



MATERIALS PHYSICS AND MECHANICS



Vol. 43, No. 1, 2020



MATERIALS PHYSICS AND MECHANICS

Principal Editors:

Dmitrii Indeitsev

Institute of Problems of Mechanical Engineering of the Russian Academy of Science (RAS), Russia Andrei Rudskoi

Peter the Great St. Petersburg Polytechnic University, Russia

Founder and Honorary Editor: Ilya Ovid'ko (1961-2017)

Institute of Problems of Mechanical Engineering of the Russian Academy of Sciences (RAS), Russia

Associate Editors:

Anna Kolesnikova

Institute of Problems of Mechanical Engineering of the Russian Academy of Sciences (RAS), Russia

Alexander Nemov Peter the Great St.Petersburg Polytechnic University, Russia

Editorial Board:

E.C. Aifantis Aristotle University of Thessaloniki, Greece K.E. Aifantis University of Florida, USA U. Balachandran Argonne National Laboratory, USA A. Bellosi Research Institute for Ceramics Technology, Italy A.K. Belyaev Institute of Problems of Mechanical Engineering (RAS), Russia S.V. Bobylev Institute of Problems of Mechanical Engineering (RAS), Russia A.I. Borovkov Peter the Great St. Petersburg Polytechnic University, Russia G.-M. Chow National University of Singapore, Singapore Yu. Estrin Monash University, Australia A.B. Freidin Institute of Problems of Mechanical Engineering (RAS), Russia Y. Gogotsi Drexel University, USA I.G. Goryacheva Institute of Problems of Mechanics (RAS), Russia D. Hui University of New Orleans, USA G. Kiriakidis IESL/FORTH, Greece D.M. Klimov Institute of Problems of Mechanics (RAS), Russia G.E. Kodzhaspirov Peter the Great St. Petersburg Polytechnic University, Russia

S.A. Kukushkin Institute of Problems of Mechanical Engineering (RAS), Russia T.G. Langdon University of Southampton, U.K. V.P. Matveenko Institute of Continuous Media Mechanics (RAS), Russia A.I. Melker Peter the Great St. Petersburg Polytechnic University, Russia Yu.I. Meshcheryakov Institute of Problems of Mechanical Engineering (RAS), Russia N.F. Morozov St. Petersburg State University, Russia **R.R.** Mulyukov Institute for Metals Superplasticity Problems (RAS), Russia Yu.V. Petrov St. Petersburg State University, Russia N.M. Pugno Politecnico di Torino, Italy B.B. Rath Naval Research Laboratory, USA A.E. Romanov Ioffe Physico-Technical Institute (RAS), Russia A.M. Sastry University of Michigan, Ann Arbor, USA **B.A. Schrefler** University of Padua, Italy N.V. Skiba Institute of Problems of Mechanics (RAS), Russia A.G. Sheinerman Institute of Problems of Mechanics (RAS), Russia R.Z. Valiev Ufa State Aviation Technical University, Russia K. Zhou Nanyang Technological University, Singapore

"Materials Physics and Mechanics" Editorial Office:

Phone: +7(812)552 77 78, ext. 224 E-mail: mpmjournal@spbstu.ru Web-site: http://www.mpm.spbstu.ru

International scientific journal "**Materials Physics and Mechanics**" is published by Peter the Great St.Petersburg Polytechnic University in collaboration with Institute of Problems of Mechanical Engineering of the Russian Academy of Sciences in both hard copy and electronic versions.

The journal provides an international medium for the publication of reviews and original research papers written in English and focused on the following topics:

- Mechanics of composite and nanostructured materials.
- Physics of strength and plasticity of composite and nanostructured materials.
- Mechanics of deformation and fracture processes in conventional materials (solids).
- Physics of strength and plasticity of conventional materials (solids).
- Physics and mechanics of defects in composite, nanostructured, and conventional materials.
- Mechanics and physics of materials in coupled fields.

Owner organizations: Peter the Great St. Petersburg Polytechnic University; Institute of Problems of Mechanical Engineering RAS.

Materials Physics and Mechanics is indexed in Chemical Abstracts, Cambridge Scientific Abstracts, Web of Science Emerging Sources Citation Index (ESCI) and Elsevier Bibliographic Databases (in particular, SCOPUS).

© 2020, Peter the Great St. Petersburg Polytechnic University © 2020, Institute of Problems of Mechanical Engineering RAS



МЕХАНИКА И ФИЗИКА МАТЕРИАЛОВ

Materials Physics and Mechanics

Vol. 43, No. 1, 2020

Труды Международной научной конференции «Современные материалы и передовые производственные технологии (СМППТ-2019)»

25-28 июня 2019 г., Санкт-Петербург, Россия

Министерство науки и высшего образования РФ Российская Академия наук Отделение химии и наук о материалах Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого при поддержке и участии Российского фонда фундаментальных исследований

Под редакцией академика РАН Андрея Рудского

Proceedings of the International Scientific Conference ''Modern materials and advanced manufacturing technology (MMAMT-2019)''

25-28 June, 2019, St. Petersburg, Russia

Organized by Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation Russian Academy of Sciences Peter the Great St. Petersburg Polytechnic University with the support and participation of Russian Foundation for Basic Research (RFBR)

Edited by academician of RAS Andrei Rudskoi

Учредители:

ФГАОУ ВО «Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого» ФГБУН «Институт проблем машиноведения Российской Академии Наук» Редакционная коллегия журнала

Главные редакторы:

д.ф.-м.н., чл.-корр. РАН Д.А. Индейцев Институт проблем машиноведения Российской Академии Наук

(PAH)

д.т.н., академик РАН **А.И. Рудской** Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого

Основатель и почетный редактор: д.ф.-м.н. И.А. Овидько (1961-2017) Институт проблем машиноведения Российской Академии Наук (РАН)

Ответственные редакторы

д.ф.-м.н. **А.Л. Колесникова** Институт проблем машиноведения Российской Академии Наук (PAH) к.т.н. **А.С. Немов** Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого

Международная редакционная коллегия:

д.ф.-м.н., проф. А.К. Беляев Институт проблем машиноведения РАН, Россия д.ф.-м.н. С.В. Бобылев Институт проблем машиноведения РАН, Россия к.т.н., проф. А.И. Боровков Санкт-Петербургский политехнический у-т Петра Великого, Россия д.ф.-м.н., проф. Р.З. Валиев Уфимский государственный технический университет, Россия д.ф.-м.н., академик РАН И.Г. Горячева Институт проблем механики РАН, Россия д.ф.-м.н., академик РАН Д.М. Климов Институт проблем механики РАН, Россия д.т.н., проф. Г.Е. Коджаспиров Санкт-Петербургский политехнический у-т Петра Великого, Россия д.ф.-м.н., проф. С.А. Кукушкин Институт проблем машиноведения РАН, Россия д.ф.-м.н., академик РАН В.П. Матвеенко Институт механики сплошных сред РАН, Россия д.ф.-м.н., проф. А.И. Мелькер Санкт-Петербургский политехнический у-т Петра Великого, Россия д.ф.-м.н., проф. Ю.И. Мещеряков Институт проблем машиноведения РАН, Россия д.ф.-м.н., академик РАН Н.Ф. Морозов Санкт-Петербургский государственный университет, Россия д.ф.-м.н., чл.-корр. РАН Р.Р. Мулюков Институт проблем сверхпластичности металлов РАН, Россия д.ф.-м.н., чл.-корр. РАН Ю.В. Петров Санкт-Петербургский государственный университет, Россия д.ф.-м.н., проф. А.Е. Романов Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, Россия д.ф-м.н. Н.В. Скиба Институт проблем машиноведения РАН, Россия д.ф.-м.н., проф. А.Б. Фрейдин Институт проблем машиноведения РАН, Россия д.ф-м.н. А.Г. Шейнерман Институт проблем машиноведения РАН, Россия

Prof., Dr. E.C. Aifantis Aristotle University of Thessaloniki, Greece Dr. K.E. Aifantis University of Florida, USA Dr. U. Balachandran Argonne National Laboratory, USA Dr. A. Bellosi Research Institute for Ceramics Technology, Italy Prof., Dr. G.-M. Chow National University of Singapore, Singapore Prof., Dr. Yu. Estrin Monash University, Australia Prof., Dr. Y. Gogotsi Drexel University, USA Prof., Dr. D. Hui University of New Orleans, USA Prof., Dr. G. Kiriakidis IESL/FORTH, Greece Prof., Dr. T.G. Langdon University of Southampton, UK Prof., Dr. N.M. Pugno Politecnico di Torino, Italy Dr. B.B. Rath Naval Research Laboratory, USA Prof., Dr. A.M. Sastry University of Michigan, Ann Arbor, USA Prof., Dr. B.A. Schrefler University of Padua, Italy Prof. Dr. K. Zhou Nanyang Technological University, Singapore

Тел.: +7(812)591 65 28 E-mail: mpmjournal@spbstu.ru Web-site: http://www.mpm.spbstu.ru

Тематика журнала

Международный научный журнал "Materials Physics and Mechanics" издается Санкт-Петербургским политехническим университетом Петра Великого в сотрудничестве с Институтом проблем машиноведения Российской Академии Наук в печатном виде и электронной форме. Журнал публикует обзорные и оригинальные научные статьи на английском языке по следующим тематикам:

- Механика композиционных и наноструктурированных материалов.
- Физика прочности и пластичности композиционных и наноструктурированных материалов.
- Механика процессов деформации и разрушения в традиционных материалах (твердых телах).
- Физика прочности и пластичности традиционных материалов (твердых тел).
- Физика и механика дефектов в композиционных, наноструктурированных и традиционных материалах.
- Механика и физика материалов в связанных полях.

Редколлегия принимает статьи, которые нигде ранее не опубликованы и не направлены для опубликования в другие научные издания. Все представляемые в редакцию журнала "Механика и физика материалов" статьи рецензируются. Статьи могут отправляться авторам на доработку. Не принятые к опубликованию статьи авторам не возвращаются.

Журнал "Механика и физика материалов" ("Materials Physics and Mechanics") включен в систему цитирования Web of Science Emerging Sources Citation Index (ESCI), SCOPUS и РИНЦ.

© 2020, Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого

© 2020, Институт проблем машиноведения Российской Академии Наук

Содержание

Control of the mechanical properties and microstructure of laser welded	
joints of the aluminum alloy V-1461 after heat treatment	1-10
A.G. Malikov, A.M. Orishich, E.V. Karpov, I.E. Vitoshkin	
Temperature evolution of the diffuse reflectance spectra of	
Sr3Bi2O6 strontium hismuthate	11-17
D.S. Shtarev, E.O. Nashchochin, A.V. Syuy, A.V. Shtareva	••••
Лисклинационные молели трансформации икосаэлрических	
частиц меди в процессе их роста при электрокристаллизации	. 18-29
А.А. Викарчук, Н.Н. Грызунова, С.С. Манохин	
Структура и магнитные свойства замещенных фаз Лавеса (Tb,R)Fe ₂ (R=Sm, Ce) Г.А. Политова, А.Б. Михайлова, М.А. Ганин, Г.С. Бурханов	. 30-43
Analysis of the degree isotropic deformation, strength and structure steel samples after severe deformation by shifting A.P. Zhilyaev, A.G. Raab, I.S. Kodirov, G.I. Raab	. 44-49
Physical fundamentals of thermomechanical processing in	
ultrafine-grained metallic materials manufacturing	. 50-58
A.I. Rudskoi, G.E. Kodzhaspirov, J. Kliber, Ch. Apostolopoulos, D.A. Kitaeva	
Corrosion resistance and mechanical performance of steel reinforcement,	
before and after shot-blasting process	. 59-64
Ch. Apostolopoulos, Arg. Drakakaki, A.I. Rudskoi, G.E. Kodzhaspirov, Alk. Apostolopoulos	
Selective laser melting of copper alloy	. 65-71
I.A. Polozov, E.V. Borisov, V.Sh. Sufiiarov, A.A. Popovich	
Квантово-химическое моделирование кластеров на основе висмута	72-83
Е.Н.Грибанов, О.И.Марков, Ю.В. Хрипунов	

Contents

Control of the mechanical properties and microstructure of laser welded
joints of the aluminum allov V-1461 after heat treatment
A.G. Malikov, A.M. Orishich, E.V. Karpov, I.E. Vitoshkin
Temperature evolution of the diffuse reflectance spectra of
Sr3Bi2O6 strontium bismuthate 11-17
D.S. Shtarev, E.O. Nashchochin, A.V. Syuy, A.V. Shtareva
Disclination models of transformation of icosaedric conner particles
during their growth during electric crystallization 18-29
A.A. Vikarchuk, N.N. Gryzunova, S.S. Manokhin
Structure and magnetic properties substituted (Tb, R)Fe ₂ (R = Sm, Ce) Laves phases 30-43
G.A. Politova, A.B. Mikhailova, M.A. Ganin, G.S. Burkhanov
Analysis of the degree isotropic deformation, strength and structure
steel samples after severe deformation by shifting
A.P. Zhilyaev, A.G. Raab, I.S. Kodirov, G.I. Raab
Physical fundamentals of thermomorphanical processing in
I hysical fundamentals of thermomethanical processing in ultrafing grained metallic materials manufacturing 50.59
A L Dudabai C E Kadabaarinay L Klibar Ch. Anastalanaylas D A. Kitaaya
A.I. Rudskoi, G.E. Kodznaspirov, J. Kliber, Ch. Apostolopoulos, D.A. Kitaeva
Corrosion resistance and mechanical performance of steel reinforcement.
before and after shot-blasting process
Ch Apostolopoulos Arg Drakakaki A I Rudskoj G E Kodzhaspirov Alk Apostolopoulos
en ripotoropoulos, rig. Drukukuki, rii. Ruuskoi, G.E. Rouzhusphov, riik. ripotoropoulos
Selective laser melting of copper alloy
I.A. Polozov, E.V. Borisov, V.Sh. Sufiarov, A.A. Popovich
Quantum chemical modeling bismuth based clusters
E.N. Gribanov, O.I. Markov, Yu.V. Khripunov

CONTROL OF THE MECHANICAL PROPERTIES AND MICROSTRUCTURE OF LASER WELDED JOINTS OF THE ALUMINUM ALLOY V-1461 AFTER HEAT TREATMENT A.G. Malikov^{1*}, A.M. Orishich¹, E.V. Karpov^{1,2}, I.E. Vitoshkin¹

¹Khristianovich Institute of Theoretical and Applied Mechanics, Siberian Branch, Russian Academy of Sciences, Institutskaya, 4/1, Novosibirsk, 630090 Russia

²Lavrent'ev Institute of Hydrodynamics, Siberian Branch, Russian Academy of Sciences, Lavrentyeva, 15,

Novosibirsk, Russia 630090

*e-mail: smalik@ngs.ru

Abstract. The paper presents the investigations of the influence of the thermal postprocessing on the mechanical characteristics and microstructure of the welded aluminum alloy V-1461 of the system Al-Cu-Li. The temperature and time characteristics of the quenching and artificial ageing processes of the laser welded connections have been optimized in order to have the ultimate tensile stress, yield stress, and relative elongation, as well as the microstructures close to the respective characteristics of the basic alloy. At the optimal modes of the thermal processing, the tensile stress, yield stress and relative elongation of welded samples are 0.92; 0.91 and 0.88, respectively, in respect to the basic alloy values.

Keywords: laser welding, Al-Cu-Li alloy; strength; heat treatment, microstructure

1. Introduction

Aluminum-lithium alloys have low density, the increased elasticity module and high strength as compared to the ordinary aluminum alloys. Today, there are new thermally strengthened wrought aluminum-lithium alloys of the 3^{rd} generation (the system Al-Cu-Li-X (X =Mg, Zn, Mn, Zr, Sc)). These alloys demonstrate high mechanical characteristics (strength, corrosion resistance, impact viscosity), and are the promising materials to be introduced in the aerospace industry [1-3].

Having in mind the purpose to replace riveting widely used in aerospace equipment and hence to reduce the weight of resulting structures, specialists develop intensively different technologies of welding of aluminum-lithium alloys: friction stir welding, laser welding, hybrid laser welding. Laser welding has a number of advantages over the other methods of welding. High speed of the laser welding process, small thermal action zone, as well as the possibility to automate the process make this method the most promising. However the works on the welded joints of the system Al-Cu-Li show that the strength of the welded connections is low and reaches 0.55 - 0.8 of the basic alloy strength [4-6]. Production of high-strength welded connections, either a wire is used, or the welding process is optimized; the mechanical characteristics, microstructure and phase composition of the welded joint should be studied [7-11].

High mechanical properties of the alloy V-1461 (the system Al-Cu-Li-Mg-X) can be reached after the respective thermal processing (TP), which promotes releasing the strengthening phases T_1 (Al₂CuLi), δ' (Al₃Li), θ' (Al₂Cu), S' (Al₂CuMg) from the solid solution. The presence of rare-earth elements (Sc, Zr) and Ag in the alloy results in the formation of other phases, in particular β' -phase (Al₃ Zr), W-phase (on the base of Al, Cu, and Sc), Ω' -phase (on the base of Mg and Ag), Al₃ (Sc, Zr), Al₃Sc. These phases form at certain temperatures of the thermal processing and impose their effect on the mechanical properties of the aluminum alloy. The welding process results in the essential changes in these phases composition, solid solution structure and hence changes the mechanical characteristics. Previously in our works [12-15] we showed the effect of the thermal post processing on the laser-welded joint strength for the aluminum-lithium alloys. It is important that the whole sample must be thermally processes. Thus, the modes of the thermal processing influence not only the parameters of the welded joint, but also the initial alloy.

In continuation of our research [12-15], in this study the detailed analysis is done to study the effects of the thermal post-processing modes based on quenching and artificial ageing on the mechanical characteristics (strength) and microstructure of the laser-welded joint of the alloy V-1461 (the system Al-Cu-Li).

2. Materials and Methods

The industrial high-strength aluminum-lithium alloy B-1461, thickness 2 mm, made by Kamensko-Uralskij metallurgical plant (OAO "KUMZ") is based on the system Al-Cu-Li [16-18]. Laser welding was carried out in the ALTC "Sibir 1" including the technological CO₂-laser, two-coordinate technological bridge-type table which moves the welding torch over the welded sheet. The welding torch includes a focusing ZnSe lens, the gas-dynamic nozzle protecting the welding joint from oxidation, and the mechanism permitting moving the lens position along the beam axis.

The laser radiation was focused on the alloy surface with the ZnSe-lens with the focal distance of 254 mm. The ingots of the aluminum alloys were set on a multi-purpose table with special clamps. The butt welding was carried out. To protect the welded joint and joint root, an inert gas (helium) was supplied through special nozzles. The welding modes optimal for this kind of alloy were: the laser radiation power 3.3 kW, the rate of laser beam motion 4 m/min, focus deepening about the upper sample surface was 3 mm. After the welding, the "dump-bell" samples were made from the ingots for the strength tests in accordance with GOST R ISO 4136-2009. The welded connection strength was measured at the static stretching on the electromechanical tester Zwick/Roell Z100. During the tests, loading and deformation diagrams were recorded by the base of the contact exstensimeter (its probes were set into the chamber). For every sample we used the common measurement base of 12 mm approaching to the length of the sample working part.

The samples were thermally processed in the chamber furnace Carbolite equipped with the temperature controller. The samples were quenched at the temperature varying within the range of $320 - 560^{\circ}$ C, the heating rate 5°C/min within 30 min, then cooled in cold water and artificially aged at the temperature of $120 - 200^{\circ}$ C within 12 - 40 hours. In every case, the whole sample was thermally processes. The microstructures of the welded joint and alloy were tested in the electronic microscope MERLIN Compact Microscope (Carl Zeiss, Germany).

3. Results and discussion

Table 1 presents the major mechanical characteristics of the initial alloy B-1461 of the system Al-Cu-Li in the supply condition and the sample with the welded joint, where σ_{UTS} is the stretching tensile stress, σ_{YS} si the yield stress, δ is the ultimate relative elongation, k_i is the

coefficient showing the ratio of the studied values of the welded joint to the respective values of the initial alloy.

1	±	0				
Description	σ_{UTS} , MPa	k_1 ,%	σ _{YS} , MPa	$k_{2},\%$	δ, %	<i>k</i> ₃ ,%
Alloy	550	-	470	-	10.1	-
Welded joint	341	62	333	71	0.7	7

Table 1. Mechanical properties of the welded joint и initial alloy V-1461

It is evident from the data in Table 1 that the welded joint strength decreases dramatically as compared to the initial alloy strength. The TP fulfils the double function. On the one hand, it should increase the mechanical characteristics of the welded joint, but on the other hand, it may influence the basic alloy strength. The full TP complex should guarantee the alloy strength recovery up to the supply condition level. The measurements show that after the quenching up to 320°C, the basic alloy strength reduced from $\sigma_{\text{UTS}} = 550$ MPa to $\sigma_{\text{UTS}} = 350$ MPa. Figure 1 presents the dependencies of the varying average values of the tensile stress σ_{UTS} , yield stress σ_{YS} , ultimate relative elongation δ for the welded sample on the quenching temperature.

Figure 2 demonstrates these characteristics in relative units; they show the ratio of the resulting values to the respective values of the initial alloy in the supply condition. Here, k_1 is the tensile stress ratio, k_2 is the yield stress ratio, k_3 is the relative elongation ratio to the initial alloy characteristics, respectively. It should be noted that, since the deformation in essentially nonuniform over the length in the welded sample, it is impossible to perform the accurate measurement of the relative elongation with a tensometer. To compare the sample deformation, we used the relative elongation of the working part determined by the movable traverse motion. This value is given below in the graphs as the deformation.



Fig. 1. Dependence of σ_{UTS} , σ_{YS} , δ on the quenching temperature of welded sample



Fig. 2. Dependence of ratios $\sigma_{\text{UTS}}(1)$ $\sigma_{0.2}(2) \delta(3)$ of the alloy and welded joint without TP, welded joint with TP as the quenching at different temperatures

Quenching of welded samples causes results in the rise of the tensile stress and elasticity from 341 to 450 MPa (\approx 1.31 times) and from 333 to 400 MPa (\approx 1.20 times). The character of variation of the relative welded joint and welded sample elongation after the quenching at low temperatures of 320 – 450°C depends on the deformation localization predominantly in the joint area; the joint width is on average 1 mm, the other 11 mm cover the basic material inside the base, i.e. the relative elongation in the joint area can in this case

be ~10 times bigger. The given data enable to conclude that the mechanical properties of the joint and surrounding basic material are equal only at high temperatures above 450° C.

As is evident from Fig. 2, the curves of the coefficients k_1 and k_2 have the same behavior character regarding the quenching temperature. At the quenching temperature T = 530°C they reach their maximums: $k_1 = 0.85$ and $k_2 = 0.69$. To study the effect of different temperature and time characteristics of the artificial ageing process on the mechanical parameters of the samples, two quenching temperatures were chosen: the temperature 530°C, at which the maximal strength characteristics were reached, and the quenching temperature 450°C, at which the characteristic changes appear in the behavior of the curves k_1 , k_2 and k_3 .

Analysis of the effect of the artificial ageing on the mechanical characteristics shows the presence of the optimal quenching temperature. At low quenching temperatures below 500°C, variation of the artificial ageing modes did not lead to any progress in the mechanical characteristics. Figure 3 gives as an example the stress σ versus deformation δ during the stretching of the welded sample quenched at 450°C. It is evident that the sample strength does not change as the ageing temperature varied within the range of 130 – 160°C. The positive role of the artificial ageing process appears at the high quenching temperatures and its optimum was at 530°C. Below we give the variation of the mechanical characteristics at the quenching temperature 530°C and at various artificial ageing modes.



Fig. 3. Stress σ versus deformation δ during stretching
1 – alloy; 2 – welded joint; 3 – welded joint+quenching at 450°C;
4 – welded joint + quenching 450°C + ageing at 130°C for 20 hours;
5 – welded joint + quenching at 450°C + ageing at 150°C for 18 hours;
6-welded joint quenching 450°C + старение 160°C 16 hours

Figure 4 presents the generalized mechanical characteristics of the samples with the welded joint for the alloy V-1461 of the system Al-Cu-Li versus artificial ageing temperature and time.

3D-maps have been plotted; they result from the approximation of the average values of $\sigma_B(a) \sigma_{0.2}(b) \delta(c)$ on the temperature and time characteristics of the artificial ageing after the quenching at T=530°C; the approximation is carried out by the least-square method. For convenience, the coordinate z of the tensile stress, yield stress, ultimate relative elongation is shown on the right as a color scale. The maps show the maximum areas which are referred as the topographic spine (maximum values area), and the minimum ones referred as the topographic low (minimal values area).



Fig. 4. Mechanical 3D-maps $\sigma_{B}(a)$, $\sigma_{0,2}(b)$, $\delta(c)$ of the samples with a welded joint

Analyzing Fig. 4, one can see that within the temperature range of $160 - 180^{\circ}$ C and time interval of 30 - 40 hours, there is an evident maximum of σ_{UTS} shaped as a plateau, whereas the maximal values of the tensile stress are $\sigma_{UTS} = 500 - 510$ MPa, i.e. 91 - 92% of the respective values of the initial alloy in the supply conditions. There is also the evident minimum of σ_B at the artificial ageing temperature of $150 - 170^{\circ}$ C and ageing time of 18 - 20 hours (450 - 460 MPa). Similar dependence has been found for the 3D-surface of the welded sample elastic yield. The clear maximum of σ_{YS} is observed at T = $170 - 190^{\circ}$ C, the artificial ageing time 32 - 40 hours, whereas the maximal values of the tensile stress are 420 - 440 MPa, i.e. 89 - 92% of the respective values of the initial alloy in the supply conditions. The minimum of the elasticity yield is reached at T = $150 - 170^{\circ}$ C and ageing time 16 - 20 hours, the maximal values of the tensile stress are 330 - 350 MPa.

On the 3D-surface, the ultimate relative elongation of the welded samples, the minimum of δ (c) is reached at T = 180 – 200°C within 28 – 34 hours, the maximal values of the tensile stress δ are (c) = 7.5 – 8 %, i.e. 74 – 79% of the respective values of the initial alloy in the

supply conditions. The relative elongation maximum is reached at $T = 130 - 140^{\circ}C$ within 18 - 22 hours, the values δ are (c) = 14 - 15 %, which exceeds the respective values of the initial alloy in the supply conditions by approximately 1.38 times.

The areas of maximal tensile stress and yield stress regarding the temperature and time characteristics of the artificial ageing lie approximately in the same temperature and time range. In the tensile and yield stress maximum area, we observe the zone of ultimate relative elongation decrease (the minimum), and vice versa, in the tensile and yield stress minimum, the relative elongation is maximal. Thus, the data presented in Fig. 4 are pioneering and show the area of control of the mechanical characteristics of the samples from the alloy V-1461 with the laser-welded permanent connection, which results from the thermal processing.

Figure 5 presents the kinetic curves of the regularities in the varying mechanical characteristics of the welded joint at the optimal parameters of the thermal processing (the maximal strength), namely the quenching at T = 530°C within 30 min and the artificial ageing at T = 170°C within 18, 24, 32, and 40 hours; the same Figure shows the values for the alloy in the supply condition and the for the welded joint without thermal processing.



Fig. 5. Kinetic curves of varying $\sigma_{B}(a)$, $\sigma_{0.2}(b)$, $\delta(c)$ of the welded samples versus the temperature and time characteristics of the thermal processing. 1 – alloy, 2 – welded joint, 3 – welded joint with quenching at 530°C for 30 min,

4 – welded joint with quenching at 530°C for 30 min and artificial ageing, T=170°C, 32 hours

Analysis of the data obtained (see Fig. 1 and 5) leads us to the conclusion about the processes making the major contribution in the variation of the mechanical characteristics. Evident that the quenching of the welded samples from the alloy V-1461 at optimal modes results in the essential rise of the tensile stress value from 341 to 468 MPa and does not give any rise of the yield stress. On the contract, the artificial ageing process at the optimal modes increases insignificantly (from 468 MPa to 510 - 512 MPa) the tensile stress and drastically increases the yield stress – from 333 to 440 MPa. The relative elongation of the welded joint jumps from 15.9 % as a result of the quenching process and drops to 8.8 - 9 % after the artificial ageing at the optimal modes.

The physical mechanism of the mechanical characteristics control under the effect of the thermal processing shows the variations in the microstructure. Figures 6 and 7 present the photos of the cross-section slices of the welded samples made by a scanning electronic microscope in the back-scattered electron mode on the micro-level (Fig. 6) and nano-level (Fig. 7), without thermal processing and after the thermal processing at the optimal modes of the quenching (T = 530° C, 30 min) and artificial ageing (T = 170° C, 32 hours).



