

Vol. 45, No. 1
January 2023

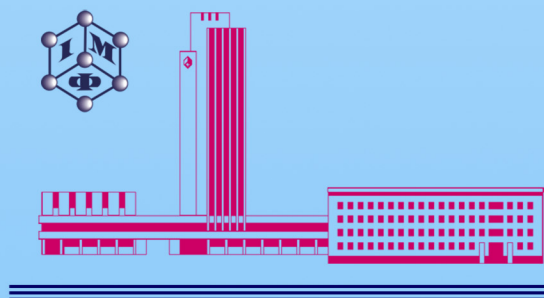
ISSN 1024-1809

METALLOPHYSICS and ADVANCED TECHNOLOGIES

МЕТАЛОФІЗИКА ТА НОВІТНІ ТЕХНОЛОГІЇ

METALLOFIZIKA I NOVEISHIE TEKHNologii

Том 45, № 1 (2023)



**G.V. Kurdyumov Institute for Metal Physics
National Academy of Sciences of Ukraine**
<https://mfint.imp.kiev.ua>

Засновник: НАЦІОНАЛЬНА АКАДЕМІЯ НАУК УКРАЇНИ, ІНСТИТУТ МЕТАЛОФІЗИКИ ІМ. Г. В. КУРДЮМОВА НАН УКРАЇНИ
Видавець: ВД «Академперіодика» НАН України

«МЕТАЛОФІЗИКА ТА НОВІТНІ ТЕХНОЛОГІЇ» • • METALLOPHYSICS AND ADVANCED TECHNOLOGIES'

Щомісячний науковий журнал		A Monthly Research Journal	
РЕДАКЦІЙНА КОЛЕГІЯ		EDITORIAL BOARD	
В. А. ТАТАРЕНКО	<i>головний редактор, чл.-кор. НАН України (Інститут металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України, Київ)</i>	V. A. TATARENKO	<i>Editor-in-Chief, Corresponding Member of the N.A.S.Ukr., G.V. Kurdymov Institute for Metal Physics, N.A.S.Ukr., Kyiv</i>
С. В. АХОНІН	<i>акад. НАН України (Інститут електрозварювання ім. Є. О. Патона НАН України, Київ)</i>	S. V. AKHONIN	<i>Member of the N.A.S.Ukr., E. O. Paton Electric Welding Institute, N.A.S.Ukr., Kyiv</i>
М. О. БІЛОГОЛОВСЬКИЙ	<i>проф. (Київський академічний університет НАН та МОН України, Київ)</i>	M. O. BELOGOLOVSKIY	<i>Professor, Kyiv Academic University, N.A.S.Ukr. & M.E.S.Ukr., Kyiv</i>
Т. М. БРИК	<i>д-р фіз.-мат. наук (Інститут фізики конденсованих систем НАН України, Львів)</i>	T. M. BRYK	<i>Dr. Sc. (Phys.-Math.), Institute for Condensed Matter Physics, N.A.S.Ukr., Lviv</i>
М. О. ВАСИЛЬЄВ	<i>проф. (Інститут металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України, Київ)</i>	M. O. VASILIEV	<i>Professor, G.V. Kurdymov Institute for Metal Physics, N.A.S.Ukr., Kyiv</i>
В. Г. ГАВРИЛЮК	<i>проф. (Інститут металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України, Київ)</i>	V. G. GAVRILJUK	<i>Professor, G.V. Kurdymov Institute for Metal Physics, N.A.S.Ukr., Kyiv</i>
О. С. ГАЦЕНКО	<i>відповідальний секретар редколегії, канд. фіз.-мат. наук (Інститут металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України, Київ)</i>	O. S. GATSENKO	<i>Executive Managing Editor, Ph.D. (Phys.-Math.), G.V. Kurdymov Institute for Metal Physics, N.A.S.Ukr., Kyiv</i>
Г. С. ГРЕЧНЄВ	<i>проф. (Фізико-технічний інститут низьких температур ім. Б. І. Веркіна НАН України, Харків)</i>	G. E. GRECHNEV	<i>Professor, B. Verkin Institute for Low Temperature Physics and Engineering, N.A.S.Ukr., Kharkiv</i>
Т. В. ЗАПОРОЖЕЦЬ	<i>проф. (Черкаський національний університет імені Богдана Хмельницького МОН України, Черкаси)</i>	T. V. ZAPOROZHETS	<i>Professor, Bohdan Khmelnytsky National University of Cherkasy, M.E.S.Ukr., Cherkasy</i>
О. М. ІВАСИШИН	<i>акад. НАН України (Інститут металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України, Київ)</i>	O. M. IVASISHIN	<i>Member of the N.A.S.Ukr., G.V. Kurdymov Institute for Metal Physics, N.A.S.Ukr., Kyiv</i>
Ю. М. КОВАЛЬ	<i>чл.-кор. НАН України (Інститут металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України, Київ)</i>	YU. M. KOVAL'	<i>Corresponding Member of the N.A.S.Ukr., G.V. Kurdymov Institute for Metal Physics, N.A.S.Ukr., Kyiv</i>
О. А. КОРДЮК	<i>акад. НАН України (Київський академічний університет НАН та МОН України, Київ)</i>	O. A. KORDYUK	<i>Member of the N.A.S.Ukr., Kyiv Academic University, N.A.S.Ukr. & M.E.S.Ukr., Kyiv</i>
С. О. КОТРЕЧКО	<i>заступник головного редактора, чл.-кор. НАН України (Інститут металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України, Київ)</i>	S. O. KOTRECHKO	<i>Deputy Editor-in-Chief, Corresponding Member of the N.A.S.Ukr., G.V. Kurdymov Institute for Metal Physics, N.A.S.Ukr., Kyiv</i>
Ю. В. КУДРЯВЦЕВ	<i>проф. (Інститут металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України, Київ)</i>	YU. V. KUDRYAVTSEV	<i>Professor, G.V. Kurdymov Institute for Metal Physics, N.A.S.Ukr., Kyiv</i>
С. Г. ЛЕНЬ	<i>заступник головного редактора, проф. (Інститут металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України, Київ)</i>	E. G. LEN	<i>Deputy Editor-in-Chief, Professor, G.V. Kurdymov Institute for Metal Physics, N.A.S.Ukr., Kyiv</i>
В. В. ЛІЗУНОВ	<i>проф. (Інститут металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України, Київ)</i>	V. V. LIZUNOV	<i>Professor, G.V. Kurdymov Institute for Metal Physics, N.A.S.Ukr., Kyiv</i>
В. Ф. ЛОСЬ	<i>проф. (Інститут магнетизму НАН та МОН України, Київ)</i>	V. F. LOS	<i>Professor, Institute of Magnetism, N.A.S.Ukr. & M.E.S.Ukr., Kyiv</i>
П. Є. МАРКОВСЬКИЙ	<i>д-р техн. наук (Інститут металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України, Київ)</i>	P. E. MARKOVSKY	<i>Dr. Sc. (Tech.), G.V. Kurdymov Institute for Metal Physics, N.A.S.Ukr., Kyiv</i>
Б. М. МОРДЮК	<i>д-р фіз.-мат. наук (Інститут металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України, Київ)</i>	B. M. MORDYUK	<i>Dr. Sc. (Phys.-Math.), G.V. Kurdymov Institute for Metal Physics, N.A.S.Ukr., Kyiv</i>
В. М. НЕСТЕРЕНКОВ	<i>чл.-кор. НАН України (Інститут електрозварювання ім. Є. О. Патона НАН України, Київ)</i>	V. M. NESTERENKOV	<i>Corresponding Member of the N.A.S.Ukr., E. O. Paton Electric Welding Institute, N.A.S.Ukr., Kyiv</i>
О. Д. ПОГРЕБНЯК	<i>проф. (Сумський державний університет, МОН України, Суми)</i>	O. D. POGREBNJAK	<i>Professor, Sumy State University, M.E.S.Ukr., Sumy</i>
Ю. М. ПОДРЕЗОВ	<i>д-р фіз.-мат. наук (Інститут проблем матеріалознавства ім. І. М. Францевича НАН України, Київ)</i>	YU. M. PODREZOV	<i>Dr. Sc. (Phys.-Math.), I. M. Frantsevych Institute for Problems of Materials Science, N.A.S.Ukr., Kyiv</i>
Т. М. РАДЧЕНКО	<i>д-р фіз.-мат. наук (Інститут металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України, Київ)</i>	T. M. RADCHENKO	<i>Dr. Sc. (Phys.-Math.), G.V. Kurdymov Institute for Metal Physics, N.A.S.Ukr., Kyiv</i>
О. Д. РУДЬ	<i>проф. (Інститут металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України, Київ)</i>	O. D. RUD'	<i>Professor, G.V. Kurdymov Institute for Metal Physics, N.A.S.Ukr., Kyiv</i>
В. М. УВАРОВ	<i>чл.-кор. НАН України (Інститут металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України, Київ)</i>	V. M. UVAROV	<i>Corresponding Member of the N.A.S.Ukr., G.V. Kurdymov Institute for Metal Physics, N.A.S.Ukr., Kyiv</i>
А. І. УСТИНОВ	<i>проф. (Інститут електрозварювання ім. Є. О. Патона НАН України, Київ)</i>	A. I. USTINOV	<i>Professor, E. O. Paton Electric Welding Institute, N.A.S.Ukr., Kyiv</i>
О. В. ФІЛАТОВ	<i>д-р фіз.-мат. наук (Інститут металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України, Київ)</i>	O. V. FILATOV	<i>Dr. Sc. (Phys.-Math.), G.V. Kurdymov Institute for Metal Physics, N.A.S.Ukr., Kyiv</i>
С. О. ФІРСТОВ	<i>акад. НАН України (Інститут проблем матеріалознавства ім. І. М. Францевича НАН України, Київ)</i>	S. O. FIRSTOV	<i>Member of the N.A.S.Ukr., I. M. Frantsevych Institute for Problems of Materials Science, N.A.S.Ukr., Kyiv</i>
Т. С. ЧЕРЕПОВА	<i>д-р техн. наук (Інститут металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України, Київ)</i>	T. S. CHEREPOVA	<i>Dr. Sc. (Tech.), G.V. Kurdymov Institute for Metal Physics, N.A.S.Ukr., Kyiv</i>
EDITORIAL ADVISORY BOARD MEMBERS AND REGIONAL EDITORS			
Professor Ing. Ivo DLOUHÝ <i>Institute of Physics of Materials, Czech Academy of Sciences, Brno, Czech Republic</i>	Professor Janusz DUBOWIK <i>Institute of Molecular Physics, Polish Academy of Sciences, Poznań, Poland</i>	Professor Elena V. PERELOMA <i>University of Wollongong, School of Mechanical, Materials and Mechatronic Engineering, Wollongong, Sydney Area, Australia</i>	
Professor Han DONG <i>School of Materials Science and Engineering, Shanghai University, Shanghai, P.R. China</i>	Professor Leszek B. MAGALAS <i>AGH University of Science and Technology, Faculty of Metals Engineering and Industrial Computer Science, Kraków, Poland</i>	Dr. Patrice E. A. TURCHI <i>Lawrence Livermore National Laboratory, Condensed Matter and Materials Division, Livermore, CA, U.S.A.</i>	

© Інститут металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України (Київ), 2023
© ВД «Академперіодика» НАН України (Київ), 2023

AN INTERNATIONAL RESEARCH JOURNAL

METALLOPHYSICS AND ADVANCED TECHNOLOGIES

(Metallofizika i Noveishie Tekhnologii)

FOUNDED IN SEPTEMBER, 1979

Volume 45, No. 1; January, 2023

CONTENTS

Editorial Announcements	Information for Foreign Subscribers	V
	Information for Contributors	VII
Crystal-Lattice Defects	Simple Relationships for Some Three-Parameter Interatomic-Potential Models for Interactions between Chemically-Different Types' Atoms <i>O. A. LIKHACHEV, Yu. M. KOVAL, T. G. SYCH, and V. A. TATARENKO</i>	1
Structure and Properties of Nanoscale and Mesoscopic Materials	Formation of Wear-Resistant Superdispersed and Nanostructured Material on Friction Surfaces of Chromium Steels. Pt. 2. Effect of Active Chemical Elements of the Working Medium and Impurity Atoms of the Original Metal on the Electronic Structure and Deformation Mechanism of the Surface Layers of Friction <i>V. V. TYKHONOVYCH</i>	15
Metallic Surfaces and Films	Adhesion of Chromium Electric-Spark Coatings on Steel Parts <i>N. V. ZAYTSEVA, D. S. HERTSRYKEN, Yu. O. VRONS'KA, and M. I. SAVCHUK</i>	45
	Effect of Layers' Inversion on Thermally-Induced Diffusion in Thin Ni/Ti Films <i>A. K. ORLOV, I. O. KRUHLOV, I. E. KOTENKO, and S. M. VOLOSHKO</i>	55
	Mechanism of Diffusion-Zone Formation at the Al-Fe Phase Interface under Impact-Loading Conditions <i>O. M. SOLDATENKO, O. V. FILATOV, B. M. MORDYUK, and S. M. SOLDATENKO</i>	65

Physics of Strength and Plasticity	Structure of High-Entropy Solders and Soldered Seams Based on Transition <i>d</i> -Metals <i>S. V. MAKSYMOMA and V. E. SUKHOYARS' KYY</i>	75
	Some Modern Methods of Improving the Properties of Hypereutectic Al–Si Alloys <i>A. G. BORYSOV and T. G. TZIR</i>	95
	Texture and Anisotropy of Mechanical Properties of Inconel 718 Alloy Products Obtained by 3D-Printing from Powders <i>V. V. USOV, N. M. SHKATULIAK, N. I. RYBAK, M. O. TSARENKO, D. V. PAVLENKO, D. V. TKACH, and O. O. PEDASH</i>	111
	The Complex Influence of Chemical Modifier Elements on Improving the Quality of Wheel Steel by Out-of- Furnace Processing of Their Melts <i>S. O. POLISHKO</i>	127
	Analysis of the Structure of Samples of Rail Steels of the New Generation with Improved Operational Properties. Pt. 2 <i>O. I. BABACHENKO, G. A. KONONENKO, R. V. PODOLSKYI, O. A. SAFRONOVA, and O. S. BASKEVICH</i>	137

Scientific Editors of Issue— *V. S. Kharchenko, V. A. Tatarenko*

Executive Managing Editor— *O. S. Gatsenko*

Executive Editor— *V. S. Kharchenko*

Editors— *M. V. Manilo*

The artwork for direct reproduction is made by computer group of EPD of the G. V. Kurdyumov Institute for Metal Physics, N.A.S. of Ukraine

Editorial Office Address:

G. V. Kurdyumov Institute for Metal Physics, N.A.S. of Ukraine, EPD—'MNT',

36 Academician Vernadsky Boulevard, UA-03142 Kyiv, Ukraine

Telephone: +380 44 4249042. Fax: +380 44 4242561. E-mail: mfint@imp.kiev.ua

Registration Certificate of the Publishing Subject: ДК № 5875 on 13.12.2017

State Registration Certificate of the Printed Mass Medium: KB № 23232-13072 ПП on 23.02.2018.

Approved for publication by the Academic Council of the G. V. Kurdyumov Institute for Metal Physics of the National Academy of Sciences of Ukraine

Published in English or Ukrainian languages according to resolution of Editorial Board of the journal

Printed by Publishing House 'Akademperiodyka' of the NAS of Ukraine

4 Tereshchenkivs'ka Str., UA-01024 Kyiv, Ukraine

Registration Certificate of Publishing Subject: ДК № 544 on 27.07.2001

Journal website: <http://mfint.imp.kiev.ua>

Journal DOI: <https://doi.org/10.15407/mfint>

Issue DOI: <https://doi.org/10.15407/mfint.45.01>

МЕТАЛОФІЗИКА ТА НОВІТНІ ТЕХНОЛОГІЇ

МІЖНАРОДНИЙ НАУКОВИЙ ЖУРНАЛ
ЗАСНОВАНИЙ У ВЕРЕСНІ 1979 р.

Том 45, № 1; січень, 2023

ЗМІСТ

Редакційні оголошення	Інформація для закордонних передплатників	V
	Інформація для авторів	VII
Дефекти кристалічної ґратниці	Прості співвідношення для деяких трипараметричних моделей міжатомового потенціалу для взаємодій між атомами хемічно різних типів <i>О. А. ЛІХАЧОВ, Ю. М. КОВАЛЬ, Т. Г. СИЧ, В. А. ТАТАРЕНКО</i>	1
Будова та властивості наномасштабних і мезоскопічних матеріалів	Формування зносостійкого ультрадисперсного та наноструктурованого матеріалу на поверхнях тертя хромистих криць. Ч. 2. Вплив активних хемічних елементів робочого середовища та домішкових атомів вихідного металу на електронну структуру та механізм деформації поверхневих шарів тертя <i>В. В. ТИХОНОВИЧ</i>	15
Металічні поверхні та плівки	Адгезія хромових електроіскрових покриттів на крицевих деталях <i>Н. В. ЗАЙЦЕВА, Д. С. ГЕРЦРИКЕН, Ю. О. ВРОНСЬКА, М. І. САВЧУК</i>	45
	Вплив інверсії шарів на термічно-індуковану дифузію в тонких плівках Ni/Ti <i>А. К. ОРЛОВ, І. О. КРУГЛОВ, І. Є. КОТЕНКО, С. М. ВОЛОШКО</i>	55
	Механізм утворення дифузійної зони на межі поділу фаз Al–Fe в умовах ударного навантаження <i>О. М. СОЛДАТЕНКО, О. В. ФІЛАТОВ, Б. М. МОРДЮК, С. М. СОЛДАТЕНКО</i>	65
	Структура високоентропійних прилютків і лютованих швів на основі перехідних <i>d</i> -металів <i>С. В. МАКСИМОВА, В. Е. СУХОЯРСЬКИЙ</i>	75

Фізика міцності та пластичності	Деякі сучасні методи підвищення властивостей заевтектичних силумінів <i>А. Г. БОРИСОВ, Т. Г. ЦІР</i>	95
	Текстура й анізотропія механічних властивостей виробів зі стопу Inconel 718, одержаних 3D-друком з порошків <i>В. В. УСОВ, Н. М. ШКАТУЛЯК, Н. І. РИБАК, М. О. ЦАРЕНКО, Д. В. ПАВЛЕНКО, Д. В. ТКАЧ, О. О. ПЕДАШ</i>	111
	Комплексний вплив хемічних елементів-модифікаторів на підвищення якості колісної криці шляхом позапічного оброблення їхніх розтопів <i>С. О. ПОЛІШКО</i>	127
	Аналіза структури зразків рейкових криць нового покоління з поліпшеними експлуатаційними властивостями. Ч. 2 <i>О. І. БАБАЧЕНКО, Г. А. КОНОНЕНКО, Р. В. ПОДОЛЬСЬКИЙ, О. А. САФРОНОВА, О. С. БАСКЕВІЧ</i>	137

Наукові редактори випуску: *В. С. Харченко, В. А. Татаренко*

Відповідальний секретар редакційної колегії *О. С. Гаценко*

Редактор-коректор *В. С. Харченко*

Технічний редактор *М. В. Маніло*

Художній редактор *М. В. Маніло*

Оригінал-макет для прямого репродукування виготовлено комп'ютерною групою РВВ Інституту металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України

Адреса редакції:

Інститут металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України, РВВ—Редакція «МНТ»

бульв. Акад. Вернадського, 36; 03142 Київ, Україна

Тел.: +380 44 4249042; факс: +380 44 4242561

Ел. пошта: mfint@imp.kiev.ua

Свідоцтво суб'єкта видавничої справи: ДК № 5875 від 13.12.2017 р.

Свідоцтво про державну реєстрацію друкованого засобу масової інформації: КВ № 23232-13072 ПР від 23.02.2018 р.

Затверджено до друку вченою радою Інституту металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України
Друкується за постановою редакційної колегії журналу англійською, або українською мовами

Підписано до друку 30.01.2023 р. Формат 70 × 100/16.

Ум. друк. арк. 13,33. Обл.-вид. арк. 12,26.

Тираж 54 пр. Зам. № 6856 від 16.02.2023 р.

Віддруковано ВД «Академперіодика» НАН України

вул. Терещенківська, 4; 01024 Київ, Україна

Свідоцтво суб'єкта видавничої справи ДК № 544 від 27.07.2001 р.

Сайт журналу: <http://mfint.imp.kiev.ua>

DOI (журналу): <https://doi.org/10.15407/mfint>

DOI (випуску): <https://doi.org/10.15407/mfint.45.01>

INFORMATION (GUIDELINES) FOR CONTRIBUTORS

Submission of Manuscripts: Manuscripts should be sent by e-mail (mfint@imp.kiev.ua). Additionally, they can be sent by regular mail to Executive Managing Editor, Editorial Office, G. V. Kurdyumov Institute for Metal Physics, N.A.S. of Ukraine, 36 Academician Vernadsky Boulevard, UA-03142 Kyiv, Ukraine. Manuscripts may also be submitted to a member of the Editorial Advisory Board or to the appropriate Regional Editor who is familiar with the research presented.

Submission of a paper to '*Metallophysics and Advanced Technologies*' (transliteration: '*Metallfizika i Noveishie Tekhnologii*', i.e., '*MfNT*') will be taken to imply that it represents original work not previously published, that it is not being considered for publication elsewhere, and that, if accepted for publication, it will not be republished without the consent of the Editors and Publisher. It is a condition of acceptance by the Editor of a manuscript for publication that the Publishers acquire automatically the copyright in the manuscript throughout the world. Journal '*MfNT*' supports the generally accepted principles described in documents on publication ethics and unacceptable practices, which are presented on the [journal website](#).

