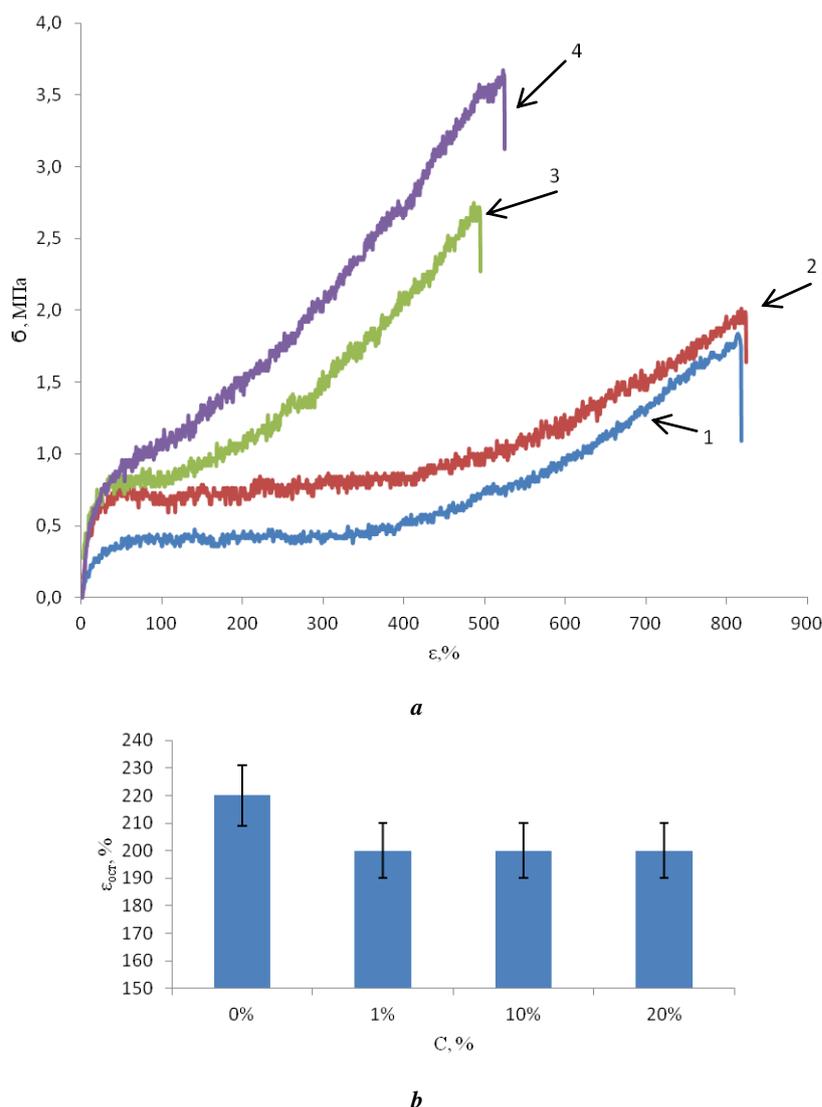


Рис. 6. Кривая растяжения (а) и остаточное удлинение (б) нанополимеров из натурального каучука с различными концентрациями графеновых включений:
 1 – 0 % мас.; 2 – 1 % мас.; 3 – 10 % мас.; 4 – 20 % мас.
Fig. 6. Elongation curve (a) and residual elongation (b) of nanopolymers based on natural rubber with different concentrations of graphene inclusions:
 1 – 0 % wt.; 2 – 1 % wt.; 3 – 10 % wt.; 4 – 20 % wt.

Исследованы прочностные свойства полученных полимеров (рис. 6, рис. 7). Предел прочности полимера из натурального каучука без графеновых добавок составил 1,9 МПа. При увеличении концентрации графеновых добавок наблюдается рост прочности и уменьшение относительного удлинения. Так, при добавлении 1 % мас. графеновых структур предел прочности увеличился до 2 МПа, а относительное удлинение не изменилось. При добавлении 10 % мас. графеносодержащей добавки наблюдается резкий рост предела прочности до 2,7 МПа и уменьшение относительного удлинения при разрыве с 810 до 480 %. Предел прочности полимера с добавлением 20 % мас. графеносодержащей добавки составил 3,6 МПа, относительное удлинение при разрыве выросло до 510 % (рис. 6 а) [20]. Остаточное удлинение образцов в пределах погрешности не изменилось и составило 200 % (рис. 6 б).

При исследовании полимера из ЛС-СМ зависимости при увеличении концентрации графеновых включений не обнаружено. Предел прочности составил от 0,26 до 0,47 МПа, а относительное удлинение – от 6,6 до 9,8 % (рис. 7 а), что соответствует результатам, полученным в [21]. При добавлении 20 % мас. графеновых структур упругая составляющая деформации больше, чем в образце, в котором графеновые добавки отсутствуют и для которого предел прочности ниже, однако упругая составляющая меньше, чем при добавлении 20 % мас. графеновых структур. Остаточное удлинение составило от 2 до 6 % (рис. 7 б).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Полученные результаты расширяют научные представления о методах получения графеновых структур с применением УЗО, об особенностях полимерных

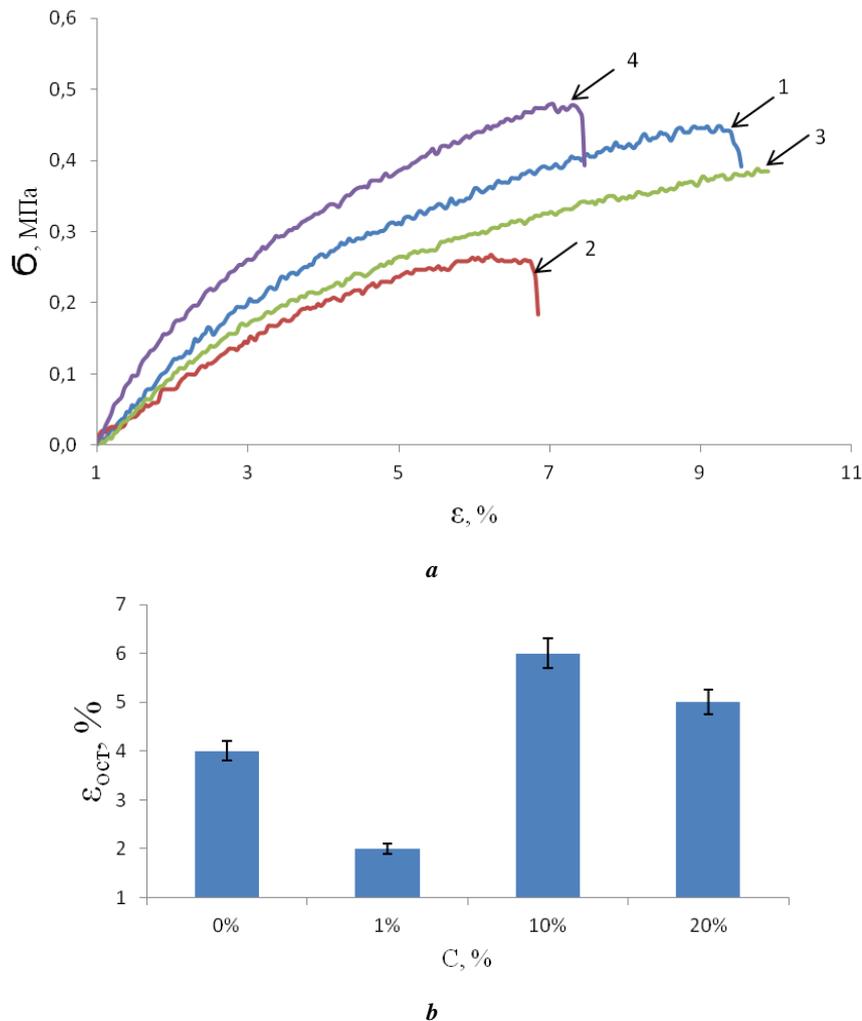


Рис. 7. Кривая растяжения (а) и остаточное удлинение (б) нанополимеров на основе ЛС-СМ с различными концентрациями графеновых включений: 1 – 0 % мас.; 2 – 1 % мас.; 3 – 10 % мас.; 4 – 20 % мас.

Fig. 7. Elongation curve (a) and residual elongation (b) of nanopolymers based on LS-SM with different concentrations of graphene inclusions: 1 – 0 % wt.; 2 – 1 % wt.; 3 – 10 % wt.; 4 – 20 % wt.

нанокompозитов, модифицированных графеновыми структурами с применением ультразвука. Они позволяют управлять прочностными характеристиками полимерной составляющей резиновых смесей и вулканизатов, что дает возможность получать материалы с заданными прочностными характеристиками. Разработана технология получения нанокompозитных полимеров, наполненных синтезированным графеном при использовании ультразвукового воздействия, которая позволит расширить ассортимент продукции каучуковых предприятий, повысить рентабельность шинных производств и качество выпускаемых шин.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

Исследовано влияние мощности ультразвуковых колебаний и времени УЗО на степень расслоения графита. Изучено влияние основы суспензии на время УЗО до максимального расслоения графита и предотвращения

его агломерации в многослойные структуры. Установлено, что при получении графеновых структур с помощью УЗО графитовых суспензий на основе растворителя наиболее эффективными являются дихлорэтан, бензол и дихлорбензол. Доля выхода графеновых структур составляет до 66 %.

Анализ экспериментальных данных показал, что оптимальным является получение графена методом жидкофазного расслоения с помощью ультразвуковой обработки в течение 15 мин из суспензий на основе дихлорбензола в кавитационном режиме.