Fig. 6. SEM image of the cross section of the alloy (a, b, c) and welded joint (d, e, f) without thermal processing (a, d), and with it: quenching (b, e), artificial ageing (c, f). Magnification 10 000^x

The slice images are made after etching. Nonuniform etching of the slice surface indicates the nonuniform distribution of the basic alloying elements in dendritic cells. In the solid solution of the alloy, light particles with characteristic sizes of 20 - 60 are distributed uniformly (Fig. 6 a). The laser welding makes the structure of the welded joint change (Fig. 6, d and Fig. 7, d). The particles of different phases locate predominantly over the boundaries of the dendritic grains. Due to the evident differences in the morphology and color after etching, two types of insertions can be distinguished: light and dark ones, and often they are combined in complex agglomerates. At the blow-up of $100\ 000^x$ one can see that the agglomerates have a complex structure. Inside them the light particles of 20 - 50 nm are seen. The EDX-analysis of the welded joint shows that the content of alloying copper rises up to 11.68 weight % as the copper concentration in the ambient solid solution decreases to 1.2 - 2.2 weight %. Similar data on the copper and other alloying elements (Mg, Li, Zn)

emission are given in [9,10,19,20]. As the quenching temperature rises, the EDX-analysis shows the decrease of the Cu concentration in the dendritic boundary and its increase in the solid solution matrix. To reach the maximal strength of the thermally strengthened alloy B-1461 by means of the controlled heating during the optimal quenching owning to the admixed phase dilution we managed to obtain an intermediate structure which corresponds to the initial stages of the disintegration of the oversaturated solid solution. Thus, the quenching resulted in the non-equilibrium state – the oversaturated solid solution of the alloying elements Cu, Mg and Li in aluminum. The mechanical characteristics were successfully equalized in the alloy and welded joint, and we managed to have at the optimal quenching temperature T = 530° C the maximally homogenized composition of the whole sample (see Fig. 6 and 7, b. e).



Fig. 7. SEM image of the cross section of the alloy (a, b, c) and welded joint (d, e, f) without thermal processing (a, d), and with it: quenching (b, e), artificial ageing (c, f). Magnification 100 000^x

After the artificial ageing at 170° C within 32 hours, the light particles with the characteristics size of 10 - 20 nm and 50 - 100 nm form in the matrix of the solid solution of both alloy and welded joint (Fig. 6 and 7, c. f).

The aluminum alloy B-1461 of the system Al-Cu-Li consists of the α -solid solution with the following phases inserted in the solid solution matrix: $\delta'(Al3Li)$, $T_1(Al2CuLi)$, θ'' , $\theta'(Al_2Cu)$, Al_3 (Zr Sc), and the phase over the boundaries of the dendritic grains T_1 (Al₂CuLi), $T_2(Al_6CuLi_3)$, $S_1(Al_2MgLi)$, θ (Al₂Cu) [17]. The major strengthening phases are $\delta'(Al_3Li)$, $T_1(Al_2CuLi)$, and $\theta'(Al_2Cu)$.

The laser welding results in the changes in the welded joint structure and dramatic reduction of its strength. Using these and other authors' results we can suggest that during the laser welding, the alloying elements like Cu, Mg, Li emit on the boundaries of the dendritic grains and form different phases. It is known that the electronic microscope shows in the back-scattered mode the light elements with the dark color, and heavy elements with the light color. We can also suggest that there is $S_1(Al_2MgLi)$ in the dark agglomerates, and copper-containing phases $T_1(Al_2CuLi)$, $T_2(Al_6CuLi_3)$, $\theta(Al_2Cu)$ in the light agglomerates. The

quenching of the welded joint changes its microstructure, the contrast of the dendritic structure disappears, and the alloying elements diffusion results in the formation of the oversaturated solid solution, while σ_{UTS} rises in the welded samples. However the yield stress value σ_{YS} remains low. The artificial ageing results in the disintegration of the oversaturated solid solution and formation of strengthening phases in the matrix. Basing on the results of the microstructure analysis, we can suggest that at the optimal artificial ageing (170°C, 32 hours) the copper-containing phases T₁ and θ with the characteristic sizes of 10 – 20 nm emit and distribute uniformly in the solid solution matrix (see Fig. 7, c, f). The strength reaches its maximum after this processing – 510 MPa, plus extra 10% as compared to the quenching. At the same time, $\sigma_{0.2}$ rises even more – up to 430 MPa, i.e. by 1.32 times as compared to the quenching, as the elasticity halves.

Conclusions

The paper presents the investigations of the effect of the thermal processing on the mechanical characteristics (elasticity and tensile strength) and the microstructure of the welded connections for the aluminum alloy V-1461 of the system Al-Cu-Li. The thermal post-processing (quenching and artificial ageing) temperature and time characteristics were optimized in order to have the values of the tensile stress, yield stress and ultimate relative elongation, as well as to obtain the microstructure approaching to the respective characteristics of the basic alloy.

The regularities in the varying mechanical characteristics and microstructure of the welded joint were found for the laser-welded samples (the alloy V-1461 of the system Al-Cu-Li) regarding the thermal processing (quenching and artificial ageing). The regularities in the curve behavior show the clear maximums and minimums versus the temperature and time characteristics of the artificial ageing process. At the optimal modes of the thermal processing, the strengthening phases T_1 (Al₂CuLi), θ (Al₂Cu), T_2 (Al₆CuLi₃) form in the solid solution, whereas the tensile stress, yield stress and relative elongation of the welded sample are 0.92; 0.91 and 0.88 respectively against the basic alloy. Hence, controlling the parameters of the thermal processing of the samples, one can persistently influence the forming preset mechanical properties of the welded samples by means of the variation of the structural and phase composition of the welded joint.

Acknowledgements. The work is supported by the grant of the Russian Scientific Foundation No. 17-79-20139. The study was conducted at the Joint Access Center «Mechanics» of ITAM SB RAS.

References

[1] Rioja RJ, Liu J. The evolution of Al-Li base products for aerospace and space applications. *Metallurgical and Materials Transactions A*. 2012;43(9): 3325-3337.

[2] Dursun T, Soutis C. Recent developments in advanced aircraft aluminium alloys. *Materials & Design.* 2014;56: 862-871.

[3] Abd El-Aty A, Xu Y, Guo X, Zhang SH, Ma Y, Chen D. Strengthening mechanisms, deformation behavior, and anisotropic mechanical properties of Al-Li alloys: A review. *Journal of Advanced Research*. 2018;10: 49-67.

[4] Kashaev N, Ventzke V, Çam G. Prospects of laser beam welding and friction stir welding processes for aluminum airframe structural applications. *Journal of Manufacturing Processes*. 2018;36: 571-600.

[5] Xiao R, Zhang X. Problems and issues in laser beam welding of aluminum-lithium alloys. *Journal of Manufacturing Processes*. 2014;16(2): 166-175.

[6] Hu YN, Wu SC, Chen L. Review on failure behaviors of fusion welded high-strength Al

alloys due to fine equiaxed zone. Engineering Fracture Mechanics. 2019;208: 45-71.

[7] Cui L, Li X, He D, Chen L, Gong S. Effect of Nd:YAG laser welding on microstructure and hardness of an Al–Li based alloy. *Materials Characterization*. 2012;71: 95-102.

[8] Gu C, Wei Y, Zhan X et al. Investigation of welding parameters on microstructure and mechanical properties of laser beam-welded joint of 2060 Al–Cu–Li alloy. *The International Journal of Advanced Manufacturing Technology*. 2017;91(1-4): 771-780.

[9] Zhang X, Yang W, Xiao R. Microstructure and mechanical properties of laser beam welded Al-Li alloy 2060 with Al-Mg filler wire. *Materials & Design*. 2015;88: 446-450.

[10] Fu B, Qin G, Meng X, Ji Y, Zou Y, Lei Z. Microstructure and mechanical properties of newly developed aluminum-lithium alloy 2A97 welded by fiber laser. *Materials Science and Engineering:* A. 2014;617(1): 1-11.

[11] Zhang X, Huang T, Yang W, Xiao R, Liu Z, Li L. Microstructure and mechanical properties of laser beam-welded AA2060 Al-Li alloy. *Journal of Materials Processing Technology*. 2016;237: 301-308.

[12] Orishich AM, Malikov AG, Karpov EV, Pavlov NA, Mesenzova IS. Effect of Heat Treatment on Mechanical and Microstructural Properties of the Welded Joint of the Al–Mg–Li Alloy Obtained by Laser Welding. *Journal of Applied Mechanics and Technical Physics*. 2018;59(3): 561-568.

[13] Annin BD, Fomin VM, Karpov E V., Malikov AG, Orishich AM. Effect of Mg and Cu on mechanical properties of high-strength welded joints of aluminum alloys obtained by laser welding. *Journal of Applied Mechanics and Technical Physics*. 2017;58(5): 939-946.

[14] Orishich A, Malikov A, Karpov E. Analysis of the effect of the thermomechanical processing on the laser weld joint of aluminum alloys of Al-Mg-Li and Al-Cu-Li. *Procedia CIRP*. 2018;74: 442-445.

[15] Malikov A, Orishich A, Karpov E, Sandalov E. Increase of the Elasticity and Strength of the Welded Joints for the Al-Mg-Li Alloy Made by the Laser Welding by Means of the Thermal Mechanical Processing. *Defect and Diffusion Forum*. 2018;385: 385-390.

[16] Kaigorodova LI, Rasposienko DY, Pushin VG, Pilyugin VP, Smirnov SV. Influence of Severe Plastic Deformation on the Structure and Properties of Al–Li–Cu–Mg–Zr–Sc–Zn Alloy. *Physics of Metals and Metallography*. 2018;119(2): 161-168.

[17] Khokhlatova LB, Kolobnev NI, Oglodkov MS, Lukina EA, Sbitneva SV. Change in phase composition in relation to aging regimes and alloy V-1461 semifinished product structure. *Metal Science and Heat Treatment*. 2012;54(5-6): 285-289.

[18] Khokhlatova LB, Kolobnev NI, Oglodkov MS, Mikhaylov ED. Aluminum-lithium alloys for aircraft building. *Metallurgist*. 2012;56(5-6): 336-341.

[19] Oliveira PI, Costa JM, Loureiro A. Effect of laser beam welding parameters on morphology and strength of dissimilar AA2024/AA7075 T-joints. *Journal of Manufacturing Processes*. 2018;35: 149-160.

[20] Zhang X, Liu B, Zhou X et al. Laser welding introduced segregation and its influence on the corrosion behaviour of Al-Cu-Li alloy. *Corrosion Science*. 2018;135: 177-191.

TEMPERATURE EVOLUTION OF THE DIFFUSE REFLECTANCE SPECTRA OF Sr3Bi2O6 STRONTIUM BISMUTHATE

D.S. Shtarev¹*, E.O. Nashchochin², A.V. Syuy^{2,3}, A.V. Shtareva^{1,2}

¹Yu.A. Kosygin Institute of Tectonics and Geophysics, Far Eastern branch of the Russian Academy of Sciences,

65 Kim Yu Chen Street, Khabarovsk, 680063 Russian Federation

²Far Eastern State Transport University, 47 Seryshev Street, Khabarovsk, 680021 Russian Federation

³Pacific National University, 136 Tihookeanskaya Street, Khabarovsk, 680035, Russian Federation

*e-mail: shtarev@mail.ru

Abstract. The diffuse reflection spectroscopy (DRS) method was used to study the properties of strontium bismuthate $Sr_3Bi_2O_6$ in a wide temperature range. It is established that after the Kubelka-Munk transformation and logarithmization, it is possible to distinguish three linear sections on the DRS. The presence of such linear regions at energies smaller than the bandgap is usually associated with electron-phonon interactions in the crystal and is described using a model based on the Urbach rule. A high-energy linear region can be associated with a direct transition of electrons from the valence band to the conduction band. The remaining linear sections can be associated with the transfer into the conduction band of electrons biographically localized in deep traps in the bandgap.

Keywords: strontium bismuthate, temperature dependence of diffuse reflection spectra, Urbach rule, Urbach energy, electron-phonon interactions

1. Introduction

The bismuthates of various alkaline earth metals have recently been actively studied as potentially visible light photocatalysts. One of the reasons for this is that they have an anomalous ratio between the potentials of the top of the valence band and the bottom of the conduction band on the one hand, and the bandgap on the other [1]. The most photocatalytic properties of calcium bismuthates [2-10] and strontium bismuthates [11-19] are studied. The most studied barium bismuthate is the composition of BaBiO3 [20-24]. The photocatalytic properties of magnesium bismuthates have yet to be investigated [25].

In the series of bismuthates of the above alkaline earth metals, namely strontium bismuthates are perhaps the most promising photoactive materials. This is due to the fact that they successfully combine high photocatalytic activity and ease of manufacture [11]. On their basis, photocatalysts can be developed for the purification of water and air from organic and inorganic pollutants, for the production of hydrogen due to the photocatalytic decomposition of water, etc. According to theoretical studies [26], the most promising compositions for this are strontium bismuthates, in the cationic sublattice of which the number of strontium atoms exceeds the number of bismuth atoms. That is, such strontium bismuthates, which are located in the phase diagram in the area from 50 to 100 mol.%.

A significant factor limiting the practical use of strontium bismuthates is the relatively large value of the bandgap. Therefore, for strontium bismuthate $Sr_3Bi_2O_6$, the bandgap is 3.2 eV [11]. Such a bandgap makes it impossible to activate the radiation of the visible range. However, it is known that semiconductor photoactive materials can be activated by radiation

with photon energy less than the bandgap. Such absorption of radiation in an improper region becomes possible due to electron-phonon interactions and is described by the Urbach rule [27]:

 $\alpha = \alpha_0 e^{h\nu/E_U},\tag{1}$

where α – semiconductor absorption coefficient, E_U – Urbach energy.

In this work, based on an analysis of the temperature evolution of diffuse reflection spectra, the main parameters of electron-phonon interactions for a promising photoactive material – strontium bismuthate $Sr_3Bi_2O_6$ – are determined.

2. Experimental

Pure strontium bismuthate $Sr_3Bi_2O_6$ was obtained by the solid-phase synthesis in accordance with the procedure described in detail in [11]. Strontium nitrate and bismuth oxide were used as precursors. The precursors were mixed in a stoichiometric ratio, after which they were subjected to two-stage heating: up to 650°C for 24 in the first stage and up to 825°C for 72 hours in the second.

The optical properties of the synthesized strontium bismuthate were studied by diffuse reflection spectroscopy (DRS). Diffuse reflectance spectra were recorded in the temperature range 100–503 K. An Agilent Cary 5000 UV spectrophotometer with an integrating sphere was used to record the DRS. BaSO₄ was used as the standard. Also, a special attachment to the spectrophotometer was used, which allows registration of DRS in a vacuum at a controlled temperature. A more detailed description of the design of the device and its capabilities for optical measurements is given in [28].

3. Results and Discussion

Figure 1 shows how the diffuse reflectance spectra of strontium bismuthate $Sr_3Bi_2O_6$ change upon heating from 100 K to 503 K. It can be seen that the largest changes occur in the region of 2.2-3.2 eV.



Fig. 1. Temperature evolution of the diffuse reflection spectra of strontium bismuthate Sr₃Bi₂O₆ upon heating from 100 K to 503 K

Determining the true absorption coefficient of a semiconductor (see formula 1) is a nontrivial task. Therefore, in practice, to determine the Urbach energy, instead of the absorption coefficient, the Kubelka–Munk function is used [29-30]:

$$F = \frac{(1-R)^2}{2R}.$$
 (2)

If we logarithm expression (1) and take into account the transition from the absorption coefficient to the Kubelka-Munk function (2), we obtain:

$$\ln(F) = \ln(F_0) + \frac{n\sigma}{F_{11}}.$$
(3)

Figure 2 presents the diffuse reflectance spectrums, converted by the formula (3). It can be seen that in all the obtained spectra, three linear sections can be distinguished: the first in the region of 2.75-3.3 eV, the second in the region of 2.25-2.75 eV and the third in the region of less than 2.25 eV.



Fig. 2. Kubelka-Munch transformation for diffuse reflectance spectrum of strontium bismuthate Sr₃Bi₂O₆ at various temperatures

Each of the detected linear sections is characterized by its own value of the Urbach energy. The energy of Urbach characterizes the ability of an electron to transfer to the conduction band during photoactivation with an energy less than the value of the bandgap. In this case, the photoelectron receives a lack of energy as a result of the electron-phonon interaction from the thermal vibration of the crystal lattice.

The most obvious is the transition of an electron from the valence band to the conduction band. However, from general considerations, transitions into the conduction band of electrons biographically localized in deep traps in the bandgap are also possible. For such electrons, the Urbach rule must also be satisfied. In diffuse reflectance spectrum, such transitions should manifest themselves in the form of additional linear sections in the energy region smaller than the bandgap.

Thus, found and shown in Fig. 2 additional linear sections can be associated with deep defects in the band structure of strontium bismuthate $Sr_3Bi_2O_6$. It follows from expression (3)

that the E_U energy can be found if the linear sections of the curves in Fig. 2 describe by a linear function. The results of such analysis are shown in Fig. 3.



Fig. 3. Temperature dependence of the Urbach energy of strontium bismuthate Sr₃Bi₂O₆

The typical temperature dependence of Urbach energy has the following form. At low temperatures, the energy of Urbach is independent of temperature. Usually, this area is attributed to intrinsic or impurity defects. Starting from a certain temperature, a direct relationship is established between Urbach energy and the temperature. This is due to the increase in thermal energy stored by the crystal lattice.

Figure 3 shows that the temperature dependence of the Urbach energy of the first linear section has a well-known and explained, "canonical" form. For the other two linear sections, the temperature dependence of the Urbach energy has a more complex form.

The second linear section is characterized by a constant decrease in the Urbach energy with increasing temperature.

For the third linear section, heating from 100 K to 300 K is accompanied by a decrease in Urbach energy, after which the E_U begins to increase with increasing temperature.

The revealed differences in the temperature dependence of the E_U also confirm that the first linear section of the diffuse reflectance spectrum corresponds to interband transitions, and the second and third are associated with defects in the band structure.

The characteristic of electron-phonon interactions in the crystal lattice can be the steepness parameter (σ), which can be determined by formula (4):

$$\sigma(T) = \frac{kT}{E_U(T)}.$$
(4)

Figure 4 shows the calculation results by formula (4) for the temperature dependences of the Urbach energy for the strontium bismuthate $Sr_3Bi_2O_6$ shown in Fig. 3.



Fig. 4. Temperature dependences of σ for various linear sections of diffuse reflectance spectrum. Markers – experimental data, dashed line – the results of the calculation according to the formula (5), see below

Typical temperature dependence of the steepness parameter $\sigma(T)$ is described by the following formula [31]:

$$\sigma(T) = \sigma_0 \left(\frac{2kT}{h\nu_p}\right) th\left(\frac{h\nu_p}{2kT}\right),$$
(5)
where $h\nu_p$ – is the effective phonon energy, which in most cases coincides with the phonon
energy involved in the formation of the long-wave side of the fundamental absorption edge,
 σ_0 – parameter that describes the optical excitation in the material. In crystalline
semiconductors $h\nu_p$ – effective phonon energy in a single-oscillator model that describes an
exciton (or electron) – phonon interaction (EPI), and σ_0 – parameter related to the EPI
constant g as [32] $\sigma_0 = \frac{2}{3g}$.

The obtained experimental data made it possible to determine the main parameters of electron-phonon interactions for all detected linear sections (Table 1).

		5 2 - 0	
Region of Diffuse Reflectance Spectrums	$h\nu_p$, meV	σ_0	g
I linear section (2.75-3.3 eV)	70	0.24	2.7(7)
II linear section (2.25-2.75 eV)	930	1.74	0.38
III linear section (<2.25 eV)	180	0.16	4.1(6)

Table 1. The main parameters of electron-phonon interactions in $Sr_3Bi_2O_6$

4. Conclusion

The studies performed allowed us to establish linear sections in the Diffuse Reflectance Spectrums that are associated with both interband transitions and deep biographical defects in the band structure of strontium bismuthate $Sr_3Bi_2O_6$. Applying the Urbach rule to the detected linear sections made it possible to determine the main parameters of electron-phonon interactions.

Acknowledgments. The research was carried out at the expense of a grant from the Russian Science Foundation (project No. 19-73-10013).

References

[1] Shtarev DS, Shtareva AV, Ryabchuk VK, Rudakova AV, Serpone N. Considerations of Trends in Heterogeneous Photocatalysis. Correlations between conduction and valence band energies with bandgap energies of various photocatalysts. *ChemCatChem*. 2019;11(15): 3534-3541.

[2] Shtarev DS, Ryabchuk VK, Makarevich KS, Shtareva AV, Blokh AI, Astapov IA, Serpone N. Calcium Bismuthate Nanoparticulates with Orthorhombic and Rhombohedral Crystalline Lattices: Effects of Composition and Structure on Photoactivity. *ChemistrySelect*. 2017;2(30): 9851-9863.

[3] Montalvo-Herrera T, Sanchez-Martinez D, Torres-Martinez LM. Sonochemical synthesis of CaBi₆O₁₀ nanoplates: photocatalytic degradation of organic pollutants (ciprofloxacin and methylene blue) and oxidizing species study (h^+ , •OH, H₂O₂ and O₂⁻•). *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*. 2017;92(7): 1496-1502.

[4] Liu Z, Wang X, Cai Q, Ma C, Tong Z. $CaBi_6O_{10}$: a novel promising photoanode for photoelectrochemical water oxidation. *Journal of Materials Chemistry A*. 2017;5(18): 8545-8554.

[5] Shtarev DS, Shtareva AV, Syuy AV, Pereginyak MV. Synthesis and photocatalytic properties of alkaline earth metals bismuthates – bismuth oxide compositions. *Optik - International Journal for Light and Electron Optics*. 2016;127(3): 1414-1420.

[6] Shtarev DS, Doronin IS, Blokh AI, Shtareva AV. Dependency of the optical properties of heterogeneous calcium bismuthate – bismuth oxide particles on the order of layers alternation. *Optical and Quantum Electronics*. 2016;48(7): 365.

[7] Shtarev DS, Shtareva AV. Dependence of optical properties of calcium bismuthates on synthesis conditions. *Journal of Physics: Conference Series*. 2016;735(1): 012068.

[8] Wang Y, He Y, Li T, Cai J, Luo M, Zhao L. Photocatalytic degradation of methylene blue on CaBi₆O₁₀/Bi₂O₃ composites under visible light. *Chemical Engineering Journal*. 2012;189-190: 473-481.

[9] Wang Y, He Y, Li T, Cai J, Luo M, Zhao L. Novel $CaBi_6O_{10}$ photocatalyst for methylene blue degradation under visible light irradiation, Catalysis Communications. 2012;18: 161-164. [10] Tang JW, Zou ZG, Ye JH. Efficient photocatalytic decomposition of organic contaminants over $CaBi_2O_4$ under visible-light irradiation. *Angew.Chem.Int.Ed.* 2004;43(34): 4463-4466.

[11] Shtarev DS, Shtareva AV, Ryabchuk VK, Rudakova AV, Murzin PD, Molokeev MS, Koroleva AV, Blokh AI, Serpone N. Solid-State Synthesis, Characterization, UV-Induced Coloration and Photocatalytic Activity – The Sr₆Bi₂O₁₁, Sr₃Bi₂O₆ and Sr₂Bi₂O₅ Bismuthates. *Catalysis Today*. 2020;340: 70-85.

[12] Shtarev DS, Shtareva AV, Molokeev MS, Syuy AV, Nashchochin EO. About Photocatalytic Properties of some Heterostructures Based on Strontium Bismuthate. *Key Engineering Materials*. 2019;806: 161-166.

[13] Shtarev DS, Shtareva AV, Mikhailovski VJ, Nashchochin EO. On the influence of strontium carbonate on improving the photo-catalytic activity of strontium bismuthate $Sr_6Bi_2O_{11}$. *Catalysis Today*. 2019;335: 492-501.

[14] Obukuro Y, Matsushima S, Obata K, Suzuki T, Arai M, Asato E, Okuyama Y, Matsunaga N, Sakai G. Effects of La doping on structural, optical, electronic properties of Sr₂Bi₂O₅ photocatalyst. *Journal of Alloys and Compounds*. 2016;658: 139-146.

[15] Yang YC, Wang X, Qu J. Preparation and photocatalytic degradation of malachite green by photocatalyst SrBi₄O₇ under visible light irradiation. *Applied Mechanics and Materials*. 2014;522-524: 411-415.

[16] Zhou W, Yu X. Use of $Sr_2Bi_2O_5$ as photocatalyst for the degradation of acid red G. *Desalination and Water Treatment*. 2011;30(1-3): 295-299.

[17] Shan Z, Xia Y, Yang Y, Ding H, Huang F. Preparation and photocatalytic activity of novel efficient photocatalyst Sr₂Bi₂O₅. *Materials Letters*. 2009;63(1): 75-77.

[18] Hu X, Hu C, Qu J. Photocatalytic decomposition of acetaldehyde and Escherichia coli using NiO/SrBi₂O₄ under visible light irradiation. *Applied Catalysis B: Environmental*. 2006;69(1-2): 17-23.

[19] Hu C, Hu X, Guo J, Qu J. Efficient destruction of pathogenic bacteria with NiO/SrBi₂O₄ under visible light irradiation. *Environmental Science & Technology*. 2006;40(17): 5508-5513.

[20] Ge J, Yin WJ, Yan Y. Solution-Processed Nb-Substituted BaBiO₃ Double Perovskite Thin Films for Photoelectrochemical Water Reduction. *Chemistry of Materials*. 2018;30(3): 1017-1031.

[21] Weng B, Xiao Z, Meng W, Grice CR, Poudel T, Deng X, Yan Y. Bandgap Engineering of Barium Bismuth Niobate Double Perovskite for Photoelectrochemical Water Oxidation. *Advanced Energy Materials*. 2017;7(9): 1602260.

[22] Khraisheh M, Khazndar A, Al-Ghouti MA. Visible light-driven metal-oxide photocatalytic CO₂ conversion. *International journal of energy research*. 2015;39(8): 1142-1152.

[23] Yan B, Jansen M, Felser C. A large-energy-gap oxide topological insulator based on the superconductor BaBiO₃. *Nature Physics*. 2013;9: 709-711.

[24] Tang J, Zou Z, Ye J. Efficient Photocatalysis on BaBiO₃ Driven by Visible Light. *The Journal of Physical Chemistry C*. 2007;111(34): 13779-13785.

[25] Ropp RC. Encyclopedia of the alkaline earth compounds. Elsevier; 2013.

[26] Shtarev DS, Blokh AI, Nashchochin EO, Shtareva AV. The dependence of the conduction band edge of the alkali earth metal bismuthates on their composition. *Optical and Quantum Electronics*. 2018;50: 228.

[27] Urbach F. The Long-Wavelength Edge of Photographic Sensitivity and of the Electronic Absorption of Solids. *Physical Review*. 1953;95(5): 1324-1333.

[28] Kuznetsov VN, Glazkova NI, Mikhaylov RV, Serpone N. In situ study of photo- and thermo-induced color centers in photochromic rutile TiO_2 in the temperature range 90-720 K. *Photochemical and Photobiological Sciences*. 2016;15(10): 1289-1298.

[29] Kubelka P, Munk F. Ein Beitrag zur Optik der Farbanstriche. Zeitschrift für Technische Physik. 1931;12: 593-601.

[30] Kubelka P. New contributions to the optics intensely light-scattering materials. Part I. *Journal of the Optical Society of America*. 1948;38(5): 448-457.

[31] Studenyak I, Kranjcec M, Kurik M. Urbach Rule in Solid State Physics. *International Journal of Optics and Applications*. 2014;4(3): 76-83.

[32] Kurik MV. Urbach rule (Review). Physica Status Solidi (A). 1971;8(1): 9-45.

ДИСКЛИНАЦИОННЫЕ МОДЕЛИ ТРАНСФОРМАЦИИ ИКОСАЭДРИЧЕСКИХ ЧАСТИЦ МЕДИ В ПРОЦЕССЕ ИХ РОСТА ПРИ ЭЛЕКТРОКРИСТАЛЛИЗАЦИИ

А.А. Викарчук^{1*}, Н.Н. Грызунова¹, С.С. Манохин²

¹Тольяттинский государственный университет, ул. Белорусская, 14, 445020, Тольятти, Россия,

²Институт проблем химической физики РАН, проспект академика Семенова, 1, 142432, Черноголовка,

Россия

*e-mail: fti@tltsu.ru

Аннотация. В работе впервые экспериментально получены методом электроосаждения медные частицы в виде усеченных икосаэдров микронных размеров, исследована их морфология и внутренняя структура. Показано, что фуллереноподобные микрочастицы меди вырастают из некристаллических сферических наночастиц и трансформируются в ходе электрокристаллизации в совершенные икосаэдры, которой обладают более стабильной формой и структурой. Разработаны и описаны дисклинационные модели превращения наночастиц в икосаэдрические микрочастицы.

Ключевые слова: икосаэдрические частицы меди, фуллереноподобные микрочастицы меди, дисклинационные модели икосаэдрических микрочастиц

1. Введение

Метод электроосаждения материалов из растворов электролитов позволяет получать металлы, сплавы, композиционные материалы в виде покрытий, пленок, фольг, порошков и массивных материалов. Варьируя технологические параметры электролиза можно управлять структурой и свойствами материалов [1,2]. В частности, этим методом можно менять размер зерна металлических материалов на пять порядков, а также-получать кристаллы с пентагональной симметрией в виде плоских, объемных и нитевидных кристаллов, декаэдрических и икосаэдрических частиц [2,3]. Из таких кристаллов можно выращивать готовое изделие: микро трубки, кантилеверы, композиционную проволоку, катализаторы и др.[2,4].