Scope of the Journal: *Electronic Structure and Properties, Crystal-Lattice Defects, Phase Transformations, Physics of Strength and Plasticity, Metallic Surfaces and Films, Structure and Properties of Nanoscale and Mesoscopic Materials, Amorphous and Liquid States, Interactions of Radiation and Particles with Condensed Matter, Materials in Extremal Conditions, Reactor and Aerospace Metals Science, Medical Metals Science, New Metallic Materials and Synthetic Metals, Metal-Containing Smart Materials, Physical and Technical Basis of Experiment and Diagnostics, Articles under Discussion.*

Language: The language of publication may be English (preferably) or Ukrainian.

Abstract: Each paper requires an abstract of 200–250 words summarizing the significant coverage and findings (the use of mathematical symbols and expressions in abstract is not recommended).

Keywords and PACS numbers: 5–7 keywords and PACS numbers reflecting the content of the contribution should be supplied (see '*Physics and Astronomy Classification Scheme 2010*').

Manuscript Preparation: Papers should be formatted according to the [template](#), which can be downloaded from the Journal's website. The length of **research papers** should not in general exceed 5000 words and 10 figures; **review articles** should not exceed 10000 words and 30 figures, including tables and diagrams. Authors are urged to arrange the subject matter clearly under headings such as: 1. Introduction, 2. Experimental/Theoretical Details, 3. Results, 4. Discussion, 5. Conclusion, References. Subsections should be identified with section and subsection numbers (such as 6.1. Second-Value Subheading).

References and Notes: Notes are indicated in the text by consecutive superior Arabic numbers (without parentheses). References should be numbered consecutively (in square brackets) throughout the text. The full list should be collected and typed at the end of the paper in numerical order. Listed references should be completed in all details including DOI (if available) but excluding article titles in journals. **All authors'** initials should precede their names. Examples of references preparation:

1. S. O. Firstov and T. G. Rogul, *Metallfiz. Noveishie Tekhnol.*, **44**, No. 1: 127 (2022) (in Ukrainian). <https://doi.org/10.15407/mfint.44.01.0127>
2. V. B. Tarelnyk, O. P. Gaponova, and Ye. V. Konoplianchenko, *Prog. Phys. Met.*, **23**, No. 1: 27 (2022). <https://doi.org/10.15407/ufm.23.01.027>
3. A. Meisel, G. Leonhardt, and R. Szargan, *Röntgenspektren und Chemische Bindung* [X-Ray Spectra and Chemical Bond] (Leipzig: Akademische Verlagsgesellschaft Geest & Portig K.-G.: 1977) (in German).
4. J. M. Ziman, *Printsipy Teorii Tverdogo Tela* [Principles of the Theory of Solids] (Moscow: Mir: 1974) (Russian translation).
5. M. A. Stucke, D. M. Dimiduk, and D. M. Hazzledine, *High Temperature Ordered Intermetallic Alloys. V* (Eds. I. Baker and R. Darolia) (Pittsburgh, PA, USA: MRS: 1993), p. 471.
6. *Handbook of Mathematical Functions with Formulas, Graphs and Mathematical Tables* (Eds. M. Abramowitz and I. A. Stegun), Nat'l Bureau of Standards. Appl. Math. Ser. Vol. 55 (Washington, D.C.: U.S. Govt. Printing Office: 1964).
7. B. B. Karpovych and O. B. Borovkoff, *Proc. of Symp. 'Micromaterials Engineering' (Dec. 25–31, 1999)* (Kyiv: RVV IMF: 2000), vol. 2, p. 113 (in Russian).
8. A. E. Krug, *Abstr. Int. Conf. Phys. Phenomena (Dec. 25–31, 1991, Alushta)* (Kharkiv: 1991), p. 12.
9. T. M. Radchenko, *Vplyv Uporyadkuvannya Defektnoyi Struktury na Transportni Vlastyvosti Zmishanykh Krystaliv* [Influence of Ordering of the Defect Structure on Transport Properties of the Mixed Crystals] (Thesis of Disser. for the Degree of Dr. Phys.-Math. Sci.) (Kyiv: G. V. Kurdyumov Institute for Metal Physics, N.A.S.U.: 2015) (in Ukrainian). <https://doi.org/10.13140/RG.2.2.35430.22089>

ІНФОРМАЦІЯ ДЛЯ АВТОРІВ

10. E. M. Gololobov, V. B. Shipilo, N. I. Sedrenok, and A. I. Dudyak, *Sposob Polucheniya Karbonitridov Metallov* [Production Method of Metal Carbonitrides], Authors' Certificate 722341 SSSR (Publ. November 21, 1979) (in Russian).

11. V. G. Trubachev, K. V. Chuistov, V. N. Gorshkov, and A. E. Perekos, *Sposob Polucheniya Metallicheskih Poroshkov* [The Technology of Metallic Powder Production]: Patent 1639892 SU. MKI, B22 F9/02, 9/14 (Otkrytiya i Izobreteniya, **34**, No. 13: 11) (1991) (in Russian).

12. Yu. M. Koval' and V. V. Nemoshkalenko, *O Prirode Martensitnykh Prevrashcheniy* [On the Nature of Martensitic Transformations] (Kyiv: 1998) (Prepr./N.A.S. of Ukraine. Inst. for Metal Physics. No. 1, 1998) (in Russian).

Journal title abbreviations should conform to generally accepted styles:

<https://www.cas.org/support/documentation/references/corejournals>;

<https://cdn.journals.aps.org/files/rmpguapb.pdf>;

https://images.webofknowledge.com/WOK46P9/help/WOS/A_abrvjt.html;

<https://mathscinet.ams.org/msnhtml/serials.pdf>.

Equations and Formulae: Formulas in the text should be inserted by **MathType**, fully compatible with MS Office. Vectors should be typed in bold without arrows above. Note that complicated formulae, mathematical expressions or (de)notations are not recommended in the title, abstract, and keywords.

Tables: Number tables consecutively with Arabic numerals and give a clear descriptive caption at the top.

Figures: All figures should be numbered with consecutive Arabic numbers, have descriptive captions and be mentioned in the text. Keep figures separate at the end of the text and clearly label each figure with author's name and figure number. The labels at axis should contain the designation (or notation) of quantities and their units.

Preparation: Figures submitted must be of a high enough standard for reproduction with 300–600 dpi resolution (including half-tone illustrations). Redrawing or retouching of unusable figures will be charged to the authors.

Colour Plates: Whenever, the use of colour is an integral part of the research, or where the work is generated in colour, the Journal will publish (in paper version) the colour illustrations with charge to the author. Reprints in colour will carry a surcharge. Please write to the Publisher for details.

Submission of Electronic Text: Authors should submit the electronic version of their paper by e-mail to the Editorial Office. The text file should be saved in the native formats of the MS Word with a name consisting the name of the first author, for example, Hotovchenko.docx. The electronic form of figures (in TIF, EPS, JPG, PNG formats preferably and with name consisting the name of the first author also, for example, Hotovchenko_fig2a.jpg) should be planned so that they reduce to 12.7 cm column width (or less), and keep them separated from the text file. It is desirable to submit additionally all the figures within the format of the program, in which they were created.

Proofs: Contributors will receive page proofs for correction by e-mail as a PDF document. These must be returned to Kyiv office (mfint@imp.kiev.ua with subject beginning by word 'mfint') within 5 days of receipt.

Page Charges: There are no page charges to individuals or institutions.

Reprints: Authors can freely download a PDF version of their published article from journal website: <https://mfint.imp.kiev.ua>. The printed issues may be ordered by completing the appropriate form sent with proofs and prepaid by authors under the terms as for subscription.

Further Information: All questions arising during the **peer review** or after acceptance of manuscripts, especially those relating to reprints, should be directed to G. V. Kurdyumov Institute for Metal Physics, N.A.S. of Ukraine, Executive Managing Editor, Editorial Office, 36 Academician Vernadsky Blvd., UA-03142 Kyiv, Ukraine;

Fax: +380 44 4242561, e-mail: mfint@imp.kiev.ua (with subject beginning by word 'mfint').

We ask the authors to apply with their manuscript Copyright Transfer Agreement form.

Copyright Transfer Agreement

We, the undersigned authors of the manuscript '_____', transfer to the Founders, Publisher, and Editorial Board of the Journal 'Metallophysics and Advanced Technologies' (according to agreements between them) the right to publish this manuscript in original language or in translation to the other languages. We confirm that publication of this manuscript **will not** infringe a copyright of other persons or organizations and publication ethics.

Author(s): _____
(Last Name, First Name, Affiliation)

Correspondence Address: _____

Phone and e-mail: _____

(Signature)

(Date)

ІНФОРМАЦІЯ (ПРАВИЛА) ДЛЯ АВТОРІВ

Науковий журнал «Металофізика та новітні технології» (МфНТ) щомісяця публікує статті, які раніше ще не публікувалися та не перебувають на розгляді для опублікування в інших виданнях. Статті мають містити результати експериментальних і теоретичних досліджень в області фізики та технологій металів, сполук з металічними властивостями; рецензії на монографії; інформацію про конференції, семінари; відомості з історії металофізики; рекламу нових технологій, матеріалів, приладів. Журнал дотримується загальноприйнятих принципів, зазначених на його сайті в документах з публікаційної етики та щодо неприйнятних практик.

Тематика журналу: *Електронні структура та властивості, Дефекти кристалічної ґратки, Фазові перетворення, Фізика міцності та пластичності, Металічні поверхні та плівки, Будова та властивості наномасштабних і мезоскопічних матеріалів, Аморфний і рідкий стани, Взаємодії випромінювання та частинок із конденсованою речовиною, Матеріали в екстремальних умовах, Реакторне й авіакосмічне металознавство, Медичне металознавство, Нові металеві матеріали та синтетичні метали, Металовмісні смарт-матеріали, Фізико-технічні основи експерименту та діагностики, Дискусійні повідомлення.*

Статті публікуються однією з двох мов: англійською (відається перевага) або українською.

Статті, в оформленні яких не дотримано наступних правил для опублікування в МфНТ, повертаються авторам без розгляду по суті. (Датою надходження вважається день повторного надання статті після дотримання зазначених нижче правил.)

1. Стаття має бути підписаною всіма авторами (із зазначенням їхніх адрес електронної пошти); слід вказати прізвище, ім'я та по батькові автора, з яким редакція буде вести листування, його поштову адресу, номери телефону та факсу й адресу електронної пошти.

2. Виклад матеріалу має бути чітким, структурованим (розділами, наприклад, «1. Вступ», «2. Експериментальна/Теоретична методика», «3. Результати та їх обговорення», «4. Висновки», «Цитована література»), стислим, без довгих преамбул, відхилень і повторів, а також без дублювання в тексті даних таблиць, рисунків і підписів до них. Анотація та розділ «Висновки» мають не дублювати один одного. Числові дані слід наводити в загальноприйнятих одиницях.

3. Об'єм оригінальної (неоглядової) статті має бути не більше 5000 слів (з урахуванням основного тексту, таблиць, підписів до рисунків, списку використаних джерел) і 10 рисунків. **Об'єм оглядової статті** — до 10000 слів та 30 рисунків.

4. За потреби до редакції може надаватися друкований (A4, подвійний інтервал) примірник рукопису з ілюстраціями.

5. До редакції обов'язково надається (по e-mail) файл статті, набраний у текстовому редакторі Microsoft Word, з назвою, що складається з прізвища першого автора (латиницею), наприклад, Hotovchenko.docx.

6. Електронна версія рукопису та його друкований варіант (в разі його надання) мають бути ідентичними. Вони мають оформлюватися за **шаблоном**, який можна завантажити з сайту журналу, і містити 5–7 **індексів PACS** в редакції 'Physics and Astronomy Classification Scheme 2010'. Тексти статей мають також містити **назву статті, список авторів, повні назви та поштові адреси установ**, в яких вони працюють, **анотацію статті** (200–250 слів), **5–7 ключових слів** двома мовами (англійською та українською), а заголовки таблиць і підписи до рисунків мають подаватися **як мовою рукопису, так і англійською мовою**; англійськомовна анотація може бути представленою в більш розгорнутому варіанті (до 500 слів). Назва статті, її анотація та ключові слова мають не містити складні формули, математичні вирази чи позначення.

7. Електронні версії рисунків мають бути представленими у вигляді окремих файлів (у форматах TIF, EPS, JPG, PNG з розрізненням у 300–600 dpi) з назвами, що складаються з прізвища першого автора (латиницею) та номера рисунка, наприклад, Hotovchenko_fig2a.jpg. Додатково рисунки надаються у форматі програми, в якій вони створювалися.

8. Написи на рисунках (особливо на півтонових) слід по можливості замінити літерними позначеннями (набраними на контрастному фоні), а криві позначити цифрами або різними типами ліній/маркерів, які мають бути роз'ясненими в підписах до рисунків або в тексті. На графіках усі лінії/маркери мають бути достатньої товщини/розміру для якісного відтворення їх у зменшеному в 2–3 рази вигляді (рекомендована початкова ширина рисунка — 12,7 см). Світлини мають бути чіткими та контрастними, а написи та позначення мають не закривати істотні деталі (для чого можна використовувати стрілки). Замість зазначення в підтекстовці збільшення під час зйомки бажано проставити масштаб (на контрастному фоні) на одній з ідентичних світлин. На графіках підписи до осей, **виконані мовою статті**, мають містити позначення (або найменування) величин, що відкладаються вздовж осей, і відділені комою їхні одиниці вимірювання.

9. Формули в текст треба вставляти за допомогою редактора формул **MathType**, сумісного з MS Office. **Вектори** слід набирати напівтовстим шрифтом без стрілок зверху.

10. Рисунки, таблиці, формули, а також підрядкові примітки (виноски) мають нумеруватися поспіль по всій статті.

11. Посилання на літературні джерела слід давати у вигляді порядкового номера, надрукованого в рядок у квадратних дужках. Список цитованої літератури складається по чергово за першою згадкою джерела. Приклади оформлення посилань наведено нижче (просимо звернути увагу на порядок розташування ініціалів і прізвищ авторів, бібліографічних відомостей і на розділові знаки, а також на необхідність зазначення **всіх** співавторів цитованої роботи та її ідентифікатора **DOI**, якщо він є):

1. S. O. Firstov and T. G. Rogul, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **44**, No. 1: 127 (2022) (in Ukrainian). <https://doi.org/10.15407/mfint.44.01.0127>
2. V. B. Tarelnyk, O. P. Gaponova, and Ye. V. Konoplianchenko, *Prog. Phys. Met.*, **23**, No. 1: 27 (2022). <https://doi.org/10.15407/ufm.23.01.027>
3. A. Meisel, G. Leonhardt, and R. Szargan, *Röntgenspektren und Chemische Bindung* [X-Ray Spectra and Chemical Bond] (Leipzig: Akademische Verlagsgesellschaft Geest & Portig K.-G.: 1977) (in German).
4. J. M. Ziman, *Printsipy Teorii Tverdogo Tela* [Principles of the Theory of Solids] (Moscow: Mir: 1974) (Russian translation).
5. M. A. Stucke, D. M. Dimiduk, and D. M. Hazzledine, *High Temperature Ordered Intermetallic Alloys*. V (Eds. I. Baker and R. Darolia) (Pittsburgh, PA, USA: MRS: 1993), p. 471.
6. *Handbook of Mathematical Functions with Formulas, Graphs and Mathematical Tables* (Eds. M. Abramowitz and I. A. Stegun), Nat'l Bureau of Standards. Appl. Math. Ser. Vol. 55 (Washington, D.C.: U.S. Govt. Printing Office: 1964).
7. B. B. Karpovych and O. B. Borovkoff, *Proc. of Symp. 'Micromaterials Engineering' (Dec. 25–31, 1999)* (Kyiv: RVV IMF: 2000), vol. 2, p. 113 (in Russian).
8. A. Eh. Krug, *Abstr. Int. Conf. Phys. Phenomena (Dec. 25–31, 1991, Alushta)* (Kharkiv: 1991), p. 12.
9. T. M. Radchenko, *Vplyv Uporyadkuvannya Defektnoyi Struktury na Transportni Vlastyvosti Zmishanykh Krystaliv* [Influence of Ordering of the Defect Structure on Transport Properties of the Mixed Crystals] (Thesis of Diss. for the Degree of Dr. Phys.-Math. Sci.) (Kyiv: G. V. Kurdyumov Institute for Metal Physics, N.A.S.U.: 2015) (in Ukrainian). <https://doi.org/10.13140/RG.2.2.35430.22089>
10. E. M. Gololobov, V. B. Shipilo, N. I. Sedrenok, and A. I. Dudyak, *Sposob Polucheniya Karbonitridov Metallov* [Production Method of Metal Carbonitrides], Authors' Certificate 722341 SSSR (Publ. November 21, 1979) (in Russian).
11. V. G. Trubachev, K. V. Chuistov, V. N. Gorshkov, and A. E. Perekos, *Sposob Polucheniya Metallicheskikh Poroshkov* [The Technology of Metallic Powder Production]: Patent 1639892 SU. MKI, B22 F9/02, 9/14 (Otkrytiya i Izobreteniya, **34**, No. 13: 11) (1991) (in Russian).
12. Yu. M. Koval' and V. V. Nemoshkalenko, *O Prirode Martensitnykh Prevrashcheniy* [On the Nature of Martensitic Transformations] (Kyiv: 1998) (Prepr./N.A.S. of Ukraine. Inst. for Metal Physics. No. 1, 1998) (in Russian).

Слід використовувати загальноприйняті скорочення назв журналів:

<https://www.cas.org/support/documentation/references/corejournals>;
<https://cdn.journals.aps.org/files/rmpguapb.pdf>;
https://images.webofknowledge.com/WOK46P9/help/WOS/A_abrvjt.html;
<https://mathscinet.ams.org/msnhtml/serials.pdf>.

Необхідною вимогою є також надання авторами додаткового списку цитованої літератури (**References**) в латинський транслітерації (система BGN/PCGN; рекомендовані транслітератори: <http://www.slovyk.ua/services/translit.php>; <http://ru.translit.net/?account=bgn>).

Після транслітерованих назв книг, дисертацій, патентів та ін. слід у квадратних дужках наводити їхній англomовний переклад (див. приклади вище). При транслітерації статей з МФНТ слід використовувати написання П.І.Б. авторів, наведені лише в англomовному змісті відповідного випуску, і офіційну транслітеровану назву журналу (див. також першу сторінку кожної статті та сайт).

12. Коректура авторам надсилається електронною поштою у вигляді pdf-файлу після завершення етапу **рецензування**. На перевірку коректури авторам відводяться 5 робочих днів. Після закінчення зазначеного терміну стаття автоматично направляється до друку. Виправлення слід відмітити та прокоментувати в самому pdf-файлі або оформити у вигляді переліку виправлень (підписаного уповноваженим представником колективу авторів) і переслати електронною поштою на адресу редакції.

Електронний варіант статті надсилається на e-mail: mfint@imp.kiev.ua (з темою, що починається словом 'mfint'). Друкована версія рукопису (якщо у ній є потреба) надсилається за адресою: Інститут металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України, редакція МФНТ; бульвар Акад. Вернадського, 36; 03142 Київ, Україна або відповідному регіональному редактору (див. сайт).

Автори можуть вільно завантажити pdf-файли опублікованих статей з сайту журналу (<https://mfint.imp.kiev.ua>), а також замовити друковані примірники випуску журналу зі своєю статтею, надіславши до редакції журналу разом з **коректурою відповідну заявку та квитанцію про оплату** друку необхідної кількості примірників випуску на умовах, аналогічних передплатним.

Відповідно до угод між редакцією МФНТ, засновниками та видавцем журналу, редакція вважає, що автори, надсилаючи їй рукопис статті, передають засновникам, видавцю та редколегії право опублікувати цей рукопис мовою оригіналу та в перекладі іншими мовами, і просить авторів відразу прикладати до рукопису «Угоду про передачу авторського права».

Угода про передачу авторського права

Ми, що нижче підписалися, автори рукопису «_____», передаємо засновникам, видавцю та редколегії журналу «Металофізика та новітні технології» (згідно з угодами між ними) право опублікувати цей рукопис мовою оригіналу та в перекладі іншими мовами. Ми підтверджуємо, що ця публікація не порушує авторського права інших осіб або організацій і принципів наукової етики. При цьому за авторами зберігаються всі інші права як власників цього рукопису.

Підписи авторів: _____ (П.І.Б., дата, адреса, тел., e-mail)

PACS numbers: 61.50.Lt, 61.66.Bi, 61.68.+n, 62.20.de, 71.15.Nc, 81.30.Bx, 82.60.Lf

Simple Relationships for Some Three-Parameter Interatomic-Potential Models for the Interactions between the Chemically-Different Types’ Atoms

O. A. Likhachev, Yu. M. Koval, T. G. Sych, and V. A. Tatarenko

*G. V. Kurdyumov Institute for Metal Physics, N.A.S. of Ukraine,
36 Academician Vernadsky Blvd.,
UA-03142 Kyiv, Ukraine*

Three-parameter Lennard-Jones and Morse interatomic potentials are the simplest ones, which can be used to describe thermophysical properties of the liquid and solid substances. Upon adjusting the model parameters to real substance properties, the interatomic potentials can be used to describe simple single-component substance with good accuracy. Usually, these three parameters can be found from the cohesion energy, bulk moduli, and the molar volume data or the lattice parameters obtained experimentally for chemically-pure crystalline solids. In our paper, in case of chemically-different atoms, for both the Lennard-Jones potential and the Morse one, or any other three-parameter potential, we propose some convenient model relationships expressing the corresponding three parameters through the previously found ones for pure chemical elements.

Key words: solid substance, interatomic interactions, Lennard-Jones potential, Morse potential, lattice parameter, bonding energy, cohesive energy, bulk modulus, elastic stiffness, nearest-neighbour approximation.