Разработана технология и получены полимеры, модифицированные графеновыми структурами с помощью ультразвукового диспергирования. Добавление графеновых включений в полимеры приводит к росту их прочностных характеристик. Предел прочности полимеров на основе каучука с добавлением 20 % графеновых структур составляет 3,6 МПа, что в два раза больше, чем без добавления.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Novoselov K.S., Fal'ko V.I., Colombo L., Gellert P.R., Schwab M.G., Kim K. A roadmap for graphene // *Nature*. 2012. Vol. 490. № 7419. P. 192–200.
- Soldano C., Mahmood A., Dujardin E. Production, properties and potential of graphene // *Carbon*. 2010. Vol. 48. № 8. P. 2127–2150.
- Yang S.K., Zhuo K.L., Sun D., Wang X.H., Wang J.J. Preparation of graphene by exfoliating graphite in aqueous fulvic acid solution and its application in corrosion protection of aluminum // *Journal of Colloid and Interface Science*. 2019. Vol. 543. P. 263–272.
- Novoselov K.S., Jiang D., Schedin F., Booth T.J., Khotkevich V.V., Morozov S.V. Two-dimensional atomic crystals // *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*. 2005. Vol. 102. № 30. P. 10451–10453.
- Lotya M., Hernandez Y., King P.J., Smith R.J., Nicolosi V., Karlsson L.S., Blighe F.M., De S., Wang Z.M., McGovern I.T., Duesberg G.S., Coleman J.N. Liquid phase production of graphene by exfoliation of graphite in surfactant/water solutions // *Journal of the American Chemical Society*. 2009. Vol. 131. № 10. P. 3611–3620.
- Khan U., O'Neill A., Lotya M., De S., Coleman J.N. High-concentration solvent exfoliation of graphene // *Small*. 2010. Vol. 6. № 7. P. 864–871.
- Los S., Duclaux L., Alvarez L., Hawelek L., Duber S., Kempinski W. Cleavage and size reduction of graphite crystal using ultrasound radiation // *Carbon*. 2013. Vol. 55. P. 53–61.
- Vadukumpully S., Paul J., Valiyaveetil S. Cationic surfactant mediated exfoliation of graphite into graphene flakes // *Carbon*. 2009. Vol. 47. № 14. P. 3288–3294.
- Goodwin D.G., Adeleye A.S., Sung L., Ho K.T., Burgess R.M., Petersen E.J. Detection and quantification of graphene-family nanomaterials in the environment // *Environmental Science and Technology*. 2018. Vol. 52. № 8. P. 4491–4513.
- Yang S.K., Wang C., Zhang S., Zhuo K. Research progress in preparation of graphene and its composites based on ionic liquids // *Scientia Sinica Chimica*. 2016. Vol. 46. № 12. P. 1277–1291.
- Dong L., Chen Z.X., Zhao X.X., Ma J.H., Lin S., Li M.X., Bao Y., Chu L.Q., Leng K., Lu H.B., Loh K.P. A non-dispersion strategy for large-scale production of ultra-high concentration graphene slurries in water // *Nature Communications*. 2018. Vol. 9. Article number 76.
- Wang X.Q., Fulvio P.F., Baker G.A., Veith G.M., Unocic R.R., Mahurin S.M., Chi M.F., Dai S. Direct exfoliation of natural graphite into micrometre size few layers grapheme sheets using ionic liquids // *Chemical Communications*. 2010. Vol. 46. № 25. P. 4487–4489.
- Li X.L., Zhang G.Y., Bai X.D., Sun X.M., Wang X.R., Wang E., Dai H.J. Highly conducting graphene sheets and Langmuir-Blodgett films // *Nature Nanotechnology*. 2008. Vol. 3. № 9. P. 538–542.
- Zhang B., Chen T.J. Study of ultrasonic dispersion of graphene nanoplatelets // *Materials*. 2019. Vol. 12. № 11. Article number 1757.
- Tung T.T., Yock J., Alotaibi F.K., Nine M.J., Karunagan R., Krebsz M., Nguyen G.T., Tran D.N.H., Feller J.F., Losic D. Graphene oxide-assisted liquid phase exfoliation of graphite into graphene for highly conductive film and electromechanical sensors // *ACS Applied Materials and Interfaces*. 2016. Vol. 8. № 25. P. 16521–16532.
- Zhang L., Peng D., Liang R.P., Qiu J.D. Graphene-based optical nanosensors for detection of heavy metal ions // *TRAC-Trends in Analytical Chemistry*. 2018. Vol. 102. P. 280–289.
- Song Y., Luo Y.N., Zhu C.Z., Li H., Du D., Lin Y.H. Recent advances in electrochemical biosensors based on graphene two-dimensional nanomaterials // *Biosensors and Bioelectronics*. 2016. Vol. 76. № SI. P. 195–212.
- Muthoosamy K., Manickam S. State of the art and recent advances in the ultrasound-assisted synthesis, exfoliation and functionalization of graphene derivatives // *Ultrasonics Sonochemistry*. 2017. Vol. 39. P. 478–493.
- Байтимбетова Б.А., Верменичев Б.М., Рябикин Ю.А., Мансуров З.А. Получение графеновых структур в графите с бензолом при воздействии ультразвука // *Горение и плазмохимия*. 2013. Т. 11. № 1. С. 76–82.
- Долинская Р.М., Прокопчук Н.Р., Коровина Ю.В. Модификация синтетических каучуков с целью улучшения упруго-прочностных свойств эластомерных композиций // *Труды БГТУ. Серия 2: Химические технологии, биотехнология, геоэкология*. 2015. № 4. С. 29–36.
- Волкова Т.С., Исаев А.Ю., Петрова А.П., Журавлева П.Л. Особенности влияния наносиликатов на изменение свойств различных полимерных и клеящих систем // *Клеи. Герметики. Технологии*. 2013. № 1. С. 16–20.

REFERENCES

- Novoselov K.S., Fal'ko V.I., Colombo L., Gellert P.R., Schwab M.G., Kim K. A roadmap for graphene. *Nature*, 2012, vol. 490, no. 7419, pp. 192–200.
- Soldano C., Mahmood A., Dujardin E. Production, properties and potential of graphene. *Carbon*, 2010, vol. 48, no. 8, pp. 2127–2150.
- Yang S.K., Zhuo K.L., Sun D., Wang X.H., Wang J.J. Preparation of graphene by exfoliating graphite in aqueous fulvic acid solution and its application in corrosion protection of aluminum. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2019, vol. 543, pp. 263–272.
- Novoselov K.S., Jiang D., Schedin F., Booth T.J., Khotkevich V.V., Morozov S.V. Two-dimensional atomic crystals. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 2005, vol. 102, no. 30, pp. 10451–10453.
- Lotya M., Hernandez Y., King P.J., Smith R.J., Nicolosi V., Karlsson L.S., Blighe F.M., De S., Wang Z.M., McGovern I.T., Duesberg G.S., Coleman J.N. Liquid phase production of graphene by exfoliation of graphite in surfactant/water solutions. *Journal of the American Chemical Society*, 2009, vol. 131, no. 10, pp. 3611–3620.
- Khan U., O'Neill A., Lotya M., De S., Coleman J.N. High-concentration solvent exfoliation of graphene. *Small*, 2010, vol. 6, no. 7, pp. 864–871.
- Los S., Duclaux L., Alvarez L., Hawelek L., Duber S., Kempinski W. Cleavage and size reduction of graphite crystal using ultrasound radiation. *Carbon*, 2013, vol. 55, pp. 53–61.

8. Vadukumpully S., Paul J., Valiyaveetil S. Cationic surfactant mediated exfoliation of graphite into graphene flakes. *Carbon*, 2009, vol. 47, no. 14, pp. 3288–3294.
9. Goodwin D.G., Adeleye A.S., Sung L., Ho K.T., Burgess R.M., Petersen E.J. Detection and quantification of graphene-family nanomaterials in the environment. *Environmental Science and Technology*, 2018, vol. 52, no. 8, pp. 4491–4513.
10. Yang S.K., Wang C., Zhang S., Zhuo K. Research progress in preparation of graphene and its composites based on ionic liquids. *Scientia Sinica Chimica*, 2016, vol. 46, no. 12, pp. 1277–1291.
11. Dong L., Chen Z.X., Zhao X.X., Ma J.H., Lin S., Li M.X., Bao Y., Chu L.Q., Leng K., Lu H.B., Loh K.P. A non-dispersion strategy for large-scale production of ultra-high concentration graphene slurries in water. *Nature Communications*, 2018, vol. 9, article number 76.
12. Wang X.Q., Fulvio P.F., Baker G.A., Veith G.M., Unocic R.R., Mahurin S.M., Chi M.F., Dai S. Direct exfoliation of natural graphite into micrometre size few layers grapheme sheets using ionic liquids. *Chemical Communications*, 2010, vol. 46, no. 25, pp. 4487–4489.
13. Li X.L., Zhang G.Y., Bai X.D., Sun X.M., Wang X.R., Wang E., Dai H.J. Highly conducting graphene sheets and Langmuir-Blodgett films. *Nature Nanotechnology*, 2008, vol. 3, no. 9, pp. 538–542.
14. Zhang B., Chen T.J. Study of ultrasonic dispersion of graphene nanoplatelets. *Materials*, 2019, vol. 12, no. 11, article number 1757.
15. Tung T.T., Yock J., Alotaibi F.K., Nine M.J., Karunakaran R., Krebsz M., Nguyen G.T., Tran D.N.H., Feller J.F., Losic D. Graphene oxide-assisted liquid phase exfoliation of graphite into graphene for highly conductive film and electromechanical sensors. *ACS Applied Materials and Interfaces*, 2016, vol. 8, no. 25, pp. 16521–16532.
16. Zhang L., Peng D., Liang R.P., Qiu J.D. Graphene-based optical nanosensors for detection of heavy metal ions. *TRAC-Trends in Analytical Chemistry*, 2018, vol. 102, pp. 280–289.
17. Song Y., Luo Y.N., Zhu C.Z., Li H., Du D., Lin Y.H. Recent advances in electrochemical biosensors based on graphene two-dimensional nanomaterials. *Biosensors and Bioelectronics*, 2016, vol. 76, no. SI, pp. 195–212.
18. Muthoosamy K., Manickam S. State of the art and recent advances in the ultrasound-assisted synthesis, exfoliation and functionalization of graphene derivatives. *Ultrasonics Sonochemistry*, 2017, vol. 39, pp. 478–493.
19. Baytimbetova B.A., Vermenichev B.M., Ryabikin Yu.A., Mansurov Z.A. Getting grapheme structures in graphite with benzene at affecting of ultrasonic. *Gorenie i plazmokhimiya*, 2013, vol. 11, no. 1, pp. 76–82.
20. Dolinskaya R.M., Prokopcuk N.R., Korovina Yu.V. Modification of synthetic rubber to improve the elastic and strength properties of the elastomeric composition. *Trudy BGTU. Seriya 2: Khimicheskie tekhnologii, biotekhnologiya, geoekologiya*, 2015, no. 4, pp. 29–36.
21. Volkova T.S., Isaev A.Yu., Petrova A.P., Zhuravleva P.L. Special aspects of influence of nanosilicates on the change in the properties of different polymeric and bonding systems. *Klei. Germetiki. Tekhnologii*, 2013, no. 1, pp. 16–20.