В работах [2,4-6] показано, что из некристаллических наночастиц не имеющих огранки вырастают при электрокристаллизации металлов микрочастицы с икосаэдрическим габитусом в виде звездчатых пентагональных многогранников, неправильных и совершенных икосаэдров. В ряде работ [2,6-8] получены малые икосаэдрические частицы, на основе металлов, исследованы особенности их морфологии и структуры, предложены модели их строения. Считается [2,4,6], что совершенные икосаэдры (СИ) на основе металлов состоят из 20-ти тетраэдров, содержат шесть частичных клиновых дисклинаций и находятся в кристаллическом состоянии.

В данной работе впервые из наночастиц, имеющих икосаэдрическое расположение атомов (Рис. 1, 2а), выращены методом электроосаждения микрочастицы меди в виде усеченных икосаэдров (УИ) (Рис. 2б), детально исследована их

морфология и особенности строения. Предложена дисклинационная модель строения фуллереноподобных частиц меди. Показано, что в процессе роста сферические некристаллические наночастицы меди (Рис. 2a) при определенных условиях трансформируются сначала в усеченные микроикосаэдры, с гетерогенной структурой и специфической огранкой (Рис. 2б), последние преобразуются (Рис. 2в) в правильные, фрагментированные кристаллические икосаэдры, ограненные только кристаллографическими плоскостями {111} (Рис. 2г).

Рассмотрены дисклинационные модели строения икосаэдрических наночастиц и выросших из них микрочастиц, в виде усеченного и совершенного икосаэдра.

2. Методика получения и методы исследования

Для получения икосаэдрических частиц меди различной морфологии использовался сернокислый электролит меднения, приготовленный на бидистиллате из химически чистых компонентов и содержащий 250 г/л, $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ и 90 г/л H_2SO_4 . Электроосаждение осуществлялось в потенциостатическом режиме, и использовались следующие параметры осаждения: перенапряжение - $85\pm5mV$, время осаждения - от 20 сек. до 20 мин., рН электролита – 1.3-1.4, температура - 20-25°C. Анод был изготовлен из электролитической чистой меди (99.99%), а в качестве катода и одновременно подложки применялась полированная нержавеющая сталь марки 12X18H10 или микросетка из нержавеющей стали той же марки.

Исследование морфологии поверхности проводили с использованием сканирующей электронной микроскопии (Zeiss Sigma). Структуру изучали, используя просвечивающий микроскоп Tecnai Osiris в Центре коллективного пользования Института проблем химической физики Российской академии наук (ИПХФ РАН).

3. Результаты исследований, их обсуждение

Начальные стадии электрокристаллизации меди. Многочисленные эксперименты показывают, что на начальных этапах электрокристаллизации меди, при указанных условиях из икосаэдрических кластеров формируются некристаллические наночастицы, имеющие сферическую форму [2,6,9] (Рис. 1а).

Образование кластеров и наночастиц с икосаэдрическим расположением атомов, а значит с пентагональной симметрией, энергетически выгодно в наноразмерном диапазоне [10-13]. В рамках оболочечных моделей структура икосаэдрических кластеров, обладающих высокой симметрией [14,15], является наиболее стабильной.

Как правило, частицы меди (Рис. 1а, 2а), вырастающие на индифферентной подложке (например, из нержавеющей стали), до размеров порядка 0.1-0.3 мкм не имеют огранки, но демонстрируют на электронограммах некристаллическое, частично упорядоченное расположение атомов [6,9]. От наночастиц меди, находящихся в таком некристаллическом состоянии получаются электронограммы в виде диффузионных колец, на которых четко проявляются рефлексы, соответствующие икосаэдрической симметрии (Рис. 1а).

Численные расчеты [14-16] показывают, что центральная часть икосаэдрической наночастицы уплотнена, радиальные межатомные расстояния сжаты, а тангенциальные расстояния, особенно на периферии, растянуты.

Имеется несколько моделей структуры таких частиц [8-15], но самой продуктивной является дисклинационная [16-18]. В рамках дисклинационной модели, мы можем представить частицу сферической, а дисклинацию равномерно распределенной по объему сферы (Рис. 16). Деформации в икосаэдрической наночастицы (ИНЧ) могут быть вычислены, когда мы заменяем частицу упругой сферой, имеющей дефицит объема (около 12%) равномерно распределенный на весь

сфероид (Рис. 1б). Напряженное состояние такой наночастицы эквивалентно введению в нее дисклинации Маркса-Иоффе [17], которую можно изобразить как множество малых радиальных конусов, стягивающих бесконечно малый телесный угол dβ в центр и заполняющих весь объем (Рис. 1б).



Рис. 1. Формирование на начальных этапах электрокристаллизации меди икосаэдрических наночастиц (а). Дисклинационная модель сферических некристаллических наночастиц (б)

Для образования компактной наночастицы необходимо устранить этот дефицит, что связано с увеличением внутренней упругой энергии. Упругую энергию распределенной дисклинации Маркса–Иоффе можно найти как [17]:

 $E_{\rm HHY} = \frac{G\beta^2(1+\nu)}{216\pi(1-\nu)} R^3,$ (1)

где G – модуль упругости, v – коэффициент Пуассона, β - дефицит телесного угла (β = 0.49π), R – радиус частицы.

Таким образом, металлическая наночастица, имеющая икосаэдрическое расположение атомов, является напряженной, ее напряженное состояние можно описать с помощью, распределенной по объему, дисклинации Маркса-Иоффе. Если нагреть медные наночастицы (Рис. 1а) с икосаэдрическим расположением атомов в вакууме, то свободная энергия, связанная с их напряженным и фазовым состоянием, выделится в виде тепла, а наночастицы приобретают равновесную кристаллическую ГЦК-решетку, характерную для макрокристаллов.

Если обеспечить дальнейший рост медных наночастиц (Рис. 2a) в процессе электрокристаллизации при указанных режимах, то из них через несколько минут формируются микрочастицы в виде усеченных икосаэдров (Рис. 2б).

Детальные морфологические исследования усеченных икосаэдров (УИ) показали, что они имеют фуллереноподобную форму и специфическую огранку, 6 осей симметрии пятого порядка, 60 вершин, 32 грани и 90 ребер (Рис. 2б). Поверхность усеченного икосаэдра состоит из 12-ти правильных пятиугольников и 20-ти шестиугольников (Рис. 2б, в). В каждой из вершин сходятся два шестиугольника и один пятиугольник, каждый из пятиугольников со всех сторон окружён шестиугольниками (Рис. 2б, в). Дисклинационные модели трансформации икосаэдрических частиц меди в процессе их роста при...



Рис. 2. Рост и трансформация икосаэдрических частиц в процессе электрокристаллизации меди: (а) сферическая некристаллическая наночастица меди, (б) микрочастица в форме усеченного икосаэдра, (в) трансформация микрочастицы в процессе роста (г) микрочастица в форме совершенного икосаэдра

Кристаллографический анализ (исследования обратных и прямых полюсных фигур) методом дифракции обратно-рассеянных электронов от граней и срезов УИ показал [6], что пятиугольники являются кристаллографическими гранями типа {110}, а шестиугольники, это атомные плоскости {111}.

L. Marks в обзоре [8], при описании большого семейства термодинамических структур показал, что комбинация граней {110} и {111} является глобальной термодинамической структурой. На примере СЭМ изображений для B_6O , он показал, что в обычном икосаэдре доминирует поверхность типа {111}. Если доминирует поверхность типа {111}, то образуется нормальный додекаэдр, если поверхность {111}, то образуется совершенный икосаэдр, однако возможен промежуточный случай, как у нас (Рис. 26), когда присутствует сочетание граней {111} и {110}. Для чистых ГЦК-металлов атомные плоскости {111} имеют более низкую поверхностную энергию, чем плоскости {110} [19], поэтому они более стабильны.

Таким образом, впервые выращенные нами УИ, ограненные 12-ю атомными плоскостями {110} и 20-ю шестиугольными гранями {111}, являются своеобразным пентагональным кристаллом [3-6]. По внешнему виду микрочастицы меди в виде усеченного икосаэдра похожи на футбольный мяч или молекулу фуллерена [20,21], имеют шесть осей симметрии, проходящих перпендикулярно пентагональным граням.

Трансформация фуллереноподобных микрочастиц меди в совершенные икосаэдры. В процессе роста при электрокристаллизации сферические наночастицы и икосаэдрические микрочастицы меди трансформируются (Рис. 2б, в, 3а, б). при указанных режимах электролиза большинство микрочастиц приобретают форму усеченных икосаэдров (УИ) (Рис 2б, 3а), а некоторые из микрочастиц, при тех же временах электроосаждения, уже имеют форму совершенных икосаэдров (СИ) (Рис. 2г, 3в, г). Микроскопические исследования поверхности СИ показали, что они также имеют 6 осей симметрии пятого порядка, но проходящих через 12 вершины и огранены 20-ю треугольными гранями из атомных плоскостей {111} (Рис. 2г, 3в).

Считается [5,6,8], что металлический СИ состоит из двадцати объемных напряженных структурных элементов виле кристаллических тетраэдров В (Рис. 2г, 3в, г), разделенных между собой двойниковыми границами. Объемная плотность СИ несколько ниже объемной плотности ГЦК-решетки, а это означает, что радиальные межатомные расстояния в центре СИ сжаты, а межатомные расстояния на периферии растянуты. Напряженное состояние совершенной икосаэдрической частицы эквивалентно наличию в ней шести клиновых частичных дисклинаций мощностью 7°20' каждая [5,6], ориентированных вдоль осей симметрии СИ и фиксируемых по пентагональным ямкам травления (Рис. 3в). В процессе роста икосаэдрической частицы при электрокристаллизации растет упругая энергия, связанная с энергией частичных дисклинаций [16,18] имеющихся как в усеченном, так и совершенном икосаэдрах (Рис. 3а, в):

 $E_{\omega}^{\underline{A}} = \frac{G\omega^2 R^2}{16\pi(1-\nu)},\tag{2}$

где G - модуль сдвига, v – коэффициент Пуассона, ω – мощность частичных дисклинаций.



Рис. 3. Ямки травления от дисклинаций (а,в) и структурные элементы (б,г) в микрочастицах меди в виде усеченного (б) и совершенного(г) икосаэдра

В процессе роста при электрокристаллизации меди морфология поверхность микрочастицы в виде УИ (Рис. 2б) существенно меняется, в частности правильные шестиугольники превращаются в неправильные (Рис. 2а, б).

В центре пентагональных граней на определенном этапе роста частицы появляются ямки травления (Рис. 3а), которые мы связываем с выходом на поверхность УИ и СИ частичных дисклинаций (Рис. 3а, в). На дисклинациях обрываются пять двойниковых границ, которые выходят из вершин УИ и СИ (Рис. 3а, г). Пентагональные грани УИ (Рис. 26, 3а, б), на которые выходят дисклинации, имеют преимущественный рост. Плоскости {110} являются вицинальными, они содержат значительную концентрацию террас и ступеней роста (Рис. 3а), обладают повышенной поверхностной энергией [8,19]. В процессе роста УИ границы раздела, окружающие пентагональные участки, сокращаются и перемещаются (Рис. 2в) (вероятно по диффузионному механизму [22], за счет рождающихся при электрокристаллизации и поступающих к ним неравновесных вакансий, концентрации которых достигают значений 10⁻⁴ [1,2]). Кристаллические грани из атомных плоскостей {111} трансформируются сначала из правильных шестиугольных (Рис. 2б) в неправильные шестиугольные (Рис. 2в), затем в треугольные грани (Рис. 2г). Такая трансформация происходит в процессе роста микрочастиц при комнатных температурах и приводит к превращению УИ в СИ (Рис. 2а, г).

Исследования шлифов и внутреннего строения икосаэдрических частиц. Исследования шлифов от СИ и УИ показали (Рис. 4а, г), что они состоят из объемных конусообразных структурных элементов: первые из декаэдров (Рис. 3в, г), вторые состоят из пентагональных и шестигранных пирамид (Рис. 3б), фрагменты отделены друг от друга границами раздела. Если мысленно правильный УИ (Рис. 2а, 3а) разрезать через середину, то разрез на поверхности пройдет через четыре пятиугольника. четыре шестиугольника И по ДВУМ границам раздела шестиугольников [6]. На шлифе (Рис. 3г) полученном от средней части УИ после полировки и травления, можно заметить 10 границ, разделяющих микрочастицу на конусообразные фрагменты, сходящиеся в центре. Границы конусообразных фрагментов, из которых состоит УИ (Рис. 3г), опираются на ребра шести- и пятиугольников, находящихся на поверхности УИ (Рис. 3а). Фрагменты чередуются определенным образом (начиная с отмеченной линии, по часовой стрелке: два шестиугольника, граница раздела, пятиугольник и т.д.). Такие шлифы с десятью границами раздела, сходящимися в центре частицы (Рис. 3г), возможны только от усеченного икосаэдра.

Для проведения электронно-микроскопических исследований икосаэдрические медные частицы, выращенные по режимам, указанным ранее, сначала закрепляли на сетке из нержавеющей стали путем нанесения на них тонкого слоя тугоплавкого металла [6]. Затем с помощью ионной пушки проводилась резка микрочастицы, готовились шлифы (Рис. 4а, г) или фольга, которая электролитически утонялась и исследовалась на просвет (Рис. 36, д).

Электронограммы от шестиугольных участков УИ демонстрируют ГЦК-решетку (Рис. 4в), а от пятерных участков УИ крайне искаженное кристаллическое состояние или пентагональную симметрию (Рис. 4е), особенно заметную, если их снимать вдоль осей симметрии микрочастицы. Пятерные фрагменты с дисклинациями не содержат характерных для меди плоских дефектов кристаллического состояния, в частности двойниковых вставок (Рис. 3г).



Рис. 4. Шлифы (а,г), электронно-микроскопические картины (б,д) и элетронограммы от микрочастиц (в,е) в виде совершенного (а,б,в) и усеченного(г,д,е) икорсаэдра

Кристаллические фрагменты в совершенном и усеченном икосаэдре (в виде треугольных и шестиугольных пирамид) (Рис. 3б, г) отделены друг от друга двойниковыми границами типа <112> {111} и имеют субструктуру, содержат в объеме двойниковые прослойки, клиновидные вставки, дислокации и дислокационные

конфигурации (Рис. 4а, б, г, д). Характерным дефектом структуры икосаэдрических частиц (Рис. 3а,в) являются стыки оборванных двойниковых и дислокационных границ (Рис. 4б,д), последние залегают в плоскостях {112}. Экстинционные контура (Рис. 4д) дислокационного происхождения, выходящие из стыков, свидетельствуют о наличие там значительных полей напряжений [23]. Частичные дисклинации фиксируются по ямкам травления, расположенным в центре пентагональных фрагментов УИ (Рис. 3а) и в вершинах СИ (Рис. 3в), там же сходятся и обрываются двойниковые границы (Рис. 4б, г, д).

Правильные пентагональные фрагменты в УИ всегда и со всех сторон окружены кристаллическими шестиугольными участками (Рис. 26, в, 3а, б, 4г) и отделены от них неравновесными малоугловыми границами, которые при подготовке тонких фольг для электронно-микроскопических исследований на просвет рассыпаются (Рис. 4д).

Дисклинационные модели строения икосаэдрических частиц. Объяснить особенности морфологии поверхности и внутреннего строения икосаэдрических частиц (Рис. 2a, б, г, 3a, в), а также их эволюцию в процессе роста при электрокристаллизации (Рис. 2в) можно используя дисклинационные представления об их строении [16,17].

Свободная энергия фрагментированной частицы в виде УИ состоит из свободной поверхностной энергии E_{yH}^{S} и свободной объемной энергии, в последнюю входят энергия границ раздела всех объемных элементов E_{yH}^{rp} , энергия самих дефектов E_{yH}^{ω} и часть энергии фазового превращения некристаллического состояния в кристаллическое $E_{yH}^{\phi a3}$ (это энергия, запасенная в объеме всех некристаллических пентагональных участков, входящих в состав УИ)

 $E_{yy} = E_{yy}^{S} + E_{yy}^{rp} + E_{yy}^{\omega} + E_{yy}^{\phi as}.$ (3)

Учитывая, что поверхностная энергия УИ определяется 12-ю кристаллографическими плоскостями {110} и 20-ю гранями из плоскостей {111}, получаем:

$$E_{\rm YH}^{\rm S} = 12S_5\gamma_{110} + 20S_6\gamma_{111},$$

где S₅ и S₆ - площади пятиугольников и шестиугольников на поверхности УИ; γ_{110} и γ_{111} - удельная поверхностная энергия кристаллографических граней меди.

Считаем, что объемные структурные элементы в виде пентагональных и шестигранных призм в УИ разделены 30-ю двойниковыми и 60-ю малоугловыми дислокационными границами. Тогда энергия границ раздела структурных элементов будет равна:

$$E_{y\mu}^{rp} = 30S_3\gamma_{dB} + 60S_3\gamma_{Myr},$$

(5)

(4)

где S₃ - площадь треугольников, разделяющая структурные элементы в УИ; $\gamma_{\rm дB}$, $\gamma_{\rm муr}$ – удельная энергия двойниковых и малоугловых дислокационных границ.

Энергия незавершенного фазового превращения некристаллической структуры в кристаллическую структуру может быть оценена как

$$E_{y_{H}}^{\phi_{a3}} = \rho_{\phi_{a3}} \cdot V_{12}^{5}, \tag{6}$$

где V_{12}^5 - часть объема частицы, в котором еще сохраняется некристаллическое состояние (объем всех двенадцати пентагональных участков); $\rho_{\phi a3}$ – удельное тепловыделение при переходе УИ из некристаллического состояния в кристаллическое, ее можно оценить как $\rho_{\phi a3} \approx \frac{G}{70}$ [Дж/м³] [24], где G – модуль сдвига.

Энергия дисклинационных дефектов в икосаэдрических частицах:

$$E_{yH}^{\omega} = E_{CH}^{\omega} = 6E_{\omega} = 6\frac{G\omega^{2}R^{2}}{16\pi(1-\nu)}2R,$$
(7)

где E_ω - энергия частичной дисклинации; ω – мощность дисклинации (7°20э); R – радиус частицы; *v* – коэффициент Пуассона.

Дисклинационные модели трансформации икосаэдрических частиц меди в процессе их роста при...

Аналогично проведем расчет свободной энергии для наночастицы и СИ. Свободная энергия, которой обладают икосаэдрические наночастицы складывается из энергии поверхностной E_{HY}^{S} , энергии дисклинации Маркса-Иоффе E_{HY}^{MU} и энергии фазового превращения $E_{HY}^{\phi a_3}$

$$E_{HY} = E_{HY}^{S} + E_{HY}^{MI} + E_{HY}^{\phi a3},$$
(8)

где $E_{HY}^{\phi_{a3}} = \rho_{\phi_{a3}} \cdot V_{20}^{6}$, $\rho_{\phi_{a3}}$ – удельное тепловыделение при незавершенном переходе с некристаллического состояния в кристаллическое, V_{20}^{6} - часть объема, который переходит из некристаллического состояния в кристаллическое при превращении наночастицы в усеченный икосаэдр (объем двадцати шестигранных пирамид).

Для совершенного икосаэдра:

$$E_{CH} = E_{CH}^{S} + E_{CH}^{rp} + E_{CH}^{\omega}.$$
(9)

Для оценки величины свободной энергии наночастицы усеченного икосаэдра и совершенного икосаэдра воспользуемся известными значениями характеристик меди, приведенными в работах [25,26]. Свободная энергия этих частиц сильно зависит от их размера, поэтому для оценки их устойчивости удобно пользоваться плотностью энергии. Найдем плотность энергии для наночастицы $R_{HY} = 0.1$ мкм и для микрочастиц: усеченного $R_{YH} = 1$ мкм и совершенного $R_{CH} = 10$ мкм.

Это оптимальные размеры частиц, при которых наблюдаются существенные структурные изменения.

Тогда получим:
$$\rho_{HY} = \frac{E_{HY}}{V_{HY}} = \frac{G}{100} [Дж/м^3], \rho_{YH} \approx \frac{G}{200} [Дж/м^3], \rho_{CH} \approx \frac{G}{700} [Дж/м^3].$$

Видно, что плотность энергии уменьшается, значит, преобразование наночастиц в микрочастицы в виде усеченного, а затем совершенного икосаэдра энергетически оправдано.

4. Заключение

В работе исследовано превращение в процессе электрокристаллизации некристаллических, сферических наночастиц меди в ограненные фуллереноподобные микрочастицы, а последних в частицы в виде совершенных икосаэдров, имеющих микронные размеры.

Исследовано строение фуллереноподобных микрочастиц, показано, что они имеют шесть осей симметрии пятого порядка, содержат частичные дисклинации, которые ориентированы вдоль осей симметрии и перпендикулярно пентагональным граням. Их структура является гетерогенной и фрагментированной. Микрочастицы имеют огранку, состоят из 32 структурных объемных элементов в виде пирамид, в основании которых лежат правильные пятиугольники и шестиугольники из кристаллографических атомных плоскостей, соответственно {110} И {111}. Микрочастицы обладают высокой запасенной в объеме упругой энергией, являются неустойчивой морфологической фазой, которая в процессе роста преобразуется в совершенный кристаллический микроикосаэдр. Предложены дисклинационные модели строения некристаллических наночастиц и икосаэдрических микрочастиц, выращенных из них, описана их трансформация в процессе роста. Проведена оценка плотности свободной энергии икосаэдрических нано- и микрочастиц, показано, что плотность свободной энергии уменьшается как: $\rho_{HY} > \rho_{YU} > \rho_{CU}$, что свидетельствует об энергетической выгодности превращений, протекающих при электрокристаллизации меди. Детально описана трансформация в процессе роста фуллереноподобных микрочастиц в совершенные икосаэдры.

Благодарности. Работа выполнена при поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации, государственное задание № 16.2314.2017/4.6.

Список литературы

[1] Gamburg YD, Zangari G. Theory and Practice of Metal Electrodeposition. Springer; 2011.

[2] Vikarchuk AA, Yasnikov IS. *Structuring in nanoparticles and microcrystals with pentagonal symmetry formed during the electrocrystallization of metals.* Tolyatti: TSU; 2006.

[3] Vikarchuk AA, Volenko AP. Pentagonal copper crystals: various growth shapes and specific features of their internal structure. *Physics of the Solid State*. 2005;47(2): 352-356.

[4] Gryzunova NN. Formation mechanisms and methods for producing copper pentagonal crystals and icosahedral particles with a defective structure, developed surface, and high catalytic activity. The dissertation for the degree of Doct. Phys.-Math. of sciences. Tolyatti: TSU; 2019.

[5] Yasnikov IS, Vikarchuk AA. Elastic stress relaxation mechanisms during the growth of nanoparticles and microcrystals with disclination defects during electrocrystallization of fcc metals. *Metal Science and Heat Treatment*. 2007;3(621): 13-16.

[6] Vikarchuk AA, Gryzunova NN, Borgart TA. The evolution of icosahedral copper particles during their growth during electrocrystallization. *Letters on materials*. 2019;9(1): 124-129.

[7] Marks LD. Experimental studies of small particle structures. *Reports on Progress in Physics*. 1994;57(6): 603-649.

[8] Marks LD, Peng L. Nanoparticle shape, thermodynamics and kinetics. *Journal of Physics: Condensed Matter.* 2016;28: 48.

[9] Yasnikov IS. Microcrystals with pentagonal symmetry formed during the electrodeposition of silver. *Letters on materials*. 2011;1: 51-54.

[10] Gusev AI, Rempel AA. Nanocrystalline materials. Moscow: FIZMATLIT; 2001. (In Russian)

[11] Hofmeister H. Shape variations and anisotropic growth of multiply twinned nanoparticles. Z. Kristallogr. 2009;224: 528-538.

[12] Ino S, Ogawa S. Multiply Twinned Particles at Earlier Stages of Gold Film Formation on Alkalihalide Crystals. *Journal of the Physical Society of Japan*. 1967;22(6): 1365-1374.

[13] Marks LD, Smith D. HREM and STEM of defects in multiply twinned particles. *Journal of Microscopy*. 1983;130(2): 249-261.

[14] Smirnov BM. Clusters with tight packing and filled shells. *Successes in physical sciences*. 1993;163(10): 29-56.

[15] Julg A, Benard M, Bourg M, Gillet M, Gillet E. Adaptation of molecular-orbital method to study crystalline-structure and shape of a monovalent metal - application to lithium. *Phys. Rev. B.* 1974;9(8): 3248.

[16] Gryaznov VG, Kaprelov AM, Heydenreich J, Nepijko SA, Urban J, Romanov AE. Pentagonal symmetry and disclinations in small particles. *Crystal Research and Technology*. 1999;34(9): 1091-1119.

[17] Howie A, Marks LD. Elastic strains and the energy balance for multiply twinned particles. *Philosophical Magazine A: Physics of Condensed Matter, Structure, Defects and Mechanical Properties.* 1984;49(1): 95-109.

[18] Romanov AE, Vladimirov VI. *Disclinations in crystalline solids*. In: Nabarro FRN. (ed.) Amsterdam: North Holland; 1992. p.191-402.

[19] Tomilin VI, Tomilina NP, Bakhtina VA. *Physical Materials Science. Part 1. Passive dielectrics*. Krasnoyarsk: Siberian. Federal University; 2012.

[20] Katz AE. Fullerenes - Pure Carbon Molecules. *Energy, economy, technology, ecology.* 2002;3: 25-31.

[21] Shpilevsky E. Fullerenes - new molecules for new materials. *Science and Innovation*. 2006;5(39): 32-38.

[22] Shtremel MA. *Strength of alloys. Part 1: Defects of the lattice*. Moscow, MISA; 1999. (In Russian)

[23] Kozlov EV, Glezer AM, Koneva NA, Popova NA, Kurzina IA. *Fundamentals of plastic deformation of nanostructured materials*. Moscow: Fizmatlit; 2016. (In Russian)

[24] Gukin MY, Ovidko IA. *Defects and plasticity mechanisms in nanostructured and non-crystalline materials.* St. Petersburg: Janus; 2001. (In Russian)

[25] Ovidko IA, Skiba NV. Nucleation of Deformation Nanotwins at Grain Boundaries Containing Disclinations in Nanomaterials. *Materials Physics and Mechanics*. 2014;21(3): 288-298. (In Russian)

[26] Gutkin MY, Ovidko IA, Skiba NV. Emission of partial dislocations by grain boundaries in nanocrystalline metals. *Solid State Physics*. 2004;46(11): 2042-2052.

DISCLINATION MODELS OF TRANSFORMATION OF ICOSAEDRIC COPPER PARTICLES DURING THEIR GROWTH DURING ELECTRIC CRYSTALLIZATION

A.A. Vikarchuk^{1*}, N.N. Gryzunova¹, S.S. Manokhin²

¹Togliatti State University, Belorusskaya str., 14,445020, Togliatti, Russian Federation

²The Institute of Problems of Chemical Physics of the Russian Academy of Sciences, av. Academician Semenov,

1, 142432 Chernogolovka, Russian Federation

*e-mail: fti@tltsu.ru

Abstract. For the first time, copper particles in the form of truncated micron-sized icosahedrons were experimentally obtained by electrodeposition, their morphology and internal structure were investigated. It is shown that fullerene-like copper microparticles grow from non-crystalline spherical nanoparticles and are transformed during electrocrystallization into perfect icosahedrons, which have a more stable shape and structure. The disclination models for the conversion of nanoparticles into icosahedral microparticles are developed and described.

Keywords: icosahedral copper particles, fullerene-like copper microparticles, disclination models of icosahedral microparticles

Acknowledgments. This work was supported by the Ministry of Education and Science of the Russian Federation (task No. 16.2314.2017/4.6).

References

TSU; 2019.

[1] Gamburg YD, Zangari G. Theory and Practice of Metal Electrodeposition. Springer; 2011.

[2] Vikarchuk AA, Yasnikov IS. *Structuring in nanoparticles and microcrystals with pentagonal symmetry formed during the electrocrystallization of metals.* Tolyatti: TSU; 2006. [3] Vikarchuk AA, Volenko AP. Pentagonal copper crystals: various growth shapes and

specific features of their internal structure. *Physics of the Solid State*. 2005;47(2): 352-356. [4] Gryzunova NN. *Formation mechanisms and methods for producing copper pentagonal crystals and icosahedral particles with a defective structure, developed surface, and high catalytic activity. The dissertation for the degree of Doct. Phys.-Math. of sciences.* Tolyatti:

[5] Yasnikov IS, Vikarchuk AA. Elastic stress relaxation mechanisms during the growth of nanoparticles and microcrystals with disclination defects during electrocrystallization of fcc metals. *Metal Science and Heat Treatment*. 2007;3(621): 13-16.

[6] Vikarchuk AA, Gryzunova NN, Borgart TA. The evolution of icosahedral copper particles during their growth during electrocrystallization. *Letters on materials*. 2019;9(1): 124-129.

[7] Marks LD. Experimental studies of small particle structures. *Reports on Progress in Physics*. 1994;57(6): 603-649.

[8] Marks LD, Peng L. Nanoparticle shape, thermodynamics and kinetics. *Journal of Physics: Condensed Matter.* 2016;28: 48.

[9] Yasnikov IS. Microcrystals with pentagonal symmetry formed during the electrodeposition of silver. *Letters on materials*. 2011;1: 51-54.