Трипараметричні міжатомові потенціали Леннард-Джонса та Морзе є одними з найпростіших, що можуть використовуватися для одержання термодинамічних властивостей рідких і твердих речовин. За узгодження модельних параметрів з властивостями реальних речовин, міжатомові потенціали можуть використовуватися для опису простих однокомпонентних речовин з достатньою точністю. Зазвичай, ці параметри можуть бути

Corresponding author: Oleksandr Anatoliyovych Likhachev
E-mail: alexl@imp.kiev.ua

Citation: O. A. Likhachev, Yu. M. Koval, T. G. Sych, and V. A. Tatarenko, Simple Relationships for Some Three-Parameter Interatomic-Potential Models for the Interactions between the Chemically-Different Types’ Atoms, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, 45, No. 1: 1–13 (2023). DOI: [10.15407/mfint.45.01.0001](https://doi.org/10.15407/mfint.45.01.0001)

знайдені з даних щодо енергії зв'язку, модуля стиску, мольного об'єму або параметрів кристалічної ґратниці, визначених експериментально для хемічно чистих кристалічних тіл. В нашій роботі для випадку хемічно різних атомів і потенціалів Леннард-Джонса, Морзе або будь-яких інших трипараметричних потенціалів пропонуються деякі зручні модельні співвідношення, що виражають відповідні три параметри через попередньо знайдені для хемічно однокомпонентних матеріалів.

Ключові слова: тверда речовина, міжатомові взаємодії, потенціал Леннард-Джонса, потенціал Морзе, параметер ґратниці, енергія зв'язку, енергія когезії, об'ємний модуль, пружня цупкість, наближення найближчих сусідів.

(Received September 27, 2022)

1. INTRODUCTION

Finding the semi-empirical interatomic-interaction potentials is an important task for many aims. First, it may be initial starting point for the modelling of different thermodynamic properties of liquids and solids consisting of pure chemical element and of multiple chemical components.

The Lennard-Jones [1–3] and Morse [6] potentials are the simplest ones, which can be used to obtain thermophysical properties of the liquid and solid substances. These potentials are mathematically simple and, therefore, are often used in different computer simulation studies. Due to their mathematical simplicity and generic modelling capabilities, the mentioned potentials are probably still the most frequently studied model potentials. The Lennard-Jones potential is usually the standard choice for the development of theories for matter (especially soft-matter) as well as for the development and testing of computational methods and algorithms. Upon adjusting the model parameters to real substance properties, the interatomic potentials can be used to describe simple substance with good accuracy. Usually, these parameters can be found from the cohesive energy, bulk moduli and the molar volume data or the lattice parameters obtained experimentally for chemically pure single-component crystalline solids [4, 5, 7]. These ideas have been also applied to study some other properties of crystalline solids [8, 9, 11]. Nevertheless, finding similar parameters for interatomic potentials in case of chemically-different interacting atoms is not so easy, and the problem is still actual.

In our paper, in case of chemically-different atoms, for both the Lennard-Jones potential and the Morse one, or any other three-parameter potential, we propose some convenient model relationships expressing the corresponding three parameters through the previously found ones for pure chemical elements.

2. PARAMETERIZATIONS OF THE LENNARD-JONES AND MORSE POTENTIALS

Here, we introduce two three-parameter potentials, namely, the Lennard-Jones type (LJ-type) and the Morse type (M-type) potential, for the interaction energy between two neighbouring same atoms in the following form:

$$u_{\text{LJ}}(r) = \varepsilon((r/a)^{-2n} - 2(r/a)^{-n}) \text{ and } u_{\text{M}}(r) = \varepsilon(e^{-2\beta(r/a-1)} - 2e^{-\beta(r/a-1)}). \quad (1)$$

They have three parameters, LJ-type $\{\varepsilon, a, n\}$ and M-type $\{\varepsilon, a, \beta\}$, respectively. Here, r means the interatomic distance. Both interaction energy models $u_P(r)$ (with $\{\varepsilon, a, n\}$ for $P = \text{LJ}$ or $\{\varepsilon, a, \beta\}$ for $P = \text{M}$) have minima at $r = a$, where $u_P(a) = -\varepsilon$ characterizes the bonding energy of two same atoms at the equilibrium distance between them. The exponent parameters, n, β and $2n, 2\beta$, characterize the decrease or increase rate of the attractive energy parts and the repulsive ones, as the interatomic-separation distance r changes.

Instead of these three parameters, we can introduce a new set of universal parameters like the equilibrium interatomic bond length a , elastic stiffness of interatomic bonds k , and the elastic cut-off distance c , where

$$k = u''_P(a), \quad c = \sqrt{2\varepsilon / k}. \quad (2)$$

In particular, for the Lennard-Jones potential,

$$k_{\text{LJ}} = 2\varepsilon n^2 / a^2, \quad c = a / n, \quad (3)$$

and, for the Morse potential,

$$k_{\text{M}} = 2\varepsilon \beta^2 / a^2, \quad c = a / \beta. \quad (4)$$

Both interatomic potentials of LJ- and M-types, as well as so-called elastic-bond potential model, calculated at the $\beta = n = 5$ values are shown in Fig. 1. In these both cases and in any other three-parameter interatomic-potential models, we will use the following ‘model-independent’ (universal) relationships:

$$k = 2\varepsilon / c^2, \quad \varepsilon = 0.5kc^2. \quad (5)$$

Here, we have introduced so-called elastic-bond potential,

$$u_{\text{EB}}(r) = \varepsilon(-1 + (\gamma(r/a - 1))^2), \quad (6)$$

and, in addition, the equations similar to Eqs. (3), (4) obtained for the

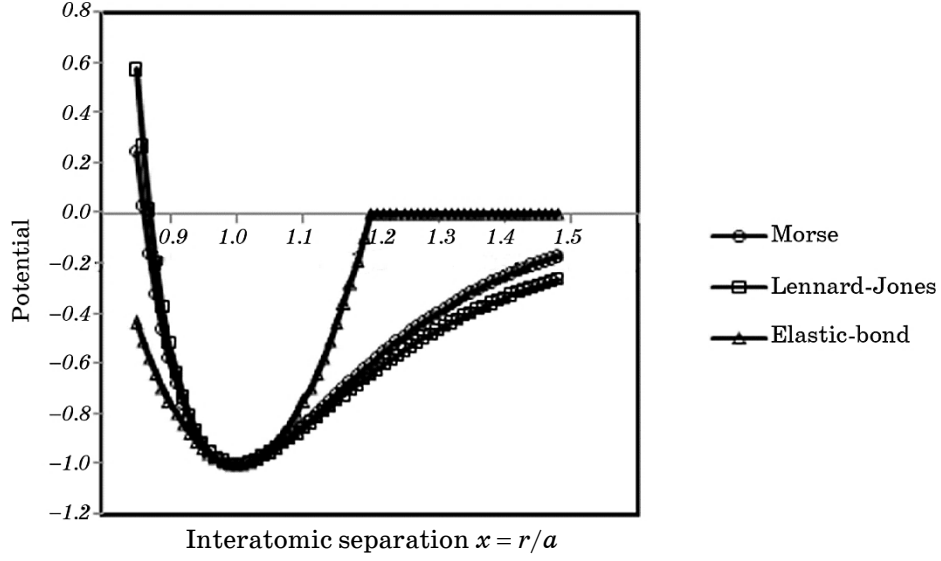


Fig. 1. Three-parameter Lennard-Jones, Morse and parabolic elastic-bond interatomic potentials calculated at equal bonding energy $\varepsilon = 1$ and $\beta = n = 5$.

Lennard-Jones and Morse potentials,

$$k_{\text{EB}} = 2\varepsilon\gamma^2 / a^2, \quad c = a / \gamma. \quad (7)$$

It also shown in Fig. 1 and calculated at $\gamma = \beta = n = 5$.

As it follows from Fig. 1, the elastic cut-off parameter c introduced in Eq. (2) characterizes interatomic distance, where elastic-bond potential takes a zero value, $u_{\text{EB}}(a + c) = 0$, that means that the elastic bond is broken at this distance. So, this parameter can be used for any interatomic-potential model as well.

In present subsection, for any three-parameter potential $u_p(r)$, instead of corresponding three parameters, we can introduce a new set of universal parameters like the equilibrium interatomic-bond length a , where $u_p'(a) = 0$, the interatomic-coupling energy $u_p(a) = -\varepsilon$, the elastic stiffness of interatomic bond $k = u_p''(a)$, and the elastic cut-off distance $c = \sqrt{2\varepsilon / k}$. Finally, we have introduced convenient dimensionless potential parameter $\eta = a/c$. Using these ones, the interatomic potential itself can be represented as follows:

$$u_p(r) = \varepsilon \varphi_\eta \left(\frac{r}{a} \right). \quad (8)$$

Here, the dimensionless potential function $\varphi_\eta(x)$ depends only on the dimensionless interatomic-separation distance x and a single potential

parameter η . In case of the Lennard-Jones and Morse potentials, $\eta = \beta = n$.

3. FINDING PARAMETERS FROM THE EXPERIMENTAL DATA

To find these parameters, most of researchers use the cohesive energy, bulk moduli and the molar volume (or lattice parameter) data such as represented in Table 1 for some f.c.c. and b.c.c. transition metals taken from [10, 12–14].

Using Eq. (1), one can write the molar internal energy at zero temperature for the crystalline solid as function of the nearest-neighbour distance r as follows:

$$U(r) = \frac{1}{2} N_A \sum_{i=1}^{K_c} z_i u_p(rp_i) = \frac{1}{2} N_A \varepsilon \sum_{i=1}^{K_c} z_i \phi_\eta \left(\frac{r}{a} p_i \right) = \frac{1}{2} N_A \varepsilon \Phi_\eta \left(\frac{r}{a} \right). \quad (9)$$

Here, summation is performed over a set of K_c nearest co-ordination spheres ($i = 1, 2, \dots, K_c$), where z_i denotes the number of atoms on the i -th co-ordination sphere. $N_A = 6.02214076 \cdot 10^{23} \text{ mole}^{-1}$ is the well-known Avogadro number, and p_i is a set of dimensionless distances to the i -th co-ordination sphere. We also introduce the dimensionless Lennard-Jones or Morse potential functions $\phi_\eta(x)$ having a minimum at $x = 1$, where $\phi_\eta(1) = -1$, and the second derivative value $\phi_\eta''(1) = 2\eta^2$ at $\eta = \beta = n$ for M- and LD-type potentials, respectively. Further, we will denote $\Psi_\eta(x) = 0.5\Phi_\eta(r/a) = 0.5\Phi_\eta(x)$ as the dimensionless crystal energy per atom. Normally, the internal energy of a crystal must be represented as a function of the molar volume $V_m = N_A v(r)$, where $v(r)$ is the volume per single atom in a given crystalline solid. For many ideal crystal structures like f.c.c., h.c.p. and b.c.c., there is a simple rela-

TABLE 1. Cohesive energy, bulk modulus and molar volume interpolated to 0 K for some f.c.c. and b.c.c. metals (experimental data).

	V	Nb	Ta	Cr	Mo	W	Fe
Units	b.c.c.	b.c.c.	b.c.c.	b.c.c.	b.c.c.	b.c.c.	b.c.c.
E_m , kJ/mol	512	730	782	395	658	859	413
K , GPa	160	170	200	160	230	310	170
V_m , 10 ⁻⁶ ·m ³)	8.337	10.84	10.87	7.232	9.334	9.550	7.092
KV_m/E_m	2.59	2.52	2.78	2.93	3.26	3.45	2.92

	Ni	Pd	Pt	Cu	Ag	Au	Rh	Ir
Units	f.c.c.	f.c.c.	f.c.c.	f.c.c.	f.c.c.	f.c.c.	f.c.c.	f.c.c.
E_m , kJ/mol	428	376	564	336	284	368	554	670
K , GPa	180	180	230	140	100	220	380	320
V_m , 10 ⁻⁶ ·m ³)	6.589	8.851	9.095	7.092	10.28	10.21	8.266	8.520
KV_m/E_m	2.77	4.23	3.71	2.95	3.61	6.32	5.47	3.42

tionship between the atomic volume and the nearest-neighbour distance: $v(r) = qr^3$, where q is a constant dependent on particular crystal geometry. At the equilibrium distance $r = r_e$, where

$$\left(\frac{d}{dr} U(V(r)) \right)_{r=r_e} = N_A \varepsilon \Psi'_\eta(x_e) = 0, \quad (10)$$

we can obtain a dimensionless ratio $x_e = r_e/a$ and the equilibrium molar volume

$$V_m(r_e) = N_A q r_e^3. \quad (11)$$

Therefore, using Eqs. (8), (9), one can obtain the bulk modulus K at zero temperature as follows:

$$K = V_m \left(\frac{d^2 U(V)}{dV^2} \right)_{V=V_m} = \varepsilon \frac{1}{9 q r_e a^2} \Psi''_\eta(x_e). \quad (12)$$

On the other hand, at zero temperature, the molar cohesive energy is

$$E_m = -U(V_m) = -N_A \varepsilon \Psi_\eta(x_e). \quad (13)$$

From Eqs. (12), (13), it follows an important dimensionless relationship between the cohesive energy, bulk modulus and the molar volume:

$$\frac{V_m K}{E_m} = -\frac{1}{9} x_e^2 \Psi''_\eta(x_e) / \Psi_\eta(x_e). \quad (14)$$

Here, $x_e = x_e(\eta)$ is a value minimizing the dimensionless cohesive-energy function that can be obtained solving Eq. (10). Obviously, it depends on the dimensionless parameter $\eta = \{n, \beta, \gamma\}$ of any interatomic potential discussed in the present paper or some other ones too. Therefore, Eq. (14) gives a possibility finding this one parameter as function of the experimental dimensionless quantity $(V_m K / E_m)$:

$$\eta = \eta(V_m K / E_m). \quad (15)$$

The second parameter, namely, the bonding energy, one can find from Eq. (13):

$$\varepsilon = -\frac{E_m / N_A}{\Psi_\eta(x_e(\eta))}. \quad (16)$$

Lastly, the third parameter, *i.e.*, the bonding length a , is as follows:

$$a = d / x_e(\eta). \quad (17)$$

Here, d is the experimentally measured nearest-neighbour distance in b.c.c., f.c.c. or h.c.p. structure, or calculated from the known atomic volume:

$$v(d) = qd^3 = V_m / N_A, \quad (18)$$

where

$$q_{\text{b.c.c.}} = 4 / 3\sqrt{3} = 0.7698, \quad q_{\text{f.c.c.}} = 1 / \sqrt{2} = 0.7071$$

and, obviously,

$$d_{\text{b.c.c.}} = \sqrt{3}(2v_{\text{b.c.c.}})^{1/3} / 2, \quad d_{\text{f.c.c.}} = (4v_{\text{f.c.c.}})^{1/3} / \sqrt{2}. \quad (19)$$

The data given in Table 1 can be used to calculate all the interatomic-potential parameters. Normally, it can be done applying appropriate numerical methods. But here, we restrict ourselves by the simplest nearest-neighbour approximation by means of setting in Eq. (9) $K_c = 1$, $\Psi_\eta(x) = (z_1 / 2)\phi_\eta(x)$ and finding from Eq. (10) $\phi'(x_e) = 0 \Rightarrow x_e = 1$. After that, one can see: $\Psi_\eta(1) = -z_1 / 2$, $\Psi''_\eta(1) = (z_1 / 2)2\eta^2$ ($\eta = \{n, \beta, \gamma\}$). Finally, using Eq. (14), we obtain:

$$\frac{V_m K}{E_m} = \frac{2}{9}\eta^2 \text{ or } \eta = 3\sqrt{V_m K / (2E_m)}. \quad (20)$$

At the same time, from Eqs. (16), (17), we find the two remained potential parameters:

$$\varepsilon = \frac{2}{z_1}(E_m / N_A) \text{ and } a = d. \quad (21)$$

All the parameters characterizing the model Lennard-Jones and Morse potentials consistent with experimental data are collected in Tables 2, 3. It should be mentioned that the potential parameters for the b.c.c. lattice were calculated using both the first and second coordination spheres setting in Eq. (9) $K_c = 2$. The reason of that is the known elastic instability of b.c.c. lattices in the nearest-neighbour approximation in respect to its shear distortion.

Therefore, in present subsection, we have discussed a procedure of finding the potential parameters using the cohesive energy, bulk modulus and the molar volume (or lattice parameter) data represented in Table 1 for some f.c.c. and b.c.c. transition metals. The idea using these experimental data has been proposed quite long ago and, then, was applied by many other researchers mainly limiting themselves by the LJ- and M-cases [4, 5, 7]. The main reason for us is to formulate the finding procedure to be maximally independent on a particular poten-

TABLE 2. Cohesive energy per atom (eV), volume per atom ($\text{\AA}^3$) and the nearest-neighbour distance ($\text{\AA}$) together with the potential parameters calculated from the experimental data in the nearest-neighbour approximation for some b.c.c. metals.

Metal	ε_a , eV	v_a , $\text{\AA}^3$	d , $\text{\AA}$	β	ε , eV	k , eV/ $\text{\AA}^3$	c , $\text{\AA}$
V	5.31	13.84401	2.619959	3.413942	0.884493	3.003638	0.767429
Nb	7.57	18.00037	2.859572	3.367492	1.261094	3.497746	0.84917
Ta	8.11	18.05018	2.862208	3.536948	1.350925	4.125877	0.809231
Cr	4.09	12.00578	2.49845	3.631116	0.682373	2.882639	0.688067
Mo	6.82	15.49293	2.720102	3.830144	1.136712	4.507546	0.710183
W	8.90	15.85826	2.741316	3.940178	1.483945	6.131421	0.695734
Fe	4.28	11.7733	2.482219	3.624914	0.713468	3.043125	0.684766

tial type. Therefore, we did everything in dimensionless form. We have defined the basic crystal energy function as a sum of the individual dimensionless interatomic potentials taken over some appropriate number K_c of co-ordination spheres according to Eq.(9):

$$\Psi_\eta(x) = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{K_c} z_i \phi_\eta(x p_i). \quad (22)$$

Then, making minimizing procedure, one can find the equilibrium dimensionless nearest-neighbour distance $x = x_e(\eta)$ dependent on the potential parameter η in a given crystal lattice with a given set of co-ordination numbers $\{z_i\}$ and a set of dimensionless distances $\{p_i\}$ to the

TABLE 3. Cohesive energy per atom (eV), volume per atom ($\text{\AA}^3$), and the nearest-neighbour distance ($\text{\AA}$) together with the potential parameters calculated from the experimental data in the nearest-neighbour approximation for some f.c.c. metals.

Metal	ε_a , eV	v_a , $\text{\AA}^3$	d , $\text{\AA}$	β	ε , eV	k , eV/ $\text{\AA}^3$	c , $\text{\AA}$
Ni	4.44	10.94303	2.492016	3.530581	0.739381	2.968171	0.705837
Pd	3.90	14.69587	2.749393	4.362912	0.64955	3.27131	0.630174
Pt	5.85	15.11101	2.775041	4.085952	0.974325	4.224556	0.679167
Cu	3.48	11.7733	2.553511	3.643487	0.580449	2.363485	0.700843
Ag	2.94	17.07046	2.890148	4.030509	0.490617	1.908326	0.717068
Au	3.81	16.95422	2.883573	5.332917	0.63573	4.348807	0.540712
Rh	5.74	13.73275	2.687969	4.961351	0.957049	6.521024	0.541782
Ir	6.94	14.14789	2.714786	3.923009	1.157442	4.833891	0.692016

i -th co-ordination sphere. Finally, using Eq. (14), we obtain parameter η as a function of the only dimensionless experimental parameter $\chi = V_m K / E_m$, $\eta = \eta(\chi)$, as well as two remaining potential parameters:

$$\varepsilon(\chi) = -e_m / \Psi(x_e(\eta(\chi))) \text{ and } a(\chi) = d / x_e(\eta(\chi)). \quad (23)$$

Here, $e_m = E_m / N_A$ is the cohesive energy per atom, and d is the experimentally measured distance between the nearest atoms in b.c.c., f.c.c. or h.c.p. crystals.

4. MODELLING INTERATOMIC POTENTIALS FOR CHEMICALLY-DIFFERENT TYPES' ATOMS

In present section, we will propose some simple ideas, which allow constructing the interatomic potential for two chemically-different atoms A and B, shown schematically in Fig. 2. These atoms are placed at some interatomic distance $r_{AB} = (r_A + r_B)/2$, where r_A and r_B denote the bond length for A-A- or B-B-type interacting atoms, respectively. Here, f is a force taking zero value, if atoms A and B are at their equilibrium distances: $r_A = a_A$ and $r_B = a_B$. However, the interaction forces acting between the atoms (all equal due to Newton's third law) will change supposedly linearly, if r_A and r_B will experience some small changes: $r_A = a_A + \delta a_A$ and $r_B = a_B + \delta a_B$, as follows from equations below:

$$f = k_A \delta a_A \text{ and } f = k_B \delta a_B. \quad (24)$$

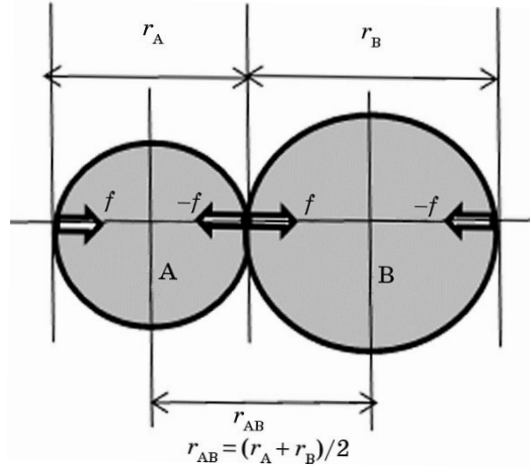


Fig. 2. The scheme represents two ball-shaped chemically-different atoms A and B producing weak forces, when the distance between them slightly changes.