Obtaining graphene structures and nanopolymers using ultrasonic vibrations

© 2021

Vasily V. Rubanik^{1,3}, Doctor of Sciences (Engineering),

Corresponding Member of the National Academy of Sciences of Belarus, Head of the Laboratory of Physics of Metals

Vladislav O. Savitsky^{*1,4}, postgraduate student, junior researcher

Vasily V. Rubanik jr.^{1,5}, Doctor of Sciences (Engineering), Associate Professor, Director

Valery F. Lutsko¹, senior researcher

Irina V. Nikiforova¹, Head of department

Bui Hung Thang^{2,6}, Doctor of Sciences (Engineering), researcher

Doan Dinh Phuong², Doctor of Sciences, Director

¹*Institute of Technical Acoustic of the National Academy of Sciences of Belarus, Vitebsk (Republic of Belarus)*

²*Institute of Materials Science of Vietnam Academy of Sciences and Technologies, Hanoi (Vietnam)*

*E-mail: savok7@list.ru

³ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-0350-1180>

⁴ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-0430-7400>

⁵ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-9268-0167>

⁶ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-3843-7905>

Abstract: Graphene-based polymer nanocomposites are considered a promising class of future materials. The degree of filling, the filler and binder nature, and the shape, size, and mutual arrangement of filler particles determine the properties of a polymer composite material. The destruction of nanoparticles aggregates occurs most effectively in liquid media under the action of ultrasonic vibrations. The authors proposed the technique and designed laboratory equipment for ultrasonic treatment of the finely-dispersed graphite suspension, carried out the ultrasonic treatment (UST) of finely-dispersed graphite powder. The suspensions based on graphite with a solvent were obtained. The authors carried out the experiments on producing graphene using the graphite liquid-phase exfoliation method at the ultrasonic treatment with different ultrasonic treatment times, analyzed experimental data, and selected the UST optimal time. The paper contains the results of the study of the effect of the graphite suspension base on the degree of ultrasonic liquid-phase exfoliation of graphite. The most effective synthesis of graphene structures using UST is synthesis from graphite suspensions based on dichloroethane, benzol, and dichlorobenzene. Graphene structures' output ratio amounts to up to 66 %. The authors developed the technology for producing polymers modified with graphene structures using ultrasonic dispersion. Based on

graphene synthesized by the graphite liquid-phase exfoliation, the authors obtained nanopolymers using ultrasonic vibrations, carried out DSC measurements, and studied their strength properties. The limit strength of elastic polymers is from 1.9 to 3.6 MPa at different concentrations of graphene inclusions. The residual elongation of samples within the deviation did not change and amounted to 200 %.

Keywords: ultrasonic treatment; graphite; graphene; liquid-phase exfoliation; nanocomposite; nanopolymer; ultrasonic dispersion.

Acknowledgments: The work is supported by the Belarusian Republican Foundation for Fundamental Research (project No. T19B-009).

The paper was written on the reports of the participants of the X International School of Physical Materials Science (SPM-2021), Togliatti, September 13–17, 2021.

For citation: Rubanik V.V., Savitsky V.O., Rubanik V.V. jr., Lutsko V.F., Nikiforova I.V., Bui H.T., Doan D.P. Obtaining graphene structures and nanopolymers using ultrasonic vibrations. *Vektor nauki Tolyattinskogo gosudarstvennogo universiteta*, 2021, no. 3, pp. 74–83. DOI: 10.18323/2073-5073-2021-3-74-83.

Влияние частиц γ' -фазы на механическое поведение и механизм деформации монокристаллов высокоэнтропийного сплава $(\text{CoCrFeNi})_{94}\text{Ti}_2\text{Al}_4$

© 2021

Сараева Анастасия Александровна, аспирант кафедры физики металлов,
инженер-исследователь лаборатории физики высокопрочных кристаллов
Национальный исследовательский Томский государственный университет, Томск (Россия)

E-mail: Anastasia16-05@yandex.ru

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-0812-2323>

Аннотация: В последнее время интерес исследователей сфокусирован на новом классе гранцентрированных кубических решеток (ГЦК) высокоэнтропийных сплавов (ВЭС), благодаря их уникальным свойствам – высоким значениям коэффициента деформационного упрочнения, хорошей пластичности и вязкому разрушению при низких температурах испытания. Такое сочетание свойств в ГЦК ВЭС достигается в результате смешивания пяти и более элементов в равных атомных пропорциях. Из-за сильной температурной зависимости напряжений на пределе текучести $\sigma_{0,1}(T)$, эти сплавы характеризуются низкими значениями $\sigma_{0,1}$ при температуре выше комнатной, что сдерживает их практическое применение. Дисперсионное упрочнение является эффективным способом достижения высокой прочности и успешно применяется для упрочнения ГЦК ВЭС. В работе проведены исследования влияния старения при 923 К в течение 4 ч и при 1073 К в течение 18 и 30 ч на механическое поведение монокристаллов ГЦК $(\text{CoCrFeNi})_{94}\text{Ti}_2\text{Al}_4$ (ат. %) ВЭС, ориентированных вдоль [001] направления, при растяжении. Старение при 923 К в течение 4 ч и при 1073 К в течение 18 и 30 ч приводит к выделению частиц γ' -фазы, размер и объемная доля которых зависят от температуры и времени старения. Выделение частиц γ' -фазы приводит к росту напряжений на пределе текучести от 47 МПа (старение 923 К, 4 ч) до 226 МПа (старение 1073 К, 30 ч) относительно закаленных кристаллов при 296 К. Установлена зависимость коэффициента деформационного упрочнения, пластичности и максимального уровня напряжений до разрушения от термической обработки. Обсуждаются причины роста напряжений на пределе текучести и коэффициента деформационного упрочнения при выделении частиц γ' -фазы.

Ключевые слова: монокристаллы; высокоэнтропийный сплав $(\text{CoCrFeNi})_{94}\text{Ti}_2\text{Al}_4$; частицы γ' -фазы; скольжение; растяжение.

Благодарности: Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 19-19-00217.

Автор выражает признательность за помощь в обсуждении результатов исследования И.В. Киреевой и Ю.И. Чумлякову.

Статья подготовлена по материалам докладов участников X Международной школы «Физическое материаловедение» (ШФМ-2021), Тольятти, 13–17 сентября 2021 года.

Для цитирования: Сараева А.А. Влияние частиц γ' -фазы на механическое поведение и механизм деформации монокристаллов высокоэнтропийного сплава $(\text{CoCrFeNi})_{94}\text{Ti}_2\text{Al}_4$ // Вектор науки Тольяттинского государственного университета. 2021. № 3. С. 84–90. DOI: 10.18323/2073-5073-2021-3-84-90.

ВВЕДЕНИЕ

В последние годы широкую популярность приобрели высокоэнтропийные сплавы (ВЭС) благодаря своей высокой прочности и коррозионной стойкости по сравнению с чистыми металлами, сталями и традиционными сплавами. Высокоэнтропийные сплавы – это сплавы, которые состоят из пяти и более элементов, при этом атомная концентрация каждого из них варьируется в пределах от 5 до 35 % [1]. По сравнению с традиционными сплавами, где есть атомы одного основного элемента в качестве матрицы, в высокоэнтропийных сплавах в качестве матрицы используют несколько элементов в эквивалентных пропорциях. Главной особенностью ВЭС является высокое значение энтропии смешения [2], которая обеспечивает формирование однофазного неупорядоченного твердого раствора замещения с гранцентрированной кубической (ГЦК), объемно-центрированной кубической (ОЦК) или гексагональной плотноупакованной (ГПУ) решеткой, которая

искажена из-за различия атомных радиусов и большой концентрации составляющих элементов. Кроме этого ВЭС характеризуются замедленной диффузией и эффектом перемешивания [3; 4].

ВЭС с ГЦК решеткой обладают уникальными свойствами по сравнению с чистыми металлами и аустенитными сталями. При температурах ниже 296 К ГЦК ВЭС являются близкими к высокопрочным сплавам, поскольку предел текучести $\sigma_{0,1} \sim G/200$. В состоянии, близком к высокопрочному, они обладают высокой скоростью деформационного упрочнения в сочетании с высокой пластичностью до 60–70 % и отсутствием вязко-хрупкого перехода, который присутствует у аустенитных сталей [5]. Первым и на данный момент одним из самых исследованных ГЦК ВЭС является сплав Кантора FeNiCoCrMn [6]. Применение этого сплава ограничивается низкими прочностными свойствами на пределе текучести $\sigma_{0,1}$ при температурах выше комнатной из-за сильной температурной зависимости напряжений $\sigma_{0,1}(T)$. Для увеличения предела текучести

используют несколько подходов: (1) твердорастворный эффект упрочнения за счет легирования атомами замещения большего атомного радиуса, чем атомы основы, и атомами внедрения [7–9]; (2) дислокационный эффект за счет введения в материал дислокаций и двойников при предварительной низкотемпературной пластической деформации [10]; (3) дисперсионный эффект за счет выделения частиц второй фазы [11; 12]; (4) зернограничный эффект в поликристаллах за счет уменьшения размера зерна [13].