[10] Gusev AI, Rempel AA. *Nanocrystalline materials*. Moscow: FIZMATLIT; 2001. (In Russian)

[11] Hofmeister H. Shape variations and anisotropic growth of multiply twinned nanoparticles. Z. Kristallogr. 2009;224: 528-538.

[12] Ino S, Ogawa S. Multiply Twinned Particles at Earlier Stages of Gold Film Formation on Alkalihalide Crystals. *Journal of the Physical Society of Japan.* 1967;22(6): 1365-1374.

[13] Marks LD, Smith D. HREM and STEM of defects in multiply twinned particles. *Journal of Microscopy*. 1983;130(2): 249-261.

[14] Smirnov BM. Clusters with tight packing and filled shells. *Successes in physical sciences*. 1993;163(10): 29-56.

[15] Julg A, Benard M, Bourg M, Gillet M, Gillet E. Adaptation of molecular-orbital method to study crystalline-structure and shape of a monovalent metal - application to lithium. *Phys. Rev. B.* 1974;9(8): 3248.

[16] Gryaznov VG, Kaprelov AM, Heydenreich J, Nepijko SA, Urban J, Romanov AE. Pentagonal symmetry and disclinations in small particles. *Crystal Research and Technology*. 1999;34(9): 1091-1119.

[17] Howie A, Marks LD. Elastic strains and the energy balance for multiply twinned particles. *Philosophical Magazine A: Physics of Condensed Matter, Structure, Defects and Mechanical Properties.* 1984;49(1): 95-109.

[18] Romanov AE, Vladimirov VI. *Disclinations in crystalline solids*. In: Nabarro FRN. (ed.) Amsterdam: North Holland; 1992. p.191-402.

[19] Tomilin VI, Tomilina NP, Bakhtina VA. *Physical Materials Science. Part 1. Passive dielectrics*. Krasnoyarsk: Siberian. Federal University; 2012.

[20] Katz AE. Fullerenes - Pure Carbon Molecules. *Energy, economy, technology, ecology.* 2002;3: 25-31.

[21] Shpilevsky E. Fullerenes - new molecules for new materials. *Science and Innovation*. 2006;5(39): 32-38.

[22] Shtremel MA. *Strength of alloys. Part 1: Defects of the lattice.* Moscow, MISA; 1999. (In Russian)

[23] Kozlov EV, Glezer AM, Koneva NA, Popova NA, Kurzina IA. *Fundamentals of plastic deformation of nanostructured materials*. Moscow: Fizmatlit; 2016. (In Russian)

[24] Gukin MY, Ovidko IA. *Defects and plasticity mechanisms in nanostructured and non-crystalline materials.* St. Petersburg: Janus; 2001. (In Russian)

[25] Ovidko IA, Skiba NV. Nucleation of Deformation Nanotwins at Grain Boundaries Containing Disclinations in Nanomaterials. *Materials Physics and Mechanics*. 2014;21(3): 288-298. (In Russian)

[26] Gutkin MY, Ovidko IA, Skiba NV. Emission of partial dislocations by grain boundaries in nanocrystalline metals. *Solid State Physics*. 2004;46(11): 2042-2052.

СТРУКТУРА И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА ЗАМЕЩЕННЫХ ФАЗ ЛАВЕСА (Tb,R)Fe₂ (R=Sm, Ce)

Г.А. Политова*, А.Б. Михайлова, М.А. Ганин, Г.С. Бурханов

Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, Москва, Ленинский пр-т 49, 119334,

Россия

*e-mail: gpolitova@gmail.com

Аннотация. В работе получены редкоземельные фазы Лавеса SmFe₂ и CeFe₂ и системы на их основе с частичным замещением тербием (Sm,Tb)Fe₂ и (Ce,Tb)Fe₂. С использованием метода Ритвельда уточнены параметры решетки соединений, проведены эксперименты по изучению влияния замещения на магнитострикцию и намагниченность сплавов в интервале температур 78-360 К в магнитных полях до 1.2 Т. Методом Белова-Аррота определены температуры Кюри соединений системы Ce_{1-x},Tb_xFe₂ (x = 0, 0.1 и 0.2). Установлено, что в системе Sm_{1-x}Tb_xFe₂ смена знака магнитострикции должна наблюдаться при x = 0.4 – 0.45, что хорошо коррелирует с данными рентгеновской дифракции.

Ключевые слова: Редкоземельные интерметаллиды, фазы Лавеса, магнитострикция, намагниченность, фазовый переход, CeFe₂, SmFe₂

1. Введение

Кубические соединения фазы Лавеса RFe2 (где R - редкоземельный металл (P3M)) в связи с гигантскими значениями магнитострикции при комнатной температуре вызывают большой интерес для изучения их магнитных свойств как в случае постоянного, так и переменного стехиометрического состава [1-5]. Квазибинарные сплавы используют для создания криогенных устройств, различных датчиков и постоянных магнитов, работающих в различных средах и в широкой области температур [6,7]. Изучение замещений как в подрешетке РЗМ, так и 3d элемента (Fe) на структуру и магнитные свойства материалов вызывает не только практический, но и фундаментальный интерес [8-11]. Наиболее известные фазы Лавеса - TbFe₂ и SmFe₂, обладающие гигантской магнитострикцией насыщения при комнатной температуре $(\sim +1.7 \cdot 10^{-3} \text{ и} -1.5 \cdot 10^{-3}, \text{ соответственно})$ [12-15], при переходе в магнитоупорядоченное состояние испытывают ромбоэдрические искажения. Высокие магнитострикционные обусловлены большой анизотропией искажения ионов Tb И Sm. B магнитоупорядоченном состоянии в TbFe₂ кубическая решетка растягивается (вдоль направления <111>), а в сплаве SmFe₂, наоборот, слегка сжимается, что и обуславливает разный знак магнитострикционной деформации. В связи с этим, в системе $(Tb_{1-x}Sm_x)Fe_2$ можно ожидать минимизацию магнитострикционных деформаций. Магнитные и магнитострикционные свойства данной системы, несмотря на то, что являются крайне интересными, изучены лишь фрагментарно [16,17]. Кроме компенсации магнитострикционной деформации в данной системе, в зависимости от концентрации ионов самария и тербия, могут преобладать как ферро-, так и ферримагнитные взаимодействия. Также как и в SmFe₂ [12,18], в системе (Tb_{1-x}Sm_x)Fe₂
методом рентгеновской дифракции обнаружены составы со спин-переориентационным фазовым переходом [19].

Особый интерес среди редкоземельных фаз Лавеса представляет соединение CeFe₂. Оно имеет низкую температуру Кюри и низкую намагниченность насыщения, что объясняется гибридизацией 4f- и 3d- зон [20,21]. В CeFe₂ валентность иона церия составляет 3.29 [21], при его частичном замещении могут возникать изменения валентности и резкие колебания между делокализованным и локализованным состоянием электронов [22-25]. В четырехвалентном электронном состоянии Се будет вести себя как немагнитный элемент, в то время как в трехвалентном – проявляет магнитные свойства [26]. Вследствие этого CeFe₂ является ферромагнетиком с нестабильным антиферромагнитным основным состоянием, которое возможно стабилизировать частичным замещением Fe на Ru, Re, Ir, Al, Ga, Si и др. Согласно одноионной модели, магнитострикционные деформации при 0 К соединения CeFe₂ должны быть больше, чем соединений TbFe₂ и SmFe₂ [1], однако, экспериментально наблюдаемые значения магнитострикции CeFe₂ при 4,2 К гораздо ниже. Такая разница между теорией и экспериментом так же обусловлена сложным валентным поведением ионов Се. В соединении СеFe2, как в SmFe2 наблюдается изменение направления ориентации магнитного момента при температуре 150 К [27]. Природа этого явления до конца не понятна.

Ранее уже широко исследовалось влияние на структуру и магнитные свойства частичных замещений в подрешетке P3M как легкими P3M, такими как Pr, Nd [28,29] и Sm [30], так и тяжелыми P3M - Gd, Tb, Dy, Ho, Er [22,31-34] и иттрием [35]. Несмотря на многочисленные исследования, в данных системах остается много неразрешенных вопросов. Так обнаружено, что для системы $Ce_xTb_{1-x}Fe_2$ можно наблюдать метамагнитный фазовый переход при небольшой концентрации Ce [23, 32], исследована магнитострикция [34], но только при комнатной температуре.

Целью данной работы было получение сплавов $CeFe_2$ и SmFe_2 и замещенных соединений (Tb,R)Fe_2 (R=Sm, Ce) на их основе, изучение структуры, магнитных и магнитострикционных свойств данных систем с различным содержанием тербия в интервале температур 78-360 К в магнитных полях до 1.2 Т.

2. Методика проведения исследований

Синтез серии сплавов (Tb,R)Fe₂ (R=Sm, Ce) проводился в дуговой электропечи фирмы Leybold-Heraeus (масса слитков 20 г) в атмосфере аргона при избыточном давлении в камере равном 1.1 атм. В качестве исходных компонентов использовались металлы высокой чистоты с пониженным содержанием металлических и газообразующих примесей (99.978 мас.%). Перед приготовлением шихты поверхность исходных металлов тщательно очищалась от окислов и обезжиривалась. При расчете навесок содержание РЗМ завышалось на 5-10 %, чтобы компенсировать частичное испарение металла при выплавке. Синтез проводился прямым сплавлением, исключая побочные примесные эффекты. Для получения однородных по составу образцов проводилась их трехкратная переплавка. Как следует из бинарных фазовых диаграмм [36], фаза RFe₂ образуется по перитектической реакции, которая в условиях охлаждения при дуговой плавке является неполной. Данное обстоятельство приводит к образованию двухфазного сплава с примесью фазы RFe₃. Последующий отжиг при температуре 850-900°С в течение недели в запаянных вакуумированных кварцевых ампулах способствовал получению более однофазного материала. В результате были получены и исследованы составы $Sm_{1-x}Tb_xFe_2$ (x = 0, 0.2, 0.3, 0.5, 0.7) и $Ce_{1-x}Tb_xFe_2$ (x = 0, 0.1, 0.3, 0.5, 0.7).

Рентгеноструктурный и фазовый анализ полученных образцов был выполнен с использованием программного комплекса PDXL (Rigaku) интегрированном с международной базой данных ICDD. Уточнение структуры, для наиболее точного определения параметров решетки и фазового состава, проведено в программном комплексе MAUD, по методу Ритвельда. Съемка дифракционных спектров проводилась в CuK α – излучении при комнатной температуре на рентгеновском дифрактометре "Ultima IV" (Rigaku, Япония) с вертикальным гониометром и высокоскоростным полупроводниковым детектором "D/teX" в интервале углов 2 θ = 9°-100° с шагом съемки 0.02°. Скорость движения детектора составляла 2°/мин. Тщательно измельченные образцы сплавов помещались в специальные стеклянные кюветы. Порошок равномерно распределялся и выравнивался до образования плоской поверхности и затем, в указанном режиме, осуществлялась регистрация рентгенодифракционного профиля.

Намагниченность сплавов измерялась с помощью индукционного магнетометра (ООО "ПМТиК", Россия) в температурном диапазоне 80 – 350 К в магнитных полях до 1.8 Тл. Измерения велись как в автоматическом, так и в ручном режимах.

Тензометрическим методом были исследовано тепловое расширение поликристаллических образцов в интервале температур от 100 до 360 К. Измерения магнитострикции на исследуемых образцах проводились в магнитных полях до 1.2 Тл. вдоль направления магнитного поля (продольная магнитострикция) и перпендикулярно ему (поперечная магнитострикция) в интервале температур от 100 до 360 К. Анизотропная магнитострикция определялась как разность продольной и поперечной магнитострикции.

3. Результаты исследований и их обсуждение

Результаты рентгеноструктурных и фазовых исследований при комнатной температуре показывают, что кубическая структура Лавеса (MgCu₂) C15 (пр.гр.: Fd-3m) сохраняется как для соединений системы (Sm,Tb)Fe₂, так и системы (Ce,Tb)Fe₂. В процессе уточнения по методу Ритвельда для полученных сплавов были аппроксимированы с использованием функции Псевдо-Фойгта профильные параметры дифракционных спектров, фон, положение нулевой точки, ассиметрия пиков, периоды решётки, атомные координаты, тепловые поправки, и коэффициенты заполнения атомных позиций. Также уточнено количественное содержание фаз с учетом образования преимущественной ориентировки (текстуры) при выравнивании порошка, в котором, несмотря на тщательный размол перед съемкой дифрактограмм, сохранялись мелкие кристаллиты. Было показано, что для разных стехиометрических композиций количество второй фазы типа RFe₃ не превышает 8-15%, а в некоторых случаях данная фаза практически полностью отсутствовала. Стоит отметить, что наличие второй фазы RFe₃ не дает значительного вклада в исследуемые магнитные и магнитострикционные свойства исследуемых соединений.

На Рис. 1а показаны результаты уточнения методом Ритвельда на примере образца $Sm_{0.7}Tb_{0.3}Fe_2$. Наблюдаемые данные ($I_{\text{наб}}$) обозначены квадратами, а расчетный профиль ($I_{\text{расч}}$) представляет собой непрерывную линию, перекрывающую их. Короткие вертикальные линии под шаблоном представляют положения всех возможных брэгговских отражений для $Sm_{0.7}Tb_{0.3}Fe_2$ (нижний ряд) и $Sm_xTb_{1-x}Fe_3$ (верхний ряд). Нижняя кривая - это разница между наблюдаемой и рассчитанной интенсивностью на каждом шаге, нанесенная на график на той же шкале ($I_{\text{наб}}$ - $I_{\text{расч}}$). Факторы расходимости между моделью и экспериментом составили: R_{wp} =4.69; R_b =3.30; R_{exp} =3.01.



Рис.1. Результаты анализа по методу Ритвельда для образца системы $Sm_{0.7}Tb_{0.3}Fe_2$ (а) и зависимость параметра элементарной ячейки от содержания Tb в системе (Ce,Tb)Fe₂ (б)

Для исследованных сплавов получены параметры решетки основной фазы RFe₂, значения которых для системы (Sm,Tb)Fe₂ с хорошей точностью совпали с известными литературными данными [19,23]. В системе с ростом концентрации Tb параметр ячейки монотонно уменьшается, однако уменьшение не линейно, наблюдается отрицательное отклонение от закона Вегарда. В системе же (Ce,Tb)Fe₂ с ростом концентрации Tb параметр ячейки монотонно увеличиватся, наблюдается положительное отклонение от закона Вегарда, связанное, по всей видимости, с изменением валентности Ce. Однако, полученные нами параметры элементарной ячейки, отличаются от литературных данных [23], отклонение от закона Вегарда в нашем случае меньше.

В доступном нам температурном диапазоне 80 – 350 К в магнитных полях до 1.8 Т для всех составов были получены изотермы намагниченности. На Рис. 2 показаны температурные зависимости намагниченности исходных соединений SmFe₂ и CeFe₂ в температурном интервале 90 - 310К в различных магнитных полях. В данном температурном интервале для соединения CeFe₂ хорошо виден скачок намагниченности при переходе в магнитонеупорядоченное состояние (температура Кюри) при 229 К (Рис. 2б). Ниже температуры Кюри намагниченность соединения не зануляется. Под воздействием магнитного поля намагниченность растет, что связано с тем, что в CeFe₂ с ростом поля продолжается перераспределение электронов между подзонами. В области температуры 150 К, где, согласно [27] наблюдается отклонение намагничивания, особенностей на температурных оси легкого зависимостях намагниченности, достоверно подтверждающих переход, выявить не удалось. В то же время для SmFe₂ особенности намагниченности в области температуры 190 К, свидетельствующие о спиновой переориентации, отчетливо видны (Рис. 2а).

На Рис. 3 приведены изотермы намагниченности для образцов CeFe₂ и SmFe₂ при температурах 100, 150 и 200 К. Намагниченность этих соединений в магнитном поле 1.8 Тл не выходит на насыщение, не высока и близка по величине, что связано с невысокими и близкими значениями магнитных моментов (2.3 и 3.1 μ B, соответственно при T = 4.2 K [5]). Уменьшение намагниченности CeFe₂ с ростом температуры (при T = 200 K) вызвано приближением к температуре перехода магнитного упорядочения (температуры Кюри). В отличие от CeFe₂, SmFe₂ в области низких температур имеет гистерезис намагниченности [12].



Рис. 2. Температурные зависимости намагниченности SmFe₂ (а) и CeFe₂ (б) в магнитных полях 0.05, 0.1, 0.5 и 1.8 Т



Рис. 3. Полевые зависимости намагниченности образцов CeFe₂ и SmFe₂ при температурах 100, 150 и 200 К



Рис.4. Полевые зависимости намагниченности, измеренные при различных температурах (а); определение температуры Кюри методом Белова-Аррота (б). Вставка: зависимость температуры Кюри соединений системы (Ce,Tb)Fe₂ от содержания Tb

Температуры Кюри соединений системы (Ce,Tb)Fe₂ определялась из изотерм намагниченности методом Белова-Аррота. На Рис. 4 в качестве примера приведены изотермы и кривые Белова-Аррота для образца $Ce_{0.9}Tb_{0.1}Fe_2$, для которого, как было установлено, переход из магнитоупорядоченного в магнитонеупорядоченное состояние происходит при комнатной температуре. Полученные значения температуры Кюри соединений системы (Ce,Tb)Fe₂ (в доступном нам диапазоне до 350 K), в зависимости

от содержания Tb, показаны на вставке к Рис. 46. Наблюдается линейная зависимость. Температура Кюри состава TbFe₂ взята из [5].

Согласно рентгеноструктурным исследованиям [19], в соединениях системы (Sm,Tb)Fe₂ должна наблюдаться спиновая переориентация. Однако, аномалии, наблюдаемые нами на температурных зависимостях намагниченности в этой области, были незначительны, и достоверно подтвердить переходы не удалось.

Для редкоземельных фаз Лавеса одним из действенных методов определения температур магнитных и структурных переходов служит измерение теплового расширения. Аномалии в области магнитных фазовых переходов хорошо видны на температурных зависимостях магнитострикции. На Рис. 5(а,б) показаны температурные зависимости продольной магнитострикции SmFe₂ и CeFe₂ и теплового расширения (на вставках к рисункам). Максимальные значения магнитострикции CeFe₂ в доступном нам интервале температур более чем на порядок меньше значений магнитострикции SmFe₂. Знак продольной магнитострикции при этом у CeFe₂ положительный, а у SmFe₂ – отрицательный. Как показано ранее [18,19], магнитный момент в SmFe₂ не изменяет резко своего направления от <111> до <110>. Сначала происходит переход в угловую фазу (при температуре T₂), а лишь затем в направление <110> (T₁). Температуры T₁ и T₂ видны как ступеньки на температурной зависимости теплового расширения. На температурной зависимости продольной магнитострики и продольной магнитострикции SmFe₂ при температура T₁ и T₂ наблюдаются, соответственно, минимум и максимум.

На температурной зависимости теплового расширения (вставка Рис. 5б) соединения СеFe₂ кроме перегиба при температуре Кюри (230 К) наблюдаются еще два перегиба при 130 и 176 К, по видимому, связанные с отклонением оси легкого намагничивания [27]. На температурной зависимости продольной магнитострикции в области 225 К наблюдается характерный максимум, соответствующий температуре Кюри. В области температур 130-176 К наблюдается слабо выраженная аномалия и, далее, с понижением температуры, резкий рост магнитострикции.



Рис.5. Температурные зависимости продольной магнитострикции соединений SmFe₂ (a) и CeFe₂ (б) при различных значениях магнитного поля (0.35, 0.5, 0.8 и 1.2 T). На вставках показано температурные зависимости теплового расширения этих составов

Ha Рисунке 6a показаны температурные зависимости продольной магнитострикции составов системы (Ce_{1-x}, Tb_x)Fe₂. Видно, что с ростом содержания тербия значения магнитострикции сначала увеличиваются, а затем уменьшаются. Резкое уменьшение величины магнитострикции для составов с x = 0, 0.1, 0.2 и 0.3 приближении к переходу из магнитоупорядоченного свидетельствует 0 магниторазупорядоченное состояние (температура Кюри). Для состава x = 0.5 температура Кюри выше 360 К, однако вид температурной зависимости продольной

магнитострикции близок к аналогичному виду кривой для x = 0.2. Для всех составов с частичным замещением церия на тербий в области температур 120 – 150 К (в магнитном поле 1.2 Т) наблюдается максимум, свидетельствующий, по всей видимости о спин-переориентационном фазовом переходе. Температура максимума для каждого состава зависит от величины приложенного магнитного поля, а именно снижается при увеличении магнитного поля. На рис. 6б показаны полевые зависимости продольной магнитострикции при 150 К. Видно, что только для составов x = 0 - 0.2 магнитострикции практически выходит на насыщение в магнитном поле 1.2 Т. С увеличением содержания тербия растет вклад высоко анизотропного иона Tb³⁺ и значение поля анизотропии растет. Благодаря большой анизотропии Tb³⁺ возникает магнитострикция и. как ромбоэдрические искажения следствие, гигантская кристаллической решетки TbFe2. Величина этих искажений, как показано в работе [37,38] сильно зависит от температуры и уменьшается почти в два раза при комнатной температуре, по сравнению с T = 0 К. С этим связано и резкое уменьшение продольной и поперечной магнитострикции TbFe₂, полученные в работе [39]. С увеличением концентрации церия постоянная элементарной ячейки и снимается ромбоэдрическое кубической структурой. Магнитострикция искажение, CeFe₂ обладает строго насыщения соединений системы (Ce, Tb)Fe2 должна монотонно увеличиваться, однако это возможно наблюдать только в гораздо больших магнитных полях.

Таким образом, при комнатной температуре и выше анизотропия тербия резко уменьшается, с этим и связано уменьшение магнитострикции составов x = 0.5 и 0.7 при высоких температурах. Природа пика магнитострикции в области комнатной температуры для состава x = 0.3 заслуживает отдельного внимания и дальнейших исследований.



Рис. 6. Температурные (а) и полевые (б) зависимости продольной магнитострикции соединений системы (Ce,Tb)Fe₂

Для соединений системы (Sm,Tb)Fe₂ с большим содержанием тербия, также как и для соединений системы (Ce,Tb)Fe₂ в интервале температур 310 – 360 К наблюдается резкое уменьшение величины магнитострикционных деформаций. На рис.7а показана температурная зависимость анизотропной магнитострикции соединения с x = 0.7. В температурном интервале 80 – 300 К величина магнитострикции практически не изменяется, выше 300 К наблюдается уменьшение магнитострикции. Данные изменения хорошо коррелируют с температурной зависимостью теплового расширения в области комнатной температуры для всех составов приблизительно одинаков ($1.2 - 1.4 \ 10^{-5} \ K^{-1}$).



Рис. 7. Температурные зависимости анизотропной магнитострикции соединений системы Sm_{1-x}Tb_xFe₂ при x = 0.7(a) x = 0.3 и 0.5 (б) при различных значениях магнитного поля (0.35, 0.5, 0.8 и 1.2 Т). Вставка: температурная зависимость теплового расширения соединения Sm_{0.3}Tb_{0.7}Fe₂



Рис. 8. Полевые зависимости анизотропной магнитострикции (а) и концентрационные зависимости анизотропной магнитострикции в магнитном поле 1.2 Тл и величины ромбоэдрических искажений (б) соединений системы (Sm,Tb)Fe₂ при комнатной температуре

На Рисунке 7б показаны температурные зависимости анизотропной магнитострикции для соединений $Sm_{0.7}Tb_{0.3}Fe_2$ и $Sm_{0.5}Tb_{0.5}Fe_2$. Видно, что частичное замещение самария тербием х = 0.3 приводит к резкому уменьшению анизотропной магнитострикции, а х = 0.5 – к смене знака. Максимумы, связанные со спиновой переориентацией, как в исходном соединении SmFe₂ очень размыты и точную их температуру определить затруднительно.

На Рисунке 8 показаны зависимости анизотропной магнитострикции соединений системы (Sm,Tb)Fe₂ от величины приложенного магнитного поля при комнатной температуре. Видно, что магнитострикция всех составов не выходит на насыщение в магнитном поле 1.2 Тл. Для исходного состава SmFe₂ значение магнитострикции имеет хорошее соответствие с известными литературными данными. При замещении самария тербием при x = 0.3 магнитострикция значительно уменьшается по величине, а при дальнейшем увеличении концентрации тербия, при x = 0.5, меняет знак на противоположный.

Зависимость анизотропной магнитострикции соединений системы (Sm,Tb)Fe₂ от содержания Tb при комнатной температуре в магнитном поле 1.2 Tл приведена на

Рис. 8б. Видно, что компенсацию магнитострикции следует ожидать для состава x = 0.4 - 0.45. Также на графике (красными кружками и штрих-линией) приведена концентрационная зависимость величины ромбоэдрических искажений, определенных с помощью рентгеновской дифракции [19]. Видна хорошая корреляция полученных данных.

4. Выводы

В работе получены сплавы Sm_{1-x}Tb_xFe₂ (x = 0, 0.2, 0.3, 0.5, 0.7) и Ce_{1-x}Tb_xFe₂ (x = 0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.5), проведена их аттестация. Изучено влияние замещения самария и церия тербием на магнитые и магнитострикционные свойства в области температур 78 – 360 К. Уточнены параметры элементарной ячейки соединений, методом Белова-Аррота определены температуры Кюри соединений системы Ce_{1-x}, Tb_xFe₂c x = 0, 0.1 и 0.2. Получены температурные и полевые зависимости магнитострикции соединений обеих систем, выявлены закономерности. Установлено, что в системе Sm_{1-x}Tb_xFe₂ смена знака магнитострикции должна наблюдаться при x = 0.4 – 0.45, что хорошо коррелирует с данными рентгеновской дифракции.

Благодарности. Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ, проект № 18-03-00798-а. Работа Бурханова Г.С. выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования (соглашение № 05.604.21.0244, уникальный идентификатор RFMEFI60419X0244).

Литература

[1] Clark AE. Ferromagnetic Materials. Amsterdam: North Holland Publications; 1980.

[2] Белов КП. Магнитострикционные явления и их технические приложения. Москва: Наука; 1987.

[3] Wang NJ, Liu Y, Zhang HW, Chen X, Li YX. Fabrication, magnetostriction properties and applications of Tb-Dy-Fe alloys: a review. *China Foundry*. 2016;13(2): 75-84.

[4] Никитин СА. Магнитоупругие и эластокалорические эффекты в редкоземельных металлах, сплавах и соединениях в области магнитных фазовых переходов. Вестн. Моск. ун-та. Физ. Астрон. 2011;6: 27-40.

[5] Andreev AV. Chapter 2 Thermal expansion anomalies and spontaneous magnetostriction in rare-earth intermetallics with cobalt and iron. In: Buschow KHJ. (ed.) *Handbook of Magnetic Materials. Vol.* 8. Elsevier: 1995. p.59-187.

[6] Ren WJ, Zhang ZD. Progress in bulk MgCu₂-type rare-earth iron magnetostrictive compounds. *Chin. Phys. B.* 2013;22(7): 077507.

[7] Chu ZQ, Pourhosseini-Asl MJ, Dong SX. Review of multi-layered magnetoelectric composite materials and devices applications. *J.Phys.D: Appl. Phys.* 2018;51(24): 243001.

[8] Tereshina I, Nikitin S, Tulyakov A, Opalenko A.A, Palewski T. Rare earth compounds with compensated magnetic anisotropy and giant magnetostriction. *J.Alloys Comp.* 2008;451(1-2): 481-483.

[9] Tereshina I, Cwik J, Tereshina E, Politova G, Burkhanov G, Chzhan V, Ilyushin A, Miller M, Zaleski A, Nenkov K, Schultz L. Multifunctional phenomena in rareearth intermetallic compounds with a Laves phase structure: Giant magnetostriction and magnetocaloric effect. *IEEE Trans. Mag.* 2014;50(11): 2504604.

[10] Politova GA, Pankratov NY, Vanina PY, Filimonov AV, Rudskoy AI, Burkhanov GS, Ilyushin AS., Tereshina IS. Magnetocaloric effect and magnetostrictive deformation in Tb-Dy-Gd-Co-Al with Laves phase structure. *J. Magn. Magn. Mater.* 2019;470: 50-54.

[11] Терёшина ИС, Никитин СА, Политова ГА, Опаленко АА, Терёшина ЕА, Телегина ИВ. Магнитострикция и намагниченность интерметаллических соединений

RFe2-xCox (R = Tb, Dy, Er) с компенсированной магнитной анизотропией. Физика *твердого тела*. 2009;51(1): 85-90.

[12] Liu XN, Lin K, Gao QL, Zhu H, Li Q, Cao Y, Liu Z, You L, Chen J, Ren OY, Huang R, Lapidus SH, Xing X. Structure and Phase Transformation in the Giant Magnetostriction Laves-Phase SmFe₂. *Inorganic Chemistry*. 2018;57(2): 689-694.

[13] Grössinger R, Turtelli Sato R, Mehmood N. Materials with high magnetostriction. *IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering*. 2014;60: 012002.

[14] Samata H, Fujiwara N, Nagata Y, Uchida T, Lan MD. Magnetic anisotropy and magnetostriction of SmFe₂ crystal. *J. Magn. Magn. Mater.* 1999;195(2): 376-383.

[15] Tang YJ, Luo HL, Gao NF, Liu YY, Pan SM. Magnetic properties and magnetostriction in TbFe₂ compound with the addition of manganese or gallium. *Appl. Phys. Lett.* 1995;66(3): 388-390.