Here, k_A , k_B are the elastic-bond stiffness parameters introduced in previous section. A similar relationship can be supposedly written for the A–B bonds:

$$f = k_{AB} \delta a_{AB}, \text{ where } \delta a_{AB} = (\delta a_A + \delta a_B) / 2. \quad (25)$$

Combining these equations, one can obtain relationships for the elastic-bond stiffness parameters for the A–B-type interatomic bonds as function of the stiffness parameters for the A–A and B–B ones, respectively:

$$1 / k_{AB} = (1 / k_A + 1 / k_B) / 2. \quad (26)$$

Along with this important equation, one can use a similar additive rule for the equilibrium bond length a . Besides, the elastic cut-off distance c_{AB} introduced in the previous section will be represented generally consisting of the half-additive contribution $(c_A + c_B)/2$ and a difference $c_{AB}^{\text{exc}} = c_{AB} - (c_A + c_B) / 2$ as indicated in Eq. (27):

$$a_{AB} = (a_A + a_B) / 2, \quad c_{AB} = (c_A + c_B) / 2 + c_{AB}^{\text{exc}}. \quad (27)$$

Later, we will show that this so-called c -excess parameter c_{AB}^{exc} is small, but nevertheless, plays a very important role. These three relationships give us full description of all three parameters for the Lennard-Jones and Morse potentials, or any other three-parameter potentials as well. In particular, the bonding energy between the A–B atoms can be easily found from the following equation:

$$c_{AB}^2 / \varepsilon_{AB} = (c_A^2 / \varepsilon_A + c_B^2 / \varepsilon_B) / 2. \quad (28)$$

One can also obtain the following relationships for the exponent parameters n , β of the Lennard-Jones and Morse potentials: $n_{AB} = \beta_{AB} = a_{AB} / c_{AB}$.

Equation (28) is important for many applications for ordered or disordered binary alloys to predict their thermodynamic properties at different atomic concentrations.

In order to analyse and discuss this equation, it is more convenient to express it in a dimensionless form:

$$\frac{1}{(\varepsilon_{AB} / \varepsilon)} = \left(\frac{c_A^2 / c_{AB}^2}{(\varepsilon_A / \varepsilon)} + \frac{c_B^2 / c_{AB}^2}{(\varepsilon_B / \varepsilon)} \right) / 2, \text{ where } \varepsilon = \frac{\varepsilon_A + \varepsilon_B}{2}. \quad (29)$$

One can also express parameters ε_A , ε_B as follow:

$$\varepsilon_A = (\varepsilon_A + \varepsilon_B) / 2 + (\varepsilon_A - \varepsilon_B) / 2, \quad \varepsilon_B = (\varepsilon_A + \varepsilon_B) / 2 - (\varepsilon_A - \varepsilon_B) / 2. \quad (30)$$

The same can be done for parameters c_A, c_B as well:

$$c_A = (c_A + c_B) / 2 + (c_A - c_B) / 2, c_B = (c_A + c_B) / 2 - (c_A - c_B) / 2 \quad (31)$$

or the corresponding dimensionless relationships:

$$\varepsilon_A / \varepsilon = 1 + (\varepsilon_A - \varepsilon_B) / 2\varepsilon, \varepsilon_B / \varepsilon = 1 - (\varepsilon_A - \varepsilon_B) / 2\varepsilon \quad (32)$$

and

$$c_A / c_{AB} = 1 + (c_A - c_B) / 2c, c_B / c_{AB} = 1 - (c_A - c_B) / 2c. \quad (33)$$

Therefore, Eq. (28) is expressed through the following two dimensionless parameters with $c = (c_A + c_B)/2$ and $\varepsilon = (\varepsilon_A + \varepsilon_B)/2$:

$$w_{AB} = (c_A - c_B) / 2c \quad (|w_{AB}| \leq 1), \omega_{AB} = (\varepsilon_A - \varepsilon_B) / 2\varepsilon \quad (|\omega_{AB}| \leq 1). \quad (34)$$

So, finally, from Eq. (28)–(33), we obtain:

$$\frac{1}{(\varepsilon_{AB} / \varepsilon)} = \frac{1}{2} \left(\frac{c}{c_{AB}} \right)^2 \left(\frac{(1 + w_{AB})^2}{1 + \omega_{AB}} + \frac{(1 - w_{AB})^2}{1 - \omega_{AB}} \right), \quad (35)$$

and then find:

$$\frac{\varepsilon_{AB}}{\varepsilon} = 2 \left(\frac{c_{AB}}{c} \right)^2 \left(\frac{(1 + w_{AB})^2}{1 + \omega_{AB}} + \frac{(1 - w_{AB})^2}{1 - \omega_{AB}} \right)^{-1} = \left(\frac{c_{AB}}{c} \right)^2 F_{AB}(\omega_{AB}, w_{AB}). \quad (36)$$

One can observe (see Fig. 3) that $F_{AB}(\omega_{AB}, w_{AB})$ takes exactly unit value, $F_{AB}(\omega_{AB}, w_{AB}) = 1$, everywhere at the straight line $\omega_{AB} = w_{AB}$ within the square box region $-1 \leq \omega_{AB} \leq 1$ and $-1 \leq w_{AB} \leq 1$; however, $F_{AB}(\omega_{AB}, w_{AB}) < 1$ in other cases.

Therefore, in this section, we have proposed some simple ideas, which allowed constructing the interatomic-potential parameters for two chemically-different atoms A and B.

For this aim, we have considered the interatomic-distance changes $\delta_{AA}(f)$, $\delta_{BB}(f)$, $\delta_{AB}(f)$ produced by the same weak force f applied to A–A, B–B and A–B atomic pairs. We also assumed that, similarly to the equilibrium interatomic-bond length rule: $a_{AB} = (a_{AA} + a_{BB})/2$, the additional distance changes will follow the same rule: $\delta_{AB} = (\delta_{AA} + \delta_{BB})/2$. So, the important relationship between the interatomic-stiffness parameters, $1/k_{AB} = (1/k_A + 1/k_B)$, has been obtained in Eq. (25). It also gives a corresponding relationship for the energy coupling parameters: $c_{AB}^2 / \varepsilon_{AB} = (c_A^2 / \varepsilon_A + c_B^2 / \varepsilon_B) / 2$.

Finally, introducing two new parameters $w_{AB} = (c_A - c_B)(c_A + c_B)$ and $\omega_{AB} = (\varepsilon_A - \varepsilon_B)(\varepsilon_A + \varepsilon_B)$, one can obtain a fully dimensionless relationship:

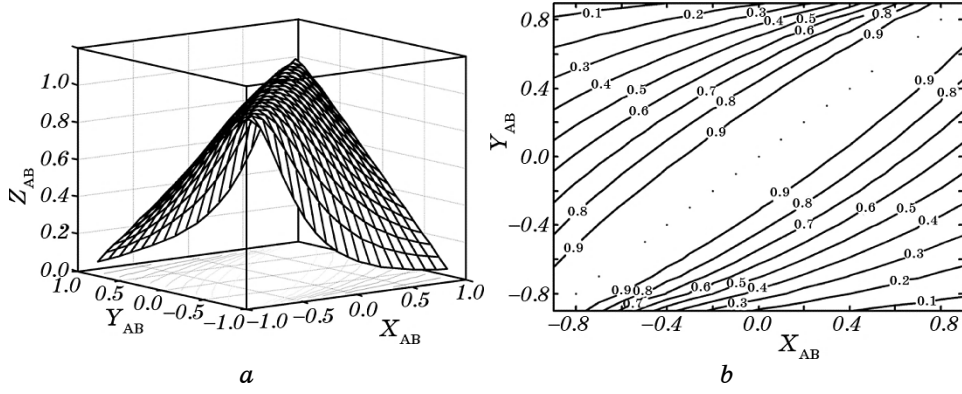


Fig. 3. Representing 3D image of the $F_{AB}(\omega_{AB}, w_{AB})$ -surface calculated from Eq. (36) (a); representing 2D image of the $F_{AB}(\omega_{AB}, w_{AB})$ -surface calculated from Eq. (36) (b). Here, $X_{AB} = w_{AB} = (c_A - c_B)(c_A + c_B)$, $Y_{AB} = \omega_{AB} = (\varepsilon_A - \varepsilon_B)(\varepsilon_A + \varepsilon_B)$ and $Z_{AB} = F_{AB}(\omega_{AB}, w_{AB})$.

$$\varepsilon_{AB} / \varepsilon = (c_{AB} / c)^2 F_{AB}(\omega_{AB}, w_{AB}), \quad (37)$$

where $c = (c_A + c_B)/2$, $\varepsilon = (\varepsilon_A + \varepsilon_B)/2$, and $F_{AB}(\omega_{AB}, w_{AB})$ is the function defined in Eq. (36). In present subsection in Eq. (27), we have also assumed that $c_{AB} = c + c_{AB}^{\text{exc}}$ and obtained Eq. (36). Therefore, there is a serious reason to introduce a new positively definite function $g_{AB}(\omega_{AB}, w_{AB}) = (c_{AB} / c)^2 = (1 + c_{AB}^{\text{exc}} / c)^2 \approx 1 + 2c_{AB}^{\text{exc}} / c$, which depends on the same parameters, like $F_{AB}(\omega_{AB}, w_{AB})$ does. As $F_{AB}(\omega_{AB}, w_{AB})$ and $g_{AB}(\omega_{AB}, w_{AB})$ must approach to the unit value as $\omega_{AB} \rightarrow 0$ and $w_{AB} \rightarrow 0$, both these functions can be expanded as $F_{AB}(\omega_{AB}, w_{AB}) \approx 1 - (\omega_{AB} - w_{AB})^2$ and $g_{AB}(\omega_{AB}, w_{AB}) \approx 1 + (P_1(\omega_{AB})^2 + P_2\omega_{AB}w_{AB} + P_3(w_{AB})^2)$ in this limit, accordingly. The fact that these expansions do not contain the linear terms with respect to parameters ω_{AB} , w_{AB} is due to the inversion-symmetry requirement: $g_{AB}(\omega_{AB}, w_{AB}) = g_{AB}(-\omega_{AB}, -w_{AB})$. Therefore, in this case we will have:

$$\varepsilon_{AB} / \varepsilon \approx 1 + ((P_1 - 1)\omega_{AB}^2 + P_2\omega_{AB}w_{AB} + P_3w_{AB}^2). \quad (38)$$

Here, P_1 , P_2 and P_3 are some fitting constants, which should be found from the analysis of some (minimum three) binary phase diagrams.

We are not going to discuss the appropriate procedure for that in details in the present paper and will do that somewhere else. We should only to mention that, for instance, it is convenient to consider the disordered binary alloys like f.c.c. lattice-based Cu–Ni, Ni–Au and Cu–Rh. All of them have a good solubility at high temperatures, but undergo decomposition reactions below some corresponding characteristic temperatures T_{max} and concentrations x_{max} . In case of Cu–Ni alloy, these

points are $T_{\max} = 355^{\circ}\text{C}$, $x_{\max} = 0.673$; for Ni–Au alloy, they are $T_{\max} = 812^{\circ}\text{C}$, $x_{\max} = 0.29$; and for Cu–Rh alloy, they are $T_{\max} = 812^{\circ}\text{C}$, $x_{\max} = 0.29$ [15]. Within the mean self-consistent field approximation, there is a simple relationship between these points and the interchange energy $\varepsilon^{\text{interch}}$ [16]: $kT_{\max}/(2z_1|\varepsilon^{\text{interch}}|) = x_{\max}(1 - x_{\max})$ describing the spinodal curve, if the nearest-neighbour interaction approximation is adopted, where $T_{\max}$ is the absolute temperature in [K], and $z_1 = 12$ is the first co-ordination number in this case of f.c.c. lattice.

REFERENCES

1. J. E. Jones, *Proc. Royal Society London A*, **106**, Iss. 738: 441 (1924).
2. J. E. Jones, *Proc. Royal Society London A*, **106**, Iss. 738: 463 (1924).
3. J. E. Lennard-Jones, *Proc. Phys. Society*, **43**: 461 (1931).
4. Shu Zhen and G. J. Davies, *phys. status solidi (a)*, **78**, Iss. 2: 595 (1983).
5. T. Halicioglu and G. M. Pound, *phys. status solidi (a)*, **30**, Iss. 2: 619 (1975).
6. P. M. Morse, *Phys. Rev.*, **34**: 57 (1929).
7. L. A. Girifalco and G. V. Weizer, *Phys. Rev.*, **114**, No. 3: 687 (1959).
8. L. Cheng and J. Yang, *J. Chem. Phys.*, **127**: 124104 (2007).
9. R. C. Lincoln, K. M. Koliwad, and P. B. Ghate, *Phys. Rev.*, **157**, No. 3: 463 (1967).
10. Ch. Kittel, *Introduction to Solid State Physics* (Wiley and Sons: 1966).
11. Nguyen Van Hung, Trinh Thi Hue, and Nguyen Ba Duc, *VNU J. Science: Mathematics–Physics*, **31**, No. 3: 23 (2015).
12. *Landolt-Börnstein* (Eds. K. L. Schäfer and G. Beggerow) (Berlin: Springer-Verlag: 1971), vol. 2, pt. 1.
13. R. Hultgren, P. D. Desai, D. T. Hawkins, M. Gleiser, and K. K. Kelley, *Selected Values of Thermodynamic Properties of the Elements* (Ohio: ASM: 1973).
14. *Landolt-Börnstein* (Eds. H. Borchers, K. L. Schäfer, and G. Beggerow) (Berlin: Springer-Verlag: 1971), vol. 2, pt. 4.
15. O. M. Barabash and Yu. N. Koval, *Crystal Structure of Metals and Alloys* (Ed. L. N. Larikov) (Kiev: Naukova Dumka: 1986) (in Russian).
16. A. G. Khachaturyan, *Theory of Structural Transformations in Solids* (Mineola, NY: Dover Publications, Inc.: 2008).

PACS numbers: 61.46.Hk, 62.20.F-, 62.20.Qp, 68.37.-d, 73.20.Hb, 81.40.Pq, 82.80.Pv

**Формування зносостійкого ультрадисперсного
та наноструктурованого матеріалу на поверхнях тертя
хромистих криць. Ч. 2. Вплив активних хемічних елементів
робочого середовища та домішкових атомів вихідного металу
на електронну структуру та механізм деформації поверхневих
шарів тертя**

В. В. Тихонович

*Інститут металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України,
бульв. Академіка Вернадського, 36,
03142 Київ, Україна*

За допомогою Оже-електронної спектроскопії досліджено еволюцію хемічного складу меж зерен під час нашарування мікрооб'ємів металу на поверхні тертя. Показано, що нашарування металу на поверхні тертя супроводжується розчиненням карбідної фази та насиченням Оксигеном з робочого середовища. Більша частина атомів Оксигену й атоми Карбону розчинених карбідів перебувають у шарах тертя у вигляді твердого розчину в структурно дезорганізованих примежових областях зерен. За допомогою аналізу протяжної тонкої структури спектрів втрати енергії розсіяних електронів визначено індивідуальне найближче атомове оточення домішкових атомів у примежових областях зерен. Встановлено, що атоми Карбону на межах зерен деформованого вихідного металу знаходяться в октапорах ОЦК-стопу заліза з Хромом і утворюють дисперсну карбідну фазу типу $(\text{Cr}, \text{Fe})_7\text{C}_3$. В примежових областях зерен поверхневих шарів тертя дрібнодисперсна карбідна фаза $(\text{Cr}, \text{Fe})_7\text{C}_3$ зникає. При цьому значна

Corresponding author: Viktor Vadymovych Tykhonovych
E-mail: tvv@imp.kiev.ua

*G. V. Kurdyumov Institute for Metal Physics, N.A.S. of Ukraine,
36 Academician Vernadsky Blvd., UA-03142 Kyiv*

Citation: V. V. Tykhonovych, Formation of Wear-Resistant Superdispersed and Nanostructured Material on Friction Surfaces of Chromium Steels. Pt. 2. Effect of Active Chemical Elements of the Working Medium and Impurity Atoms of the Original Metal on the Electronic Structure and Deformation Mechanism of the Surface Layers of Friction, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **45**, No. 1: 15–44 (2023) (in Ukrainian). DOI: [10.15407/mfint.45.01.0015](https://doi.org/10.15407/mfint.45.01.0015)

кількість атомів Карбону переходить у нові кристалоструктурні позиції, що утворюють разом з атомами Оксигену й атомами металу метастабільні атомові кластери Fe–O–C (Fe–Cr–O–C). За допомогою зонних розрахунків в LAPW-наближенні з використанням повного потенціалу та градієнтної корекції електронної густини (GGA — generalized gradient approximation) досліджено вплив домішкових атомів на електронну структуру та характер міжатомових зв'язків у примежових областях зерен. Показано, що атоми Карбону в октапорах стопу ОЦК-заліза з Хромом утворюють міцні ковалентні зв'язки з їхніми довкільними атомами металу. Вони понижують рухливість атомів і збільшують деформаційне зміцнення металу. Метастабільні атомові кластери Fe–O–C (Fe–Cr–O–C) й атоми металу навколо них розділяють області з пониженою електронною густиною. Наслідком цього є обмежена участь валентних електронів у формуванні зв'язків між атомами металу й атомами кластерів. Тому на ділянках меж зерен зі зростання метастабільних атомових кластерів може відбуватися легке руйнування міжатомових зв'язків за локальної деформації металу. Також цьому сприяє нестійкість міжатомових зв'язків, сформованих $3d$ -елекtrонами атомів металу, що входять до складу кластерів, по відношенню до зсуву атомів. Показано, що накопичення на межах зерен метастабільних атомових кластерів Fe–O–C (Fe–Cr–O–C) й ультрадисперсної оксидної фази α -Fe₂O₃ може сприяти виникненню під час нашарування металу на поверхні тертя динамічних систем, механізм деформації яких пов'язаний з колективними формами руху дефектів кристалічної ґратниці. А у випадку дуже інтенсивних імпульсних високоенергетичних впливів викликати перехід насичених Оксигеном і Карбоном ультрадисперсних систем у квазірідкий структурно нестійкий стан, за якого формується кристалоаморфний наноструктурований матеріал.

Ключові слова: електронна структура, міжатомові зв'язки, наноструктурований матеріал, ультрадисперсна структура, пластична деформація, дефекти кристалічної ґратниці, найближче атомове оточення домішкових атомів, поверхневі шари тертя.

The evolution of the chemical composition of grain boundaries during layering of metal microvolumes on the friction surfaces is studied using Auger electron spectroscopy. Metal layering on the friction surfaces leads to its saturation with oxygen from the working medium and dissolution of the carbide phase. Most of both the oxygen atoms and the carbon atoms of dissolved carbides are in friction layers in the form of a solid solution in structurally disorganized near-boundary regions of grains. The individual nearest atomic surrounding of impurity atoms in the near-boundary regions of grains is determined by analysing the extended fine structure of the scattered electron energy loss spectra (EELS). The carbon atoms at the grain boundaries of the deformed original metal are located in the octahedral pores of the b.c.c.-iron-chromium alloy and form a dispersed carbide phase (Cr, Fe)₇C₃. The finely dispersed carbide phase (Cr, Fe)₇C₃ disappears in the near-boundary regions of the grains of the friction surface layers. In this case, a significant number of carbon atoms are transferred to new crystal structure positions. Together with oxygen atoms and metal atoms, they form metastable Fe–O–C (Fe–Cr–O–C) atomic clusters. The effect of impurity atoms on the electronic struc-

ture and character of interatomic bonds in the near-boundary regions of grains is studied using zone calculations within the LAPW approximation using the full potential and the generalized gradient correction of electron density (GGA). As shown, the carbon atoms in the octahedral pores of the b.c.c.-iron–chromium alloy form strong covalent bonds with the surrounding metal atoms. They reduce the mobility of atoms and increase the work hardening of the metal. Metastable Fe–O–C (Fe–Cr–O–C) atomic clusters and the metal atoms around them separate regions with low electron density. The consequence of this is the limited participation of valence electrons in the formation of bonds between the metal atoms and the clusters' atoms. These bonds are easily destroyed during local deformation of the metal. This increases the plasticity of the metal in places of accumulation of metastable atomic clusters. The instability of the interatomic bonds formed by 3d electrons of clusters' metal atoms with the shift of the atoms also contributes to this effect. As shown, metal layering on the friction surfaces causes the accumulation of metastable atomic clusters Fe–O–C (Fe–Cr–O–C) and ultrafine oxide phase α -Fe₂O₃ at the grain boundaries of friction layers. This one contributes to the formation of dynamic systems in the friction layers. The mechanism of deformation of these systems is connected with the collective forms of motion of defects in the crystal lattice. Therefore, a high-energy impulse impact on the ultrafine systems saturated with oxygen and carbon can transfer them into a structurally unstable state. In this case, a crystal-amorphous nanostructured material is formed.

Key words: electronic structure, interatomic bonds, nanostructured material, finely dispersed structure, plastic deformation, crystal lattice defects, the nearest atomic surrounding of impurity atoms, surface layers of friction.

(Отримано 26 вересня 2022 р.; остаточн. варіант — 4 жовтня 2022 р.)

1. ВСТУП

Практично будь-яка дія на матеріал вузлів тертя передається через робочу поверхню, тому властивості її поверхневих шарів, як правило, визначають поведінку та експлуатаційні характеристики всього виробу. Незважаючи на велику кількість наукових праць в галузі трибології, сьогодні відсутня достатня кількість фундаментальних знань про фізико-хімічні процеси, що відбуваються в поверхневих шарах металів при терті. Це пов'язано з тим, що мікрооб'єми металу, прилеглі до плям контакту взаємодійних поверхонь, піддаються інтенсивним імпульсним зовнішнім термомеханічним впливам. Тому структурно-фазові перетворення в зоні контакту тіл, що труться, можуть докорінно відрізнятися від традиційних механізмів фізико-хімічних взаємодій металів в умовах, близьких до рівноважних.

В попередній частині цієї статті було встановлено, що перехід у водно-повітряному середовищі пари тертя криця 130X17–криця 20X13 в стаціонарний режим роботи з мінімальними зносом і кое-

фіцієнтом тертя відбувається завдяки самоорганізації на поверхнях контакту обох тіл зносостійких наддрібнодисперсних покриттів. Ці покриття складаються з якісно нового наддрібнозернистого матеріалу, який може містити до 25 ат. % Оксигену та Карбону. Матеріал самоорганізованих покриттів має високі в порівнянні з деформованим вихідним металом твердість і пружність і більш стійкий до зовнішніх циклічних термомеханічних навантажень. Завдяки цим властивостям самоорганізовані зносостійкі покриття забезпечують перехід контактної пари тертя в стаціонарний режим роботи з мінімальними зносом і коефіцієнтом тертя.