Одним из перспективных ГЦК ВЭС в плане достижения высокого уровня напряжений на пределе текучести $\sigma_{0,1}$ является ГЦК ВЭС $(\text{CoCrFeNi})_{94}\text{Ti}_2\text{Al}_4$ (ат. %). Данный сплав характеризуется высокой энтропией смешения $\Delta S=13,19$ Дж/(моль·К) и средней величиной энергии дефекта упаковки $0,035\text{--}0,04$ Дж/м², при которой эффект деформационного упрочнения может определяться двумя механизмами деформации: скольжением и двойникованием. Легирование атомами Al и Ti большего атомного радиуса, чем атомы основы CoCrFeNi , может способствовать значительному твердорастворному эффекту упрочнения по сравнению с хорошо изученным сплавом Кантора [11; 14]. ГЦК ВЭС $(\text{CoCrFeNi})_{94}\text{Ti}_2\text{Al}_4$ является неэквивалентным, и в нем могут выделяться частицы трех фаз: В2-фаза на основе ОЦК с химическим составом NiAl , $L_{1,2}$ -фаза (γ' -фаза) на основе ГЦК решетки с химическим составом Ni_3Al и $L_{2,1}$ -фаза (фаза Гейслера) на основе ОЦК решетки с химическим составом Ni_2AlTi [11]. Выделение частиц указанных выше фаз приводит к дополнительному эффекту упрочнения, который определяется их размером и объемной долей [10]. Основные работы по влиянию частиц второй фазы на свойства данного сплава были выполнены на поликристаллах ВЭС $(\text{CoCrFeNi})_{94}\text{Ti}_2\text{Al}_4$, показано, что частицы γ' -фазы выделяются в температурном интервале от 923 до 1123 К и их размер слабо увеличивается [15]. Так, при старении при 1073 К в течение 500 ч размер частиц достигает лишь 70 нм [15]. В этом ВЭС частицы γ' -фазы из-за замедленной диффузии очень слабо увеличиваются в размере. Благодаря этому ГЦК ВЭС $(\text{CoCrFeNi})_{94}\text{Ti}_2\text{Al}_4$ характеризуются хорошей термической стабильностью в области высоких температур [15]. Однако систематические исследования механических свойств и физической причины высокого деформационного упрочнения ГЦК ВЭС $(\text{CoCrFeNi})_{94}\text{Ti}_2\text{Al}_4$ и влияния на них частиц второй фазы в литературе на данный момент отсутствуют.

Для исследования эффекта дисперсионного упрочнения использовали старение в течение 4 ч при 923 К и в течение 18 и 30 ч при температуре 1073 К, при которых происходит выделение частиц только γ' -фазы [16]. В ориентации [001] фактор Шмида для скольжения $m_{ск}=0,41$ при деформации растяжением больше, чем для двойникования $m_{\delta\epsilon}=0,23$ [17; 18], таким образом, это позволяет выяснить роль скольжения в деформационном упрочнении ГЦК ВЭС.

Цель работы – исследование механического поведения монокристаллов ГЦК ВЭС $(\text{CoCrFeNi})_{94}\text{Ti}_2\text{Al}_4$, ориентированных вдоль [001] направления, при деформации растяжением при температуре испытания 296 К в однофазном состоянии после закалки и с частицами γ' -фазы.

ОБРАЗЦЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

Монокристаллы ГЦК ВЭС $(\text{CoCrFeNi})_{94}\text{Ti}_2\text{Al}_4$ (ат. %) были получены методом Бриджмена в атмосфере инертного газа гелия. Гомогенизацию образцов проводили в атмосфере инертного газа гелия при температуре 1473 К в течение 24 ч с последующей закалкой в воду. Химический состав монокристаллов был определен после закалки рентгенофлуоресцентным методом с помощью рентгенофлуоресцентного спектрометра XRF-1800 с волновой дисперсией, который позволил определить атомные проценты $\text{Co}=23,63\%$, $\text{Cr}=24,52\%$, $\text{Fe}=24,95\%$, $\text{Ni}=22,6\%$, $\text{Al}=2,51\%$ и $\text{Ti}=1,79\%$ (ат. %). Ориентацию определяли на дифрактометре ДРОН-3М с использованием $\text{Fe}_{K\alpha}$ излучения. Образцы на растяжение в форме двойной лопатки размером $12 \times 2 \times 1,5$ мм³ вырезали на электроискровом станке АРТА 153. Поврежденный поверхностный слой после резки удаляли механической шлифовкой и последующей химической полировкой в электролите 200 мл H_3PO_4 + 50 г CrO_3 в течение 90 с. Для выделения наноразмерных частиц γ' -фазы кристаллы старили при температуре 923 К в течение 4 ч и при 1073 К в течение 18 и 30 ч в атмосфере инертного газа гелия с последующей закалкой в воду. После старения при 923 К в течение 4 ч частицы γ' -фазы имели размер 3–5 нм и объемную долю 3%, а при старении при 1073 К в течение 18 и 30 ч их размер увеличился до 18–25 нм, а объемная доля – до 9–11% [18]. Механические испытания на растяжение при 296 К проводили на установке Instron со скоростью деформации $4 \cdot 10^{-4}$ с⁻¹. Поверхность деформированных образцов исследовали на оптическом микроскопе KEYENCE VHX-2000. Тонкие фольги получали методом двухструйной электрополировки на приборе TenuPol-5 при комнатной температуре и приложенном напряжении 12,5 В в электролите, содержащем 20% серной кислоты в этиловом спирте. Электронно-микроскопические исследования проводили на электронном микроскопе JEOL 2010 при ускоряющем напряжении 200 кВ.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

На рис. 1 представлены $\sigma(\epsilon)$ -кривые течения и соответствующие им изменения коэффициента деформационного упрочнения $\theta=d\sigma/d\epsilon$ от степени деформации для четырех структурных состояний [001]-монокристаллов ГЦК ВЭС $(\text{CoCrFeNi})_{94}\text{Ti}_2\text{Al}_4$ (ат. %) при деформации растяжением при температуре испытания 296 К.

Вид $\sigma(\epsilon)$ -кривых течения и поведение коэффициента деформационного упрочнения $\theta=d\sigma/d\epsilon$ от степени деформации показывают, что в [001]-монокристаллах пластическое течение начинается со стадии II линейного упрочнения, как в ГЦК металлах и сплавах замещения и внедрения, ориентированных для множественного сдвига при деформации скольжением [5]. После завершения стадии II наблюдается падение θ и происходит переход к стадии III динамического возврата. Анализ поведения зависимости $\theta(\epsilon)$ (рис. 1 б) показал, что переход к стадии III динамического возврата зависит от способа термообработки. При увеличении размера частиц γ' -фазы переход к стадии III происходит после меньшей степени деформации. Так, переход к стадии III происходит после 18% пластической деформации при

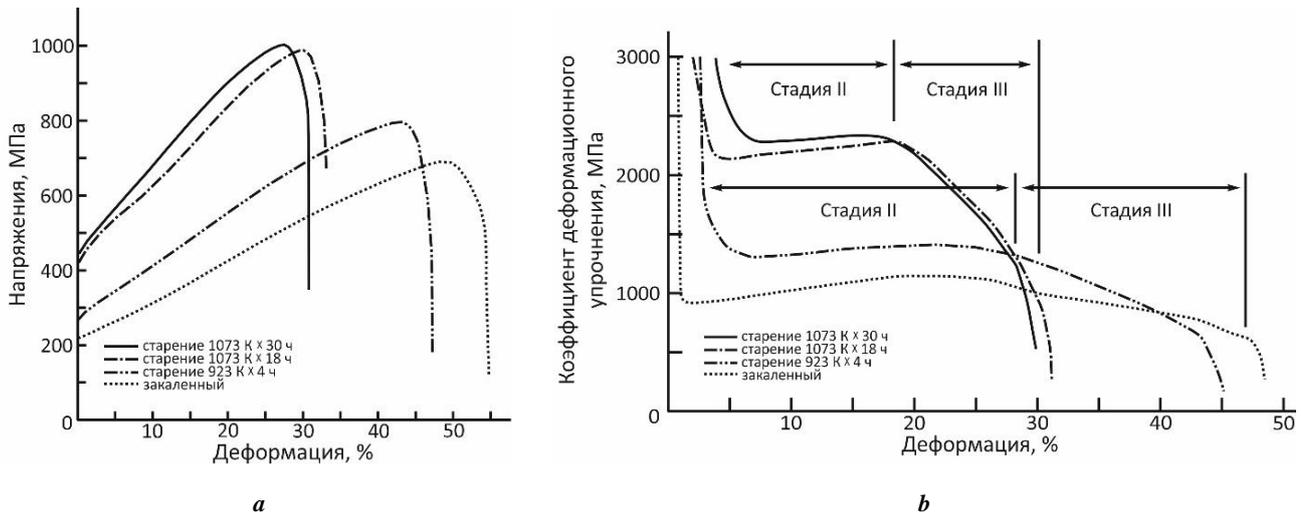


Рис. 1. Зависимости $\sigma(\epsilon)$ -кривых течения (а) и $\theta(\epsilon)$ -кривых (б) для монокристаллов высокоэнтропийного сплава $(\text{CoCrFeNi})_{94}\text{Ti}_2\text{Al}_4$ при деформации растяжением при температуре испытания 296 К
Fig. 1. The dependencies of $\sigma(\epsilon)$ -flow curves (a) and $\theta(\epsilon)$ -curves (b) for single crystals of high-entropy alloy $(\text{CoCrFeNi})_{94}\text{Ti}_2\text{Al}_4$ during tensile deformation at the test temperature of 296 K

размере частиц γ' -фазы 18–25 нм (старение при 1073 К в течение 18 и 30 ч) и после 28 % в закаленных монокристаллах и монокристаллах с частицами γ' -фазы размером 3–5 нм (старение при 923 К в течение 4 ч).

Анализ $\sigma(\epsilon)$ -кривых течения показывает, что выделение частиц γ' -фазы приводит к росту напряжений на пределе текучести $\sigma_{0,1}$. При выделении частиц γ' -фазы размером 3–5 нм прирост напряжений $\sigma_{0,1}$ составляет $\Delta\sigma_{0,1} = \sigma_{0,1}^{4ч} - \sigma_{0,1}^{зак} = 47$ МПа, а при выделении частиц размером 18–25 нм напряжения увеличиваются на $\Delta\sigma_{0,1} = \sigma_{0,1}^{18ч} - \sigma_{0,1}^{зак} = 202$ МПа и $\Delta\sigma_{0,1} = \sigma_{0,1}^{30ч} - \sigma_{0,1}^{зак} = 226$ МПа относительно закаленных монокристаллов. Следует отметить, что близкие значения $\Delta\sigma_{0,1}$, наблюдаемые при старении при 1073 К в течение 18 и 30 ч, обусловлены близким размером частиц γ' -фазы 18–25 нм, которые медленно растут с увеличением времени старения при одной температуре в результате замедленной диффузии [15].