[16] Umkhaeva ZS, Ilyushin AS, Aleroeva TA, Tereshina IS, Pankratov NU. Yttrium influence on exchange interactions in Laves phases $(Tb_{1-x}Y_x)_{0,8}Sm_{0,2}Fe_2$. In: *Proceedings of the International Symposium "Engineering and Earth Sciences: Applied and Fundamental Research" (ISEES 2018).* 2018. p.198-202.

[17] Алероева ТА, Терешина ИС, Каминская ТП, Умхаева ЗС, Филимонов АВ, Ванина ПЮ, Алексеева ОА, Илюшин АС. Структурные, магнитные и тепловые свойства соединения Tb_{0.8}Sm_{0.2}Fe₂ со структурой фаз Лавеса. *Физика твердого тела*. 2019;61(12): 2471-2476.

[18] Politova GA, Karpenkov AY, Kaminskaya TP, Ganin MA, Ravi K, Filimonov AV. High-magnetostriction Laves-phase alloy of the samarium-iron system: the structure and phase transformations. *St. Petersburg Polytechnical State University Journal. Physics and Mathematics.* 2019;12(1): 28-38.

[19] Илюшин АС, Солодов ЕВ, Умхаева ЗС. Структурные и магнитные превращения в сплавах псевдобинарной системы (Sm_{1-x}Tb_x)Fe₂. *Перспективные материалы*. 2013;11: 42-47.

[20] Eriksson O, Nordstrom L, Brooks MSS, Johansson B. 4f-Band Magnetism in CeFe₂. *Phys. Rev. Lett.* 1988;60(24): 2523.

[21] Croft M, Neifield T, Qi B, Liang G, Perez I, Gunapala S, Lu F, Shaheen SA, Spencer EG, Stoffel N, de Boer M. In: *5th Int. Conf. on Valence Fluctuations ed Malik SK and Gupta LC*. New York: Plenum; 1987. p.217.

[22] Tang CC, Li YX, Du J, Wu GH, Zhan WS. Effects of rare-earth substitution in CeFe₂: mixed-valence and magnetic properties. *J. Phys.: Condens. Matter*, 1999;11(8): 2027-2034.

[23] Tang CC, Zhan WS, Chen DF, Li YX, Du J, Shen BG, Wu GH. Anomalous magnetic properties of cerium ions in the compounds $Ce_xR_{1-x}Fe_2$ (R = Tb, Dy). *J. Phys.: Condens. Mater.* 1998;10(12): 2797.

[24] Li YX, Liu HY, Li ST, Meng FB, Lu ZM, Qu JP, Chen JL, Wu GH, Tang C. Magnetostriction of $Ce_xTb_{1-x}Fe_2$ compounds. *J. Alloys Compd.* 2006; 408-412: 127-129.

[25] Haldar A, Suresh KG, Nigam AK. Magnetism in gallium-doped CeFe2: Martensitic scenario. *Phys. Rev. B.* 2008;78(14): 144429.

[26] Chaboy J, Piquer C, García LM, Bartolomé F, Wada H. X-ray absorption in and compounds. *Phys. Rev. B – Cond. Matter and Mater. Phys.* 2000;62(1): 468-475.

[27] Atzmony U, Dariel MP. Magnetic anisotropy and hyperfine interactions in CeFe₂, GdFe₂ and LuFe₂. *Phys. Rev. B*.1974;10(5): 2060-2067.

[28] Ban S, Kanematsu K, Shimizu K. Analysis for Magnetization of Ce_{1-x}R_xFe₂ (R= Pr, Nd) Based on NMR Study. *J. Phys. Soc. Jpn.* 2001;70(3): 893-896.

[29] Wu XJ, Feng WJ, Sun XS, Chen H, Gao M. Reversible magnetocaloric effects and critical behaviors in Ce_{1-x}Pr_xFe₂. *Physica B: Condensed Matter*. 2017;517: 42-46.

[30] Ren WJ, Yang JL, Li B, Li D, Zhao XG, Zhang ZD. Magnetostriction and magnetic anisotropy of (Sm,Ce)Fe₂ compounds. *Physica B*. 2009;404(20): 3410-3412.

[31] Miskinis ET, Narasimhan KSVL, Wallace WE, Craig RS. Magnetic Properties of Gd₁₋ _xTh_xFe₂, and Gd_{1-x}Ce_xFe₂. *Journal of Solid State Chemjstry*. 1975;13(4): 311-314.

[32] Tang C, Chen D, Li Y, Wu G, Jia K, Zhan W. Magnetic properties in Laves phase $Ce_x Dy_{1-x}Fe_2$ intermetallics. *Journal of Applied Physics*. 1997;82(9): 4424.

[33] Haldar A, Suresh KG, Nigam AK. Magnetic and magnetocaloric properties of $Ce_{1-x}R_xFe_2$ and $Ce(Fe_{1-x}M_x)_2$ compounds. J. Phys. D: Appl. Phys. 2010;43(28): 285004.

[34] Li YX, Liu HY, Li ST, Meng FB, Lu ZM, Qu JP, Chen JL, Wu GH, Tang C. Magnetostriction of $Ce_xTb_{1-x}Fe_2$ compounds. *Journal of Alloys and Compounds*. 2006;408-412: 127-129.

[35] Souca G, Dudric R, Vlaic P, Tetean R. Effects of Y doping on the magnetic properties and magnetocaloric effect of CeFe₂. *Mater. Res. Express.* 2019;6(10): 106122.

[36] Лякишев НП. (ред.) Диаграммы состояния двойных металлических систем. Москва: Машиностроение. 1997.

[37] Barbara B, Giraund JP, Laforest J, Lemaire R, Siand E, Schweizer J. Spontaneus magnetoelastic distortion in some rare-earth-iron Laves phases. *Physica*. 1977;86-88B(1): 155-157.

[38] Илюшин АС. Введение в структурную физику интерматаллических соединений. Москва: МГУ; 1984.

[39] Умхаева ЗС. Докт. диссертация: Структурные и магнитные фазовые превращения и сверхтонкие взаимодействия на ядре ⁵⁷ Fe в фазах высокого давления сплавов квазибинарных систем $R^{I}_{1-x}R^{II}_{x}M_{2}$ и $R(Fe_{1-x}M_{x})_{2}$ (R - P3Э, M - 3d-металл). Грозный: Чеченский Государственный Университет; 2013.

SUBSTITUTED (Tb, R)Fe₂ (R = Sm, Ce) LAVES PHASES

G.A. Politova^{*}, A.B. Mikhailova, M.A. Ganin, G.S. Burkhanov

A.A. Baikov Institute of Metallurgy and Materials Science, RAS, Leninsky Prospect 49, Moscow, 119334,

Russia

*e-mail: gpolitova@gmail.com

Abstract. The rare earth SmFe₂ and CeFe₂ Laves phases and solutions on base of them with partial substitution by terbium ((Sm,Tb)Fe₂, (Ce,Tb)Fe₂) were obtained. The lattice parameters of compounds were refined by Rietveld method. To study the effect of substitution on the magnitudes of magnetostriction and magnetization of alloys, measurements in the temperature range 78-360 K in magnetic fields up to 1.2 T were carried out. Using Belov-Arrot method, the Curie temperatures for series of compounds in Ce_{1-x}Tb_xFe₂ (x = 0; 0.1 and 0.2) system were determined. It was found that in the Sm_{1-x}Tb_xFe₂ system, a change in the sign of magnetostriction should be observed at x = 0.4 - 0.45, which correlates well with X-ray diffraction data.

Keywords: rare-earth intermetallic compounds, Laves phases, magnetostriction, magnetization, phase transition, CeFe₂, SmFe₂

Acknowledgments. The researches were carried out with the financial support of the RFBR, project no. 18-03-00798-a. The work of G. S. Burkhanov was carried out with the financial support of the Ministry of science and higher education (agreement N_{2} 05.604.21.0244, unique identifier RFMEFI60419X0244).

References

[1] Clark AE. Ferromagnetic Materials. Amsterdam: North Holland Publications; 1980.

[2] Belov KP. *Magnetostrictive phenomena and their technical applications*. Moscow: Nauka; 1987. (In Russian)

[3] Wang NJ, Liu Y, Zhang HW, Chen X, Li YX. Fabrication, magnetostriction properties and applications of Tb-Dy-Fe alloys: a review. *China Foundry*. 2016;13(2): 75-84.

[4] Nikitin SA. Magnetoelastic and elastocaloric effects in rare earth metals, alloys, and compounds in the field of magnetic phase transitions. *Vestn. Mosk. UN-TA. Phys. Astron.* 2011;6: 27-40. (In Russian)

[5] Andreev AV. Chapter 2 Thermal expansion anomalies and spontaneous magnetostriction in rare-earth intermetallics with cobalt and iron. In: Buschow KHJ. (ed.) *Handbook of Magnetic Materials. Vol.* 8. Elsevier: 1995. p.59-187.

[6] Ren WJ, Zhang ZD. Progress in bulk MgCu₂-type rare-earth iron magnetostrictive compounds. *Chin. Phys. B.* 2013;22(7): 077507.

[7] Chu ZQ, Pourhosseini-Asl MJ, Dong SX. Review of multi-layered magnetoelectric composite materials and devices applications. *J.Phys.D: Appl. Phys.* 2018;51(24): 243001.

[8] Tereshina I, Nikitin S, Tulyakov A, Opalenko A.A, Palewski T. Rare earth compounds with compensated magnetic anisotropy and giant magnetostriction. *J.Alloys Comp.* 2008;451(1-2): 481-483.

[9] Tereshina I, Cwik J, Tereshina E, Politova G, Burkhanov G, Chzhan V, Ilyushin A, Miller M, Zaleski A, Nenkov K, Schultz L. Multifunctional phenomena in rareearth intermetallic compounds with a Laves phase structure: Giant magnetostriction and magnetocaloric effect. *IEEE Trans. Mag.* 2014;50(11): 2504604.

[10] Politova GA, Pankratov NY, Vanina PY, Filimonov AV, Rudskoy AI, Burkhanov GS, Ilyushin AS, Tereshina IS. Magnetocaloric effect and magnetostrictive deformation in Tb-Dy-Gd-Co-Al with Laves phase structure. *J. Magn. Magn. Mater.* 2019;470: 50-54.

[11] Tereshina IS, Nikitin SA, Politova GA, Opalenko AA, Tereshina EA, Telegina IV. Magnetostriction and magnetization of the intermetallic compounds RFe2 – x Co x (R = Tb, Dy, Er) with compensated magnetic anisotropy. *Solid state physics*. 2009;51(1): 92-98.

[12] Liu XN, Lin K, Gao QL, Zhu H, Li Q, Cao Y, Liu Z, You L, Chen J, Ren OY, Huang R, Lapidus SH, Xing X. Structure and Phase Transformation in the Giant Magnetostriction Laves-Phase SmFe₂. *Inorganic Chemistry*. 2018;57(2): 689-694.

[13] Grössinger R, Turtelli Sato R, Mehmood N. Materials with high magnetostriction. *IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering*. 2014;60: 012002.

[14] Samata H, Fujiwara N, Nagata Y, Uchida T, Lan MD. Magnetic anisotropy and magnetostriction of SmFe₂ crystal. *J. Magn. Magn. Mater.* 1999;195(2): 376-383.

[15] Tang YJ, Luo HL, Gao NF, Liu YY, Pan SM. Magnetic properties and magnetostriction in TbFe₂ compound with the addition of manganese or gallium. *Appl. Phys. Lett.* 1995;66(3): 388-390.

[16] Umkhaeva ZS, Ilyushin AS, Aleroeva TA, Tereshina IS, Pankratov NU. Yttrium influence on exchange interactions in Laves phases $(Tb_{1-x}Y_x)_{0,8}Sm_{0,2}Fe_2$. In: *Proceedings of the International Symposium "Engineering and Earth Sciences: Applied and Fundamental Research" (ISEES 2018).* 2018. p.198-202.

[17] Aleroeva TA, Tereshina IS, Umkhaeva ZS, Ilyushin AS et al. Structural, magnetic, and thermal properties of the $Tb_{0.8}Sm_{0.2}Fe_2$ compound with the structure of the Laves phases. *Solid state physics*. 2019;61(12): 2471-2476.

[18] Politova GA, Karpenkov AY, Kaminskaya TP, Ganin MA, Ravi K, Filimonov AV. High-magnetostriction Laves-phase alloy of the samarium-iron system: the structure and phase transformations. *St. Petersburg Polytechnical State University Journal. Physics and Mathematics.* 2019;12(1): 28-38.

[19] Ilyushin AC, Solodov S, Umhaev ZS. Structural and magnetic transformations in alloys of the pseudo-binary system (Sm_{1-x}Tb_x)Fe₂. *Promising material*. 2013;11: 42-47. (In Russian)
[20] Eriksson O, Nordstrom L, Brooks MSS, Johansson B. 4f-Band Magnetism in CeFe₂. *Phys. Rev. Lett.* 1988;60(24): 2523.

[21] Croft M, Neifield T, Qi B, Liang G, Perez I, Gunapala S, Lu F, Shaheen S A, Spencer EG, Stoffel N, de Boer M. In: *5th Int. Conf. on Valence Fluctuations ed Malik SK and Gupta LC*. New York: Plenum; 1987. p.217.

[22] Tang CC, Li YX, Du J, Wu GH, Zhan WS. Effects of rare-earth substitution in CeFe₂: mixed-valence and magnetic properties. *J. Phys.: Condens. Matter*, 1999;11(8): 2027-2034.

[23] Tang CC, Zhan WS, Chen DF, Li YX, Du J, Shen BG, Wu GH. Anomalous magnetic properties of cerium ions in the compounds $Ce_xR_{1-x}Fe_2$ (R = Tb, Dy). *J. Phys.: Condens. Mater.* 1998;10(12): 2797.

[24] Li YX, Liu HY, Li ST, Meng FB, Lu ZM, Qu JP, Chen JL, Wu GH, Tang C. Magnetostriction of $Ce_xTb_{1-x}Fe_2$ compounds. *J. Alloys Compd.* 2006; 408-412: 127-129.

[25] Haldar A, Suresh KG, Nigam AK. Magnetism in gallium-doped CeFe2: Martensitic scenario. *Phys. Rev. B.* 2008;78(14): 144429.

[26] Chaboy J, Piquer C, García LM, Bartolomé F, Wada H. X-ray absorption in and compounds. *Phys. Rev. B – Cond. Matter and Mater. Phys.* 2000;62(1): 468-475.

[27] Atzmony U, Dariel MP. Magnetic anisotropy and hyperfine interactions in CeFe₂, GdFe₂ and LuFe₂. *Phys. Rev. B*.1974;10(5): 2060-2067.

[28] Ban S, Kanematsu K, Shimizu K. Analysis for Magnetization of Ce_{1-x}R_xFe₂ (R= Pr, Nd) Based on NMR Study. *J. Phys. Soc. Jpn.* 2001;70(3): 893-896.

[29] Wu XJ, Feng WJ, Sun XS, Chen H, Gao M. Reversible magnetocaloric effects and critical behaviors in Ce_{1-x}Pr_xFe₂. *Physica B: Condensed Matter*. 2017;517: 42-46.

[30] Ren WJ, Yang JL, Li B, Li D, Zhao XG, Zhang ZD. Magnetostriction and magnetic anisotropy of (Sm,Ce)Fe₂ compounds. *Physica B*. 2009;404(20): 3410-3412.

[31] Miskinis ET, Narasimhan KSVL, Wallace WE, Craig RS. Magnetic Properties of Gd₁₋ _xTh_xFe₂, and Gd_{1-x}Ce_xFe₂. *Journal of Solid State Chemjstry*. 1975;13(4): 311-314.

[32] Tang C, Chen D, Li Y, Wu G, Jia K, Zhan W. Magnetic properties in Laves phase $Ce_x Dy_{1-x}Fe_2$ intermetallics. *Journal of Applied Physics*. 1997;82(9): 4424.

[33] Haldar A, Suresh KG, Nigam AK. Magnetic and magnetocaloric properties of $Ce_{1-x}R_xFe_2$ and $Ce(Fe_{1-x}M_x)_2$ compounds. J. Phys. D: Appl. Phys. 2010;43(28): 285004.

[34] Li YX, Liu HY, Li ST, Meng FB, Lu ZM, Qu JP, Chen JL, Wu GH, Tang C. Magnetostriction of $Ce_xTb_{1-x}Fe_2$ compounds. *Journal of Alloys and Compounds*. 2006;408-412: 127-129.

[35] Souca G, Dudric R, Vlaic P, Tetean R. Effects of Y doping on the magnetic properties and magnetocaloric effect of CeFe₂. *Mater. Res. Express.* 2019;6(10): 106122.

[36] Lyakishev NP. (ed.) *Diagrams of the state of double metal systems*. Moscow: Mechanical Engineering. 1997.. (In Russian)

[37] Barbara B, Giraund JP, Laforest J, Lemaire R, Siand E, Schweizer J. Spontaneus magnetoelastic distortion in some rare-earth-iron Laves phases. *Physica*. 1977;86-88B(1): 155-157.

[38] Ilyushin AS. *Introduction to the structural physics of intermatallic compounds*. Moscow: Moscow State University; 1984. (In Russian)

[39] Umhaev ZS. Doctoral thesis: Structural and magnetic phase transformations and hyperfine interactions on the 57Fe core in high-pressure phases of alloys of the quasi-binary systems $R^{I}_{1-x}R^{II}_{x}M_{2}$ and R (Fe_{1-x}M_x)₂ (R-REE, M-3d-metal). Grozny: Chechen State University; 2013. (In Russian)

ANALYSIS OF THE DEGREE ISOTROPIC DEFORMATION, STRENGTH AND STRUCTURE STEEL SAMPLES AFTER SEVERE DEFORMATION BY SHIFTING

A.P. Zhilyaev^{1,2*}, A.G. Raab^{1,3}, I.S. Kodirov³, G.I. Raab^{1,3}

¹Magnitogorsk State Technical University. G.I. Nosova, Magnitogorsk, Russia
²Institute of Metal Superplasticity Problems of the Russian Academy of Sciences, Ufa, Russia
³Research Institute of Advanced Materials Physics at USATU, Ufa, Russia
*e-mail: alex.zhilyaev@hotmail.com

Abstract. The article presents the results of computer simulation and physical research of severe deformation by free torsion of long-length specimens with a round cross-section of steel 10 at a temperature of 600°C. Based on virtual approaches in the Deform 3D software package, the deformed state of the samples, including the distribution of accumulated strain in the bulk workpiece, was investigated. A physical experiment was carried out, the structure and microhardness in the longitudinal section of the samples were studied. The principles of the mutual influence of the degree of anisotropy of the deformed state on the formation of the structure and mechanical properties are established. The anisotropic (gradient) nature of the formation of the structure and mechanical properties in bulk samples using the free torsion method and the accumulation of super high, up to $e\sim 6$, large shear strains in the pre-crystallization temperature range of plastic processing is established.

Keywords: a degree of isotropy (gradient), structure and mechanical properties, free torsion, severe plastic deformation, computer simulation

1. Introduction

The residual change in the structural state and properties resulting from plastic deformation and the subsequent differences in these properties in different directions in the volume of the metal are usually called deformation (secondary) anisotropy [1,2]. The degree of isotropy of the deformed and structural states, as well as the mechanical properties of metals, is a consequence of specially created or technologically dependent orientation of crystals formed as a result of plastic deformation in metalworking processes. Anisotropy, as a rule, is initially absent in metal polycrystals after high-temperature annealing i.e., specially created homogeneous structural state or vice versa, anisotropy is specially formed by methods of directed crystallization. It is obvious that the anisotropy of structural and mechanical properties, their accounting and targeted use, starting from the design stage, helps to increase the reliability, durability of machine parts, and structural elements, as well as the effective use of constructional materials.

In a number of SPD methods [3-11], for example, such as equal channel angular pressing (ECAP), deformation by a simple shear of a fairly high uniformity is used, but a simple shear is not a monotonic deformation and, as a result, leads to the formation of an anisotropic state, in particular, mechanical properties [12-14]. As a rule, SPD leads to a significant (1.5-3 times) increase in strength characteristics of deformed materials, however,

the ductility of the material also decreases noticeably, which limits the area of their structural application. Recently, as an alternative to bulk UFG materials, consideration has been given to obtaining bimodal and gradient structural states that provide a combination of high strength and ductility in bulk materials [15,16]. For example, in axisymmetric semi-finished products or products, it is possible to create a different-grain state with larger grains in the central zones and ultrafine grains in the surface regions. Such anisotropic/gradient states provide high wear resistance of the surface layers and enhanced fatigue performance properties, for example, shafts and other rod-like products. In this regard, the technique is investigated in the work, which provides the possibility of the accumulation of gradient shear strains under conditions of free torsion of a cylindrical workpiece [17]. The aim of the work was to study the parameters of the anisotropic deformed state using virtual and experimental research methods and to reveal the patterns of their influence on the formation of the structure and properties of samples of steel 10 under severe torsional deformation and a temperature close to the recrystallization temperature.

2. Materials and methods

As a material for research, we used rods 10 mm in diameter from low-carbon steel 10 with a chemical composition: C $0.12 - \text{Si} \ 0.26 - \text{Mn} \ 0.42$ (wt.%) And an average grain size of 15 µm (Fig. 1a). The rods had a tensile strength ~ 460 MPa, a yield strength ~ 350 MPa, and an elongation to failure ~ 25%.



Fig. 1. a – the microstructure of steel 10 in the initial state (light microscopy, x500),
b – the stress state on the surface of a round rod during torsion,
c – the distribution of shear stresses in the cross-section of a round rod during torsion

The study of the deformed state of the free torsion process was carried out by computer simulation using the software product DEFORM-3D. The specified boundary conditions: the number of mesh elements of the workpiece grid – 70,000; the rotation speed of the movable die – 12.5 rpm; workpiece diameter – 10 mm, length – 250 mm, temperature – 600° C. Rheological behavior was taken from the database of the software product for steel AISI1010, a direct analog of steel 10.

A physical experiment was carried out by fixing both ends of a sample heated to 600°C in a movable and fixed lathe chuck and subsequent rotation of the spindle at a speed of 12.5 rpm. The deformation temperature was chosen slightly lower than the recrystallization temperature threshold of steel 10. At the time of the destruction of the workpiece, the number of revolutions was recorded. Vickers hardness (HV) was measured using a Micromet-5101 micro-indentation tester with a load of 100 g for 15 s. The number of measurements for each sample was at least 15. Quantitative and qualitative analysis of the structure of the studied material was carried out on a metallographic light microscope. The average grain/subgrain value was determined according to GOST 5639-82.

3. Results of experiments and their discussion

Computer simulation of free torsion. According to the results of computer simulation in the DEFORM 3D software product of the free torsion scheme of a cylindrical sample, a picture and a graph of the distribution of strain intensity in the transverse direction of the average longitudinal section of the localized deformation zone are presented.



Fig. 2. The picture of the deformed state (a) and the graph of the distribution of accumulated strain in the cross-section of the localized deformation zone (b) for free torsion of a steel 10 sample

The analysis of the obtained picture and the distribution graph of the accumulated strain shows that strain, during torsion, is localized and the region has anisotropy of the strain distribution in both longitudinal and transverse directions. The maximum value of the accumulated strain e = 5.91 (Fig. 2) is observed in the surface layers of the workpiece, and the minimum e = 2.69 in the central layers on the longitudinal axis of rotation (symmetry). The anisotropic distribution of strain in the axial direction is associated with the phenomenon of localization of deformation and in the transverse direction with the nature of the free torsion scheme (see Fig. 1c), in which, theoretically, the shear stresses on the central axis of symmetry are zero. However, a fairly high level of strain is observed in the central region, which is apparently related to the effects of the internal interaction of the plastic layers of the deformation zone.

Experimental investigation of the free torsion method. Experimental studies have shown that the destruction of the workpiece under free torsion and the initial temperature of the workpiece 600°C occurs after 27 revolutions. Moreover, the deformation zone at the initial stage covers the entire volume of the sample, then becomes unstable and migrates along the longitudinal axis, and is finally localized in its central part. This effect is apparently associated with increased underlining of the sample from the dies during deformation.



Fig. 3. Sample of steel 10 after free torsion until a fracture

As a result of experimental work, prototypes were obtained after free torsion and fracture (Fig. 3).

Microstructure investigation. The study of the structural states of the localized zone of the deformation zone is presented in Fig. 4.

Analysis of the degree isotropic deformation, strength and structure steel samples after severe deformation by shifting 47



Fig. 4. a – the structure of the initial state, b – the structure of the central region of the localized deformation zone, c – the structure of the peripheral region of the localized deformation zone. Light microscopy

The study of the structural state of the localized deformation zone under free torsion revealed a number of its features. So in the peripheral region, a mechanical texture is formed with elongated grains directed at an angle of 90 degrees to the generatrix of the surface. In this case, the coefficient of grain elongation is up to 3, with grain sizes in the transverse direction 1-3 μ m. A more equiaxed structure with a grain size of 3-7 μ m is formed in the central region. It should be noted that in the localized deformation zone structural defects in the form of pores are not observed. Structural studies indicate dimensional anisotropy of the grain structure in the deformation zone, and a structure with larger grains are formed in the central region of the workpiece, and smaller in the peripheral region. This is consistent with the generally accepted position on the relation between the value of accumulated strain and the intensity of refinement of the structure. The formed structure in the deformation zone has a pronounced gradient type.



Fig. 5. The change of microhardness in the transverse direction of the longitudinal section of the deformed rod, where, 1 is the region of the deformation zone, 2 - 50 mm from the deformation zone, 100 mm from the deformation zone

Mechanical properties investigation. HV microhardness was measured to study the mechanical properties of samples after free torsion. Measurements were made according to the diameter of the cross-section of the rods in the deformation zone and two regions of the deformable rod located at a distance of 50 and 100 mm from the center. The microhardness measurements HV in the transverse directions of the longitudinal sections of the deformed sample are shown in Fig. 5. Based on the results of microhardness measurements, it can be

concluded that anisotropy (gradient) of mechanical properties is formed in the transverse direction of the deformation zone. In the deformation zone, an almost double difference in microhardness is observed between the central and peripheral regions. Moreover, lower hardening corresponds to lower values of accumulated deformation, which is consistent with generally accepted patterns during cold deformation.

4. Conclusions

Using the free torsion method, samples of steel 10 at a temperature of 600°C were obtained, under conditions of limitation of localization of deformation. Using computer simulation and physical research, the parameters of the deformed state, structure, and properties for these conditions are studied. The anisotropy of the deformed state, the anisotropy of the structure and mechanical properties, in particular, microhardness, and their relationship in numerical terms are established.

Structural studies indicate dimensional anisotropy of the grain structure in the deformation zone, and the structure with larger grains is formed in the central region of the center and smaller in the peripheral region, which indicates its pronounced gradient type.

The obtained principles are reflecting the relationship between the deformed and structural states, as well as microhardness, and they are consistent with generally accepted ideas about the relationship of these parameters during plastic deformation in the precrystallization temperature range.

Acknowledgements. The study was financially supported by the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation within the framework of the implementation of the Resolution of the Government of the Russian Federation of April 9, 2010 No. 220 (Contract No. 075-15-2019-869 from May 12, 2019).

References

[1] Ashkinazi EK. Anisotropy of engineering materials. Leningrad: Engineering; 1969. (In Russian)

[2] Miklyaev PG, Fridman YB. *Anisotropy of the mechanical properties of metals*. Moscow: Metallurgy; 1986. (In Russian)

[3] Segal VM, Reznikov VI, Kopylov VI, Pavlik DA, Malyshev VF. *Processes of plastic structure formation*. Minsk: Science and Technology; 1994. (In Russian)

[4] Valiev RZ, Zhilyaev AP, Langdon TG. *Bulk nanostructured materials: fundamental principles and applications*. St. Petersburg: Eco-Vector; 2017. (In Russian)

[5] Zhilyaev AP, Langdon TG. Using high-pressure torsion for metal processing: Fundamentals and applications. *Prog. Mater. Sci.* 2008;53(6): 893-979.

[6] Rudskoy AI. Nanotechnology in Metallurgy. St. Petersburg: Nauka; 2007. (In Russian)

[7] Rudskoy AI, Kodzhaspirov GE. *Technological fundamentals of obtaining ultrafinegrained metals*. St. Petersburg: Publishing House of the Polytechnic University; 2011. (In Russian)

[8] Utyashev FZ, Raab GI. *Deformation methods for producing and processing ultrafine*grained and nanostructured materials. Ufa: Gilem; 2013. (In Russian)

[9] Dobatkin SV, Sauvage X. Bulk Nanostructured Multiphase Ferrous and Nonferrous Alloys. In: Zehetbauer MJ, Zhu YT. (eds.) *Bulk Nanostructured Materials*. Weinheim: WILEY-VCH; 2009. p.571-603.

[10] Glezer AM, Levashov EA, Koroleva MJ. *Structural nanomaterials (study guide)*. Moscow: MISiS; 2011. (In Russian)

[11] Kodzhaspirov GE, Rudskoy AI, Rybin VV. *Physical foundations and resource-saving technologies for manufacturing products by plastic deformation*. St. Petersburg: Nauka; 2007. (In Russian)

[12] Raab GI, Raab AG, Shibakov VG. Analysis of shear deformation scheme efficiency in plastic structure formation processes. *Metalurgija*. 2015;54(2): 423-425.