Було показано, що самоорганізовані зносостійкі покриття складаються з окремих шарів і є продуктом багаторазового нашарування на поверхні тертя мікрровиступів металу, які утворюються в результаті адгезійної взаємодії контактувальних тіл під час приробки вузлів тертя. Нашарування на поверхні тертя мікрооб'ємів металу відбувається в умовах імпульсних високоенергетичних впливів, що приводить до виникнення динамічних систем, механізм деформації яких пов'язаний з колективними формами руху дефектів кристалічної ґратниці. Він суттєво відрізняється від традиційних механізмів деформації, що спостерігаються у випадку прокатки масивних зразків. Через це шари тертя складаються з ультрадисперсних систем з просторово дезорієнтованими зернами, межі яких утворені розгалуженими дислокаційними скупченнями і мають просторово протяжну форму. Інтенсивна пластична деформація мікрооб'ємів металу при утворенні поверхневих шарів тертя супроводжується розчиненням карбідної фази і насиченням металу Оксигеном з робочого середовища за рахунок термомеханічної деструкції молекул води в місцях контакту мікрровиступів. Переважна частина атомів Оксигену і атоми Карбону розчинених карбідів перебувають в шарах тертя у вигляді твердого розчину в структурно-дезорганізованих приміжових областях зерен, не утворюючи будь-яких хемічних сполук з атомами вихідних металів.

Також було встановлено, що у випадку великої інтенсивності імпульсних високоенергетичних впливів, коли колективні форми руху дефектів кристалічної ґратниці не здатні забезпечити подальшу швидкісну деформацію мікрооб'ємів металу, що нашаровуються на поверхні тертя, відбувається фазовий перехід насичених Оксигеном і Карбоном ультрадисперсних систем в квазірідкий структурно нестійкий стан. Наслідком цього є поява кристалоаморфного наноструктурованого матеріалу в кінцевій частині деяких шарів тертя. Наноструктурований матеріал має чітку межу з ультрадисперсними системами, містить максимальну кількість атомів Оксигену і відрізняється великою твердістю та пружністю.

Така поведінка металу не є стандартною. Тому дослідження фізико-хемічних процесів, що здатні викликати зміну механізму де-

формації мікрооб'ємів металу при нашаруванні на поверхні тертя, має велике значення для розвитку наших знань в галузі фундаментальної фізики і дасть змогу більш глибоко зрозуміти механізм утворення на поверхнях контакту якісно нового ультрадисперсного та наноструктурованого матеріалу шарів тертя з унікальними фізико-механічними властивостями.

Відомо, що пластична деформація металу дуже залежить від властивостей меж зерен. Матеріал поверхневих шарів тертя відрізняється великим вмістом атомів Оксигену і Карбону (до 25 ат.%), більшість з яких знаходиться саме в структурно-дезорганізованих примезових областях зерен, не утворюючи будь-яких хемічних сполук з атомами вихідних металів. Це може істотно вплинути на властивості металу та його поведінку в умовах інтенсивної швидкісної деформації.

Тому великий інтерес викликає комплексне дослідження: еволюції хемічного складу примезових областей зерен в процесі утворення шарів тертя, індивідуального найближчого атомового оточення домішкових атомів в примезових областях зерен, впливу домішкових атомів на електронну структуру і характер міжатомових зв'язків в примезових областях зерен.

Експериментальні та теоретичні дослідження в цій галузі дадуть можливість глибше зрозуміти механізм впливу активних хемічних елементів робочого середовища і домішкових атомів вихідних металів на хід пластичної деформації поверхневих шарів тертя і пояснити унікальні фізико-механічні властивості їхньої наддрібнодисперсної структури. Вивченню цих питань присвячена дана частина роботи.

2. МЕТОДИКИ ДОСЛІДЖЕНЬ

Аналіза локального розподілу домішкових атомів в поверхневих шарах тертя проводилася методом Оже-електронної спектроскопії, оскільки з її допомогою можна визначити вміст хемічних елементів в поверхневому шарі товщиною 1–3 атомових шарів [1]. Дослідження проводилися на приладі LAS-2000 («RIBER»). Для визначення вмісту хемічних елементів на межах зерен безпосередньо в приладі здійснювалося крихке руйнування зразків за температури -196°C і вакуумі $1,3 \cdot 10^{-8}$ Па. Поверхні руйнування були розташовані перпендикулярно поверхням тертя. Для Оже-аналізи поверхонь зламу спеціально вибиралися ділянки міжкристалітного руйнування матеріалу, що відповідають межах зерен. Час реєстрації спектрів Оже-електронів був вибраний таким чином, щоб виключити можливість впливу на них адсорбції домішок із залишкових газів на поверхню, що аналізується, або їх дифузії з об'єму тіла.

Для розуміння фізичного механізму багатокомпонентної внутрішньої адсорбції, яка розвивається в зонах контактної взаємодії

металів в умовах тертя ковзання, досліджувалося індивідуальне найближче атомове оточення атомів домішок. З цією метою проводилася аналіза протяжної тонкої структури спектрів втрати енергії розсіяних електронів. Ця метода, докладно викладена в роботах [2, 3], дає змогу з високою точністю уявити геометрію ближнього порядку, а в граничному випадку — одержати парціальні радіальні функції і визначити міжатомові відстані. Протяжну тонку структуру спектрів втрати енергії електронів від сегрегацій на межах зерен реєстрували на приладі ESCALAB-MK-II, фірми VG. Так само як у попередньому випадку безпосередньо в камері приладу здійснювалося крихке руйнування зразків за температури -196°C і вакуумі 10^{-9} Па. Поверхні руйнування були розташовані перпендикулярно поверхням тертя. Досліджувалися ділянки інтеркристалітного руйнування, з розташованими на них межами зерен. Гармонійна аналіза амплітудних модуляцій в електронних спектрах дала змогу ідентифікувати найближче оточення атомів в сегрегації і одержати інформацію про міжатомові відстані з точністю до $0,2 \text{ \AA}$.

Аналіза впливу домішкових атомів на електронну структуру і характер міжатомових зв'язків в примежових областях зерен проводилася за допомогою програмного комплексу «WIEN2k». Були проведені зонні розрахунки в LAPW-наближенні [4] з використанням повного потенціалу і градієнтної апроксимації електронної густини (GGA — generalized gradient approximation) в формі [5]. Для розрахунку повної і парціальних густин електронних станів використовувався спин-поляризований варіант LAPW-методи [6]. В якості необхідних для розрахунків вихідних структурних параметрів були використані дані електронної мікроскопії про фазовий склад металів і спектроскопії високої роздільної здатності енергетичних втрат розсіяних електронів про найближче оточення атомів в сегрегації.

Радіуси MT (muffin-tin)-сфер вибиралися з міркування мінімізації розмірів міжсферної області. При розрахунках густини станів використовувалося 1000 точок в незвідній частині першої Бріллюєвської зони. Добуток радіуса MT-сфери мінімального об'єму (R_{mt}) і максимального значення хвильового вектора плоских хвиль (K_{max}) було обрано рівним семи. Максимальне значення квантового числа $l = 10$, для парціальних хвиль всередині сфер, і $l = 4$, в обчисленнях non-muffin-tin матричних елементів.

3. РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

Аналіза хемічного складу меж зерен та локального розподілу домішкових атомів в їх об'ємі проводилася методом Оже-електронної спектроскопії. Досліджувались межі зерен, розташовані на різній відстані від поверхонь тертя. Незважаючи на те, що руйнування

зразків в камері приладу здійснювалось за температури -196°C , фасетки крихкого відколу поверхневих шарів тертя вдалося одержати лише на ділянках з максимальним розміром зерен та мінімальним вмістом атомів Оксигену. Ці ділянки були розташовані біля початку шарів тертя, якщо рухатись вздовж напрямку нашарування мікрооб'ємів металу на робочі поверхні.

На рисунку 1 наведено спектри Оже-електронів, зняті від меж зерен на ділянках, розташованих на початку поверхневих шарів тертя, безпосередньо під ними і на глибині зразків. З рисунка видно, що хімічний склад меж зерен шарів тертя суттєво відрізняється від хімічного складу меж зерен деформованого та недеформованого вихідного металу. Нашарування на поверхні тертя мікрооб'ємів

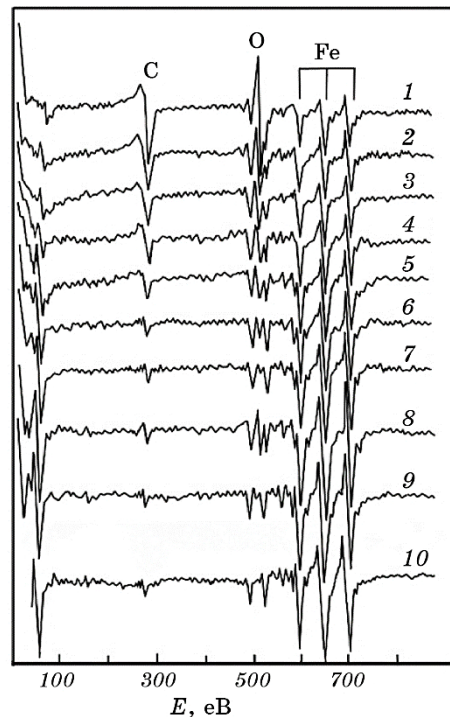


Рис. 1. Спектри Оже-електронів від меж зерен шару тертя (1–7), деформованого (8, 9) і недеформованого (10) вихідного металу криці 130X17 без щавлення йонним пучком (1, 8, 10) і з щавленням протягом 2 (2), 5 (3, 9), 10 (4), 15 (5), 20 (6) і 35 (7) хв.

Fig. 1. The spectra of Auger electrons from the grain boundaries of the friction layer (1–7), the deformed (8, 9) and the non-deformed (10) initial metal of steel 130X17. The spectra were taken without surface etching by ion beam (1, 8, 10) and after surface etching during 2 (2), 5 (3, 9), 10 (4), 15 (5), 20 (6) and 35 (7) min.

металу при утворенні шарів тертя приводить до суттєвого збагачення меж зерен атомами Оксигену і Карбону. Межі зерен деформованого вихідного металу, безпосередньо прилеглого до шарів тертя, також збагачуються атомами Оксигену, але їх кількість є незначною.

Аналіза форми піку Оже-електронів Карбону свідчить про те, що атоми Карбону на межах зерен шарів тертя і деформованого вихідного металу знаходяться переважно у твердому розчині. У той час як у недеформованого вихідного металу атоми Карбону на межах зерен знаходяться переважно в карбідній фазі.

Дослідження розподілу домішкових атомів при переході від меж зерен до їх об'єму здійснювалося шляхом поетапного щавлення аналізованої поверхні йонним пучком з подальшою реєстрацією спектрів Оже-електронів. Це робилося доти поки аналізована поверхня не заглиблювалася в об'єм зерна на стільки, що концентрація домішкових елементів переставала змінюватися упродовж чергового пошарового щавлення. З рисунку 1 видно, що з рухом від меж до об'єму зерен поверхневих шарів тертя кількість атомів Карбону і Оксигену істотно зменшується. Ширина примежової зони, збагаченої цими елементами, порівняна з шириною дислокаційних скупчень, що утворюють межі зерен, які спостерігались за допомогою трансмісійної електронної мікроскопії в попередній частині статті. Тому можна зробити висновок про те, що домішкові атоми в поверхневих шарах тертя переважно знаходяться в утворених скупченнями дислокацій примежових областях зерен. Аналіза форми піку Оже-електронів Карбону свідчить про те, що в примежових областях зерен атоми Карбону знаходяться переважно в твердому розчині, в той час як, в об'ємі зерен Карбон знаходиться в карбідній фазі.

У зерен деформованого вихідного металу, розташованого безпосередньо під поверхневими шарами тертя, кількість атомів Карбону майже не змінюється при переході від меж до об'єму. Ширина примежової зони, збагаченої Оксигеном, відповідає декільком атомовим шарам. Аналіза форми піку Оже-електронів Карбону свідчить про те, що на межах зерен деформованого вихідного металу атоми Карбону знаходяться переважно в твердому розчині, в той час як, в об'ємі зерен Карбон знаходиться в карбідній фазі. У зерен недеформованого вихідного металу Карбон як на межах зерен, так і в їх об'ємі знаходиться переважно в карбідній фазі.

Результати Оже-спектральної аналізи підтверджують висновки попередньої частини статті про те, що інтенсивна пластична деформація мікрооб'ємів металу при утворенні шарів тертя супроводжується розчиненням карбідної фази і насиченням металу Оксигеном з робочого середовища за рахунок термомеханічної деструкції молекул води в місцях контакту мікрровиступів. Атоми Оксигену й атоми Карбону розчинених карбідів знаходяться в шарах тертя в

ТАБЛИЦЯ 1. Пари атомів, що зустрічаються на межах зерен криці 130X17, і відстані між ними.

TABLE 1. The pairs of atoms meeting on the grain boundaries of steel 130X17 and the distance between them.

№ п/п	Кристалоструктурна позиція атомів	Деформований вихідний метал		Поверхневі шари тертя	
		Пари атомів	Відстань, Å	Пари атомів	Відстань, Å
1	Металева матриця	Fe–Fe	2,45	Fe–Fe	2,45
2		Fe–Cr	2,44	Fe–Cr	2,45
3	Атоми С в октапорах ОЦК-заліза	Fe–C	1,42	Fe–C	1,42
4		Cr–C	1,90		
5	Карбіди (Cr, Fe) ₇ C ₃	Cr–Cr	2,43		
6		Fe–Cr	2,44		
7	Оксиди α -Fe ₂ O ₃			Fe–O	1,91
8				Fe–O	2,14
9	Метастабільні клас- тери Fe–O–C			Fe–C	2,52
10				Fe–O	2,00
11				C–O	1,45

структурно-дезорганізованих примежових областях зерен.

В результаті термомеханічної деструкції молекул води крім атомів Оксигену виділяються також атоми Гідрогену. Тому їх наявність в поверхневих шарах тертя контролювалася за допомогою установки Itpac DO-O1 фірми Adamele. Результати досліджень свідчать про відсутність насичення поверхневих шарів металу атомами Гідрогену.

Для розуміння фізичного механізму багатокомпонентної внутрішньої адсорбції, яка розвивається в умовах тертя при насиченні поверхневих шарів Оксигеном і Карбоном, на межах зерен досліджувалося індивідуальне найближчим атомове оточення атомів домішок. З цією метою в роботі використовувалася аналіза протяжної тонкої структури спектрів втрати енергії розсіяних електронів.

Сpektри знімалися від меж зерен на ділянках інтеркристалітного руйнування поверхневих шарів тертя і деформованого вихідного металу, розташованого під ними. Протяжна тонка структура спектрів втрати енергії розсіяних електронів від сегрегацій на межах зерен фіксувалася в області низьких енергій в діапазоні до 200 eV

від лінії пружньо розсіяних електронів або поблизу характеристичних Оже-ліній. Гармонійна аналіза амплітудних модуляцій, присутніх в електронних спектрах, дала змогу ідентифікувати найближче оточення атомів у сегрегаціях і одержати інформацію про міжатомові відстані. В таблиці 1 наведено різні пари атомів, що зустрічаються на межах зерен криці 130X17, і відстані між ними.

З даних таблиці 1 видно, що атоми Карбону на межах зерен деформованого вихідного металу перебувають в двох кристалоструктурних позиціях, знаходячись в октапорах ОЦК-заліза і утворюючи дисперсні карбіди типу $(\text{Cr}, \text{Fe})_7\text{C}_3$. В роботі [7] було показано, що найменші міжатомові відстані Cr–C та Cr–Cr для карбіду Cr_7C_3 дорівнюють 1,91 та 2,45 Å, відповідно. Для бінарного карбіду $(\text{Cr}, \text{Fe})_7\text{C}_3$ спостерігається невелике зменшення параметрів ґратниці зі збільшенням вмісту Fe, що відповідає експериментальним оцінкам для карбідів Cr_7C_3 та Fe_7C_3 [8]. Об'єм елементарної комірки $(\text{Cr}, \text{Fe})_7\text{C}_3$ при переході від карбіду Хрому до карбіду Феруму зменшується на 3%. Тому наведені в табл. 1 пари атомів 4–6 відповідають карбідній фазі $(\text{Cr}, \text{Fe})_7\text{C}_3$, що добре узгоджується з наведеними в попередній частині статті даними трансмісійної електронної мікроскопії та локальної рентгеноспектральної аналізи.

В примежових областях зерен поверхневих шарів тертя зникають пари атомів 4–6, що відповідають карбідній фазі $(\text{Cr}, \text{Fe})_7\text{C}_3$. Це добре узгоджується з висновками трансмісійної електронної мікроскопії, результати якої наведені в попередній частині статті, і Оже-спектральної аналізи, результати якої наведені в цій частині. Видно, що інтенсивна пластична деформація мікрооб'ємів металу при утворенні шарів тертя супроводжується розчиненням карбідної фази. Незважаючи на це атоми Карбону в примежових областях зерен поверхневих шарів тертя, як і в попередньому випадку, перебувають в двох різних кристалоструктурних позиціях. Перша з відс-

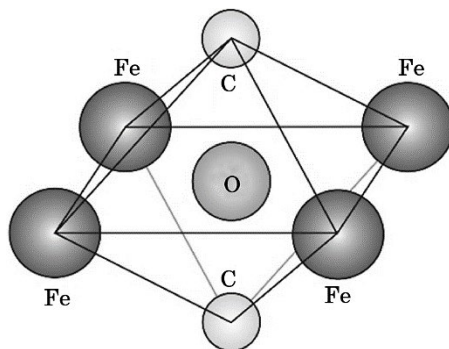


Рис. 2. Метастабільний атомовий кластер Fe–O–C.

Fig. 2. The metastable atomic cluster Fe–O–C.

тання С–Fe, що дорівнює $1,42 \text{ \AA}$, відповідає октапорі ОЦК-заліза. Аналіза наведених в табл. 1 даних дає змогу припустити, що друга позиція Карбону з відстанню С–Fe, що дорівнює $2,52 \text{ \AA}$, відповідає атомарному кластеру, який представляє собою октапору, в центрі якої знаходиться Оксиген, а два атоми Феруму у вершинах заміщено атомами Карбону (рис. 2).

Для перевірки цього припущення досліджували зразки відпалювали в робочій камері спектрометра при 200°C протягом 1 години у вакуумі $1,3 \cdot 10^{-8}$ Па. Після чого від меж зерен поверхневих шарів тертя повторно реєстрували спектри Оже-електронів. Одержані дані свідчать про те, що при відпалі поверхня меж зерен збіднювалась Оксигеном, при цьому зникало оточення атомів Карбону атомами Феруму з відстанню $2,52 \text{ \AA}$. На рисунку 3 представлено результати реконструкції найближчого атомового оточення, яка була проведена за допомогою Фур'є-перетвору протяжної тонкої структури спектрів втрати енергії розсіяних електронів для випадків сегрегації на межах зерен поверхневих шарів тертя до і після відпалу зразків. Одержані Фур'є-трансформанти $F(R)$ характеризують найближче оточення атомів Карбону в сегрегації. Для невідпаленого зразка (рис. 3, а) перший максимум на функції $F(R)$ відповідає оточенню Карбону з відстанню до найближчих сусідів близько $1,42 \text{ \AA}$, другий — Карбону з відстанню до найближчого атомового оточення $2,52 \text{ \AA}$. З рисунку 3, б видно, що відпал зразка приводить до зникнення другого піку, в той час як перший залишається. Мабуть, це пов'язано з тим, що атомові кластери Fe–O–C, які формуються на

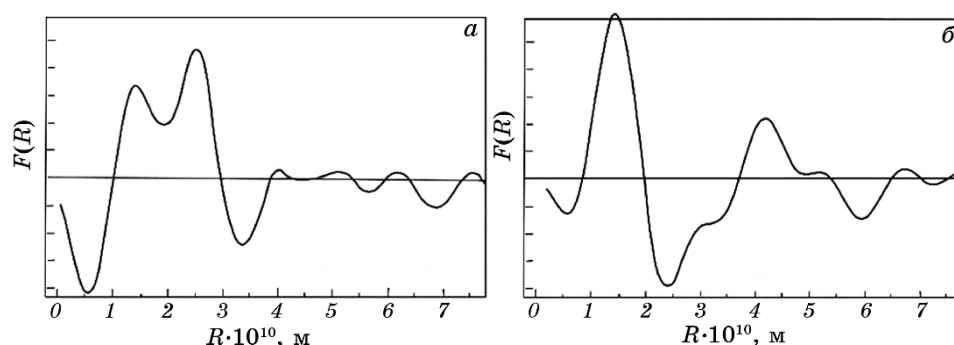


Рис. 3. Фур'є-трансформанти спектрів втрати енергії розсіяних електронів поблизу краю поглинання Карбону, зняті від меж зерен поверхневих шарів тертя криці 130X17 до (а) і після (б) відпалу.

Fig. 3. The Fourier transforms of the spectra of the scattered electron energy loss near the absorption edge of carbon. Spectra were recorded from the grain boundaries of the surface friction layers of steel 130X17 before (a) and after (b) annealing.

межах зерен завдяки інтенсивній пластичній деформації мікрооб'ємів металу при утворенні шарів тертя, є метастабільними. При відпаді вони розпадаються, в результаті чого Оксиген йде в атмосферу, а атоми Карбону переходять в октапори.

З наведених в таблиці 1 даних видно, що насичення поверхневих шарів тертя атомами Оксигену з робочого середовища супроводжується появою на межах зерен дрібнодисперсної оксидної фази α -Fe₂O₃. В роботі [9] було показано, що для стандарту α -Fe₂O₃ в першій координаційній сфері атомів Феруму, що складається з атомів Оксигену, реалізуються два набори міжатомових відстаней $R = 1,94 \text{ \AA}$ (3 атома) і $R = 2,12 \text{ \AA}$ (3 атома). Тому наведені в таблиці пари атомів Fe–O з відстанями $1,91 \text{ \AA}$ і $2,14 \text{ \AA}$ мабуть відповідають оксидній фазі.