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Известно, что при выделении когерентных частиц вклад в упрочнение на пределе текучести $\sigma_{0,1}$ определяется упругими полями напряжений, возникающими из-за несоответствия параметров кристаллических решеток частицы и матрицы, и описывается известным соотношением Герольда – Хаберкорна [19; 20]:

$$\sigma_{0,1} = 3MG|E|^{3/2} \left(\frac{fr}{b} \right)^{1/2}, \quad (1)$$

где $M=3$ – фактор Тейлора;
 $G=81000$ МПа при 296 К – модуль сдвига исходной фазы;
 $E=\Delta a/a_m=26 \cdot 10^{-4}$ – параметр несоответствия матрицы a_m и частицы γ' -фазы a_p ($\Delta a = a_m - a_p$);

f – объемная доля частиц, оцененная с помощью просвечивающей электронной микроскопии;
 r – радиус частицы в плоскости скольжения;
 $b=0,25$ нм – модуль вектора Бюргера полной скользящей дислокации $a/2\langle 110 \rangle$.

Оценка вклада по соотношению (1) показала, что при размере частиц γ' -фазы 3–5 нм и объемной доле 3 % вклад в упрочнение на пределе текучести $\sigma_{0,1}$ составляет 53 МПа, он увеличивается до 205 и 227 МПа при размере частиц 18–25 нм и объемной доле 9–11 %. Оцененные по соотношению (1) значения хорошо согласуются с экспериментальными значениями $\Delta\sigma_{0,1}$ (таблица 1).

В таблице 1 представлены значения коэффициента деформационного упрочнения на линейной стадии $\theta_{II} = d\sigma/d\epsilon$, максимального уровня напряжений до разрушения σ_{max} и пластичности δ , которые, как и напряжения на пределе текучести $\sigma_{0,1}$, зависят от термической обработки. Видно, что $\theta_{II} = d\sigma/d\epsilon$ и σ_{max} увеличиваются с увеличением размера частиц, а пластичность, напротив, уменьшается относительно закаленных кристаллов. Максимальные значения $\theta_{II} = d\sigma/d\epsilon$ и σ_{max} и минимальная пластичность наблюдаются после старения при 1073 К в течение 30 ч. Для всех термических обработок различие $\Delta\sigma_{max}$ превышает прирост напряжений на пределе текучести $\Delta\sigma_{0,1}$ в 1,3–2,3 раза.

Исследования дислокационной структуры показали, что после закалки и выделения частиц γ' -фазы в [001]-монокристаллах при 296 К развивается планарная структура с плоскими скоплениями дислокаций (рис. 2). В закаленных [001]-монокристаллах ВЭС $(\text{CoCrFeNi})_{94}\text{Ti}_2\text{Al}_4$ с величиной энергии дефекта упаковки $\gamma_0=0,035-0,040$ Дж/м² планарная структура развивается в результате подавления поперечного скольжения винтовых дислокаций за счет твердорастворного эффекта упрочнения от атомов Al и Ti большего атомного радиуса, чем размер атомов основы ВЭС и ближнего

Таблица 1. Механические свойства монокристаллов высокоэнтропийного сплава $(\text{CoCrFeNi})_{94}\text{Ti}_2\text{Al}_4$ при деформации растяжением при 296 К в зависимости от термической обработки
Table 1. Mechanical properties of single crystals of high-entropy alloy $(\text{CoCrFeNi})_{94}\text{Ti}_2\text{Al}_4$ during tensile deformation at 296 K depending on thermal treatment

| Обработка | $\sigma_{0,1}$, МПа | $\Delta\sigma_{0,1}$, МПа | $\theta_{II}=d\sigma/d\varepsilon$, МПа | σ_{\max} , МПа | $\Delta\sigma_{\max}$, МПа | δ , % |
|---------------|----------------------|----------------------------|--|-----------------------|-----------------------------|--------------|
| Закаленный | 219 | – | 1100 | 690 | – | 50 |
| 923 К × 4 ч | 266 | 47 | 1500 | 798 | 108 | 43 |
| 1073 К × 18 ч | 421 | 202 | 2200 | 990 | 300 | 30 |
| 1073 К × 30 ч | 445 | 226 | 2300 | 1004 | 314 | 28 |

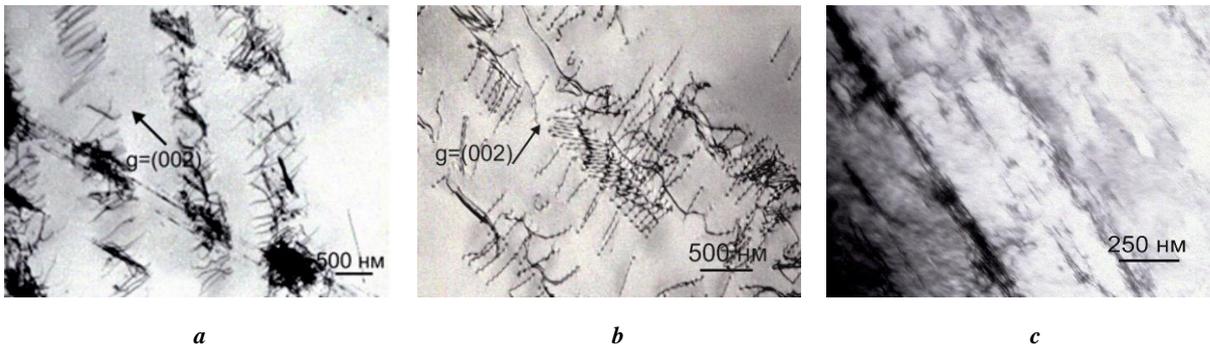


Рис. 2. Дислокационная структура закаленных и состаренных $[001]$ -монокристаллов высокоэнтропийного сплава $(\text{CoCrFeNi})_{94}\text{Ti}_2\text{Al}_4$ при деформации растяжением 5 % при 296 К:
a – закаленный; **b** – старение 923 К × 4 ч; **c** – старение 1073 К × 30 ч

Fig. 2. Dislocation structure of quenched and aged $[001]$ -single crystals of a high-entropy alloy $(\text{CoCrFeNi})_{94}\text{Ti}_2\text{Al}_4$ during tensile deformation of 5 % at 296 K: **a** – quenched; **b** – aging 923 K × 4 h; **c** – aging 1073 K × 30 h

порядка [21], а при выделении частиц γ' -фазы – с дополнительным фактором, связанным с разупрочнением действующей системы при срезании наноразмерных частиц γ' -фазы скользящими дислокациями [12].

При развитии планарной структуры в закаленных и с частицами γ' -фазы $[001]$ -монокристаллах с увеличением степени деформации происходит образование мультиполей. В монокристаллах с частицами γ' -фазы размером 18–25 нм мультиполи образуются после меньшей степени деформации, чем в закаленных кристаллах. Мультиполи, подобно двойникам, являются препятствиями для движения скользящих дислокаций и приводят к дополнительным эффектам упрочнения по сравнению с дислокационными барьерами. Следовательно, увеличение коэффициента деформационного упрочнения $\theta_{II}=d\sigma/d\varepsilon$ на линейной стадии в $[001]$ -монокристаллах связано с зависимостью образования мультиполей от размера частиц или термической обработки.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1. При старении при 923 К в течение 4 ч и при 1073 К в течение 18 и 30 ч монокристаллов высокоэнтропийного сплава $(\text{CoCrFeNi})_{94}\text{Ti}_2\text{Al}_4$ происходит выделение когерентных наноразмерных частиц γ' -фазы, упорядоченных по типу $L1_2$, размером 3–5 и 18–25 нм и объемной долей 3 и 9–11 % соответственно. Частицы γ' -фазы

приводят к росту напряжений на пределе текучести относительно закаленных кристаллов при 296 К на 47 МПа и 202 и 226 МПа после старения при 923 К в течение 4 ч и при 1073 К в течение 18 и 30 ч соответственно.

2. Коэффициент деформационного упрочнения, пластичность и напряжения перед разрушением при растяжении зависят от термической обработки и размера частиц при старении. Максимальные значения $\theta_{II}=d\sigma/d\varepsilon=2300$ МПа и $\sigma_{\max}=1004$ МПа и минимальная пластичность 28 % наблюдаются после старения при 1073 К в течение 30 ч.

3. Высокий коэффициент деформационного упрочнения $\theta_{II}=d\sigma/d\varepsilon=2300$ МПа в $[001]$ -монокристаллах с размером частиц 18–25 нм после старения при 1073 К в течение 30 ч связан с образованием мультиполей на ранней степени деформации по сравнению с закаленными кристаллами и с кристаллами, содержащими частицы γ' -фазы меньшего размера.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Yeh J.-W., Chen Y.-L., Lin S.-J., Chen S.-K. High-entropy alloys – a new era of exploration // Materials science forum. 2007. Vol. 560. P. 1–9.
2. Древаль Л.А., Агравал П.Г., Турчанин М.А. Высокоэнтропийные сплавы как материалы, имеющие