[13] Raab GI, Kulyasov GV, Valiev RZ. Investigation of the mechanical properties of bulk ultrafine-grained titanium billets obtained by equal-channel angular pressing. *Proceedings of the RAS. Metals.* 2004;2: 36-39. (In Russian)

[14] Zherebtsov S, Kudryavtsev E, Salishchev G. Mechanisms of microstructure refinement in titanium during "abc" deformation at 400°C. *Mater. Sci. Forum.* 2011;667-669: 439-444.

[15] Wang Y, Chen M, Zhou F, Ma E. Three strategies to achieve uniform tensile deformation in a nanostructured metal. *Acta Materialia*. 2004;52(6): 1699-1709.

[16] Malygin GA. Strength and ductility of bimodal grain metal nanoparticles. *Solid State Physics*. 2008;50(6): 990-996.

[17] Raab AG, Raab GI, Semenov VI, Aleshin GN, Podrezov UN, Danilenko NI. Effect of drawing and free torsion patterns on strain heterogeneity and structural changes in low-carbon steel blanks, forging and stamping. *Processing of materials by pressure*. 2013;12: 14-20. (In Russian)

PHYSICAL FUNDAMENTALS OF THERMOMECHANICAL PROCESSING IN ULTRAFINE-GRAINED METALLIC MATERIALS MANUFACTURING

A.I. Rudskoi¹, G.E. Kodzhaspirov^{1*}, J. Kliber², Ch. Apostolopoulos³, D.A. Kitaeva¹

¹Peter the Great St.Petersburg Polytechnic University, St.Petersburg, 29 Politechnicheskaya str., 195251, Russia

²VŠB – Technical University of Ostrava, 17 listopadu 15/2172, 70833 Ostrava – Poruba, Czech. Republic

³University of Patras, Panepistimioupolis Rion, 26500 Patras-Greece

*e-mail: gkodzhaspirov@gmail.com

Abstract. The processing of metallic materials through the application Thermomechanical Processing (TMP) has now become of major importance in the world research and industrial companies. A great attention is paid to study of mechanism TMP applied to different techniques and technological processes providing ultrafine-grained state of metal materials including submicro – and nanocrystalline ones. The main development in terms of obtaining bulk metallic materials received in the recent years, various schemes of TMP of metallic materials, which allows to realize the severe plastic deformation (SPD). The approach usually propose realization of large plastic strains, providing a well-developed fragmented substructure with the creation of high-angle misorientation between the fragments of the substructure. This paper discusses the physical fundamentals and various methods of thermomechanical processing, applied to single and multiphase steels and alloys ensuring the produce ultrafine-grained (UFG) metallic materials.

Keywords: ultrafine-grained (UFG) metallic materials, severe plastic deformation (SPD), large plastic strain, thermomechanical processing (TMP), fragmented substructure

1. Introduction

The processing of metallic materials with ultra-fine-grained (UFG) structure through the application of severe plastic deformation (SPD) has now become of major importance in many research laboratories around the world [1-7]. Although SPD processing in its modern form including application of Thermomechanical Processing technique is a relatively new development, the fundamental principles of this type of metal processing extend back to the work of artisans in ancient times. A comprehensive review of these earlier developments was presented in [1,2]. In ancient China, during the Han dynasty around 200 B.C. and the Three States dynasty of 280 A.D., the local artisans developed and utilized a new and very effective forging technique for the fabrication of steel for use in swords. The significant feature of this process was that it consisted of a repetitive forging and folding of the metal, which thereby introduced substantial hardening. This repetitive forging and folding process became adopted as a viable technique in the production of high-strength products, and it forms the basis of the famous Bai-Lian steels. Indeed, there is evidence for the use of this procedure in ancient China as early as about 500 B.C. Numerous archeological artifacts are now available from this early period in the form of steel swords and knives, and there are many inscriptions on these ancient objects, which provide a concise record of the processing operation. For example, a 50-Lian steel sword was prepared using 50 separate smeltings or repetitive forging and folding operations. Subsequently, the processing method spread to Japan and then to India where Wootz steel, a special form of ultrahigh carbon steel, was developed between approximately 300 B.C. and 300 A.D. It is instructive to note that Wootz steel has been specifically designated as an advanced material of the ancient world because of its high impact hardness and superplastic properties at elevated temperatures [8]. Further expansion of this technology to the Middle East led to the development of the famous Damascus steel, which was manufactured in ancient Syria, in the vicinity of Damascus, up to the middle of the eighteenth century when the fabrication technique was lost [9]. However, an important characteristic of all developments in this ancient age is that they lacked scientific rigor, and there was no understanding of the effect of these new processing procedures.

In recent years, great attention is paid to the creation of the physical fundamentals and technological processes providing ultrafine-grained state of metal materials including submicro – and nanocrystalline ones.

It pertains to structural components and to the phases constituting the particular metal or alloy. Advanced approach using the application of severe plastic deformation (SPD) allows to realize the large plastic strains, providing a well-developed fragmented substructure with the creation of high angle misorientation of the boundaries between the fragments of the substructure. The scheme of mesostructure of the grain result in SPD presented in Fig. 1.



Fig. 1. Scheme of mesostructure of the grain result in SPD: 1 – cell, polygon, fragment;
2 – region of coherent scattering; 3 – grain boundaries; 4 – subgrain;
5 – subboundary; b – misorientation of subgrain volumes; γ – misorientation angle

The second direction in receiving finely divided state is to create technologies that provide a significant refinement of phase as a result of processing. The most effective way of achieving both the above effects applied to bulk metallic materials is Thermomechanical Processing (TMP), which can be used as a standalone technology or in combination of such methods as accumulation roll bonding (ARB) or other similar SPD methods. This paper discusses the fundamentals of TMP, based on the use of hot, warm and cold deformation, in various combinations applied to single and multiphase steels, ensuring the achievement of ultrafine- grained structure with elements of submicro – and nanostructures.

Interest in the processing of ultrafine-grained materials has grown significantly over the last decades [1-4,6,7]. In practice, the presence of a large fraction of high-angle grain boundaries is important in order to achieve highest level of mechanical and functional properties.

The main development in terms of obtaining bulk metallic materials with UFG structural components and phases realized in the last years, various techniques of processing of metals by plastic deformation based on the realization of large plastic strains, providing a well-developed fragmented substructure with the creation of high angle misorientation of the

boundaries between the fragments of the substructure. The second direction to produce UFG structure is receiving a finely divided state by the creation of technologies provided a significant refinement of phase as a result of processing. At the same time alloys with submicrocrystalline (SMC) $(0.1 - 1.0 \,\mu\text{m})$ structure manage to be gained with the use of SPD with consequent fixing of initial stages of recrystallization. The base principle of thermomechanical treatment for the production of SMC materials consists in realization at the severe plastic deformations of strongly fragmented structure with the attributes of an amorphous state with a consequent recrystallization. The study of physics of severe plastic deformations indicates, that under these conditions the active role is played with rotation modes of a plastic deformation, result in the formation of strongly misoriented structure [5]. For the realization of SPD the different methods of treatment - shear under pressure, special extrusion and rolling on multiroll mills techniques, all-round forging, ARB etc. can be used [1-4,7,10]. The fragile materials treat at the heightened temperature with its consequent diminution, more plastic - at the room temperature. As the results of investigations testify, the metals and alloys in the SMC condition like nanocrystals have the much changed fundamental parameters - Curie temperature, elastic modulus, diffusion constants [1,7,10]. The SMC materials are conceptually represent a new class of materials with unusual physical and mechanical properties – are anomalous by high strength and damping properties, concerning low temperature superplasticity, heightened viscosity, high magnetic properties [1,7,10]. Though these questions require more extending investigations, but taking into account technological effectiveness of the developed methods of the preparation of SMC structures, it is possible to expect perspectives of their industrial application.

2. Thermomechanical Processing

Last decades it was proved that Thermomechanical Processing is an effective technique to produce metal materials with a nano and submicrostructure elements of the structure [1,7,10,11]. It is known that TMP is one of the advanced resource – saving technologies of metallic stocks and parts of machine production [11-15]. As a result of TMP using rolling, forging, drawing and other metal forming processes it is possible to increase strength and toughness simultaneously applied to the different classes carbon and alloying austenitic and pearlitic steels and alloys, and in the most of cases it will not necessary to conduct heat treatment following by metal forming routinely. The recent ideas of the physics of large plastic deformation had been taken into account for interpretation of structure formation during (TMP) [5,15]. According to advanced ideas the TMP is combination of plastic deformation, heating and cooling (in the different sequence) causing the formation of finished structure are occur in the high density of structural defects (dislocations, disclinations and etc.) conditions induced by plastic deformation.

The main strengthening mechanisms under such type combine influence treatment are increasing of dislocations density and its more uniform distribution in the volume of metal as compared with annealed condition; forming of dislocation barriers (grains, cells, fragments, subgrains and twin boundaries), the dispersed secondary phases, and etc.; decreasing of the grain size. By now there are many schemes are developed up to days. As a result of TMP realization it is possible to operate by structure and accordingly technological (for example, deformability, machining properties and etc.), mechanical and functional fatigue limit, cyclic durability, corrosion-mechanical strength etc. properties. To the present time the different schemes of TMP – high-temperature (HTMP) and low-temperature (ausforming), preliminary thermomechanical processing (PTMP) and etc. are in detail enough investigated [7,11-15]. The mechanism of regulation of the structure and phase composition with the help of such processing consists in the forming of such dislocation structure, which simultaneously influences and change the phase composition and morphology of the generated phases. It is known, that the rearrangements of the dislocation structure originating at the deformation in austenitic zone, are a consequence three competing and sequentially of preparing each other processes: a mechanical hardening, dynamic recovery and dynamic recrystallization. In case of single-phase materials in accordance with the lowering temperature at identical deformation parameters there is a changing of the dissipative mechanism. If at the high temperatures of deformation the dynamic recrystallization - most powerful structural mechanism of a dissipation of energy takes place, at the lowering temperature begin to work other weaker dissipative mechanisms. So at the lower temperatures begins to develop fragmentation, and in accordance with lowering temperature there is a fine crushing of the fragments and decreasing of the high angle grain boundaries misorientation. In Figure 2 presented the scheme of typical microstructural elements of UFG structures in metallic materials result in HTMP. At the further lowering of the temperature in dislocation ensemble there is already forms the cellular structure. At the phenomenological level last collective modes of the dislocations movement can be associated with the phenomenon of dynamic recovery. According to contemporary ideas on the plastic deformation of crystals, they show that rotational plasticity modes have arisen in the crystal. A uniformly deformable material cannot further dissipate the mechanical energy supplied to it at a given load rate just by means of plastic shears.



Fig. 2. Typical microstructural elements of UFG structures in metallic materials result in HTMP

The optical properties of the synthesized strontium bismuthate were studied by diffuse reflection spectroscopy (DRS). Diffuse reflectance spectra were recorded in the temperature range 100–503 K. An Agilent Cary 5000 UV spectrophotometer with an integrating sphere was used to record the DRS. BaSO₄ was used as the standard. Also, a special attachment to the spectrophotometer was used, which allows registration of DRS in a vacuum at a controlled temperature. A more detailed description of the design of the device and its capabilities for optical measurements is given in [15].

So it divides into a set of misoriented micro-regions (cells, fragments), each of which starts to swing round plastically during deformation, thereby absorbing additional portions of mechanical energy. As the load rate increases, the rotational modes and their structural indication – fragmentation – will continue to intensify. This continues until the rate of mechanical energy supplied to the specimen exceeds the threshold value, at which a fragmented structure becomes unstable. As soon as that occurs under high temperature

conditions the dynamic recrystallization develops – for a single-phase material the last and most powerful structural mechanism of energy dissipation. In single-phase materials, a drop in deformation temperature results in enhanced strength and reduced ductility and toughness because the dynamic recovery processes are slowed down and more highly stressed structure states characterized by enhanced dislocation density are formed and the presence of strong sources of internal stresses are formed. The latter the increase to plastic shear and the propensity of the metal to the formation of micro-cracks. With these general ideas in mind, it is simple to explain the pattern of structural transformations which we have observed in these experiments dealing with TMP. The marked features of structure formation are confirmed experimentally both on metals, and on steels [7,11-15]. The fine structure and mechanical properties of typical single phase austenitic steel presented in Fig. 3 and Table 1.



Fig. 3. Weakly misoriented cellular (a), recrystallized (b) and (fragmented (c) structures of 18Cr-10Ni-Ti HTMP treated steel after with single-stage deformation (a, b) and fractional deformation (c): number of passes

a)
$$n = 1$$
, $\varepsilon = 10\%$; b) $n = 1$, $\varepsilon = 50\%$; c) $n = 5$, $\varepsilon_i = 10\%$; $\varepsilon_{\Sigma} = 50\%$

Table 1. Mechanical properties of and structure parameters of HTMP treated corrosion resistant austenitic steel AISI 321 with different numbers of passes n and different rolling reduction, ε

п	ε, %	YS, MPa	Elongation, %	ρ, cm ⁻²	$\Delta r, \%$	Δf, %	θ, deg.	γ, %
1	10	310	53	1.5×10^{10}	0	10	2.38	0
1	50	245	55	4.1×10^{10}	90	10	5.41	0
5	50	410	46	2.3x1010	0	90	20.39	57

Note: n – number of rolling passes; YS – yield strength; ρ – dislocation density in fragmented structure; Δr – fraction of dynamically recrystallized regions; Δf – volume fraction occupied by fragmented structure; θ – misorientation angle in fragmented structure; γ – fraction of high angle misoriented fragments.

The evaluation of misorientation between fragments was carried out by the technique of [16].

The strengthening kinetics is more complicated in materials with phase transformations result in treatment. The main is inheritance of the deformed structure peculiarities by the resulting structure. First, plastic deformation results in the formation of different structure states in the high- and low-temperature phases, distinguished from one another both by the

temperature peculiarities of dynamic recovery of those phases and by different mechanisms of plastic deformation and work-hardening.

Secondly, after deformation of the high-temperature phase a phase transformation takes place during subsequent cooling which results in additional precipitation hardening of the material (Fig. 4c). The factors mentioned above have different effect on the strength and the ductility. In particular, they may simultaneously result in higher strength and ductility or while raising the strength, they may lower the ductility. So by varying the deformation temperature in the range of the phase transformations it is possible to form structure states which give different combinations of strength and ductility. This is especially important in the use of metal forming treatment for the metals in which the temperature at the end of deformation is lower the phase transformation point.



Fig. 4. Fine structure (TEM) of δ ferrite in quenched (a, b) and HTMP treated (c) duplex austenitic-ferritic CrNiTiV steel

A method of multistage pack rolling (MPR), similar to ARB technique, in the TMP regimes has been realized to study effect of TMP to produce UFG structure in ultralow-carbon steel IF type (0.003% C, 0.03% Nb, 0.05% Ti. 0.05% Al, 0.15% Mn) used in the production of automobile steel sheets. A three sheet pack was used as the initial pack for multistage rolling. The sheets were placed one on top of another and rolled at the "warm" deformation temperature: 500-600°C (below recrystallization temperature) with 50% reduction. The obtained band was cut along into halves, one-half was placed on top of the other, and the resulting six-layer pack was again rolled with 50% reduction. The repeated deformation caused welding. The scheme of multipass pack rolling (MPPR) shown in Fig. 5.



Fig. 5. Scheme of multipass pack rolling (MPPR)

Experimental results showed that "warm" multistage pack rolling produces a submicrocrystalline and subgrain structure with the structural element size of $0.5 - 1 \mu m$ in the rolled sheet of ultralow-carbon steel 001 YuT (IF type) (Fig. 6). The obtained structure contributes to raising the yield strength 3.6 times compared to the initial level (after annealing).



Fig. 6. Fine structure of steel 001YuT in initial (annealed) state and after pack rolling at 600°C with e=1.4

The numerous experimental data confirm a generality of the above described mechanisms for the steels with the different alloying. The resourse-saving technologies TMP-based successfully realized in USA, Japan, Germany, UK, Finland, Russia, and etc. [11-17].

3. Thermomechanical treatment with cyclic phase transformations

The processes of plastic deformation and thermal cycling treatment can be combined. Plastic deformation is always accompanied by the alteration of sensible heat of the workpiece due to the generating heat of plastic deformation, surface friction in the contacting areas as well as heat abstraction to the deformation tool. During the hot rolling of workpieces the temperature of the subsurface layers was observed to change most of all, the sharp reduction of temperature occurring due to the contact with cold rolls. During the pause as a result of the effect of the heat flow from the within of the workpiece the subsurface layers are quickly heated. At the same time, its internal layers, at the moment of passing the deformation area gain temperature and later during the pauses between the passes cool, having warmed up the previously cooled peripheral layers. The temperature drop of the subsurface layers in the deformation area increases with the growth of the compression due to the growth of the deformation area extension and consequently, due to the contact period with the cold rolls. The higher the temperature gradient formed in the deformation area between the workpiece surface and center, the more intensive is further thermal exchange between them. Thus, during the multi-stage rolling it is possible to change the workpiece temperature from one pass to another according to the cycling law by varying the process parameters. As a result in each consequent cycle crystallization will cover both new volumes and those undergone phase transformation before (Fig. 7). Thus, periodic metal deformation in a certain intercritical temperature range induces cyclic partial phase $\alpha \Leftrightarrow \gamma$ crystallization in the metal which can be controlled by the selection of temperature-time and deformation rate treatment parameters. The complete course of partial cyclic phase transformations is controlled by co-arrangement of phase composition isolines of metastable system (during heating and cooling) and temperature alteration curve of certain metal volume on temperature-time diagrams of structural state of periodically deformed austenite-ferrite phase system plotted for certain steels. Such approach allowed to produce ultra-fine grained metallic materials [18].



Fig. 7. The scheme of the structure alteration during the $\alpha \rightarrow \gamma$ phase systems periodic deformation [18]

4. Conclusion

• Thermomechanical Processing is an effective technique for production of ultra-fine grained metallic materials.

• The role of mesostructure in Thermomechanical Processing is crucial for obtaining the specified mechanical and functional properties.

• The main mechanisms of Thermomechanical Processing to produce ultrafine-grained structure are the creation dislocation barriers (grains, cells, fragments, subgrains and twin boundaries), the dispersed secondary phases, and etc.; decreasing of the grain size.

Acknowledgements. No external funding was received for this study.

References

[1] Valiev RZ, Zhilyaev AR, Langdon TG. Bulk Nanostructured Materials: Fundamentals and Applications. Hoboken: Wiley/TMS; 2014.

[2] Wang JT. Historic retrospection and present status of severe plastic deformation in China. *Materials Science Forum*. 2006;503-504: 363-370.

[3] Valiev RZ, Estrin Y, Horita Z, Langdon TG, Zehetbauer MJ, Zhu YT. Producing bulk ultrafine-grained materials by severe plastic deformation. *JOM*. 2006;58(4): 33-39.

[4] Langdon TG. Twenty-five years of ultrafine-grained materials: Achieving Exceptional properties through grain refinement. *Acta Materialia*. 2013;61(19): 7035-7059.

[5] Rybin VV. Large Plastic Deformation and Fracture of Metals. Moscow: Metallurgia; 1986. (In Russian)

[6] Kawasaki M, Jang JI, Ahn BM, Langdon TG. Micro-Mechanical Responses of Ultrafine-Grained Materials Processed through High-Pressure Torsion. *Materials Science Forum*. 2016;879: 42-47.

[7] Rudskoi AI, Kodzhaspirov GE. *Ultrafine-grained metallic materials*. St. Petersburg: Polytechnical Publishing House; 2015. (In Russian)

[8] Srivasan S, Ranganathan S. India's Legentary Wootz Steel: An Advanced Material of Ancient World. Vol. 189-190. Bangalore: National Institute of Advanced Studies and IISc; 2012. p. 473-481.

[9] Sherby OD, Wadsworth JJ. Ancient blacksmiths, the Iron Age, Damascus steels, and modern metallurgy. *J. Mater. Proc. Technol.* 2001;117(3): 347.

[10] Valiev RZ, Aleksandrov IV. *Bulk Nano Structured Metallic Materials*. Moscow: Akademkniga; 2007. (In Russian)

[11] Jonas JJ, Barnett MR, Hodgson PD. Thermomechanical Processing. In: Groza JR, Shackelford JF, Lavernia EJ, Powers MT (eds.) *Materials Processing Handbook*. CRC Press; 2007. p.1.

[12] DeArdo AJ. New Challenges in the Thermomechanical Processing of HSLA Steels. *Materials Science Forum*. 2003;426-432: 49-56.

[13] Kodjaspirov G, Kim I. *Thermomechanical Processing of steels*. St. Petersburg: Polytechnical Publishing House; 1998.

[14] Kodzhaspirov G, Rudskoi A. Thermomechanical processing of steels & alloys as an advanced resource saving technique. In: *Conference Proceedings of the METAL 2016 - 25th Anniversary International Conference on Metallurgy and Materials*. 2016. p.248-254.

[15] Kodzhaspirov GE, Rudskoy AI, Rybin VV. *Physical Fundamentals and Resource-Saving Technologies in the Production of Parts by Plastic Deformation*. St. Petersburg: Nauka; 2007. (In Russian)

[16] Rybin VV, Voronina YV. Method of orientation matrices in transmission electron microscopy. *Zavodskaya laboratoria*. 1979;12: 1115. (In Russian)

[17] Kodzhaspirov GE, Karjalainen LP, Speidel MO. Thermomechanical Strengthening of Nitrogen-Bearing Austenitic and Duplex Stainless Steels. *Materials and Manufacturing Processes*. 2004;19(1): 87-94.

[18] Smagorinskii ME, Gutkin MY, Romanov AE. *Physical mechanisms and technology of steel structure refining in multiple phase transformations*. Leningrad; 1991. (In Russian)

CORROSION RESISTANCE AND MECHANICAL PERFORMANCE OF STEEL REINFORCEMENT, BEFORE AND AFTER SHOT-BLASTING PROCESS

Ch. Apostolopoulos^{1*}, Arg. Drakakaki¹, A.I. Rudskoi², G.E. Kodzhaspirov², Alk. Apostolopoulos¹

¹Laboratory of Technology & Strength of Materials, Department of Mechanical Engineering and Aeronautics,

University of Patras, Panepistimioupolis Rion, 26500 Patras-Greece

²Peter the Great St.Petersburg Polytechnic University, St.Petersburg, 29 Politechnicheskaya str., 195251, Russia

*e-mail: charrisa@upatras.gr

Abstract. As it is widely known, corrosion of steel reinforcement is one of the main causes of deterioration of the reinforced concrete structures. Corrosion phenomena combined with seismic loads aggravate the situation. For this reason, in the present paper, an effort is made to upgrade the performance of steel reinforcement against corrosion, using the shot blasting method. Precisely, two groups of specimens were prepared, one of which had previously been shot blasted. Afterwards, the specimens were undergone artificial corrosion, in order to compare the results of the developed corrosion damage. Some of them were inserted in a salt spray chamber and the rest of them were corroded via "impressed current density corrosion" technique. Finally, mechanical tests were executed, in order to make an assessment concerning the performance of the reference and the shot blasted material, before and after corrosion effect. Both selection of the double shot blasting process and experimental results that came out, were really encouraging.

Keywords: corrosion resistance, shot blasting, mechanical performance

1. Introduction

Corrosive agent constitutes a major problem for constructions located in coastal areas, since it keeps affecting their durability. According to established standards, safety of reinforced concrete structures is generally related to the expected service life of their individual construction materials, and mainly of steel reinforcement.

As it is widely known seismic areas, combined with harsh coastal environment, constitute a compounding conjunction, which is rich in chlorides, seismicity and vulnerability of the materials used, have detrimental results on the mechanical performance of various structures. Inevitably there are plenty of references in existing literature, concerning the consequences of corrosion damage on reinforced structures, and insufficient seismic response of structures that face durability issues [1-5].

In the present study an effort was made to increase corrosion resistance of high strength and ductility dual phase steel B500c category, with the use of shot blasting process, without any interference in the chemical composition or in the production mode. For the goals of the present study two different abrasives were used on the surface of the material. The first pass was performed with the use of angular and the second with the use of spherical pellets. The two-step treatment was used on the one hand for cleaning and on the other hand to develop compressive strain on the surface of steel bars, according to the pertinent protocols. Both reference and shot blasted specimens were primarily subjected to accelerated artificial corrosion and afterwards to mechanical tests, to evaluate their mechanical performance.

2. Thermomechanical Processing

The material examined in the present study is B500c- high ductility and strength- dual phase steel bar, which has been extensively used during the recent years (Table 1).

Technical class B500c steel has been produced so as to comply with the new, more demanding Hellenic Standards and Eurocodes.

Class	Rp [MPa]	Ag [%]	Rp/Rm				
B500c	500	≥7.5	≥1.15 <1.35				

Table 1. The minimum standards for high ductility steel B500c, set by the EC2

For the goals of the present study, ribbed bars of 1m length and nominal diameter 12mm were delivered and were prepared for their exposure to corrosive conditions.

In total 72 specimens were prepared, the 36 of which were subjected to shot blasting treatment. The specimens were shot-blasted twice. For the first pass were used angular olivine particles and for the second pass spherical glass beads. Angular geometry of the olivine pellets was critical to achieve a better abrasion on each surface, as well as to remove from the steel surface all the undesired impurities, even mill scale, the oxide layer which is produced by the material itself for self-protection.

Additionally, given that the standards which are mainly used in shot blasting process for the evaluation of the level of cleanliness of the material are visual (Table 2), in the present study Sa2.5 was adopted.

Description	International ISO-8501-1 [6]	American SSPC-SP [7]
White metal	Sa 3	SSPC SP5
Nearly white metal	Sa 2.5	SSPC SP10
Commercial blast	Sa 2	SSPC SP6
Brush-off blast	Sa 1	SSPC SP7

Table 2. Visual Standards

After the shot blasting treatment, a different exposed length was defined for each case, while the rest part of the samples was covered by wax. Table 3 presents in detail the total and the exposed –to corrosive conditions- length, as well as the type of mechanical testing that was used in each case. In total, 66 corrosion tests and 72 mechanical tests (6 non- corroded specimens included) were performed.

Table 3. Number of the specimens tested for the goals of the present study

Reference/Shot	Total	Exposed	Number of	Type of Mechanical
Blasted	Length	Length [mm]	Specimens	Test
	[mm]			
Reference	600	500	24	Tensile Tests
Shot Blasted	600	500	24	Tensile tests
Reference	250	10	12	LCF tests -Free Length
				6D (±0.75%, ±1.25%)
Shot Blasted	250	10	12	LCF tests – Free Length
				6D (±0.75%, ±1.25%)

Corrosion resistance and mechanical performance of steel reinforcement, before and after shot-blasting process

When shot blasting preparation was completed, all specimens were exposed to artificial corrosive conditions. For the goals of the present ongoing study, two laboratory corrosion methods were used: salt spray chamber (according to ASTM B117-94 standard) and impressed current density technique (the parameters of which are not predicted by existing regulations). The long specimens were inserted to the chamber, while the short specimens were properly connected to an automatic system, imposing electrochemical corrosion of 1mA/cm^2 current rate.

In both cases, solution 5% NaCl was selected because it simulates a severe corrosive environment, or a coastal environment [8-9] and comes in agreement with existing regulations concerning corrosion tests, such as B117 ASTM Standard. Additionally, NaCl content in the solution represents accurately the case of the Mediterranean countries, where hot climate results in higher salinity of the seawater, in contrast to northern countries, where river estuaries can be met. A typical example is the Arabian basin, where the salinity measured is even higher. Furthermore, at the Mediterranean countries, salinity of the sea increases during the summer periods, given the high temperatures recorded [10].

Furthermore, in the present study, in order to achieve a better approach to the environmental conditions for both methods, a severe exposure environment of wetting/drying (chloride ponding) was used. Such a testing regime simulates the chloride exposure of marine structures under splash and tidal zones [11], given that in reality, structures are subjected to wet and dry periods, rather than a constant relative humidity. Additionally, it is a common knowledge that during wetting, chloride solution penetrates a layer of the material; during the drying stage, the evaporation front moves inwards and takes some of the chloride with it [12]. It is deducted in theory that atmospheric corrosion rate of metals can be accelerated by increasing the frequency of wet-dry cycling [13]. Figure 1 presents the above-mentioned wetting and drying exposure for each method used.



Fig. 1. The ponding cycles organised for each accelerated corrosion method used, for the goals of the present study

For salt spray chamber, seven exposure periods were selected and two for impressed current density technique. Three specimens were prepared for each exposure case, so as to achieve comparability and repeatability of the experiments.

After the exposure, the specimens were dried and cleaned according to ASTM G1-72 standard, in order to remove the corrosion products. The specimens were then weighted and the mass loss due to corrosion exposure was calculated with the use of Eq. 1:

$$x_p = \frac{m_0 - m_c}{m_0} * 100\% , \tag{1}$$

where m_0 is mass of the non corroded specimens and mc reduced mass of the corroded specimens.