ТАБЛИЦЯ 2. Постійні примітивної комірки, координати кристалографічно нееквівалентних атомів в частках відповідних ребер комірки і відповідні радіуси muffin-tin сфер (R_{mt}) атомів для модельної межі структурних фрагментів ОЦК-стопу заліза з Хромом, утвореної атомами Карбону в октапорах кристалічної ґратниці.

TABLE 2. The primitive cell parameters, the coordinates of the crystallographic non-equivalent atoms in parts of the edges of the primitive cell and the radii of muffin-tin spheres (R_{mt}) of atoms for the model boundary of the structural fragments of the b.c.c. alloy of iron with chromium formed by carbon atoms in the octahedral interstices of the crystal lattice.

АТОМ	$a = 11,4658 \text{ \AA}$	$b = 5,7329 \text{ \AA}$	$c = 5,7329 \text{ \AA}$	$R_{\text{mt}}, R_{\text{Bohr}}$
C1	0,500	0,250	0,250	1,60
	0,500	0,750	0,750	
C2	0,500	0,750	0,250	1,60
	0,500	0,250	0,750	
Fe(Cr)3	0,500	0,000	0,000	2,06(2,04)
Fe4	0,500	0,500	0,500	2,06
Fe5	0,330	0,250	0,250	2,06
	0,670	0,750	0,750	
Fe6	0,670	0,250	0,250	2,06
	0,330	0,750	0,750	
Fe7	0,750	0,000	0,000	2,06
	0,250	0,000	0,000	
Cr8	0,750	0,500	0,500	2,04
	0,250	0,500	0,500	
Fe9	0,875	0,750	0,750	2,06
	0,125	0,250	0,250	

Продовження ТАБЛИЦІ 2.

Continuation of TABLE 2.

Cr10	0,125	0,750	0,750	2,04
	0,875	0,250	0,250	
Fe11	0,000	0,000	0,000	2,06
Fe12	0,000	0,500	0,500	2,06
Fe13	0,500	0,500	0,000	2,06
	0,500	0,000	0,500	
Fe14	0,000	0,500	0,000	2,06
	0,000	0,000	0,500	
Fe15	0,330	0,750	0,250	2,06
	0,670	0,750	0,250	
	0,670	0,250	0,750	
	0,330	0,250	0,750	
	0,750	0,500	0,000	
Fe16	0,250	0,500	0,000	2,06
	0,750	0,000	0,500	
	0,250	0,000	0,500	
Fe17	0,875	0,250	0,750	2,06
	0,125	0,250	0,750	
	0,125	0,750	0,250	
	0,875	0,750	0,250	
	0,875	0,750	0,250	

Тип, кількість і індивідуальне атомове оточення атомів домішок суттєво впливають на електронну структуру і характер міжатомових зв'язків приміжових областей зерен. Вони можуть змінювати рухливість атомів, впливаючи на здатність матеріалу до самоорганізації структури та релаксації мікронапружень в умовах інтенсивної пластичної деформації.

З наведених даних видно, що інтенсивна пластична деформація мікрооб'ємів металу, що утворюють шари тертя, приводить до істотної зміни хемічного і фазового складу меж зерен. Замість карбідної фази на межах зерен поверхневих шарів тертя з'являються наддрібнодисперсні оксиди $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, а атоми Карбону знаходяться в двох різних кристалоструктурних позиціях, не утворюючи будь-яких хемічних сполук з атомами вихідних металів. Вони займають не тільки октапори ОЦК-заліза, значна частина атомів Карбону утворює разом з атомами Оксигену і Феруму нові метастабільні

атомові кластери Fe–O–C. Індивідуальне атомове оточення домішкових атомів визначає характер електронної структури і властивості міжатомових взаємодій. Можна припустити, що атоми Карбону, що знаходяться в двох різних кристалоструктурних позиціях, можуть по різному впливати на фізико-механічні властивості металу.

З метою з'ясування цього моделювалися дві межі структурних фрагментів ОЦК-стопу заліза з Хромом. Одна з них була утворена атомами Карбону, що знаходяться в октапорах кристалічної ґратниці; інша — атомарними кластерами Fe–O–C, що представляють собою октапору, в центрі якої знаходиться атом Оксигену, а два атома Феруму на вершинах заміщені атомами Карбону. Структура і міжатомові відстані цього кластеру докладно описані вище.

ТАБЛИЦЯ 3. Постійні примітивної комірки, координати кристалографічно нееквівалентних атомів в частках відповідних ребер комірки і відповідні радіуси muffin-tin сфер (R_{mt}) атомів для модельної межі структурних фрагментів ОЦК-стопу заліза з Хромом, утвореної метастабільними атомарними кластерами Fe–O–C (Fe–Cr–O–C).

TABLE 3. The primitive cell parameters, the coordinates of the crystallographic non-equivalent atoms in parts of the edges of the primitive cell and the radii of muffin-tin spheres (R_{mt}) of atoms for the model boundary of the structural fragments of the b.c.c. alloy of iron with chromium formed by metastable atomic clusters Fe–O–C (Fe–Cr–O–C).

АТОМ	$a = 11,4658 \text{ \AA}$	$b = 5,7329 \text{ \AA}$	$c = 5,7329 \text{ \AA}$	$R_{\text{mt}}, R_{\text{Bohr}}$
O1	0,500	0,250	0,250	1,41
	0,500	0,750	0,750	
O2	0,500	0,750	0,250	1,41
	0,500	0,250	0,750	
Fe(Cr)3	0,500	0,000	0,000	2,05(2,00)
Fe4	0,500	0,500	0,500	2,05
	0,375	0,250	0,250	
C5	0,625	0,750	0,750	1,28
	0,625	0,250	0,250	
C6	0,375	0,750	0,750	1,28
	0,750	0,000	0,000	
Fe7	0,250	0,000	0,000	2,05
	0,750	0,500	0,500	
Cr8	0,250	0,500	0,500	2,00
	0,875	0,750	0,750	
Fe9	0,125	0,250	0,250	2,05

Продовження ТАБЛИЦІ 3.

Continuation of TABLE 3.

Cr10	0,125	0,750	0,750	2,00
	0,875	0,250	0,250	
Fe11	0,000	0,000	0,000	2,05
Fe12	0,000	0,500	0,500	2,05
Fe13	0,500	0,500	0,000	2,05
	0,500	0,000	0,500	
Fe14	0,000	0,500	0,000	2,05
	0,000	0,000	0,500	
C15	0,375	0,750	0,250	1,28
	0,625	0,750	0,250	
	0,625	0,250	0,750	
	0,375	0,250	0,750	
	0,750	0,500	0,000	
Fe16	0,250	0,500	0,000	2,05
	0,750	0,000	0,500	
	0,250	0,000	0,500	
	0,875	0,250	0,750	
Fe17	0,125	0,250	0,750	2,05
	0,125	0,750	0,250	
	0,875	0,750	0,250	

Незважаючи на те, що метал поверхневих шарів тертя містить близько 16 ат.% Хрому згідно з даними табл. 1, атоми Карбону в октапорах кристалічної ґратниці і метастабільних атомових кластерах Fe–O–C переважно оточують атоми Феруму. Але все ж можна припустити, що деякі атоми Феруму в октапорах кристалічної ґратниці і атомових кластерах можуть бути заміщені атомами Хрому. Тому для того, щоб можна було оцінити, як це може вплинути на електронну структуру і характер міжатомових взаємодій модельних меж зерен, теоретичні розрахунки їхньої електронної структури робились для випадків відсутності і присутності атомів Хрому в октапорах кристалічної ґратниці і атомових кластерах.

Параметри примітивних комірок симетрії P , координати кристалографічно нееквівалентних атомів у частках відповідних ребер комірок і відповідні радіуси muffin-tin-сфер атомів, за допомогою яких для зонних розрахунків моделювалася кристалічна структура

меж структурних фрагментів ОЦК-стопу заліза з Хромом, наведено в табл. 2 і 3. Візуалізація кристалічної структури матеріалу здійснювалася за допомогою програми XCrySDen [10]. Одержані з її допомогою зображення примітивних комірок наведені на рис. 4–7.

Одержані за допомогою зонних розрахунків в LAPW-наближенні [4] з використанням повного потенціалу і градієнтної апроксимації електронної щільності (GGA — generalized gradient approximation) у формі [5] карти ізоліній просторового розподілу електронної густини модельних меж структурних фрагментів ОЦК-стопу заліза з Хромом, утворених атомами Карбону в октапорах кристалічної ґратниці і атомарними кластерами Fe–O–C (Fe–Cr–O–C), представлені на рис. 6 і 7. Карти ізоліній будувалися на площині (110), яка була перпендикулярна межах і проходила через розташовані на межах атоми Карбону і Оксигену. Оскільки просторовий розподіл електронної густини майже не залежить від напрямку спіну, з метою економії обсягу статті на рис. 6 і 7 наведені результати тільки для електронів з направленим вгору спіном.

З рисунка 6 видно, що в місцях скупчення атомів Карбону, впро-

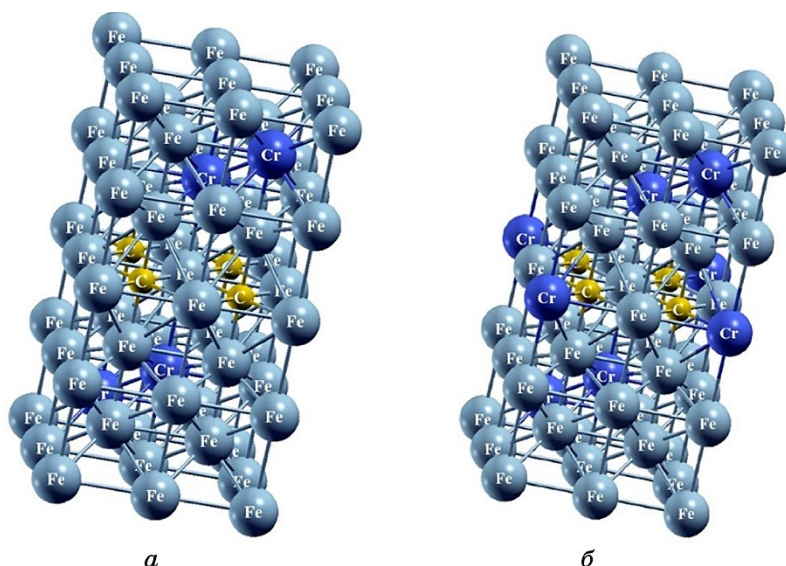


Рис. 4. Зображення примітивних комірок модельних меж структурних фрагментів ОЦК-стопу заліза з Хромом, утворених атомами Карбону в октапорах кристалічної ґратниці. Для випадків відсутності (а) і присутності (б) атомів Хрому в октапорах кристалічної ґратниці.

Fig. 4. The images of primitive cells of the model boundaries of the structural fragments of b.c.c. alloy of iron with chromium formed by carbon atoms in the octahedral interstices of the crystal lattice. The cases of absence (a) and presence (b) of chromium atoms in them are considered.

ваджених в октапори кристалічної ґратниці, виникає область з підвищеною густиною електронного заряду. В даному випадку ця область утворюється сукупністю атомів: C1, Fe(Cr)3, Fe4, Fe5, Fe6, Fe7, Cr8. На рисунку вона виділена більш темним кольором. Густина електронного заряду, який формує зв'язки між атомами, що утворюють цю область, змінюється в інтервалі від $0,060 \text{ e}/\text{\AA}^3$ до $0,102 \text{ e}/\text{\AA}^3$. В той час як, густина електронного заряду між атомами металу на ділянках, де відсутні атоми Карбону, не перевищує $0,060 \text{ e}/\text{\AA}^3$. Це свідчить про те, що відносно сильні зв'язки виникають не тільки між атомами Карбону і атомами металу, які утворюють октапори, але також і атомами металу з найближчого їхнього оточення. Все це перешкоджає рухливості атомів на цих ділянках.

З рисунку 6 видно, що заміщення деяких атомів Феруму в оточенні атомів Карбону атомами Хрому практично не впливає на просторовий розподіл електронної густини.

Протилежна картина спостерігається в місцях скупчення метастабільних атомових кластерів Fe–O–C (Fe–Cr–O–C). З рисунка 7 видно, що в цьому випадку уздовж модельної межі виникає просторово протяжна область, що розділяє атоми кластерів Fe–O–C і Fe–Cr–O–C (O1, C5, C6, Fe(Cr)3, Fe4) з їхніми довкільними атомами ме-

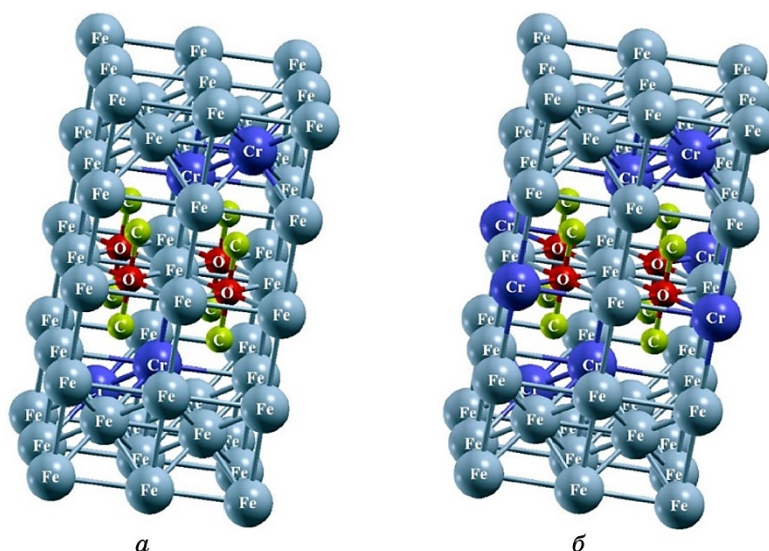


Рис. 5. Зображення примітивних комірок модельних меж структурних фрагментів ОЦК-стопу заліза з Хромом, утворених метастабільними атомарними кластерами Fe–O–C (*a*) і Fe–Cr–O–C (*б*).

Fig. 5. The images of primitive cells of the model boundaries of the structural fragments of b.c.c. alloy of iron with chromium formed by metastable atomic clusters Fe–O–C (*a*) and Fe–Cr–O–C (*б*).

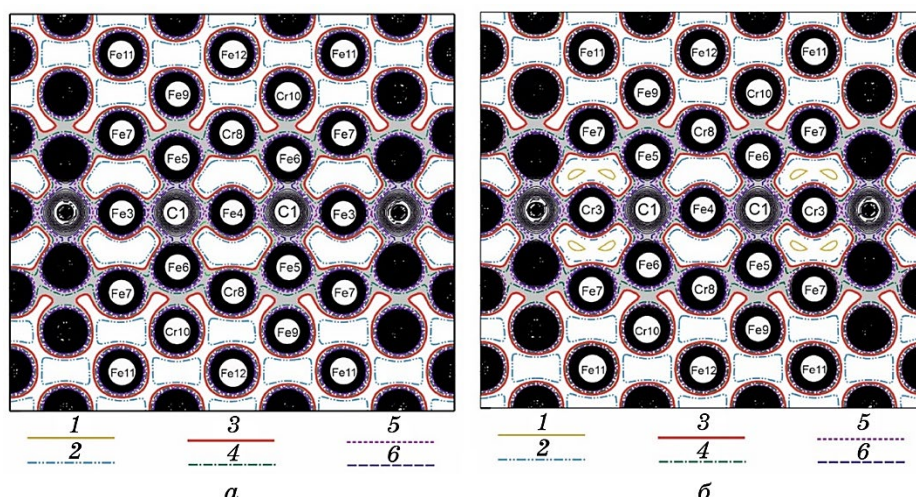


Рис. 6. Карти ізоліній просторового розподілу густини електронів з напрямленим вгору спіном для модельних меж структурних фрагментів ОЦК-стопу заліза з Хромом, утворених атомами Карбону в октапорах кристалічної ґратниці. Для випадків відсутності (а) і присутності (б) атомів Хрому в октапорах кристалічної ґратниці. Ізолінії будувалися на площині (110). Виділені на рисунку ізолінії відповідають таким значенням електронної густини: 1 — $0,032 \text{ e}/\text{\AA}^3$, 2 — $0,046 \text{ e}/\text{\AA}^3$, 3 — $0,060 \text{ e}/\text{\AA}^3$; 4 — $0,074 \text{ e}/\text{\AA}^3$, 5 — $0,088 \text{ e}/\text{\AA}^3$, 6 — $0,102 \text{ e}/\text{\AA}^3$.

Fig. 6. The maps of isolines of spatial distribution of the electron density with upward electron spin for the model boundaries of structural fragments of b.c.c. alloy of iron with chromium. The model boundaries are formed by carbon atoms in the octahedral interstices of the crystal lattice. The cases of absence (a) and presence (b) of chromium atoms in them are considered. Isolines were built in the plane (110). Contours marked in figure correspond to the following values of the electron density: 1— $0.032 \text{ e}/\text{\AA}^3$, 2— $0.046 \text{ e}/\text{\AA}^3$, 3— $0.060 \text{ e}/\text{\AA}^3$, 4— $0.074 \text{ e}/\text{\AA}^3$, 5— $0.088 \text{ e}/\text{\AA}^3$, 6— $0.102 \text{ e}/\text{\AA}^3$.

талу Fe7, Cr8, Fe9, Cr10. На рисунку ця область виділена більш темним кольором. Густина локалізованого в ній електронного заряду має мінімальну величину, змінюючись в інтервалі від $0,012$ до $0,044 \text{ e}/\text{\AA}^3$. В той час як, густина електронного заряду між атомами металу на ділянках, де відсутні метастабільні атомові кластери, змінюється в інтервалі від $0,044$ до $0,060 \text{ e}/\text{\AA}^3$. Це свідчить про обмежену участь валентних електронів у формуванні зв'язків між атомами, що належать метастабільним кластерам, і атомами металевої матриці.

З рисунку 7 видно, що заміщення в метастабільних атомних кластерах атомів Феруму Fe3 на атоми Хрому Cr3 зменшує густину валентних електронів, локалізованих між ними і атомами Оксигену.

Густина електронного заряду, локалізованого між атомами Fe3 і O1, змінюється в інтервалі від 0,044 до 0,076 $e/\text{\AA}^3$. В той час як, густина електронного заряду, локалізованого між атомами Cr3 і O1, змінюється в інтервалі від 0,044 до 0,060 $e/\text{\AA}^3$. Це свідчить про те, що заміщення в метастабільних атомових кластерах атомів Феруму на атоми Хрому понижує їхню стабільність за рахунок послаблення зв'язків між атомами металу і Оксигену кластерів.

З метою якісної аналізи зарядових станів атомів розглянемо повний і парціальні заряди валентних електронів (Q) в середині muffin-tin сфер атомів, не еквівалентно розташованих щодо меж. Ці дані наведені в табл. 4. Розташування щодо межі кожного типу атомів вказано на рис. 6 і 7. Заміщення атомів Феруму Fe3 атомами Хрому Cr3 майже не змінює просторовий розподіл електронної густини модельних меж (рис. 6 і 7). Тому для скорочення розміру стат-

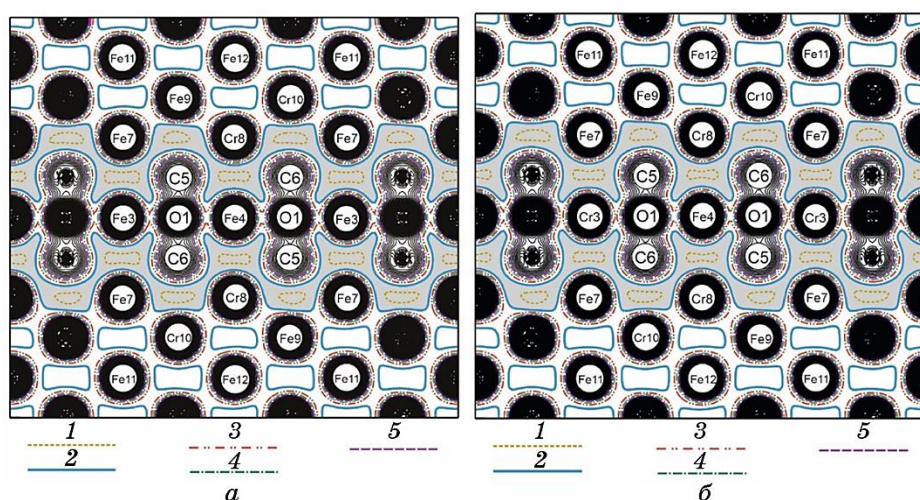


Рис. 7. Карти ізоліній просторового розподілу густини електронів з направленим вгору спіном для модельних меж структурних фрагментів ОЦК-стопу заліза з Хромом, утворених метастабільними атомарними кластерами Fe–O–C (а) і Fe–Cr–O–C (б). Ізолінії будувалися на площині (110). Виділені на рисунку ізолінії відповідають таким значенням електронної густини: 1 — 0,028 $e/\text{\AA}^3$, 2 — 0,044 $e/\text{\AA}^3$, 3 — 0,060 $e/\text{\AA}^3$, 4 — 0,076 $e/\text{\AA}^3$, 5 — 0,092 $e/\text{\AA}^3$.

Fig. 7. The maps of isolines of spatial distribution of the electron density with upward electron spin for the model boundaries of structural fragments of b.c.c. alloy of iron with chromium. The model boundaries are formed by metastable atomic clusters Fe–O–C (a) and Fe–Cr–O–C (b). Isolines were built in the plane (110). Contours marked in figure correspond to the following values of the electron density: 1—0.028 $e/\text{\AA}^3$, 2—0.044 $e/\text{\AA}^3$, 3—0.060 $e/\text{\AA}^3$, 4—0.076 $e/\text{\AA}^3$, 5—0.092 $e/\text{\AA}^3$.