- в основе множество базовых элементов // Научный Вестник Донбасской государственной машиностроительной академии. 2014. Т. 32. № 1. С. 58–64.
- Pickering E.J., Jones N.G. High-entropy alloys: a critical assessment of their founding principles and future prospects // *International Materials Reviews*. 2016. Vol. 61. № 3. P. 183–202.
 - Zhang Y., Zuo T.T., Tang Z., Gao M.C., Dahmen K.A., Liaw P.K., Lu Z.P. Microstructures and properties of high-entropy alloys // *Progress in Materials Science*. 2014. Vol. 61. P. 1–93.
 - Киреева И.В., Чумляков Ю.И. Пластическая деформация монокристаллов аустенитных нержавеющей сталей и ГЦК-высокоэнтропийных сплавов. Томск: НТЛ, 2018. 200 с.
 - Gali A., George E.P. Tensile Properties of high- and medium-entropy alloys // *Intermetallics*. 2013. Vol. 39. P. 74–78.
 - Astafurova E.G., Reunova K.A., Melnikov E.V., Panchenko M.Yu., Astafurov S.V., Maier G.G., Moskvina V.A. On the difference in carbon- and nitrogen-alloying of equiatomic FeMnCrNiCo high-entropy alloy // *Materials Letters*. 2020. Vol. 276. Article number 128183.
 - Klimova M., Shaysultanov D.G., Semeniuk A., Zhe-rebtsov S., Salishchev G., Stepanov N. Effect of nitrogen on mechanical properties of CoCrFeMnNi high entropy alloy at room and cryogenic temperatures // *Journal of alloys and compounds*. 2020. Vol. 849. Article number 156633.
 - Zhou Y.J., Zhang Y., Wang Y.L., Chen G.L. Solid solution alloys of AlCoCrFeNiTix with excellent room-temperature mechanical properties // *Applied Physics Letters*. 2007. Vol. 90. № 18. Article number 181904.
 - Kireeva I.V., Chumlyakov Y.I., Pobedennaya Z.V., Vyrodova A.V., Saraeva A.A. High-strength behavior of the Al_{0.3}CoCrFeNi high-entropy alloy single crystals // *Metals*. 2020. Vol. 10. № 9. P. 1–11.
 - He J.Y., Wang H., Huang H.L., Xu X.D., Chen M.W., Wu Y., Liu X.J., Nieh T.G., An K., Lu Z.P. A precipitation-hardened high-entropy alloy with outstanding tensile properties // *Acta Materialia*. 2016. Vol. 102. P. 187–196.
 - Kireeva I.V., Chumlyakov Yu.I., Pobedennaya Z.V., Vyrodova A.V. Effect of γ' -phase particles on the orientation and temperature dependence of the mechanical behaviour of Al_{0.3}CoCrFeNi high entropy alloy single crystals // *Materials Science and Engineering: A*. 2020. Vol. 772. Article number 138772.
 - Otto F., Dlouhy A., Somsen Ch., Bei H., Eggeler G., George E.P. The influences of temperature and microstructure on the tensile properties of a CoCrFeMnNi high-entropy alloy // *Acta Materialia*. 2013. Vol. 61. № 15. P. 5743–5755.
 - Okamoto N.L., Fujimoto S., Kambara Y., Kawamura M., Chen Z.M.T., Matsunoshita H., Tanaka K., Inui H., George E.P. Size effect, critical resolved shear stress, stacking fault energy, and solid solution strengthening in the CrMnFeCoNi high-entropy alloy // *Scientific Reports*. 2016. Vol. 6. Article number 35863.
 - Zhao Y.Y., Chen H.W., Lu Z.P., Nieh T.G. Thermal stability and coarsening of coherent particles in a precipitation-hardened (NiCoFeCr)₉₄Ti₂Al₄ high-entropy alloy // *Acta Materialia*. 2018. Vol. 147. P. 184–194.
 - He J.Y., Wang H., Wu Y., Liu X.J., Mao H.H., Nieh T.G., Lu Z.P. Precipitation behavior and its effects on tensile properties of FeCoNiCr high-entropy alloys // *Intermetallics*. 2016. Vol. 79. P. 41–52.
 - Bönisch M., Wu Y., Sehitoglu H. Hardening by slip-twin and twin-twin interactions in FeMnNiCoCr // *Acta Materialia*. 2018. Vol. 153. P. 391–403.
 - Abuzaid W., Sehitoglu H. Critical resolved shear stress for slip and twin nucleation in single crystalline FeNiCoCrMn high entropy alloy // *Materials Characterization*. 2017. Vol. 129. P. 288–299.
 - Gwalani B., Soni V., Lee M., Mantri S.A., Ren Y., Banerjee R. Optimizing the coupled effects of Hall-Petch and precipitation strengthening in a Al_{0.3}CoCrFeNi high entropy alloy // *Materials & Design*. 2017. Vol. 121. P. 254–260.
 - Nembach E. Particle Strengthening of Metals and Alloys. New York: Wiley, 1997. 285 p.
 - Kireeva I.V., Chumlyakov Y.I., Pobedennaya Z.V., Vyrodova A.V., Kuksgauzen I.V., Kuksgauzen D.A. Orientation and temperature dependence of a planar slip and twinning in single crystals of Al_{0.3}CoCrFeNi high-entropy alloy // *Materials Science and Engineering: A*. 2018. Vol. 737. P. 47–60.

REFERENCES

- Yeh J.-W., Chen Y.-L., Lin S.-J., Chen S.-K. High-entropy alloys – a new era of exploration. *Materials science forum*, 2007, vol. 560, pp. 1–9.
- Dreval L.A., Agraval P.G., Turchanin M.A. High entropy alloys as the materials based on variety basic elements. *Nauchnyy Vestnik Donbasskoy gosudarstvennoy mashinostroitelnoy akademii*, 2014, vol. 32, no. 1, pp. 58–64.
- Pickering E.J., Jones N.G. High-entropy alloys: a critical assessment of their founding principles and future prospects. *International Materials Reviews*, 2016, vol. 61, no. 3, pp. 183–202.
- Zhang Y., Zuo T.T., Tang Z., Gao M.C., Dahmen K.A., Liaw P.K., Lu Z.P. Microstructures and properties of high-entropy alloys. *Progress in Materials Science*, 2014, vol. 61, pp. 1–93.
- Kireeva I.V., Chumlyakov Yu.I. *Plasticheskaya deformatsiya monokristallov austenitnykh nerzhavayushchikh staley i GTsK-vysokoentropiynykh splavov* [Plastic deformation of single crystals of austenitic stainless steels and FCC-high entropy alloys]. Tomsk, NTL Publ., 2018. 200 p.
- Gali A., George E.P. Tensile Properties of high- and medium-entropy alloys. *Intermetallics*, 2013, vol. 39, pp. 74–78.
- Astafurova E.G., Reunova K.A., Melnikov E.V., Panchenko M.Yu., Astafurov S.V., Maier G.G., Moskvina V.A. On the difference in carbon- and nitrogen-alloying of equiatomic FeMnCrNiCo high-entropy alloy. *Materials Letters*, 2020, vol. 276, article number 128183.
- Klimova M., Shaysultanov D.G., Semeniuk A., Zhe-rebtsov S., Salishchev G., Stepanov N. Effect of nitrogen on mechanical properties of CoCrFeMnNi high

- entropy alloy at room and cryogenic temperatures. *Journal of alloys and compounds*, 2020, vol. 849, article number 156633.
9. Zhou Y.J., Zhang Y., Wang Y.L., Chen G.L. Solid solution alloys of AlCoCrFeNiTi_x with excellent room-temperature mechanical properties. *Applied Physics Letters*, 2007, vol. 90, no. 18, article number 181904.
 10. Kireeva I.V., Chumlyakov Y.I., Pobedennaya Z.V., Vyrodova A.V., Saraeva A.A. High-strength behavior of the Al_{0.3}CoCrFeNi high-entropy alloy single crystals. *Metals*, 2020, vol. 10, no. 9, pp. 1–11.
 11. He J.Y., Wang H., Huang H.L., Xu X.D., Chen M.W., Wu Y., Liu X.J., Nieh T.G., An K., Lu Z.P. A precipitation-hardened high-entropy alloy with outstanding tensile properties. *Acta Materialia*, 2016, vol. 102, pp. 187–196.
 12. Kireeva I.V., Chumlyakov Yu.I., Pobedennaya Z.V., Vyrodova A.V. Effect of γ' -phase particles on the orientation and temperature dependence of the mechanical behaviour of Al_{0.3}CoCrFeNi high entropy alloy single crystals. *Materials Science and Engineering: A*, 2020, vol. 772, article number 138772.
 13. Otto F., Dlouhy A., Somsen Ch., Bei H., Eggeler G., George E.P. The influences of temperature and microstructure on the tensile properties of a CoCrFeMnNi high-entropy alloy. *Acta Materialia*, 2013, vol. 61, no. 15, pp. 5743–5755.
 14. Okamoto N.L., Fujimoto S., Kambara Y., Kawamura M., Chen Z.M.T., Matsunoshita H., Tanaka K., Inui H., George E.P. Size effect, critical resolved shear stress, stacking fault energy, and solid solution strengthening in the CrMnFeCoNi high-entropy alloy. *Scientific Reports*, 2016, vol. 6, article number 35863.
 15. Zhao Y.Y., Chen H.W., Lu Z.P., Nieh T.G. Thermal stability and coarsening of coherent particles in a precipitation-hardened (NiCoFeCr)₉₄Ti₂Al₄ high-entropy alloy. *Acta Materialia*, 2018, vol. 147, pp. 184–194.
 16. He J.Y., Wang H., Wu Y., Liu X.J., Mao H.H., Nieh T.G., Lu Z.P. Precipitation behavior and its effects on tensile properties of FeCoNiCr high-entropy alloys. *Intermetallics*, 2016, vol. 79, pp. 41–52.
 17. Bönisch M., Wu Y., Sehitoglu H. Hardening by slip-twin and twin-twin interactions in FeMnNiCoCr. *Acta Materialia*, 2018, vol. 153, pp. 391–403.
 18. Abuzaid W., Sehitoglu H. Critical resolved shear stress for slip and twin nucleation in single crystalline FeNiCoCrMn high entropy alloy. *Materials Characterization*, 2017, vol. 129, pp. 288–299.
 19. Gwalani B., Soni V., Lee M., Mantri S.A., Ren Y., Banerjee R. Optimizing the coupled effects of Hall-Petch and precipitation strengthening in a Al_{0.3}CoCrFeNi high entropy alloy. *Materials & Design*, 2017, vol. 121, pp. 254–260.
 20. Nembach E. *Particle Strengthening of Metals and Alloys*. New York, Wiley Publ., 1997. 285 p.
 21. Kireeva I.V., Chumlyakov Y.I., Pobedennaya Z.V., Vyrodova A.V., Kuksgauzen I.V., Kuksgauzen D.A. Orientation and temperature dependence of a planar slip and twinning in single crystals of Al_{0.3}CoCrFeNi high-entropy alloy. *Materials Science and Engineering: A*, 2018, vol. 737, pp. 47–60.