3. Results

The tensile tests were performed according to the ISO/FDIS 15630-1 specification, using a servo-hydraulic MTS 250KN machine with a constant elongation rate of 2 mm/min. The mechanical properties, yield strength Rp, ultimate strength Rm, and uniform elongation Ag, were determined. It should be noted that Ag was measured according to the manual method described in the relevant standard (on a gauge length of 100 mm, at a distance of 50 mm away from the fracture). The results of the mechanical tests performed are presented in Tables 4 and 5. In red color are reported the values that were measured below the threshold defined by EC2.

Table 4. Mechanical properties of the reference and the shot blasted specimens that were subjected to tensile tests, after being corroded in the salt spray chamber

Tensile Tests									
Corrosion Duration	Mass Loss	Rp	Rm	Ag	Ud				
[Days]	[%]	[MPa]	[MPa]	[%]	[MPa]				
	Reference Samples								
0	0	561.43	654.13	9.36	58.63				
30	6.7	506.61	595.62	7.14	38.65				
40	7.8	500.00	587.00	6.80	37.00				
45	8.1	498.40	584.00	6.60	36.45				
50	8.6	497.00	580.00	6.60	35.80				
60	9.47	490.53	572.78	6.58	34.17				
75	11.42	467.80	548.11	5.54	29.48				
90	12.48	453.29	530.99	4.85	25.17				
	Shot Blaste	d Specimens	6						
0	0	545.68	638.30	11.33	67.99				
30	3.74	535.00	614.65	8.31	48.01				
40	4.86	501.46	587.62	8.88	48.72				
45	5.30	495.50	580.00	8.49	46.10				
50	5.63	492.12	574.34	7.90	42.34				
60	7.30	497.40	574.70	7.85	42.70				
75	7.95	473.43	552.84	7.73	39.59				
90	8.66	474.58	552.87	7.93	40.96				

Table 5. Mechanical performance of the reference and the shot blasted specimens that were subjected to Low Cycle Fatigue tests, after being corroded with the use of impressed current density technique

Corrosion	Mass	Exposed	Imposed	Dissipated	Number of
Duration	Loss	Length	Deformation	Energy Ud	Cycles
[Hours]	[%]	[mm]	[%]	[MPa]	
		Refere	nce Specimens		
150	7.29	10	0.75%	4993.37	5464
300	10.98	10	0.75%	4036.57	3568
150	7.29	10	1.25%	2477.49	400
300	10.98	10	1.25%	2234.49	336
		Shot Bla	asted Specimens		
150	7.92	10	0.75%	3806.25	2340
300	11.32	10	0.75%	3151.7	1926
150	7.92	10	1.25%	2583.92	382
300	11.32	10	1.25%	2176.39	306

62

Corrosion resistance and mechanical performance of steel reinforcement, before and after shot-blasting process

4. Discussion

The goal of the present study is to investigate corrosion resistance and mechanical performance of steel reinforcement, with and without shot blasting process. The two laboratory corrosion methods used develop a different corrosion mechanism. Precisely, in salt spray chamber, only external surface is exposed to the aggressive conditions, whereas via the impressed current method, current traverses the material internally, corroding the whole volume of the material [14].

The varied corrosion mechanism seems to be responsible for the dissimilar mass loss percentages and the deflected mechanical behavior, between the reference and the shot blasted group of specimens. In accurate, external surface attack of corrosive environment, gave to the shot- blasted category a precedency, given the surface compressive strain that had been developed during the treatment of the material. After the primer shot with angular olivine pellets, that created notches while distracting the unwanted rust, the spherical glass beads delivered a more compact surface layer.

Compact layer was beneficial for the corrosion tests, conducted with the use of salt spray chamber, since the specific method attacks the material externally. On the contrary, impressed current density technique, which internally imposes the desired current, did not highlight any worth mentioning variation between the two categories, as far as mass loss is concerned. However, as far as low cycle fatigue testing is concerned, it was proved that surface ageing of steel reinforcement, in combination with the internally developing damage, are responsible for the drop recorded on the seismic performance of the shot blasted specimens.

This is because current, applied with impressed current density technique, affects the whole volume of the material and causes equal harm to both reference and shot blasted samples. Besides, the surface and subcutaneous layers of the shot blasted specimens, that were suppressed during the shot blasting process, are already more vulnerable-internally- than the pure material, given the existing ageing.

5. Conclusion

••Purification of the steel surface with the use of combining shot blasting process, appears to significantly delay the degradation caused by corrosion in the case of salt spray chamber, as well as to keep the mechanical properties in a satisfying level, for quite a long exposure period.

••In the case of impressed current density technique, reference and shot blasted materials demonstrated almost equal resistance against corrosion. This is owed to the fact that electrochemical technique affects the internal structure of the material tested.

••Ageing factor that had already been developed after the shot blasting process was responsible for lower performance of the shot blasted specimens, in comparison to the performance of the reference samples, after the Low Cycle Fatigue Tests.

Acknowledgements. No external funding was received for this study.

References

[1] Mihd Noh H, Sonoda Y. Potential Effects of Corrosion Damage on the Performance of Reinforced Concrete Member. In: *Conference Proceedings of the 3rd International Conference on Civil and Environmental Engineering for Sustainability (IConCEES 2015).* 2016. p.47.

[2] Verma SK, Bhadauria SS, Akhtar S. Monitoring Corrosion of Steel Bars in Reinforced Concrete Structures. *The Scientific World Journal*. 2014;(7): 957904.

[3] Apostolopoulos CA, Demis S, Papadakis VG. Chloride- induced corrosion of steel reinforcement-Mechanical performance and pit depth analysis. *Construction and Building Materials*. 2013;38: 139-146.

[4] Papadopoulos MD, Apostolopoulos CA, Zervaki AD, Haidemenopoulos GN. Corrosion of exposed rebars, associated mechanical degradation and correlation with accelerated corrosion tests. *Construction and Building Materials*. 2011;25: 3367-3374.

[5] Almusallam AA. Effect of degree of corrosion on the properties of reinforcing steel bars. *Construction and Building Materials*. 2001;15: 361-368.

[6] International Organization of Standards. ISO 8501-1. Preparation of steel substrates before application of paints and related products - Visual assessment of surface cleanliness, Part 1: Rust grades and preparation grades of uncoated steel substrates and of steel substrates after overall removal of previous coatings. Geneva: ISO; 2007.

[7] Bigos J. Steel Structures Painting Council. Steel Structures Painting Council; 1955.

[8] Jia JX, Song G, Atrens A. Boundary element method predictions of the influence of the electrolyte on the galvanic corrosion of AZ91D coupled to steel. *Materials and Corrosion*. 2005;56(4): 259-270.

[9] Jia JX, Atrens A, Song G, Muster TH. Simulation of galvanic corrosion of magnesium coupled to a steel fastener in NaCl solution. *Materials and Corrosion*. 2005;56(7): 468-474.

[10] Valdez B, Ramirez J, Eliezer A, Schorr M, Ramos R, Salinas R. Corrosion assessment of infrastructure assets in coastal seas. *Journal of Marine Engineering & Technology*. 2016;15(3): 124-134.

[11] Ma Q, Nanukuttan SV, Basheer PAM, Bai Y, Yang C. Chloride transport and the resulting corrosion of steel bars in alkali activated slag concretes. *Materials and Structures*. 2016;49(9): 3663-3677.

[12] Angst UM, Elsener B. The size effect in corrosion greatly influences the predicted life span of concrete infrastructures. *Science Advances*. 2017;3(8): 700751.

[13] Vera Cruz RP, Nishikata A, Tsuru T. Pitting corrosion mechanism of stainless steels under wet-dry exposure in chloride-containing environments. *Corrosion Science*. 1998;40(1): 125-139.

[14] Drakakaki A, Apostolopoulos Alk, Apostolopoulos C. Critical parameters affecting mass loss of steel reinforcement. To be published in *International Journal of Structural Integrity*. [preprint] 2019. Available from: doi.org/10.1108/IJSI-11-2018-0081.

SELECTIVE LASER MELTING OF COPPER ALLOY

I.A. Polozov, E.V. Borisov^{*}, V.Sh. Sufiiarov, A.A. Popovich

Peter the Great St.Petersburg Polytechnic University, St.Petersburg, 29 Politechnicheskaya str., 195251, Russia *e-mail: evgenii.borisov@icloud.com

Abstract. Additive Manufacturing (AM) of copper and its alloys is a promising way to produce parts with complex geometries without tooling. One of the AM processes is Selective Laser Melting (SLM) technology that uses a laser beam to fuse powder layers to obtain a final part. Laser processing of copper is considered to be a challenging task due to its high thermal conductivity and poor laser absorptivity. In the present work, Cu-Cr-Zr-Ti alloy powder has been utilized in the SLM process to produce bulk samples. SLM process parameters (laser power, scanning speed, hatch distance) have been optimized to achieve almost fully-dense samples with a relative density of about 99.2% and a smooth surface. The obtained bulk samples were used to evaluate the microstructure of the as processes Cu-Cr-Zr-Ti alloy, which consisted of elongated grains with the size of 30–250 μ m. A test part built using the optimized SLM parameters was 3D-scanned to evaluate the dimension accuracy, which resulted in the average deviation of +88 μ m / -81 μ m from the CAD-model.

Keywords: Selective Laser Melting, Copper Alloy, Powder Metallurgy

1. Introduction

Additive manufacturing (AM) or laser additive technologies are one of the most rapidly developing manufacturing processes. They combine usage of digital CAD-design for creating a computer model of a future part and making the part by automatically adding material layerby-layer. Selective Laser Melting (SLM) is one of those technologies. SLM belongs to «Powder Bed Fusion» group, i.e. involves having a build platform or a plate, on which forming of powder layer is done [1]. Making of a part is done layerwise by forming a layer of powder material, melting of this layer by laser irradiation accordingly to CAD-file cross-section shape and joining each following layer with the previous one [1,2]. SLM technology features multiple advantages in comparison with conventional methods of manufacturing, such as possibility of creating functional complex part without tooling, increasing manufacturing speed and using of wide range of materials resulting in high flexibility of production [2]. Nowadays SLM is used in such manufacturing sectors as aerospace sector, automobile sector, electronics industry, biomedicine and other high-technology fields [3,4,5]. High cooling speeds up to 10^4 K/s, characteristic for SLM process, allow obtaining materials with fine-dispersed structure which leads to high mechanical properties of parts [6,7].

Copper and its alloys have high electrical and thermal conductivity and are the most important conducting materials in electrical engineering. Besides, high corrosion resistance, machinability and relatively low cost determine copper wide use in industry in pure state as well as in alloys [8]. Cu-Cr-Zr-Ti alloy is a precipitation strengthening alloy which is considered as a promising material for such applications as the combustion chamber liner of a rocket engine and as heat sinks of the components of the first wall and diverter of the international thermonuclear experimental reactor (ITER) [9]. Using SLM technology for producing complex-shaped parts from copper alloys, in particular with internal cooling channels, can increase overall performance of such parts and shorten the manufacturing cycle.

Manufacturing copper parts by SLM is difficult due to copper's low laser absorption and high thermal conductivity [10]. Therefore, high energy input is required for fully melting the powder material.

At the moment, SLM process of copper has not achieved enough attention. There are papers, which show the possibility of obtaining bulk specimens from Cu-Cr-Zr or Cu-Sn alloys [10-12] by SLM. Yet the microstructure features voids in the form of pores, cracks, and the elative density of the materials does not exceed 95%. In the work carried out by Fraunhofer Institute for Laser Technology ILT copper components with relative density of 99.9% were produced using SLM. However, it is said that laser power up to 1000 W is required in order to achieve high density [13].

In this paper, the investigation of SLM of copper alloy using lasers with both Gaussian and uniform beam profiles has been carried out. Process parameters have been varied to obtain copper alloy parts with relative density of 99.2%. Also the analysis of accuracy of parts manufactured by SLM using test model for 3D-scanning has been done.

2. Materials and methods

As the initial material Cu-Cr-Zr-Ti alloy powder was used with the particles size distribution being from 16 to 79 μ m. The chemical composition of the used copper alloy is presented in Table 1. The images of powder particles, obtained by Scanning Electron Microscopy (SEM), are shown in Fig. 1. Powder particles have spherical form and dendritic surface morphology.

Table 1. Chemical composition of Cu-Ci-Zi-11 anoy							
Element	Cu	Cr	Zr	Ti			
Content, wt.%	balance	0.50-0.70	0.02-0.05	0.02-0.05			

Table 1. Chemical composition of Cu-Cr-Zr-Ti alloy

The study of SLM process was carried out using SLM Solution SLM 280HL system, which equipped with two ytterbium fiber lasers with power of 400 W (focus spot diameter is approximately 80 μ m with Gaussian beam profile) and 1000 W (focus spot diameter is approximately 700 μ m with uniform beam profile). Bulk specimens were manufactured on a stainless build plate in argon atmosphere.



Fig. 1. SEM-images of Cu-Cr-Zr-Ti powder at x500 (a) and x1000 (b)

For evaluation of process parameters effect on porosity of the build samples, a set of test specimens was made with the size of each one of $10x10x15 \text{ mm}^3$. Porosity measurements were carried out using metallographic and Archimedes methods. In case of the metallographic method the images of microsections surfaces were obtained by optical microscope Leica DMI5000 M with x50 magnification, then the images were converted into 8-bit (Fig. 2) using
ImageJ software, then the threshold was applied to evaluate the amount of pores calculating their area.



Fig. 2. Processing of the images of the specimens microsections for porosity evaluation

The microsections for microstructure studies were prepared using standard metallography methodology and $FeCl_3$ water solution as an etchant.

For study of geometrical accuracy of produced parts 3D-scanning of a test part was employed using laser 3D-scanner Optimet MiniConoScan 3000 with the scanning accuracy of 20 μ m. The obtained data was compared to STL-file of the test part using Geomagic Studio.

3. Results and discussions

The following parameters were varied: laser power (P), scanning speed (V), hatch distance (h), layer thickness (t). Process parameters affect the energy input during SLM, which is the amount of energy from laser applied to metal powder volume unit per unit time. Increasing laser power leads to higher energy input, while increasing scanning speed, hatch distance, layer thickness on contrary lowers the energy input during SLM [12]. In this paper for specimens manufacturing the chess-board scanning strategy was used, wherein each layer is separated into squares, and the laser beam scans the "black" squares first, and then scans the "white" ones perpendicularly to each other. Laser power was varied from 200 to 400 W for the laser with Gaussian beam profile, from 800 to 1000 W for the laser with uniform beam profile. Scanning speed was varied from 200 to 1000 mm/s, hatch distance – from 50 to 150 μ m, layer thickness was set to 30 and 50 μ m.







- (a) laser power -300 W, scanning speed -300 mm/s, hatch distance -150 μ m;
- (b) laser power -300 W, scanning speed -250 mm/s, hatch distance -150 μ m

The specimen produced with 30 μ m layer thickness, 300 W laser power and 300 mm/s scanning speed has had the lowest relative density, which indicates insufficient energy input for fully melting of the powder material using said parameters set (Fig. 3, a). Decreasing

scanning speed to 200 and 250 mm/s and increasing laser power to 350 and 400 W leads to reduction of material porosity. Applying 300 W laser power, 250 mm/s scanning speed, 150 μ m hatch distance leads to the relative density of the material of 98.5%, however a large amount of fine pores with the size of 10–20 μ m is present (Fig. 3, b).

Figure 4 shows the photographs of the surfaces of the Cu-Cr-Zr-Ti produced by SLM. Applying a high laser power of 800 W can be used to obtain bulk copper alloy material with high relative density, as shown above, however it negatively affects the geometry of the parts due to an intense overheating of the material and sintering of the powder along the part's surfaces (Fig. 4, c). This also results in a formation of tempering colours on the surface (Fig. 4, a). Occurrence of pores might also be associated with formation of oxides on the surface, which worsen the melt wetting and decrease the fluidity of the melt. Thermal conductivity of the stainless build plate might be insufficient for cooling the parts during SLM and the heat-dissipation takes place not intensive enough, which results in overheating of the material. Besides of that, overheating of the material might lead to partial separation of the specimens from the supports, which associated with high thermal stresses during SLM [13]. Applying 400 W laser power, the specimens' surface is clean; no sintered powder along the parts' surface is present (Fig. 4, b, d).



Fig. 4. Images of the Cu-Cr-Zr-Ti specimens, produced by SLM using different process parameters: (a, c) the laser with uniform beam profile with the laser power up to 800 W was used; (b, d) the laser with Gaussian beam profile with the laser power of 400 W was used

Selective laser melting of copper alloy

Microstructure of the Cu-Cr-Zr-Ti alloy after SLM and etching (Fig. 5) features elongated grains, whose orientation is determined by the direction of heat dissipation during SLM process and coincides with the build direction of the specimens. The grain size is approximately in range from 30 to 250 μ m. There are characteristic lines on the microstructure which correspond to the layers' boundaries in areas of their remelting during SLM. Also there are micropores of different sizes seen on the microstructure.



Fig. 5. Microstructure of the etched Cu-Cr-Zr-Ti alloy after SLM parallel (a) and perpendicular (b) to the build direction

Using the obtained process parameters, which allow producing bulk material with the highest relative density, a test part for evaluating geometrical accuracy was manufacturing. Figure 6 shows the images of the test part for geometrical evaluation (Fig. 6, a) and a lattice structure (Fig. 6, b) produced by SLM to show the possibility of building complex-shaped parts from Cu-Cr-Zr-Ti powder.



Fig. 6. Test part for evaluation of geometrical accuracy (a) and a lattice structure (b) made of Cu-Cr-Zr-Ti alloy by SLM



Fig. 7. Deviation colour map of the Cu-Cr-Zr-Ti test part

Comparison of the geometrical dimensions of the test part with the data from STL-file (Fig. 7) showed that the part, produced by SLM with the optimized parameters set, has a high geometrical accuracy. There is a small widening in some areas along X-Y plane, while the width of the lowest part area near the supports deviates into negative direction, which might be the result of residual stresses during SLM [14]. The average deviation is +88 μ m / -81 μ m.

4. Conclusions

Cu-Cr-Zr-Ti alloy parts were manufactured with a high relative density of 99.2% by SLM. The influence of process parameters of the SLM process on the relative density of the material was shown.

While applying the laser with uniform beam profile and 800 W laser power it is possible to obtain copper alloy parts with high relative density, however the geometrical accuracy decreases compared to the laser with Gausian beam profile, a partial sintering of the powder along parts' surface occurs. While applying the laser with Gaussian beam profile no sintering of the powder along parts' surface occurs, which allows producing parts with complex shape along with high relative density.

Microstructure of the material after SLM consist of grains elongated along build direction with the size in range from 30 to $250 \,\mu m$.

The obtained parameters set were used to produce the test part from Cu-Cr-Zr-Ti alloy powder to evaluate its geometrical accuracy. The average deviation is $+88 \mu m / -81 \mu m$.

Acknowledgements. No external funding was received for this study.

References

[1] Frazier WE. Metal additive manufacturing: a review. *Journal of Materials Engineering and Performance*. 2014;23(6): 1917-1928.

[2] Murr LE, Gaytan SM, Ramirez DA, Martinez E, Hernandez J, Amato KN, Shindo PW, Medina FR, Wicker RB. Metal fabrication by additive manufacturing using laser and electron beam melting technologies. *Journal of Materials Science & Technology*. 2012;28(1): 1-4.

[3] Wong KV, Hernandez A. A review of additive manufacturing. *ISRN Mechanical Engineering*. 2012;4: 208760.

[4] Hosseini E, Popovich VA. A review of mechanical properties of additively manufactured Inconel 718. *Additive Manufacturing*. 2019;30: 100877.

[5] Ahmadi SM, Ashok Kumar Jain RK, Zadpoor AA, Ayas C, Popovich VA. Effects of heat treatment on microstructure and mechanical behavior of additively manufactured porous Ti6A14V. *IOP Conf. Ser.: Materials Science and Engineering*. 2017;293: 012009.

[6] Sufiiarov VS, Popovich AA, Borisov EV, Polozov IA. Evolution of structure and properties of heat-resistant nickel alloy after selective laser melting, hot isostatic pressing and heat treatment. *Tsvetnye Met.* 2017;77: 82.

[7] Ma P, Prashanth K, Scudino S, Jia Y, Wang H, Zou C, Wei Z, Eckert J. Influence of annealing on mechanical properties of Al-20Si processed by selective laser melting. *Metals*. 2014;4(1): 28-36.

[8] Lu L, Shen Y, Chen X, Qian L, Lu K. Ultrahigh strength and high electrical conductivity in copper. *Science*. 2004;304(5669): 422-426.

[9] Nagesha A, Parameswaran P, Biswas A, Sandhya R, Asraff AK, Mathew MD. Microstructural investigations into the low cycle fatigue deformation of a Cu–Cr–Zr–Ti alloy. *Materials Science and Engineering: A.* 2013;582: 91-5.

[10] Popovich A, Sufiiarov V, Polozov I, Borisov E, Masaylo D, Orlov A. Microstructure and mechanical properties of additive manufactured copper alloy. *Materials Letters*. 2016;179: 38-41.

[11] Liu ZH, Zhang DQ, Sing SL, Chua CK, Loh LE. Interfacial characterization of SLM parts in multi-material processing: Metallurgical diffusion between 316L stainless steel and C18400 copper alloy. *Materials Characterization*. 2014;94: 116-125.

[12] Scudino S, Unterdörfer C, Prashanth KG, Attar H, Ellendt N, Uhlenwinkel V, Eckert J. Additive manufacturing of Cu–10Sn bronze. *Materials Letters*. 2015;156: 202-4.

[13] Becker D, Wissenbach K. Additive manufacturing of copper components. In: *Fraunhofer ILT annual report*. Aachen, Germany: Fraunhofer-Institut für Lasertechnik ILT; 2009. Available from: https://www.ilt.fraunhofer.de/content/dam/ilt/en/documents/annual_reports/ JB09/s83.pdf [Accessed 29th January 2020].

[14] Sufiiarov VS, Popovich AA, Borisov EV, Polozov IA, Masaylo DV, Orlov AV. The effect of layer thickness at selective laser melting. *Procedia engineering*. 2017;174: 126-34.

[15] Mercelis P, Kruth JP. Residual stresses in selective laser sintering and selective laser melting. *Rapid prototyping journal*. 2006;12(5): 254-65.

[16] Mendřický R, Keller P. Precision Analysis of Part Manufacturing Using SLM Method. *Applied Mechanics and Materials*. 2014;693: 183-188).

КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ КЛАСТЕРОВ НА ОСНОВЕ ВИСМУТА

Е.Н.Грибанов, О.И.Марков^{*}, Ю.В. Хрипунов

ФГБОУ ВО «Орловский государственный университет имени И.С. Тургенева»,

ул. Комсомольская, 95, Орловская область, г. Орел, 302026, Россия

*e-mail: o.i.markov@mail.ru

Аннотация. В статье приводятся результаты расчетов квантово-химическими методами структуры и энергетических параметров нанокластеров висмута Bi_N : Bi_8 , Bi_{18} , Bi_{50} , Bi_{98} , Bi_{162} . Сделана экстраполяционная оценка количества атомов в кластере с нулевой запрещенной зоной. Рассчитана ширина запрещенной зоны нанокластеров висмута, пассивированных водородом Bi_NH_m . Представлены результаты квантово-химического моделирования кластеров висмут-сурьма $Bi_{(N-n)}Sb_n$.

Ключевые слова: кластер, висмут, переход полупроводник-полуметалл, висмутсурьма, квантово-химические моделирование, ширина запрещенной зоны

1. Введение

Прогнозирование возможностей наноструктурированных материалов методами математического моделирования позволяет определить дальнейшую целесообразность разработки технологии их получения. Одним из вопросов, требующих первостепенного решения, является исследование наноразмерных эффектов, под которыми понимается связь размеров частиц объемных наноматериалов в виде наноструктурированных кристаллитов или кластеров с необходимыми энергетическими параметрами. Хотя понятие «кластер», которое в настоящее время до сих пор однозначно не определено, именно кластерные модели чаще всего используются в квантово-химических расчетах В связи с отсутствием развитой теории кластерообразования начинать решение задачи приходится с построения моделей кластеров на основе выбора состава и структуры кластеров, исходя из химических свойств отдельных атомов и их тенденций образования кристаллической структуры. Свойства кластеров могут значительно отличаться от физико-химических свойств твердых тел, построенных из тех же исходных атомов, что позволяет рассматривать их как отдельную фазу вещества. Достигнутые в последнее время успехи в технологиях получения кластеров позволяют надеяться, что такие кластеры могут быть использованы при конструировании наностуктурированных материалов с новыми физическими характеристиками.

Висмут интересен своими уникальными физическими свойствами и поэтому давно и активно исследовался как фундаментальной, так и прикладной наукой. Кристаллическая решетка висмута относится к ромбоэдрической, производимой малой деформацией кубической решетки. В этом и состоит причина, которая делает массивный висмут полуметаллом. Пристальное внимание к висмуту в основном вызвано спецификой его электронной энергетической структуры. Кластеры висмута до сих пор не пользовались вниманием исследователей. Представляет интерес эволюция от отдельных электронных состояний атома до появления энергетических полос, изменение структуры электронных зон и влияние трансформации структуры зон на изменение энергетической щели между зонами. Увеличение размера кластера висмута ведет к появлению энергетических зон вместо отдельных уровней, усложнению структуры и ширины зоны, и, соответственно, к уменьшению ширины щели запрещенных энергий. В процессе формирования полуметаллических свойств висмута должно реализоваться безщелевое состояние, для которого характерна чрезвычайно высокая чувствительность электронной подсистемы к внешним воздействиям. Если проследить переход от единичных атомов к нанокластерам, а затем к массивному веществу, то можно сделать заключение о том, как изменяется функция плотности состояний от дельтаобразной для отдельных уровней электронов в случае малых нанокластеров до корневой энергетической зависимости для массивного кристалла.

Понимание закономерностей трансформации энергетической структуры и влияния этих изменений на физические свойства позволит не только получить фундаментальные знания о веществе, но и использовать их в прикладных целях. Нанокластеры висмута представляют несомненный практический интерес из-за их перспективных термоэлектрических и оптических свойств. Возможности широкого использования висмута, в частности в термоэлектричестве, по мнению ведущих ученых, являются многообещающими [1]. Одним из препятствий для широкого применения полуметалла висмута в термоэлектричестве является слабое перекрытие энергетических зон - валентной и проводимости. Для существенного роста термоэлектрической эффективности необходимо уменьшить перекрытие зон или, что еще лучше, создать энергетическую щель, т.е. перевести висмут в полупроводниковое состояние. В нанокластерах зоны, перекрывающиеся в объемном висмуте, могут быть разделенными запрещенной зоной. Наноразмерные полуметаллические частицы могут превращаться в полупроводники, в зависимости от числа атомов и формы кластера.

Большие надежды на повышение термоэлектрической эффективности, связывают с созданием наноструктурированных материалов. Ценность наноструктурированных материалов определяется размерными эффектами, обусловленными наличием в них кристаллитов и кластеров. Уже известно [2], что, применяя наноструктурирование, можно конструировать материалы с заданным электронным энергетическим спектром и требуемыми физическими свойствами. Изучение фундаментальных свойств наноразмерных структур связано с перспективами использования результатов исследования для создания объемных материалов с заданными характеристиками. В частности, наноструктуры с туннельно-прозрачными барьерами могут представлять интерес как эффективные термоэлектрики. Целью настоящей работы является исследование эволюции энергетических характеристик нанокластеров висмута методами квантовой химии.

Кластеры - мельчайшие агрегаты атомов, обладающие особыми физикохимическими свойствами, которые могут значительно отличаться от свойств твердых тел, построенных из тех же исходных атомов и молекул, что позволяет рассматривать их как новую фазу вещества. Особые свойства нанокластеров являются следствием масштабных и квантовых эффектов [2]. Изменения количественных параметров приводят к переходу «количество-качество», причем эта зависимость может носить сложный характер. При этом их физические характеристики существенно зависят от сорта и числа атомов, составляющих кластер, поскольку при этом изменяется как зонная структура, так и картина заполнения электронами энергетических уровней. Являясь промежуточным звеном между молекулами и массивными телами, кластеры характеризуются энергией ионизации, сродством к электрону, энергией диссоциации с одной стороны и шириной разрешенной и запрещенной энергетической зоны с другой.

Возможность моделирования кластеров и расчета их физических и физикохимических свойств дают методы квантовой химии. Их можно разделить на эмпирические, полуэмпирические и первопринципные. Первая группа методов обычно подразумевает использование классических потенциалов. Эти методы являются наиболее быстрыми и наименее точными. Полуэмпирические способы являются упрощением квантовомеханических уравнений и характеризуются необходимостью введения параметров, определяемых из экспериментов. Современная квантовая химия образована двумя моделями: независимых электронов, являющейся основой метода Хартри - Фока (HF) и методе функционала плотности (DFT), основанном на теореме Хоенберга - Кона о том, что полная энергия системы является функцией электронной плотности. Метод Хартри - Фока и производные от него, описывают систему с помощью многоэлектронной волновой функции. Он широко используется в квантовой химии, но поскольку менее пригоден для систем с большой плотностью электронов, то в случае висмута это может иметь существенное значение. Альтернативный ему метод функционала плотности, наиболее распространенный В материаловедении вычислительный метод, применяется к широкому классу веществ, в том числе к металлам и полупроводникам. Недостатком данного метода является зависимость результатов расчета от конкретного выбора обменно-корреляционного потенциала. Общим недостатком этих подходов является то, что из-за ограниченности мощности современных вычислительных средств выполнить первопринципные квантовохимические расчеты для систем, состоящих из большого числа атомов, представляется возможным.