ті цей випадок не розглядається.

З даних таблиці видно, що для модельних меж структурних фрагментів ОЦК-стопу заліза з Хромом, утворених атомами Карбону в октапорах кристалічної ґратниці, повний заряд валентних електронів атомів металу збільшується з рухом від об'єму структурних фрагментів до їхніх меж. Максимальний заряд валентних електронів спостерігається у атомів Феруму Fe5 і Fe6, розташованих в безпосередній близькості від атомів Карбону.

Зарядовий стан атомів істотно змінюється при переході до модельних меж структурних фрагментів ОЦК-стопу заліза з Хромом, утворених метастабільними атомарними кластерами Fe–O–C. Ці кластери складаються з атомів Fe3, Fe4, O1, C5, C6. В цьому випадку повний заряд валентних електронів атомів Fe7 і Cr8, що знаходяться в безпосередній близькості від кластерів Fe–O–C, зменшується порівняно з аналогічним зарядом атомів Fe9, Cr10, Fe11 і Fe12, які розташовані на віддалі від межі. Це відбувається через

ТАБЛИЦЯ 4. Повний заряд валентних електронів (Q) в середині muffin-tin сфер і парціальні заряди, що формують його, (в одиницях e) для кожного типу атомів, нееквівалентно розташованих щодо модельних меж структурних фрагментів, утворених атомами Карбону в октапорах кристалічної ґратниці (межа Fe–C) і метастабільними атомарними кластерами Fe–O–C (межа Fe–O–C).

TABLE 4. The total charge of the valence electrons (Q) inside muffin-tin spheres and its partial components (in units of e) for each type of atoms with non-equivalent locations in the neighborhood of the model boundaries. The model boundaries are formed by carbon atoms in the octahedral interstices of the crystal lattice (Fe–C) and the metastable atomic clusters (Fe–O–C).

	Межа Fe–C					Межа Fe–O–C			
	Q	s	p	d		Q	s	p	d
C1	2,6572	0,9862	1,6710		O1	4,4320	1,1508	3,2403	
Fe3	6,4160	0,2122	0,2678	5,9360	Fe3	6,1586	0,1157	0,1509	5,8920
Fe4	6,3787	0,2102	0,2731	5,8954	Fe4	6,4845	0,1187	0,1554	6,2104
Fe5	6,5908	0,2890	0,2938	6,0080	C5	1,5246	0,6379	0,8867	
Fe6	6,6038	0,2930	0,2998	6,0110	C6	1,5218	0,6376	0,8842	
Fe7	6,5376	0,2972	0,2940	5,9464	Fe7	6,1942	0,1941	0,1705	5,8296
Cr8	4,1781	0,2286	0,2425	3,7070	Cr8	4,4919	0,2452	0,2550	3,9917
Fe9	6,3226	0,2629	0,2533	5,8064	Fe9	6,2790	0,2474	0,2278	5,8038
Cr10	3,9500	0,2048	0,2125	3,5327	Cr10	4,6206	0,3120	0,3247	3,9839
Fe11	6,2358	0,2576	0,2387	5,7395	Fe11	6,3410	0,2528	0,2307	5,8575
Fe12	6,2285	0,2577	0,2436	5,7272	Fe12	6,3332	0,2514	0,2385	5,8433

перехід *s*- і *p*-електронів від атомів Fe7 і Cr8 до розташованих на межі атомів Оксигену O1 і Карбону C5, C6. Ще більший перехід *s*- і *p*-електронів до атомів Оксигену O1 і Карбону C5, C6 спостерігається для атомів Феруму Fe3 і Fe4, які входять до складу кластерів. Найбільше цей ефект спостерігається для валентних Fe *s*-електронів. Зменшення заряду валентних *s*- і *p*-електронів на атомах Феруму Fe3, Fe4, Fe7 і Хрому Cr8 приводить до меншого екранування цими електронами валентних *d*-електронів, в результаті чого електронний заряд просторово локалізується на цих атомах, що видно з рис. 7.

Аналіза даних енергетичного розподілу електронних густин атомів модельних меж, утворених атомами Карбону в октапорах кристалічної ґратниці, свідчить про те, що атоми Карбону C1 створюють гібридизовані стани з атомами Феруму Fe3, Fe4, Fe5 і Fe6. Стани, розташовані в області енергій $-11,5 \text{ eV} - -14,5 \text{ eV}$ є результатом гібридизації валентних електронів (C1) *s*-, (Fe3) *s*-, (Fe3) *p*-, (Fe3) *d*-, (Fe4) *s*-, (Fe4) *p*-, (Fe4) *d*-, (Fe5) *s*-, (Fe5) *p*-, (Fe5) *d*-, (Fe6) *s*-, (Fe6) *p*- і (Fe6) *d*-станів. При цьому, внесок валентних електронів Fe *d*-станів суттєво зменшується при переході від атомів Fe3 і Fe4 до атомів Fe5 і Fe6. Стани, розташовані в області енергій $-2,0 \text{ eV} - -8,0 \text{ eV}$ є результатом гібридизації валентних електронів (C1) *p*-, (Fe3) *s*-, (Fe3) *p*-, (Fe3) *d*-, (Fe4) *s*-, (Fe4) *p*-, (Fe4) *d*-, (Fe5) *s*-, (Fe5) *p*-, (Fe5) *d*-, (Fe6) *s*-, (Fe6) *p*- і (Fe6) *d*-станів. Заміщення в октапорах кристалічної ґратниці атомів Феруму Fe3 на атоми Хрому Cr3 приводить до того, що більшість валентних 3*d*-електронів атомів Хрому локалізуються на рівні Фермі, що приводить до нестійкості міжатомових зв'язків, сформованих цими електронами. Це пов'язано з тим, що деформація кристалічної ґратниці може привести до розщеплення вроджених електронних станів в результаті пониження симетрії октапор або до зміщення енергії невироджених електронних станів в область більш низьких значень. У загальному випадку одна з потенціальних поверхонь опуститься нижче енергії високосиметричної конфігурації. А це означає, що мінімум на потенціальній поверхні відповідатиме не найбільш високій по симетрії конфігурації, а менш симетричній [11]. Зі сказаного випливає, що атоми Феруму Fe3, Fe4, Fe5 і Fe6, які утворюють октапори ОЦК-стопу заліза з Хромом, формують сильні ковалентні зв'язки з атомами Карбону, що знаходяться в них. Інші атоми Феруму та Хрому участі у формуванні ковалентних зв'язків з атомами Карбону не беруть. Заміщення в октапорах кристалічної ґратниці атомів Феруму на атоми Хрому робить їх менш стійкими по відношенню до зовнішніх деформацій.

На відміну від попереднього випадку, аналіза даних енергетичного розподілу електронних густин атомів модельних меж, сформованих метастабільними атомарними кластерами Fe–O–C (Fe–Cr–O–

C), свідчить про те, що валентні електрони атомів Феруму Fe7 і Хрому Cr8, які знаходяться в безпосередній близькості від кластерів, вносять невеликий внесок у формування гібридизованих станів з атомами кластерів. Так стани, розташовані в області енергій $-25,1 \text{ eV}$ – $-26,1 \text{ eV}$, є результатом гібридизації валентних електронів (O1) *s*-, (C5) *s*-, (C5) *p*-, (C6) *s*-, (C6) *p*-, (Fe3) *s*-, (Fe3) *p*-, (Fe4) *s*- і (Fe4) *p*-станів. Стани, розташовані в області енергій $-15,1 \text{ eV}$ – $-17,0 \text{ eV}$ є результатом гібридизації валентних електронів (O1) *p*-, (C5) *s*-, (C5) *p*-, (C6) *s*-, (C6) *p*-станів. Стани, розташовані в області енергій $-9,0 \text{ eV}$ – $-12,5 \text{ eV}$ є результатом гібридизації валентних електронів (O1) *s*-, (O1) *p*-, (Fe3) *s*-, (Fe3) *p*-, (Fe3) *d*-, (Fe4) *s*-, (Fe4) *p*-, (Fe4) *d*-станів. Валентні *3d*-електрони атомів Феруму Fe7 і Хрому Cr8 утворюють з атомами кластерів гібридизовані стани, розташовані тільки у валентній зоні (0.0 – $6,0 \text{ eV}$) і смузі провідності. Вони є результатом гібридизації валентних електронів (C5) *p*-, (C6) *p*-, (Fe3) *d*-, (Fe4) *d*-, (Fe7) *d*- і (Cr8) *d*-станів. Інші атоми Феруму і Хрому металевій матриці участі у формуванні зв'язків з атомами кластерів Fe–O–C не приймають. Валентні електрони атомів Феруму Fe3 і Fe4 зі спіном направленим вниз локалізовані на рівні Фермі, що приводить до нестійкості міжатомових зв'язків, сформованих цими електронами. Так само як і в попередньому випадку, заміщення в кластерах Fe–O–C атомів Феруму Fe3 атомами Хрому Cr3 приводить до того, що незалежно від напрямку спіну більшість валентних *3d*-електронів атомів Хрому локалізуються біля рівня Фермі, що робить міжатомові зв'язки, сформовані цими електронами, ще менш стійкими при зсуві атомів.

Таким чином, атоми Карбону, що знаходяться в двох різних кристалоструктурних позиціях, по-різному впливають на електронну структуру, характер міжатомових зв'язків і властивості металу. Атоми Карбону, що займають в приміжових областях зерен октапори ОЦК-заліза, утворюють міцні ковалентні зв'язки з їхніми довкільними атомами металу і стабілізують структуру. У разі, коли атоми Карбону в приміжових областях зерен входять до складу метастабільних атомових кластерів Fe–O–C (Fe–Cr–O–C), ці кластери і їхні довкільні атоми металу розділяють області з пониженою електронною густиною. Наслідком чого є обмежена участь валентних електронів у формуванні зв'язків між атомами металевій матриці і атомами кластерів. Тому при зсуві атомів вздовж ділянок скупчення цих кластерів відбувається відносно легке руйнування цих зв'язків, що зменшує супротив металу локальній деформації. Цьому також сприяє нестійкість міжатомових зв'язків, сформованих *3d*-електронами атомів металу, що належать метастабільним кластерам, по відношенню до зсуву атомів.

З наведених в таблиці 1 даних видно, що насичення поверхневих шарів тертя атомами Оксигену з робочого середовища супроводжу-

ється не тільки утворенням в примежових областях зерен метастабільних атомових кластерів Fe–O–C, але і появою невеликої кількості дрібнодисперсної оксидної фази α -Fe₂O₃. З метою оцінки можливого впливу дрібнодисперсних оксидів на поведінку під час інтенсивної швидкісної деформації меж зерен металу поверхневих шарів тертя, було проведено комп'ютерне моделювання електронної структури гематиту α -Fe₂O₃. Цій темі присвячена велика кількість робіт ([12, 13] та ін.), де детально вивчено вплив параметрів теоретичних розрахунків на спектри повної та локальних парціальних густин електронних станів, зонну структуру і магнетні властивості гематиту. Вирішення завдань даної роботи потребує аналізу механічних властивостей гематиту. Карти ізоліній просторового розподілу густини електронів в кристалі α -Fe₂O₃ можуть допомогти в цьому. Але в згаданих вище роботах вони не були одержані. Тому за допомогою програмного комплексу WIEN2k були проведені зонні розрахунки електронної структури і просторового розподілу густини електронного заряду гематиту α -Fe₂O₃. Розрахунки проводились в LAPW-наближенні у межах теорії функціоналу густини (density functional theory — DFT) з використанням повного потенціалу в рамках спин-поляризованої методи DFT + *U* (DFT, модифікований постійною Габбарда *U*) [5]. В якості апроксимації обмінно-кореляційного потенціалу використовувалась узагальнена градієнтна апроксимація (GGA — generalized gradient approximation) в версії Perdew–Burke–Ernzerhof 96 [5]. Згідно даних роботи [13] використання так званої *U*-корекції (введення Габбардового Гамільтоніана *U* у схему розрахунку) дає змогу врахувати взаємодію сильно корельованих 3*d*-електронів Феруму, що позитивно позначається на результатах розрахунку: структура країв енергетичної щільності починає відповідати експериментальній, значення ширини забороненої зони та спінових магнетних моментів можуть наближатися до експериментальних величин. Серія розрахунків, проведених в роботі [13], показала, що оптимальне значення *U* = 5 eV.

Добуток радіуса МТ-сфери мінімального об'єму (R_{mt}) і максимального значення хвильового вектору плоских хвиль (K_{max}) було обрано рівним 7. Величина найбільшого вектору для розкладу Фур'є густини заряду G_{max} дорівнювала 12. Коефіцієнт змішування електронних густин у процедурі самоузгодження був обраний рівним 0,2. Це значення є достатнім для такого сильно корельованого об'єкта, як гематит [14]. При розрахунках густини станів використовувалося 1000 *k*-точок в незвідній частині першої Бріллюєнової зони.

Гематит має кристалічну структуру типу корунду α -Fe₂O₃ (просторова група симетрії 161_*R3c*) [15]. Елементарна комірка є гексагональною (рис. 8, *a*); експериментальні параметри кристалічної ґратниці, що використовувались в даній роботі: $a = 5,035 \text{ \AA}$, $c = 13,747 \text{ \AA}$ [16]. В одній гексагональній комірці міститься шість

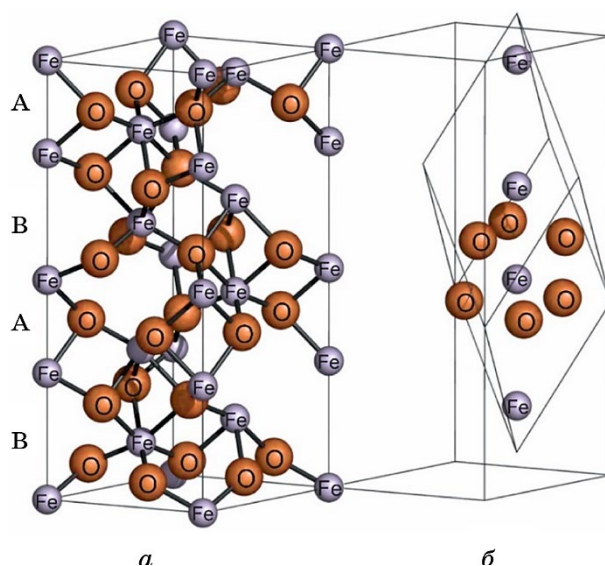


Рис. 8. Гексагональна елементарна комірка $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (а) разом із ромбоєдричною примітивною коміркою (б). Символами А позначені пари атомів Феруму з меншими міжатомовими відстанями, символами В позначені пари атомів Феруму з більшими міжатомовими відстанями.

Fig. 8. Hexagonal unit cell of $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (a) together with the rhombohedral primitive cell (b). Symbols A denote pairs of iron atoms with smaller interatomic distances, symbols B denote pairs of iron atoms with larger interatomic distances.

формульних одиниць. Також кристалічну структуру гематиту можна представити за допомогою ромбоєдричної примітивної комірки (рис. 8, б), у якій містяться дві формульні одиниці $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

Ромбоєдрична примітивна комірка містить чотири атоми Феруму та шість атомів Оксигену. Кристалографічно нееквівалентними атомами серед них є: один атом О та два атоми Fe. В табл. 5 наведені координати атомів в примітивній комірці та відповідні радіуси muffin-tin сфер.

З розгляду кристалічної структури гематиту можна зробити висновок, що всі атоми Феруму мають еквівалентне октаєдричне оточення. Октаєдри, утворені атомами Оксигену та центровані атомами Феруму трохи повернені один щодо одного. Також можна виділити два типи пар атомів Fe: розділені меншою міжатомовою відстанню, що дорівнює 2,896 Å (пари А на рис. 8, а), і великою міжатомовою відстанню, яка дорівнює 3,977 Å (пари В на рис. 8, а) [16].

Оскільки характер просторового розподілу електронної густини в кристалі гематиту $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ принципово не залежить від напрямку спіну, з метою економії обсягу статті на рис. 9 наведено лише карту

ТАБЛИЦЯ 5. Координати кристалографічно нееквівалентних атомів всередині ромбоєдричної примітивної комірки в частках постійних ґратниці [16] в термінах двох внутрішніх ступенів свободи (u , w) і відповідні радіуси muffin-tin сфер (R_{mt}) атомів.

TABLE 5. The coordinates of the crystallographic non-equivalent atoms inside the rhombohedral primitive unit cell in parts of the lattice constants units [16] in terms of two internal degrees of freedom (u , w) and radii of muffin-tin spheres (R_{mt}) of atoms.

Atom	$a = 11,4658 \text{ \AA}$	$b = 5,7329 \text{ \AA}$	$c = 5,7329 \text{ \AA}$	$R_{\text{mt}}, R_{\text{Bohr}}$
Fe1	$0,5 - u$	$0,5 - u$	$0,5 - u$	1,96
	$0,5 + u$	$0,5 + u$	$0,5 + u$	
Fe2	u	u	u	1,96
	$1 - u$	$1 - u$	$1 - u$	
		$u = 0,10534$		
O	w	$1 - w$	0	1,69
	$1 - w$	0	w	
	0	w	$1 - w$	
	$0,5 - w$	$0,5 + w$	0,5	
	$0,5 + w$	0,5	$0,5 - w$	
	0,5	$0,5 - w$	$0,5 + w$	
		$w = 0,3056$		

ізоляції просторового розподілу густини електронів з направленим вгору спіном. Карта ізоляцій будувалася на площині, індекси Міллера–Браве якої дорівнюють (1120).

З рисунку 9 видно, що кристали гематиту $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ мають шарувату кристалічну структуру, яка характеризується наявністю площин з малою густиною заряду валентних електронів між ними. На ділянках, виділених на рис. 9 сірим кольором, густина електронного заряду взагалі не перевищує $0,020 \text{ e/\AA}^3$. Така кристалічна будова гематиту приводить до анізотропії його фізико-механічних властивостей і легкого руйнування вздовж окремих кристалічних площин. Підтвердженням цьому можуть бути дані роботи [17], які свідчать, що деформаційний вплив зсувом під тиском приводить до легкого руйнування та подальшого розчинення в металі малостійкої оксидної фази гематиту $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

Таким чином, наведені вище дані свідчать про те, що деформація металу при терті приводить до зміни кристалоструктурних позицій атомів Карбону. У вихідному металі криць і на початку приробки пар тертя, коли ступень пластичної деформації металу відносно малий, переважна більшість атомів Карбону знаходиться в карбідній

фазі. Приробка пар тертя супроводжується подальшою пластичною деформацією вихідного металу зон контактної взаємодії криць. Це приводить до подрібнення і часткового розчинення карбідної фази. Атоми Карбону розчинених карбідів виносяться в приміжові області зерен дислокаціями або їх скупченнями (дисклінаціями) і займають октапори кристалічної ґратниці ОЦК-стопу заліза з Хромом. Вони утворюють міцні ковалентні зв'язки з їхніми довкільними атомами металу і суттєво понижують рухливість атомів, що сприяє більшому деформаційному зміцненню криць. Про часткове розчинення карбідної фази в ході розвиненої пластичної деформації прокатаного заліза свідчать також дані роботи [18].

Самоорганізовані зносостійкі покриття складаються з окремих шарів і є продуктом багаторазового нашарування на поверхні тертя мікроступів металу, які утворюються в результаті адгезійної взаємодії контактувальних тіл під час приробки вузлів тертя. Інтенсивна пластична деформація мікрооб'ємів металу, що нашаровуються на поверхні тертя, відбувається в умовах імпульсних високоенергетичних впливів. Вона супроводжується подальшим розчиненням карбідної фази і насиченням металу Оксигеном з робочого середо-

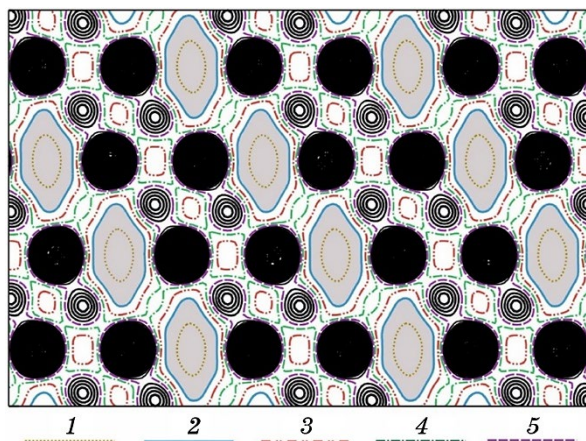


Рис. 9. Карта ізоліній просторового розподілу густини електронів з направленим вгору спіном монокристалічного гематиту $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Ізолінії будувалися на площині (1120). Виділені на рисунку ізолінії відповідають таким значенням електронної густини: 1 — $0,007\text{ e}/\text{\AA}^3$, 2 — $0,020\text{ e}/\text{\AA}^3$, 3 — $0,033\text{ e}/\text{\AA}^3$, 4 — $0,046\text{ e}/\text{\AA}^3$, 5 — $0,056\text{ e}/\text{\AA}^3$.

Fig. 9. The maps of isolines of spatial distribution of the electron density with upward electron spin for the monocrystalline hematite $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Isolines were built in the plane (1120). Contours marked in figure correspond to the following values of the electron density: 1— $0.007\text{ e}/\text{\AA}^3$, 2— $0.020\text{ e}/\text{\AA}^3$, 3— $0.033\text{ e}/\text{\AA}^3$, 4— $0.046\text{ e}/\text{\AA}^3$, 5— $0.056\text{ e}/\text{\AA}^3$.