Effect of γ' -phase particles on the mechanical behavior and deformation mechanism of (CoCrFeNi)₉₄Ti₂Al₄ high entropy alloy single crystals

© 2021

Anastasia A. Saraeva, postgraduate student of Chair of Metal Physics,
research engineer of the Laboratory of High-Strength Crystals

National Research Tomsk State University, Tomsk (Russia)

E-mail: Anastasia16-05@yandex.ru

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-0812-2323>

Abstract: Recently, the interest of researchers has focused on a new FCC class (FCC – face-centered cubic lattice) high-entropy alloys (HEA), due to their unique properties – high values of the strain hardening coefficient, good plasticity, and ductile fracture at low test temperatures. Such a combination of properties in an FCC of HEA is achieved by mixing five or more elements in equal atomic proportions. Due to the strong temperature dependence of stresses at the $\sigma_{0.1}(T)$ yield point, these alloys have low $\sigma_{0.1}$ values at temperatures above room temperature, which hinders their practical application. A precipitation hardening is an effective way to achieve high strength and is successfully used for hardening HEA FCC. The paper studied the influence of ageing at 923 K for 4 hours and at 1073 K for 18 and 30 hours on the mechanical behavior of single crystals of (CoCrFeNi)₉₄Ti₂Al₄ (at.%) HEA FCC oriented along the [001] direction under tension. Ageing at 923 K for 4 hours and at 1073 K for 18 and 30 hours leads to the precipitation of γ' -phase particles, the size and volume fraction of which depend on the ageing temperature and time. The γ' -phase particles precipitation leads to an increase in stresses at the yield point from 47 MPa (ageing at 923 K, 4 hours) to 226 MPa (ageing at 1073 K, 30 hours) relative to quenched crystals at 296 K. The study identified the dependence of the strain hardening coefficient, plasticity, and the maximum stress level before fracture on heat treatment. The author discussed the reasons for the growth of stresses at the yield point and the strain hardening coefficient upon precipitation of γ' -phase particles.

Keywords: single crystals; high-entropy alloy (CoCrFeNi)₉₄Ti₂Al₄; γ' -phase particles; slip; tensile deformation.

Acknowledgments: The work is financially supported by the RSF grant No. 19-19-00217.

The author expresses gratitude to I.V. Kireeva and Yu.I. Chumlyakov for their assistance in the study results discussion.

The paper was written on the reports of the participants of the X International School of Physical Materials Science (SPM-2021), Togliatti, September 13–17, 2021.

For citation: Saraeva A.A. Effect of γ' -phase particles on the mechanical behavior and deformation mechanism of $(\text{CoCrFeNi})_{94}\text{Ti}_2\text{Al}_4$ high entropy alloy single crystals. *Vektor nauki Tolyattinskogo gosudarstvennogo universiteta*, 2021, no. 3, pp. 84–90. DOI: 10.18323/2073-5073-2021-3-84-90.

НАШИ АВТОРЫ

Амосов Александр Петрович, доктор физико-математических наук, профессор, заведующий кафедрой металловедения, порошковой металлургии, наноматериалов.

Адрес: Самарский государственный технический университет,
443100, Россия, г. Самара, ул. Молодогвардейская, 244.

E-mail: egundor@yandex.ru

Атамашкин Артем Сергеевич, аспирант.

Адрес: Оренбургский государственный университет,
460018, Россия, г. Оренбург, пр-т Победы, 13.

E-mail: atamashkin2017@yandex.ru

Башков Олег Викторович, доктор технических наук, профессор, заведующий кафедрой материаловедения и технологии новых материалов.

Адрес: Комсомольский-на-Амуре государственный университет,
681013, Россия, г. Комсомольск-на-Амуре, пр-т Ленина, 27.

E-mail: bryansky.aa@yandex.ru

Бочкарев Петр Юрьевич, доктор технических наук, профессор, профессор кафедры «Технология машиностроения и прикладная механика», профессор кафедры «Техническое обеспечение АПК».

Адрес 1: Камышинский технологический институт (филиал) Волгоградского государственного технического университета,

403874, Россия, Волгоградская обл., г. Камышин, ул. Ленина, 6а.

Адрес 2: Саратовский государственный аграрный университет имени Н.И. Вавилова,
410012, Россия, г. Саратов, Театральная площадь, 1.

E-mail: bpy@mail.ru

Брянский Антон Александрович, аспирант.

Адрес: Комсомольский-на-Амуре государственный университет,
681013, Россия, г. Комсомольск-на-Амуре, пр-т Ленина, 27.

E-mail: bryansky.aa@yandex.ru

Буй Хунг Тханг, доктор технических наук, научный сотрудник.

Address: Институт материаловедения Вьетнамской академии наук и технологий,
No. 18 Hoang Quoc Viet, Nghia Do, Cau Giay, Hanoi, Vietnam.

E-mail: thongtin@vast.vn

Валеева Алина Равилевна, ассистент кафедры материаловедения, сварки и производственной безопасности.

Адрес: Казанский национальный исследовательский технический университет им. А.Н. Туполева – КАИ,
420111, Россия, г. Казань, ул. К. Маркса, 10.

E-mail: alina.valeeva@yandex.ru

Валиев Роман Русланович, кандидат технических наук, научный сотрудник НИИ физики перспективных материалов.

Адрес: Уфимский государственный авиационный технический университет,
450077, Россия, г. Уфа, ул. Карла Маркса, 12.

E-mail: luiza.rezyarova.97@mail.ru

Валиев Руслан Зуфарович, доктор физико-математических наук, профессор, директор НИИ физики перспективных материалов.

Адрес: Уфимский государственный авиационный технический университет,
450077, Россия, г. Уфа, ул. Карла Маркса, 12.

E-mail: luiza.rezyarova.97@mail.ru

Готлиб Елена Михайловна, доктор технических наук, профессор кафедры технологии синтетического каучука.

Адрес: Казанский национальный исследовательский технологический университет,
420015, Россия, г. Казань, ул. Карла Маркса, 72, корп. «В».

E-mail: egotlib@yandex.ru

Давыдов Денис Михайлович, аспирант кафедры металловедения, порошковой металлургии, наноматериалов.
Адрес: Самарский государственный технический университет,
443100, Россия, г. Самара, ул. Молодогвардейская, 244.
E-mail: davidov@npcsamara.ru

Доан Динь Фуонг, доктор наук, директор.
Address: Институт материаловедения Вьетнамской академии наук и технологий,
No. 18 Hoang Quoc Viet, Nghia Do, Cau Giay, Hanoi, Vietnam.
E-mail: thongtin@vast.vn

Загibalова Елена Андреевна, инженер, студент.
Адрес 1: Институт физики прочности и материаловедения Сибирского отделения Российской академии наук,
634055, Россия, г. Томск, Академический пр-т, 2/4.
Адрес 2: Национальный исследовательский Томский политехнический университет,
634050, Россия, г. Томск, пр-т Ленина, 30.
E-mail: zagibalova-lena99@mail.ru

Латухин Евгений Иванович, кандидат технических наук, доцент кафедры металловедения, порошковой металлургии, наноматериалов.
Адрес: Самарский государственный технический университет,
443100, Россия, г. Самара, ул. Молодогвардейская, 244.
E-mail: evgelat@yandex.ru

Луцко Валерий Федорович, старший научный сотрудник.
Адрес: Институт технической акустики Национальной академии наук Беларуси,
210009, Республика Беларусь, г. Витебск, пр-т Генерала Людникова, 13.
E-mail: iacustika@mail.ru

Мельников Евгений Васильевич, младший научный сотрудник.
Адрес: Институт физики прочности и материаловедения Сибирского отделения Российской академии наук,
634055, Россия, г. Томск, Академический пр-т, 2/4.
E-mail: melnickow.jenya@yandex.ru

Митин Сергей Геннадьевич, доктор технических наук, доцент, профессор кафедры «Технология машиностроения и прикладная механика».
Адрес: Камышинский технологический институт (филиал)
Волгоградского государственного технического университета,
403874, Россия, Волгоградская обл., г. Камышин, ул. Ленина, 6а.
E-mail: ser_gen@inbox.ru

Москвина Валентина Александровна, младший научный сотрудник, аспирант.
Адрес: Институт физики прочности и материаловедения Сибирского отделения Российской академии наук,
634055, Россия, г. Томск, Академический пр-т, 2/4.
E-mail: valya_moskvina@mail.ru

Никифорова Ирина Владимировна, заведующий отделом.
Адрес: Институт технической акустики Национальной академии наук Беларуси,
210009, Республика Беларусь, г. Витебск, пр-т Генерала Людникова, 13.
E-mail: iacustika@mail.ru

Приймак Елена Юрьевна, кандидат технических наук, доцент кафедры материаловедения и технологии материалов, заведующий лабораторией металловедения и термической обработки.
Адрес 1: Оренбургский государственный университет,
460018, Россия, г. Оренбург, пр-т Победы, 13.
Адрес 2: ОАО «Завод бурового оборудования»,
460026, Россия, г. Оренбург, пр-т Победы, 118.
E-mail: elena-pijmak@yandex.ru

Разманов Иван Александрович, исследователь, ведущий инженер-конструктор.
Адрес: ООО «Газнабинвест»,
410031, Россия, г. Саратов, ул. им. Некрасова Н.А., 49А.
E-mail: ivraz@inbox.ru

Резяпова Луиза Рустамовна, аспирант, инженер ЦКП «Нанотех».

Адрес: Уфимский государственный авиационный технический университет,
450077, Россия, г. Уфа, ул. Карла Маркса, 12.

E-mail: luiza.rezyarova.97@mail.ru

Рубаник Василий Васильевич, доктор технических наук, член-корреспондент Национальной академии наук Беларуси, заведующий лабораторией физики металлов.

Адрес: Институт технической акустики Национальной академии наук Беларуси,
210009, Республика Беларусь, г. Витебск, пр-т Генерала Людникова, 13.

E-mail: iacustika@mail.ru

Рубаник Василий Васильевич мл., доктор технических наук, доцент, директор.

Адрес: Институт технической акустики Национальной академии наук Беларуси,
210009, Республика Беларусь, г. Витебск, пр-т Генерала Людникова, 13.

E-mail: jr@tut.by

Савицкий Владислав Олегович, аспирант, младший научный сотрудник.

Адрес: Институт технической акустики Национальной академии наук Беларуси,
210009, Республика Беларусь, г. Витебск, пр-т Генерала Людникова, 13.

E-mail: savok7@list.ru

Сараева Анастасия Александровна, аспирант кафедры физики металлов,
инженер-исследователь лаборатории физики высокопрочных кристаллов.

Адрес: Национальный исследовательский Томский государственный университет,
634050, Россия, г. Томск, пр-т Ленина, 36.

E-mail: Anastasia16-05@yandex.ru

Умеров Эмиль Ринатович, аспирант кафедры металловедения, порошковой металлургии, наноматериалов.