2. Результаты моделирования и обсуждение

Расчеты структурных и энергетических характеристик кластеров висмута выполнены методом Хартри - Фока, а также в рамках теории функционала плотности, с использованием гибридного функционала B3LYP, сочетающим трехпараметровый обменный функционал Бекке [3] и корреляционный функционал Ли, Янга и Пара [4]. Использовался базисный набор CEP-121G [5], выбор которого связан с природой исследуемого элемента. Квантово-химические расчеты проводились с использованием универсального пакета квантово-химических программ Gaussian 03W [6].

Первый этап расчетов состоял в оптимизации геометрии кластеров, т.е. отыскании геометрии атомной системы с минимальной энергией. В целях экономии машинного времени оптимизация осуществлялась полуэмпирическим квантово-химическим методом РМЗ [7]. Поскольку объемный монокристалл висмута имеет слоистое строение, изначально предполагалась слоистая трехмерная структура кластеров висмута. Особенность выбранных для расчета конфигураций состоит в том, что их поверхность не содержит радикальных атомов висмута, т.е. химически устойчива. В расчетах использовались кластеры висмута Bi_N , где N- количество атомов (8, 18, 50, 98, 162). Геометрический вид рассчитанных стабильных кластеров с наиболее энергетически выгодной структурой представлен на Рис. 1.

Важнейшей характеристикой кластера, определяющей его физические свойства и связанной с трансформацией электронного спектра при изменении его размеров, является энергетический зазор между зонами. Положения низшей вакантной молекулярной орбитали (HBMO) и высшей заполненной молекулярной орбитали (B3MO) определяют границы зоны проводимости и валентной зоны, соответственно, а разность энергий HBMO и B3MO характеризует величину запрещенной зоны (E_g).

Для определения E_g в качестве начальных условий задавалась оптимальная геометрическая структура кластера.



Рис. 1. Геометрия кластеров висмута, использованных в расчетах

Графические зависимости энергетического зазора от числа атомов в кластере висмута, полученные с помощью разных расчетных схем представлены на Рис. 2. Кривая, полученная полуэмпирическим методом (РМЗ) и кривая, рассчитанная методом Хартри - Фока неплохо коррелируют друг с другом и показывают, что малые кластеры представляют собой изоляторы.



Рис. 2. Зависимость ширины энергии запрещенной зоны от числа атомов в кластере

Метод функционала плотности предсказывает меньший энергетический зазор, характерный для полупроводникового состояния. Данные различия в величине Е_о можно объяснить отсутствием учета энергии электронной корреляции для методов, основанных на теории Хартри - Фока. Набор методов квантовой химии, используемых в настоящем исследовании, позволяет рассчитывать структуру и энергетические характеристики кластеров относительно небольших размеров, поэтому нужно использовать методы экстраполяции. Экстраполяция кривых (пунктирные линии на Рис. 2) в направлении кластеров большего размера позволяет сделать оценку области перехода кластеров висмута в безщелевое состояние, за которым наступает полуметаллическое состояние. Для кривой, полученной полуэмпирическим методом с *N*=5500, полученной параметризацией лля кривой, это метолом

Хартри - Фока, N=1400 и для кривой, полученной методом функционала плотности с учетом корреляций, N=700. Абсолютно ясно, что в данном случае корректно говорить только об оценке порядка числа атомов в висмутовом кластере с безщелевым состоянием [8,9], Тем более удивительна хорошая корреляция нашей экстраполяции с данными экспериментальной работы [10], в которой установлен переход металлполупроводник для кластеров висмута диаметром 40 *нм*. Оценки количества атомов висмута в кластере сферической формы диаметра 40 нм, исходя из плотности объемного висмута 9780 $\kappa c/m^3$, составляют величину около 1000 атомов, что является промежуточным значением для методов HF и DFT. Это внушает дополнительную уверенность в правильности получаемых результатов моделирования.

Эволюция ширины разрешенной зоны энергий электронов представлена на Рис. 3. Наименьшую ширину разрешенной зоны предсказывает полуэмпирический метод, наибольшую – метод Хартри - Фока. Промежуточные значения дает метод плотности функционала. Характер поведения кривых для всех трех методов приблизительно одинаков. Приблизительно до 50 атомов ширина разрешенной зоны стремительно растет, затем она медленно увеличивается, приближаясь к ширине зоны в массивном монокристалле висмута.



Рис. 3. Зависимость ширины энергии разрешенной зоны от числа атомов в кластере

Для термоэлектрических приложений важно также заранее знать является ли кластер реакционноспособным образованием, поскольку важно, чтобы его термоэлектрические свойства были стабильными в течение долгого времени. Химическая активность кластеров характеризуется энергией ионизации (E_i) . Соответствующие зависимости потенциалов ионизации для кластеров висмута в обратной зависимости от числа атомов приведены на Рис. 4.

Для структур с малым количеством атомов изменения энергии ионизации более значительны. Энергия ионизации, рассчитанная методом Хартри – Фока, резко уменьшается для малых кластеров N < 50, затем асимптотически стремится к постоянному значению. Такое поведение характерно и для кластеров других веществ, например, кластеров ртути [2,11]. Из сравнения с этими данными можно качественно предположить, что область 20 < N < 50 (показана на графике) соответствует переходу металл-изолятор, но это сильно отличается от данных по расчету энергетического зазора. Кривая, полученная методом DFT имеет аналогичное поведение, но несколько бо́льшие значения энергии, которые лучше согласуются с предельными величинами: энергией ионизации атома висмута 7.3 эВ, и работой выхода для поликристалла

висмута, равной 4.4 эВ [12]. Метод РМЗ не считается пригодным для расчета потенциалов ионизации [13], поэтому расчеты таким методом не проводились.



Рис. 4. Зависимость энергии ионизации от числа атомов в кластере

Еше характеристикой, определяющей одной рассчитанной стабильность была энергия диссоциации. Особенно большое значение энергии кластеров, диссоциации имеют в термодинамике и в кинетике химических реакций. Изменение энергии, связанное с образованием и разрывом связей между атомами в кластере является важной физической величиной, характеризующей стабильность кластеров. Известно [10], что при расчете этой величины метод HF не дает удовлетворительных результатов. Методом DFT получен следующий результат (Рис. 5). Наблюдается резкое падение энергии диссоциации от N=8 до N=18, затем при N=18 - 50 понижение стабилизируется и далее следует медленное снижение в пределах ~ 1 эВ. Полученные значения энергии диссоциации для кластеров с №98 достаточно хорошо согласуются с экспериментально измеренной энергии связи для массивного висмута 2.15 эВ [11].



Рис. 5. Зависимость энергии диссоциации от числа атомов в кластере рассчитанная методом функционала плотности

Поверхность кластера может быть модифицирована множеством способов в соответствии с требованием тех свойств, которые желательны в приложениях. В частности, интерес представляет влияние пассивации водородом на ширину щели, в связи с чем проводилось исследование гидрированных кластеров. При расчете

кластеров $Bi_N H_m$ за основу брались те же кластеры висмута, но с присоединенными атомами водорода. На Рисунке 6 приведена геометрическая конфигурация кластера одного из кластеров $Bi_{18}H_8$



Рис. 6. Геометрическая конфигурация кластера *Bi*₁₈*H*₈

Рисунок 7 дает представление о ширине запрещенной зоны гидрированных кластеров Bi_NH_m ($Bi_{18}H_8$, $Bi_{50}H_{24}$, $Bi_{98}H_{40}$). Для сравнения приведена кривая для кластеров Bi_N . Как видно из графика, наличие водорода в составе кластеров приводит к уменьшению ширины запрещенной зоны. Наибольшее уменьшение происходит для кластера с N=18. Установленное при пассивации водородом уменьшение ширины запрещенной зоны в электронном спектре кластеров обусловлено увеличением эффективной размерности кластеров.



Рис. 7. Зависимость ширины энергии запрещенной зоны от числа атомов в кластере, рассчитанная методом DFT для кластера висмута и кластеров $Bi_N H_m$

Свойства бинарных сплавов, построенных из изовалентных атомов, могут существенно отличаться от моноатомных образований. Сплавы висмут-сурьма известны как самые эффективные ($Z = (5-6) \cdot 10^{-3} K^{-1}$) термоэлектрики в области температур T<180K. Это делает их весьма привлекательными для низкотемпературных

термоэлектрических приложений. Отсюда понятен интерес к перестройке энергетических характеристик у кластеров висмут-сурьма.

В работе приведены данные расчета кластеров $Bi_{8-n}Sb_n$. Графические зависимости энергетического зазора от числа атомов сурьмы в кластере, полученные с помощью разных расчетных схем, представленные на Рис. 8 имеют немонотонные зависимости. Кривая, полученная полуэмпирическим методом (PM3), и кривая, рассчитанная методом HF, показывают, что малые кластеры представляют собой изоляторы. Для кластеров богатых висмутом результаты расчета запрещенной зоны, полученные методами PM3 и HF существенно различны. Со стороны сурьмы наблюдается качественная корреляция поведения кривых, в промежуточной области концентраций переходящая и в количественную.



Рис. 8. Зависимость ширины энергии запрещенной зоны от числа атомов сурьмы в кластере

Соответствующие зависимости потенциалов ионизации для кластеров висмутсурьма в зависимости от числа атомов сурьмы в кластере приведены на Рис. 9, которые также представляют немонотонные зависимости.



Рис. 9. Зависимость энергии ионизации от числа атомов сурьмы в кластере рассчитанная методом HF

Для структур с малым количеством атомов сурьмы изменения энергии ионизации от одного кластера к другому более значительны. Энергия ионизации, рассчитанная методом HF, для кластеров с сурьмой в количестве n=3-6 монотонно возрастает и для богатых сурьмой кластеров n=6-8 остаются почти постоянной. Полученные результаты удовлетворительно согласуются с предельными величинами: энергией ионизации атома висмута 7.3 эВ, и работой выхода для поликристалла висмута, равной 4.4 эВ и 8.6 эВ и 4.08 эВ соответственно для сурьмы [12].

Еще одной рассчитанной характеристикой структур была энергия диссоциации. Методом DFT получен следующий результат (Рис. 10). Наблюдается падение энергии диссоциации от n=0 до n=7, понижение стабилизируется и далее следует медленное снижение до ~ 1 эВ.



Рис. 10. Зависимость энергии диссоциации от числа атомов сурьмы в кластере, рассчитанная методом DFT

3. Заключение

В заключение следует отметить, что

- полученные с использованием квантово-химических методов оценки нулевого энергетического зазора кластеров висмута получили экспериментальное подтверждение,

- пассивация разорванных связей на поверхности кластеров атомами водорода не создает заметного влияния на их энергетические параметры,

- расчеты малых кластеров висмут-сурьма позволяют сделать благоприятный прогноз относительно управления шириной запрещенной зоны при практическом применении. Предполагается, что кластеры висмут-сурьма бо́льших размеров, имея широкую энергетическую щель, могут быть использованы в качестве элементов при конструировании наноструктурированных термоэлектрических материалов, что подтверждают выводы работ [14,15].

Благодарности. Никакого внешнего финансирования для этого исследования получено не было.

Литература

[1] Goldsmid HJ. Bismuth – The Thermoelectric Materials of the Future? In: *Proceedings of the XXV Int. Conf. on Thermoelectrics*. Wien, Austria; 2006. p.5-10.

[3] Becke AD. Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior. *Phys. Rev. A.* 1988;38(6): 3098-3100.

[4] Lee C, Yang W, Parr RG. Development of the Colle- Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density. *Phys. Rev. B.* 1988;37(2): 785-789.

[5] Stevens WJ, Krauss M, Basch H, Jasien PG. Relativistic compact effective potentials and efficient shared-exponent basis sets for the third-, fourth-, and fifth-row atoms. *Can. J. Chem.* 1992;70(2): 612-630.

[6] Frisch MJ, Trucks GW, Schlegel HB, Scuseria GE, Robb MA et al. *Gaussian 03, Revision B-03.* Pittsburgh: Gaussian Inc. 2003.

[7] Минкин ВИ, Симкин БЯ, Миняев РМ. *Теория строения молекул*. Ростов-на-Дону: «Феникс»; 1997.

[8] Gribanov EN, Markov OI, Khripunov YV. When does bismuth become a semimetal? *Nanotechnology in Russia*. 2011;6(9-10): 593-596.

[9] Грибанов ЕН, Марков ОИ, Хрипунов ЮВ. Расчет кластеров висмута квантовохимическими методами. *Химическая физика и мезоскопия*. 2012;14(1): 40-46.

[10] Wang YW, Kim JS, Kim JH, Kim KS. Quantum size effects in the volume plasmon excitation of bismuth nanoparticles investigated by electron energy loss spectroscopy. *Appl. Phys. Lett.* 2006;88(14): 143106.

[11] Суздалев ИП. Нанотехнология: физико-химия кластеров, наноструктур и наноматериалов. Москва: КомКнига; 2006.

[12] Grigoriev IS, Meilikhov EZ. (eds.) Handbook of Physical Quantities. Taylor & Francis Inc.; 1996.

[13] Степанов НФ. Квантовая механика и квантовая химия. Москва: Мир; 2001.

[14] Lee S, Esfarjani K, Mendoza J, Dresselhaus MS, Chen G. Lattice thermal conductivity of Bi, Sb and Bi-Sb alloy from first principles. *Phys. Rev. B.* 2014;89(8): 85206-85215.

[15] Shishulin AV, Fedoseev VB, Shishulina AV. Phonon Thermal Conductivity and Phase Equilibria of Fractal Bi–Sb Nanoparticles. *Technical Physics*. 2019;64(4): 512–517.

QUANTUM CHEMICAL MODELING BISMUTH-BASED CLUSTERS

E.N. Gribanov, O.I. Markov^{*}, Yu.V. Khripunov

Orel State University, Orel, Russian Federation

*e-mail: o.i.markov@mail.ru

Abstract. The article presents the results of calculations of the structure and energy parameters of Bi_N : Bi_8 , Bi_{18} , Bi_{50} , Bi_{98} , Bi_{162} bismuth nanoclusters using quantum chemical methods. An extrapolation estimate of the number of atoms in a cluster with a zero band gap is made. The band gap width of bismuth nanoclusters passivated by Bi_NH_m hydrogen is calculated. The results of quantum chemical modeling of $Bi_{(N-n)}Sb_n$ bismuth-antimony clusters are presented

Keywords: cluster, bismuth, a transition semiconductor-semimetal, bismuth-antimony, quantum-chemical simulation, band gap width

Acknowledgements. No external funding was received for this study.

References

[1] Goldsmid HJ. Bismuth – The Thermoelectric Materials of the Future? In: *Proceedings of the XXV Int. Conf. on Thermoelectrics.* Wien, Austria; 2006. p.5-10.

[2] Roduner E. Size Effects in Nanomaterials. Moscow: Tekhnosfera; 2010. (In Russian)

[3] Becke AD. Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior. *Phys. Rev. A.* 1988;38(6): 3098-3100.

[4] Lee C, Yang W, Parr RG. Development of the Colle- Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density. *Phys. Rev. B.* 1988;37(2): 785-789.

[5] Stevens WJ, Krauss M, Basch H, Jasien PG. Relativistic compact effective potentials and efficient shared-exponent basis sets for the third-, fourth-, and fifth-row atoms. *Can. J. Chem.* 1992;70(2): 612-630.

[6] Frisch MJ, Trucks GW, Schlegel HB, Scuseria GE, Robb MA et al. *Gaussian 03, Revision B-03.* Pittsburgh: Gaussian Inc. 2003.

[7] Minkin VI, Simkin BY, Minyaev RM. *Theory of the Structure of Molecules*. Feniks: Rostov-on-Don; 1997. (In Russian)

[8] Gribanov EN, Markov OI, Khripunov YV. When does bismuth become a semimetal? *Nanotechnology in Russia*. 2011;6(9-10): 593-596.

[9] Gribanov EN, Markov OI, Khripunov YV. The calculations of bismuth clusters by quantum-chemical methods. *Chemical Physics and Mesoscopy*. 2012;14(1): 40-46. (In-Russian)

[10] Wang YW, Kim JS, Kim JH, Kim KS. Quantum size effects in the volume plasmon excitation of bismuth nanoparticles investigated by electron energy loss spectroscopy. *Appl. Phys. Lett.* 2006;88(14): 143106.

[11] Suzdalev I.P.. Nano-technology: Physical Chemistry of Nanoclusters, Nano-structures, and Nanomaterials. Moscow: KomKniga; 2005. (In Russian)

[12] Grigoriev IS, Meilikhov EZ. (eds.) Handbook of Physical Quantities. Taylor & Francis Inc.; 1996.

[13] Stepanov NF. Quantum Mechanics and Quantum Chemistry. Moscow: Mir; 2001. (In Russian)

[14] Lee S, Esfarjani K, Mendoza J, Dresselhaus MS, Chen G. Lattice thermal conductivity of Bi, Sb and Bi-Sb alloy from first principles. *Phys. Rev. B.* 2014;89(8): 85206-85215.

[15] Shishulin AV, Fedoseev VB, Shishulina AV. Phonon Thermal Conductivity and Phase Equilibria of Fractal Bi–Sb Nanoparticles. *Technical Physics*. 2019;64(4): 512–517.

Submission of papers:

Manuscript should be submitted (**both MS Word and PDF**) by e-mail to: **mpmjournal@spbstu.ru** After a confirmation of the paper acceptation, the authors should send the signed hard copy of the "Transfer of Copyright Agreement" form (available at http://www.mpm.spbstu.ru section "Authors") by regular post to "Materials Physics and Mechanics" editorial office:

Periodicals Editorial Office, Institute of Advanced Manufacturing Technologies, Peter the Great St.Petersburg Polytechnic University, Polytechnicheskaya, 29, St.Petersburg 195251, Russia.

The scanned copy of the signed "Transfer of Copyright Agreement" should be send by e-mail to: mpmjournal@spbstu.ru.

Filetype:

Authors are invited to send their manuscripts **as MS Word file with PDF format copy.** MS Word file should be prepared according to the general instructions bellow; we are kindly asking the authors to look through the detail instruction at: http://www.mpm.spbstu.ru.

Length:

Papers should be limited to 30 typewritten pages (including Tables and Figures placed in the proper positions in the text).

Structure of the manuscript:

PAPER TITLE: CENTERED,

TIMES NEW ROMAN 14 BOLD, CAPITAL LETTERS

A.B. Firstauthor¹, C.D. Secondauthor^{2*} -Times New Roman 12, bold, centered

¹Affiliation, address, country - Times New Roman 10, centered

*e-mail: e-mail of the corresponding author - Times New Roman 10, centered

Abstract. Times New Roman 12 font, single line spacing. Abstract should not exceed 12 lines. **Keywords:** please, specify paper keywords right after the abstract.

Paper organization. Use Times New Roman 12 font with single line spacing. Use *Italic* font in order to stress something; if possible, please, use **bold** for headlines only.

Page numbering. Please, do not use page numbering.

Tables, Figures, Equations. Please, see the sample file at http://www.mpm.spbstu.ru for more details.

References

References should be subsequently numbered by Arabic numerals in square brackets, e.g. [1,3,5-9], following the sample style below:

[1] Koch CC, Ovid'ko IA, Seal S, Veprek S. *Structural Nanocrystalline Materials: Fundamentals and Applications*. Cambridge: Cambridge University Press; 2007.

[2] Hull D, Bacon DJ. *Introduction to Dislocations*. 5nd ed. Amsterdam: Butterworth-Heinemann; 2011 Available from: https://www.sciencedirect.com/science/book//

9780080966724?via%3Dihub [Accessed 19th June 2018].

[3] Romanov AE, Vladimirov VI. Disclinations in crystalline solids. In: Nabarro FRN (ed.) *Dislocations in Solids*. Amsterdam: North Holland; 1992;9. p.191-402.

[4] Mukherjee AK. An examination of the constitutive equation for elevated temperature plasticity. *Materials Science and Engineering: A.* 2002;322(1-2): 1-22.

[5] Soer WA, De Hosson JTM, Minor AM, Morris JW, Stach EA. Effects of solute Mg on grain boundary and dislocation dynamics during nanoindentation of Al–Mg thin films. *Acta Materialia*. 2004;52(20): 5783-5790.

[6] Matzen ME, Bischoff M. A weighted point-based formulation for isogeometric contact. *Computer Methods in Applied Mechanics and Engineering*. 2016;308: 73-95. Available from: doi.org/10.1016/j.cma.2016.04.010.

[7] Joseph S, Lindley TC, Dye D. Dislocation interactions and crack nucleation in a fatigued nearalpha titanium alloy. To be published in *International Journal of Plasticity*. *Arxiv*. [Preprint] 2018. Available from: https://arxiv.org/abs/1806.06367 [Accessed 19th June 2018].

[8] Pollak W, Blecha M, Specht G. Process for the production of molded bodies from siliconinfiltrated, reaction-bonded silicon carbide. US4572848A (Patent) 1983.

[9] Brogan C. *Experts build pulsed air rig to test 3D printed parts for low carbon engines*. Available from: http://www.imperial.ac.uk/news/186572/experts-build-pulsed-test-3d-printed/ [Accessed 19th June 2018].

Правила подготовки статей:

Рукопись (английский язык, MS Word и копия PDF) должна быть направлена в редакцию журнала по электронной почте: mpmjournal@spbstu.ru.

После подтверждения принятия статьи в печать, авторы должны отправить подписанные:

1. Соглашение о передаче авторских прав (http://www.mpm.spbstu.ru, раздел «Авторам»);

2. Экспертные заключения о том, что материалы статьи не содержат сведений, составляющих государственную тайну, и информацию, подлежащую экспортному контролю; по адресу:

Россия, 195251, Санкт-Петербург, Политехническая, д. 29, Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого, Институт передовых производственных технологий, Редакция периодических изданий.

Скан-копии подписанных документов просим направить по электронной почте: mpmjournal@spbstu.ru

<u>Тип файла:</u>

Редакция принимает файлы MS Word с копией в формате PDF. Статья должна быть подготовлена в соответствии с настоящей инструкцией, мы просим авторов также следовать более подробным инструкциям на сайте журнала http://www.mpm.spbstu.ru в разделе «Авторам».

<u>Длина статьи:</u>

Статья не должна превышать 30 страниц формата А4, включая Таблицы и Рисунки, размещенные непосредственно в соответствующих местах.

Общие правила оформления статьи:

НАЗВАНИЕ СТАТЬИ: ВЫРОВНЯТЬ ПО ЦЕНТРУ,

ШРИФТ, TIMES NEW ROMAN 14 BOLD, ЗАГЛАВНЫЕ БУКВЫ

Автор(ы): **А.Б. Первыйавтор¹, В.Г. Автор^{2*}**- шрифт Times New Roman 12, bold, по центру

¹Наименование организации, адрес, страна - шрифт Times New Roman 10, по центру

* e-mail автора, представившего статью - шрифт Times New Roman 10, по центру

Аннотация. Аннотация статьи составляет не более 12 строк. Используйте шрифт Times New Roman 12, одинарный межстрочный интервал.

Ключевые слова: укажите ключевые слова после аннотации.

Как организовать текст статьи. Используйте шрифт Times New Roman 12, одинарный межстрочный интервал. При необходимости выделить какую-либо информацию используйте *курсив*. Используйте **полужирный** шрифт только для заголовков и подзаголовков.

Номера страниц. Пожалуйста, не используйте нумерацию страниц

Таблицы, Рисунки, Уравнения. Подробные правила оформления данных элементов статьи приведены в инструкции на сайте журнала http://www.mpm.spbstu.ru

Литература

Ссылки приводятся в тексте в квадратных скобках [1,3,5-9]. Стиль оформления ссылок:

[1] Koch CC, Ovid'ko IA, Seal S, Veprek S. *Structural Nanocrystalline Materials: Fundamentals and Applications*. Cambridge: Cambridge University Press; 2007.

[2] Hull D, Bacon DJ. *Introduction to Dislocations*. 5nd ed. Amsterdam: Butterworth-Heinemann; 2011 Available from: https://www.sciencedirect.com/science/book//

9780080966724?via%3Dihub [Accessed 19th June 2018].

[3] Romanov AE, Vladimirov VI. Disclinations in crystalline solids. In: Nabarro FRN (ed.) *Dislocations in Solids*. Amsterdam: North Holland; 1992;9. p.191-402.

[4] Mukherjee AK. An examination of the constitutive equation for elevated temperature plasticity. *Materials Science and Engineering: A.* 2002;322(1-2): 1-22.

[5] Soer WA, De Hosson JTM, Minor AM, Morris JW, Stach EA. Effects of solute Mg on grain boundary and dislocation dynamics during nanoindentation of Al–Mg thin films. *Acta Materialia*. 2004;52(20): 5783-5790.

[6] Matzen ME, Bischoff M. A weighted point-based formulation for isogeometric contact. *Computer Methods in Applied Mechanics and Engineering*. 2016;308: 73-95. Available from: doi.org/10.1016/j.cma.2016.04.010.

[7] Joseph S, Lindley TC, Dye D. Dislocation interactions and crack nucleation in a fatigued nearalpha titanium alloy. To be published in *International Journal of Plasticity*. *Arxiv*. [Preprint] 2018. Available from: https://arxiv.org/abs/1806.06367 [Accessed 19th June 2018].

[8] Pollak W, Blecha M, Specht G. Process for the production of molded bodies from siliconinfiltrated, reaction-bonded silicon carbide. US4572848A (Patent) 1983.

[9] Brogan C. *Experts build pulsed air rig to test 3D printed parts for low carbon engines*. Available from: http://www.imperial.ac.uk/news/186572/experts-build-pulsed-test-3d-printed/ [Accessed 19th June 2018].

МЕХАНИКА И ФИЗИКА МАТЕРИАЛОВ 43 (1) 2020

Учредители: Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого, Институт проблем Машиноведения Российской академии наук Издание зарегистрировано федеральной службой по надзору в сфере связи, информационных технологий и массовых коммуникаций (РОСКОМНАДЗОР), свидетельство ПИ №ФС77-69287 от 06.04.2017 г.

Редакция журнала

Профессор, д.т.н., академик РАН, А.И. Рудской – главный редактор

Профессор, д.ф.-м.н., член-корр. РАН, Д.А. Индейцев – главный редактор

Профессор, д.ф.-м.н. И.А. Овидько (1961 - 2017) – основатель и почетный редактор

Профессор, д.ф.-м.н. А.Л. Колесникова – ответственный редактор

Доцент, к.т.н. А.С. Немов – ответственный редактор

А.Ю. Ромашкина, к.т.н. – выпускающий редактор

Л.И. Гузилова – редактор, корректор

Телефон редакции +7(812)552 77 78, доб. 224 E-mail: mpmjournal@spbstu.ru Компьютерная верстка А.Ю. Ромашкина

Подписано в печать <u>02.03.2020 г.</u> Формат 60х84/8. Печать цифровая Усл. печ. л. <u>10,0</u>. Тираж 100. Заказ____.

Отпечатано с готового оригинал-макета, предоставленного автором в Издательско-полиграфическом центре Политехнического университета Петра Великого. 195251, Санкт-Петербург, Политехническая ул., 29. Тел.: +7(812)552 77 78, доб. 224.

Control of the mechanical properties and microstructure of laser welded	
joints of the aluminum alloy V-1461 after heat treatment	1-10
A.G. Malikov, A.M. Orishich, E.V. Karpov, I.E. Vitoshkin	
Temperature evolution of the diffuse reflectance spectra of	
Sr3Bi2O6 strontium hismuthata	11-17
D S Shtaray E O Nashchochin A V Suuv A V Shtaraya	
D.S. Shtarev, E.O. Nashenoenin, A.v. Syuy, A.v. Shtareva	
The second se	
Дисклинационные модели трансформации икосаэдрических	10.00
частиц меди в процессе их роста при электрокристаллизации	18-29
А.А. Викарчук, Н.Н. Грызунова, С.С. Манохин	
Структура и магнитные свойства замещенных фаз Лавеса (Tb,R)Fe2 (R=Sm, Ce)	30-43
Г.А. Политова, А.Б. Михайлова, М.А. Ганин, Г.С. Бурханов	
	-
Analysis of the degree isotropic deformation, strength and structure	Sint 2
steel samples after severe deformation by shifting	44-49
A P Zhilyaev A G Raah IS Kodirov GI Raah	
A.I. Zahryaev, A.O. Raab, I.S. Rounov, G.I. Raab	
Developed fundamentals of thermomorphanical processing in	
	50 50
ultraine-grained metallic materials manufacturing	
A.I. Rudskoi, G.E. Kodzhaspirov, J. Kliber, Ch. Apostolopoulos, D.A. Kitaeva	
Corrosion resistance and mechanical performance of steel reinforcement,	
before and after shot-blasting process	
Ch. Apostolopoulos, Arg. Drakakaki, A.I. Rudskoi, G.E. Kodzhaspirov, Alk. Apostolopoulos	1000
Selective laser melting of copper alloy	
I A Polozov E V Borisov V Sh Sufijarov A A Popovich	
Крантара-унимическое малелирарине кластерар на основе висмута	72-83
Е Н Грибанов О И Марков Ю В. Уриницов	
Е.п.т рибанов, О.и. Марков, Ю.Б. Арипунов	