Адрес: Самарский государственный технический университет,
443100, Россия, г. Самара, ул. Молодогвардейская, 244.

E-mail: umeroff2017@yandex.ru

Усманов Эмиль Ильдарович, бакалавр.

Адрес: Уфимский государственный авиационный технический университет,
450077, Россия, г. Уфа, ул. Карла Маркса, 12.

E-mail: luiza.rezyarova.97@mail.ru

Шалунов Вячеслав Викторович, кандидат технических наук, доцент, доцент кафедры педагогики,
образовательных технологий и профессиональной коммуникации.

Адрес: Саратовский государственный медицинский университет имени В.И. Разумовского Министерства
здравоохранения Российской Федерации,

410012, Россия, г. Саратов, ул. Большая Казачья, 112.

E-mail: shlvv@mail.ru

Ямалеева Екатерина Сергеевна, кандидат технических наук, доцент кафедры медицинской инженерии.

Адрес: Казанский национальный исследовательский технологический университет,
420015, Россия, г. Казань, ул. Карла Маркса, 72, корп. «В».

E-mail: curls888@yandex.ru

OUR AUTHORS

Amosov Aleksandr Petrovich, Doctor of Sciences (Physics and Mathematics), Professor, Head of Chair of Metal Science, Powder Metallurgy, Nanomaterials.
Address: Samara State Technical University,
443100, Russia, Samara, Molodogvardeyskaya Street, 244.
E-mail: egundor@yandex.ru

Atamashkin Artem Sergeevich, postgraduate student.
Address: Orenburg State University,
460018, Russia, Orenburg, Prospekt Pobedy, 13.
E-mail: atamashkin2017@yandex.ru

Bashkov Oleg Viktorovich, Doctor of Sciences (Engineering), Professor, Head of Chair of Materials Science and New Material Technology.
Address: Komsomolsk-on-Amur State University,
681013, Russia, Komsomolsk-on-Amur, Lenin Prospekt, 27.
E-mail: bryansky.aa@yandex.ru

Bochkarev Petr Yurievich, Doctor of Sciences (Engineering), Professor, professor of Chair of Mechanical Engineering and Applied Mechanics, professor of Chair of Engineering Support of AIC.
Address 1: Kamyshin Institute of Technology (branch) of Volgograd State Technical University
403874, Russia, Volgograd Region, Kamyshin, Lenin Street, 6a.
Address 2: Saratov State Vavilov Agrarian University,
410012, Russia, Saratov, Teatralnaya Square, 1.
E-mail: bpy@mail.ru

Bryansky Anton Aleksandrovich, postgraduate student.
Address: Komsomolsk-on-Amur State University,
681013, Russia, Komsomolsk-on-Amur, Lenin Prospekt, 27.
E-mail: bryansky.aa@yandex.ru

Bui Hung Thang, Doctor of Sciences (Engineering), researcher.
Address: Institute of Materials Science of Vietnam Academy of Sciences and Technologies,
No. 18 Hoang Quoc Viet, Nghia Do, Cau Giay, Hanoi, Vietnam.
E-mail: thongtin@vast.vn

Davydov Denis Mikhailovich, postgraduate student of Chair of Metal Science, Powder Metallurgy, Nanomaterials.
Address: Samara State Technical University,
443100, Russia, Samara, Molodogvardeyskaya Street, 244.
E-mail: davidov@npcsamara.ru

Doan Dinh Phuong, Doctor of Sciences, Director.
Address: Institute of Materials Science of Vietnam Academy of Sciences and Technologies,
No. 18 Hoang Quoc Viet, Nghia Do, Cau Giay, Hanoi, Vietnam.
E-mail: thongtin@vast.vn

Gotlib Elena Mikhailovna, Doctor of Sciences (Engineering), professor of Chair of Synthetic Rubber Technology.
Address: Kazan National Research Technological University,
420015, Russia, Kazan, Karl Marks Street, 72, block B.
E-mail: gotlib@yandex.ru

Latukhin Evgeny Ivanovich, PhD (Engineering), assistant professor of Chair of Metal Science, Powder Metallurgy, Nanomaterials.
Address: Samara State Technical University,
443100, Russia, Samara, Molodogvardeyskaya Street, 244.
E-mail: evgelat@yandex.ru

Lutsko Valery Fedorovich, senior researcher.
Address: Institute of Technical Acoustic of the National Academy of Sciences of Belarus,
210009, the Republic of Belarus, Vitebsk, General Lyudnikov Prospekt, 13.
E-mail: iacustika@mail.ru

Melnikov Evgeny Vasilievich, junior researcher.

Address: Institute of Strength Physics and Materials Science of Siberian Branch of Russian Academy of Sciences, 634055, Russia, Tomsk, Akademichesky Prospekt, 2/4.

E-mail: melnickow.jenya@yandex.ru

Mitin Sergey Gennadyevich, Doctor of Sciences (Engineering), Associate Professor, professor of Chair of Mechanical Engineering and Applied Mechanics.

Address: Kamyshin Institute of Technology (branch) of Volgograd State Technical University 403874, Russia, Volgograd Region, Kamyshin, Lenin Street, 6a.

E-mail: ser_gen@inbox.ru

Moskvina Valentina Aleksandrovna, junior researcher, postgraduate student.

Address: Institute of Strength Physics and Materials Science of Siberian Branch of Russian Academy of Sciences, 634055, Russia, Tomsk, Akademichesky Prospekt, 2/4.

E-mail: valya_moskvina@mail.ru

Nikiforova Irina Vladimirovna, Head of department.

Address: Institute of Technical Acoustic of the National Academy of Sciences of Belarus, 210009, the Republic of Belarus, Vitebsk, General Lyudnikov Prospekt, 13.

E-mail: iacustika@mail.ru

Priymak Elena Yurievna, PhD (Engineering), assistant professor of Chair of Materials Science and Materials Technology, Head of the Laboratory of General Metallurgy and Thermal Treatment.

Address 1: Orenburg State University, 460018, Russia, Orenburg, Prospekt Pobedy, 13.

Address 2: ZBO Drill Industries, Inc., 460026, Russia, Orenburg, Prospekt Pobedy, 118.

E-mail: elena-pijmak@yandex.ru

Razmanov Ivan Aleksandrovich, researcher, leading design engineer.

Адрес: Gazsnabinvest JSC, 410031, Russia, Saratov, Nekrasov N.A. Street, 49A.

E-mail: ivraz@inbox.ru

Rezyapova Luiza Rustamovna, postgraduate student, engineer of Core Facilities Center “Nanotech”.

Address: Ufa State Aviation Technical University, 450077, Russia, Ufa, Karl Marks Street, 12.

E-mail: luiza.rezyapova.97@mail.ru

Rubanik Vasily Vasilyevich, Doctor of Sciences (Engineering), Corresponding Member of the National Academy of Sciences of Belarus, Head of the Laboratory of Physics of Metals.

Address: Institute of Technical Acoustic of the National Academy of Sciences of Belarus, 210009, the Republic of Belarus, Vitebsk, General Lyudnikov Prospekt, 13.

E-mail: iacustika@mail.ru

Rubanik Vasily Vasilyevich jr., Doctor of Sciences (Engineering), Associate Professor, Director.

Address: Institute of Technical Acoustic of the National Academy of Sciences of Belarus, 210009, the Republic of Belarus, Vitebsk, General Lyudnikov Prospekt, 13.

E-mail: jr@tut.by

Saraeva Anastasia Aleksandrovna, postgraduate student of Chair of Metal Physics, research engineer of the Laboratory of High-Strength Crystals.

Address: National Research Tomsk State University, 634050, Russia, Tomsk, Lenin Prospekt, 36.

E-mail: Anastasia16-05@yandex.ru

Savitsky Vladislav Olegovich, postgraduate student, junior researcher.

Address: Institute of Technical Acoustic of the National Academy of Sciences of Belarus, 210009, the Republic of Belarus, Vitebsk, General Lyudnikov Prospekt, 13.

E-mail: savok7@list.ru

Shalunov Vyacheslav Viktorovich, PhD (Engineering), Associate Professor, assistant professor of Chair of Teaching, Education Technologies and Business Communications.
Address: V.I. Razumovsky Saratov State Medical University,
410012, Russia, Saratov, Bolshaya Kazachia Street, 112.
E-mail: shlvv@mail.ru

Umerov Emil Rinatovich, postgraduate student of Chair of Metal Science, Powder Metallurgy, Nanomaterials.
Address: Samara State Technical University,
443100, Russia, Samara, Molodogvardeyskaya Street, 244.
E-mail: umeroff2017@yandex.ru

Usmanov Emil Ildarovich, bachelor of sciences.
Address: Ufa State Aviation Technical University,
450077, Russia, Ufa, Karl Marks Street, 12.
E-mail: luiza.rezyapova.97@mail.ru

Valeeva Alina Ravilevna, assistant of Chair of Materials Science, Welding and Industrial Safety.
Address: A.N. Tupolev Kazan National Research Technical University – KAI,
420111, Russia, Kazan, Karl Marks Street, 10.
E-mail: alina.valeevaa@yandex.ru

Valiev Roman Ruslanovich, PhD (Engineering), researcher of the Research Institute of Physics of Advanced Materials.
Address: Ufa State Aviation Technical University,
450077, Russia, Ufa, Karl Marks Street, 12.
E-mail: luiza.rezyapova.97@mail.ru

Valiev Ruslan Zufarovich, Doctor of Sciences (Physics and Mathematics), Professor, Director of the Research Institute of Physics of Advanced Materials.
Address: Ufa State Aviation Technical University,
450077, Russia, Ufa, Karl Marks Street, 12.
E-mail: luiza.rezyapova.97@mail.ru

Yamaleeva Ekaterina Sergeevna, PhD (Engineering), assistant professor of Chair of Medical Engineering.
Address: Kazan National Research Technological University,
420015, Russia, Kazan, Karl Marks Street, 72, block B.
E-mail: curls888@yandex.ru

Zagibalova Elena Andreevna, engineer, student.
Address 1: Institute of Strength Physics and Materials Science of Siberian Branch of Russian Academy of Sciences,
634055, Russia, Tomsk, Akademichesky Prospekt, 2/4.
Address 2: National Research Tomsk Polytechnic University,
634050, Russia, Tomsk, Lenin Prospekt, 30.
E-mail: zagibalova-lena99@mail.ru