вища. При цьому атоми Карбону і Оксигену в шарах тертя переважно знаходяться в структурно дезорганізованих примезових областях зерен. Карбідна фаза на межах зерен поверхневих шарів тертя зникає, а атоми Карбону знаходяться в двох різних кристалоструктурних позиціях, не утворюючи будь-яких хемічних сполук з атомами вихідних металів. Частина з них, як і раніше, займає октапори ОЦК-стопу заліза з Хромом, але значна кількість атомів Карбону переходить в нові кристалоструктурні позиції, утворюючи разом з атомами Оксигену і Феруму метастабільні атомові кластери Fe–O–C. Ці кластери і їхні довкільні атоми Феруму та Хрому розділяють області зі зниженою електронною густиною. Наслідком чого є обмежена участь валентних електронів у формуванні зв'язків між атомами кластерів і атомами металу, що оточують їх, і відносно легке їх руйнування при зсуві зерен вздовж меж. Легкому зсуву зерен вздовж меж також сприяє нестійкість по відношенню до зовнішніх деформацій міжатомових зв'язків, сформованих валентними *3d*-електронами атомів Феруму кластерів. Зі збільшенням ступеню деформації мікрооб'ємів металу, що нашаровуються на поверхні тертя, зростає присутність в них атомів Оксигену. Атоми Оксигену, які не входять до складу метастабільних атомових кластерів Fe–O–C, утворюють в примезових областях зерен ультрадисперсну оксидну фазу α -Fe₂O₃. Вона легко руйнується з подальшим можливим розчиненням при деформації зсувом. Це також робить межі зерен менш стійкими по відношенню до зовнішніх деформацій. Таким чином, накопичення під час нашарування металу на поверхні тертя в примезових областях зерен метастабільних атомових кластерів Fe–O–C і ультрадисперсної оксидної фази α -Fe₂O₃ дестабілізує структуру меж зерен і може сприяти виникненню в шарах тертя динамічних систем, механізм деформації яких пов'язаний з колективними формами руху дефектів кристалічної ґратниці. А у випадку коли інтенсивність зовнішніх імпульсних впливів є такою, що колективні форми руху дефектів кристалічної ґратниці не здатні забезпечити подальшу швидкісну деформацію металу шарів тертя, викликати перехід насичених Оксигеном і Карбоном ультрадисперсних систем в квазирідкий структурно нестійкий стан, за якого реалізується їхня гідродинамічна течія без втрати суцільності та формується кристалоаморфний наноструктурований матеріал.

4. ВИСНОВКИ

Перехід у водно-повітряному середовищі пари тертя криця 130X17–криця 20X13 в стаціонарний режим роботи з мінімальними зносом і коефіцієнтом тертя відбувається завдяки самоорганізації на поверхнях контакту обох тіл зносостійких наддрібнодисперсних покриттів в кількості, достатній для повного екранування в

процесі роботи деформованого вихідного металу. Ці покриття утворені з якісно нового наддрібнозернистого матеріалу, який може містити до 25 ат. % Оксигену та Карбону.

Самоорганізовані зносостійкі покриття складаються з окремих шарів і є продуктом багаторазового нашарування на поверхні тертя мікровиступів металу, які утворюються в результаті адгезійної взаємодії контактувальних тіл під час приробки вузлів тертя.

Інтенсивна пластична деформація мікрооб'ємів металу, що нашаровуються на поверхні тертя, супроводжується розчиненням карбідної фази і насиченням металу Оксигеном з робочого середовища за рахунок термомеханічної деструкції молекул води в місцях контакту мікровиступів. Переважна частина атомів Оксигену і атоми Карбону розчинених карбідів знаходяться в шарах тертя в структурно дезорганізованих примезових областях зерен у вигляді твердого розчину.

Атоми Карбону на межах зерен деформованого вихідного металу перебувають в двох кристалоструктурних позиціях, займаючи октапори ОЦК-стопу заліза з Хромом і утворюючи дисперсну карбідну фазу типу $(\text{Cr}, \text{Fe})_7\text{C}_3$. В примезових областях зерен поверхневих шарів тертя дрібнодисперсна карбідна фаза $(\text{Cr}, \text{Fe})_7\text{C}_3$ зникає, а атоми Карбону переходять в нові кристалоструктурні позиції, утворюючи разом з атомами Феруму і Оксигену метастабільні атомові кластери $\text{Fe}-\text{O}-\text{C}$, які представляють собою октапору, в центрі якої знаходиться Оксиген, а два атоми Феруму на вершинах заміщені атомами Карбону.

Атоми Карбону, що займають в примезових областях зерен октапори ОЦК-стопу заліза з Хромом, утворюють міцні ковалентні зв'язки з їхніми довкільними атомами металу. Вони понижують рухливість атомів і збільшують деформаційне зміцнення металу. Метастабільні атомові кластери $\text{Fe}-\text{O}-\text{C}$ і їхні довкільні атоми металу розділяють області з пониженою електронною густиною. Наслідком цього є обмежена участь валентних електронів у формуванні зв'язків між атомами кластерів і атомами металу, що оточують їх, і відносно легке їх руйнування при зсуві зерен вздовж меж. Легкому зсуву зерен вздовж меж також сприяє нестійкість по відношенню до зовнішніх деформацій міжатомових зв'язків, сформованих валентними $3d$ -електронами атомів Феруму кластерів. Атоми Оксигену, які не входять до складу метастабільних атомових кластерів $\text{Fe}-\text{O}-\text{C}$, утворюють в примезових областях зерен ультрадисперсну оксидну фазу $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Вона легко руйнується з подальшим можливим розчиненням при деформації зсувом. Це також робить межі зерен менш стійкими по відношенню до зовнішніх деформацій.

Накопичення під час нашарування металу на поверхні тертя в примезових областях зерен метастабільних атомових кластерів $\text{Fe}-\text{O}-\text{C}$ і ультрадисперсної оксидної фази $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ дестабілізує стру-

ктуру меж зерен і може сприяти виникненню в шарах тертя динамічних систем, механізм деформації яких пов'язаний з колективними формами руху дефектів кристалічної ґратниці. А у випадку, коли інтенсивність зовнішніх імпульсних впливів є такою, що колективні форми руху дефектів кристалічної ґратниці не здатні забезпечити подальшу швидкісну деформацію металу шарів тертя, викликати перехід насичених Оксигеном і Карбоном ультрадисперсних систем у квазірідкий структурно нестійкий стан, при якому реалізується їхня гідродинамічна течія без втрати суцільності та формується кристалоаморфний наноструктурований матеріал.

Автор роботи висловлює велику подяку за допомогу в проведенні експериментів методами Оже-електронної спектроскопії О. Д. Сміяну і спектроскопії втрати енергії розсіяних електронів О. І. Ковальову.

ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА

1. Д. Бриггс, М. П. Сих, *Анализ поверхности методами оже- и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии* (Москва: Мир: 1987).
2. А. И. Ковалев, Г. В. Щербединский, *Современные методы исследования поверхности металлов и сплавов* (Москва: Металлургия: 1989).
3. А. И. Ковалев, В. П. Мишина, Г. В. Щербединский, *Металлофизика*, **9**, № 3: 112 (1987).
4. D. Singh, *Plane Waves, Pseudopotentials and LAPW Method* (Kluwer Academic: 1994).
5. J. P. Perdew, S. Burke, and M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Let.*, **77**, No. 18: 3865 (1996).
6. P. Blaha, K. Schwarz, G. K. Madsen, D. Kvasnicka, and J. Luits, *WIEN2k, An Augmented Plane Wave + Local Orbitals Program for Calculation Crystal Properties* (Techn. Universitat Wien: 2001); ISBN 3-9501031-1-2.
7. М. А. Коняева, Н. И. Медведева, *Физика твёрдого тела*, **51**, № 10: 1965 (2009).
8. J. P. Bouchard, *Annales de Chimie*, **2**: 353 (1967).
9. R. L. Blake, R. E. Nessevick, T. Zoltai, and L. W. Finger, *American Mineralogist*, **51**: 123 (1966).
10. Y. Sato and S. Akimoto, *J. Applied Phys.*, **50**, No. 8: 5285 (2009).
11. R. S. Knox and A. Gold, *Symmetry in the Solid State* (New York: W. A. Benjamin Inc.: 1964).
12. G. Rollmann, A. Rohrbach, P. Entel, and J. Hafner, *Phys. Rev. B*, **69**: 165107 (2004).
13. М. А. Сукманова, С. И. Курганский, *Конденсированные среды и межфазные границы*, **20**, № 1: 115 (2018).
14. L. Pauling and S. B. Hendricks, *J. American Chemical Society*, **47**, No. 3: 781 (1925).
15. L. W. Finger and R. M. Hazen, *J. Applied Phys.*, **51**, No. 10: 5362 (1980).
16. A. Kokalj, *Comp. Mater. Sci.*, **28**: 155 (2003).
17. А. В. Литвинов, В. А. Шабашов, К. А. Козлов, Н. Ф. Вильданова,

- В. В. Сагарадзе, *Неорганические материалы*, **45**, № 9: 1096 (2009).
 18. В. В. Тихонович, *Металлофиз. новейшие технол.*, **38**, № 6: 763 (2016).

REFERENCES

1. D. Briggs and M. P. Seah, *Analiz Poverkhnosti Metodami Ozhe- i Rentgenovskoy Fotoelektronnoy Spektroskopii* [Surface Analysis by Auger and X-Ray Photoelectron Spectroscopy] (Moscow: Mir: 1987) (Russian translation).
2. A. I. Kovalev and G. V. Shcherbedinskiy, *Sovremennyye Metody Issledovaniya Poverkhnosti Metallov i Splavov* [Modern Methods for Studying the Surface of Metals and Alloys] (Moscow: Metallurgiya: 1989) (in Russian).
3. A. I. Kovalev, V. P. Mishina, and G. V. Shcherbedinskiy, *Metallofizika*, **9**, No. 3: 112 (1987) (in Russian).
4. D. Singh, *Plane Waves, Pseudopotentials and LAPW Method* (Kluwer Academic: 1994).
5. J. P. Perdew, S. Burke, and M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.*, **77**, No. 18: 3865 (1996).
6. P. Blaha, K. Schwarz, G. K. Madsen, D. Kvasnicka, and J. Luits, *WIEN2k, An Augmented Plane Wave + Local Orbitals Program for Calculation Crystal Properties* (Techn. Universitat Wien: 2001); ISBN 3-9501031-1-2.
7. M. A. Konyaeva and N. I. Medvedeva, *Fizika Tverdogo Tela*, **51**, No. 10: 1965 (2009) (in Russian).
8. J. P. Bouchard, *Annales de Chimie*, **2**: 353 (1967).
9. R. L. Blake, R. E. Nessevick, T. Zoltai, and L. W. Finger, *American Mineralogist*, **51**: 123 (1966).
10. Y. Sato and S. Akimoto, *J. Applied Phys.*, **50**, No. 8: 5285 (2009).
11. R. S. Knox and A. Gold, *Symmetry in the Solid State* (New York: W. A. Benjamin Inc.: 1964).
12. G. Rollmann, A. Rohrbach, P. Entel, and J. Hafner, *Phys. Rev. B*, **69**: 165107 (2004).
13. M. A. Sukmanova and S. I. Kurganskiy, *Kondensirovannyye Sredy i Mezhfaznyye Granitsy*, **20**, No. 1: 115 (2018) (in Russian).
14. L. Pauling and S. B. Hendricks, *J. American Chemical Society*, **47**, No. 3: 781 (1925).
15. L. W. Finger and R. M. Hazen, *J. Applied Phys.*, **51**, No. 10: 5362 (1980).
16. A. Kokalj, *Comp. Mater. Sci.*, **28**: 155 (2003).
17. A. V. Litvinov, V. A. Shabashov, K. A. Kozlov, N. F. Vil'danova, and V. V. Sagaradze, *Neorganicheskie Materialy*, **45**, No. 9: 1096 (2009) (in Russian).
18. V. V. Tykhonovych, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **38**, No. 6: 763 (2016) (in Russian).

PACS numbers: 61.72.Ff, 65.40.De, 68.35.Np, 68.55.Ln, 68.60.Bs, 81.15.-z, 82.40.Ck

Адгезія електроіскрових хромових покриттів на крицевих деталях

Н. В. Зайцева, Д. С. Герцрикен, Ю. О. Вронська, М. І. Савчук

*Інститут металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України,
бульв. Академіка Вернадського, 36,
03142 Київ, Україна*

Досліджено адгезію електроіскрових хромових покриттів на деталях із криці 30ХГСА. Показано, що адгезія покриттів залежить від внутрішніх напружень різної природи, викликаних різницею коефіцієнтів термічного розширення контактувальних матеріалів, невідповідністю кристалічних ґратниць покриття та підкладинки, що породжують напруження невідповідності, та наявністю в покритті та підкладинці дефектів структури.

Ключові слова: криця, хром, покриття, електроіскрове легування, адгезія, напруження, дефекти.

The adhesion of electric-spark chromium coatings on 30XGSA steel parts is studied. As shown, the adhesion of coatings depends on internal stresses of different nature: the difference of coefficients of thermal expansion of contact materials, mismatch of crystal lattices of the coating and substrate, generating mismatch stresses, and the presence of structural defects in the coating and substrate.

Key words: steel, chromium, coating, electric-spark alloying, adhesion, stress, defects.

(Отримано 4 травня 2022 р.; остаточн. варіант — 8 листопада 2022 р.)

Corresponding author: Nataliya Vasylivna Zaytseva
E-mail: nataliza@gmail.com

*G. V. Kurdyumov Institute for Metal Physics, N.A.S. of Ukraine,
36 Academician Vernadsky Blvd., UA-03142 Kyiv*

Citation: N. V. Zaytseva, D. S. Hertsryken, Yu. O. Vrons'ka, and M. I. Savchuk, Adhesion of Electric-Spark Chromium Coatings on Steel Parts, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, 45, No. 1: 45–53 (2023) (in Ukrainian). DOI: [10.15407/mfint.45.01.0045](https://doi.org/10.15407/mfint.45.01.0045)

1. ВСТУП

Поверхня деталей із криці 30ХГСА після електроерозійного оброблення має характерну для електроіскрових покриттів структуру, що складається з електроерозійних кратерів з відносно рівним дном та отоплених ділянок між ними. По всьому полю зору, зокрема на рівних ділянках, спостерігається розсип дисперсних частинок величиною 1–3 мкм. Однак були також виявлені великі, розмірами до 40 мкм окремі частинки, іноді доволі правильної форми. Величина розмірів електроерозійних кратерів залежить від режиму нанесення та матеріалу леґувальної електроди. В розглянутих випадках вона становить 20–50 мкм. Співвідношення площин поверхні, що містить кратери та отоплених ділянок приблизно паритетні. Тріщин на поверхні електроіскрових покриттів мало. Загалом вони розташовуються в тонких, товщиною 1–2 мкм, окисних плівках, які є дуже крихкими та розкришуються навіть під уколом індентора мікротвердоміра, виявляючи під собою блискучу гладеньку поверхню. Шерсткість поверхні покриттів варіюється від 0,4 мкм до 1,35 мкм (рис. 1).

2. МАТЕРІЯЛИ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕНЬ

Основні дослідження проведено на зразках із криці 30ХГСА із електроіскровими покриттями хромом. Покриття наносилися повітрям на промисловій установці ЕЛФА-541. Режими леґування наведено у табл. 1.

Хром є одним з елементів, що найбільш використовуються для

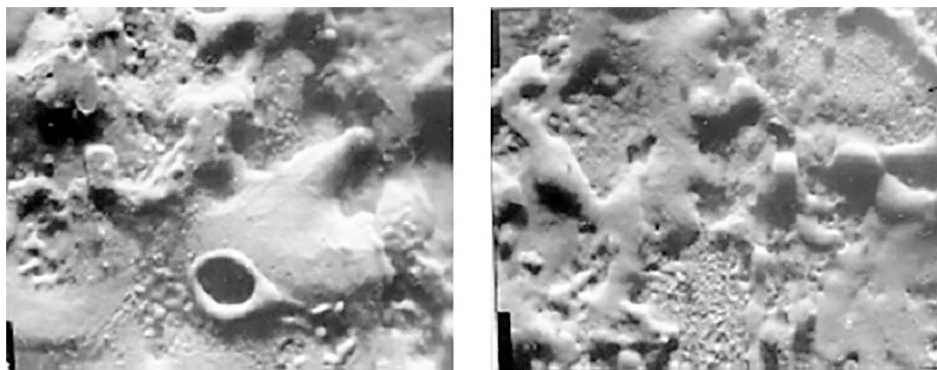


Рис. 1. Структура поверхні електроіскрових хромових покриттів на криці 30ХГСА.

Fig. 1. Structure of the surface of electric-spark chromium coatings on steel 30XGSA.

ТАБЛИЦЯ 1. Режим легування хромових покриттів на криці 30ХГСА.**TABLE 1.** Alloying mode of chromium coatings on steel 30XGSA.

Електрода	N режиму	I, А	C, мкФ	f, Гц	v, мм/хв.
Cr	1	12,8	0,68	66	80

електроіскрового легування крицевих деталей. Він утворює із залізом безперервний ряд твердих розчинів, має майже однакову із залізом густину, температуру топлення та коефіцієнт теплового розширення. Ці особливості забезпечують хорошу міжфазну міцність покриття основного матеріалу.

Вимірювання значень мікротвердості проводилися по поверхні покриттів і торцевих шліфах на приладі ПМТ-3 з таким навантаженням, щоб глибина відбитка була не більше 1/3 товщини покриття.

Поверхню електроіскрових покриттів досліджували в растровому електронному мікроскопі TESLA-BS-300 з рентгенівським енергодисперсійним спектрометром Link Analytical. Дослідження розподілу основних легувальних елементів проводили як у площинах покриття та перехідного шару (Link-860-2, за допомогою якого одержували спектри присутніх елементів), так і на поперечному шліфі (CAMECA-MS-46), що дало змогу одержати концентраційний розподіл елементів по глибині досліджуваних шарів, застосовуючи локальну рентгеноспектральну аналізу.

3. РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

Електроіскрове легування приводить до появи в поверхневих шарах високодисперсної багатошарової системи, що являє собою власне покриття товщиною у 10–15 мкм, та перехідну зону між покриттям і крицевою матрицею. Товщина перехідної зони, зазвичай, вдвічі більша за товщину покриття.

В свою чергу покриття складається з двох твердих розчинів. Один з них починає формуватися з першими розтопленими краплями матеріалу легувальної катоди, що переносяться, та складається з кристалів на основі α -заліза. З насиченням поверхні легувальною речовиною починає формуватися другий твердий розчин, але вже на основі матеріалу катоди. Між цими двома розчинами формується прошарок інтерметалідів основних легувальних елементів, а також елементів зв'язку легувальних електрод. Так, власне в хромових покриттях, а також у повторно легуваних Купрумом та Алюмінієм хромових покриттях спостерігався інтерметалід σ -FeCr, в покриттях на основі нітриду Титану — TiAl_3 та CrMn_3 , в покрит-

тях на основі карбіду Титану — $\gamma\text{-Cr}_2\text{Ti}$.

В тонкому приповерхневому шарі глибиною до 4 мкм розташовуються оксиди та нітриди як результат взаємодії основних хемічних елементів з компонентами атмосфери. В глибших прошарках покриття, окрім інтерметалідів, розташовуються карбіди та силіциди, утворення яких пов'язано з дифузією Силіцію та Карбону із крицевої матриці [1]. Склад та кількість цих фаз залежать від матеріалу електроди, яким легують поверхню криці 30ХГСА.

Перехідна зона, яку ще називають дифузійною, формується в процесі електроіскрового легування під дією градієнтів температур і концентрацій, електромагнетних потоків та напружень, що виникають внаслідок легування. Саме в ній відбуваються всі процеси масоперенесення, появи напружень та їхніх релаксацій, що врешті й створюють легованою електроерозійною методом шар, який до того ж має певні відмінні властивості та характеристики.

Електроерозійний вплив, тобто «тепловий удар», приводить до утворення на поверхні, що оброблюється, великої кількості вакансій, потоки яких направлені всередину матеріалу, при цьому створюючи умови для дифузії як елементів покриття вглиб, так і еле-

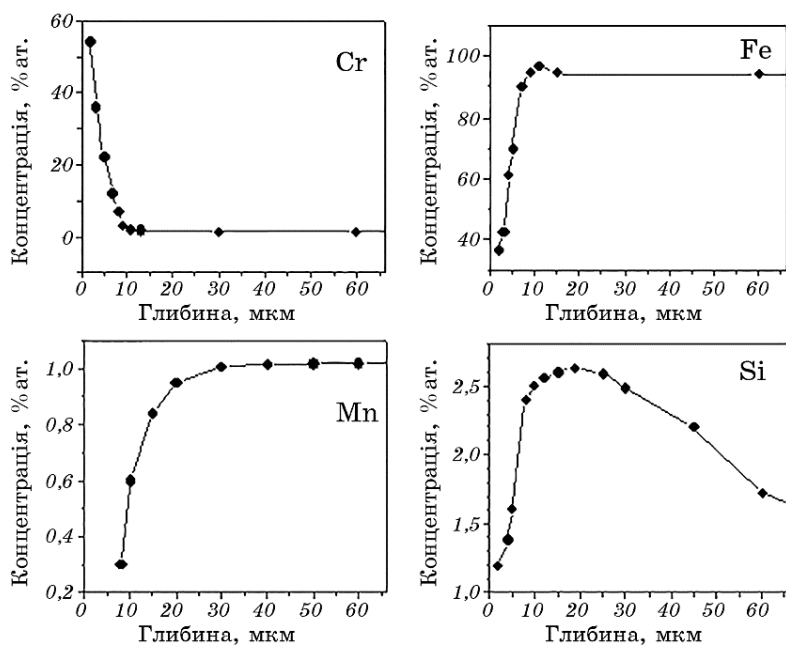


Рис. 2. Розподіл по глибині легованого шару електроіскрових хромових покриттів основних легувальних елементів.

Fig. 2. Depth distribution of the alloyed layer of electric-spark chromium coatings of the main alloying elements.

нтів матриці в покриття (рис. 2).

Проникнення елементів матеріалу легувальної електроди в матрицю, а Силіцію, Карбону та Мангану — в покриття підтверджує вакансійний механізм масоперенесення в системі, що утворюється.

Істотну роль у формуванні покриттів належної якості відіграє структура оброблюваної крицевої підкладинки. Помічено, що дефектність структури матриці, тобто наявність в ній тріщин, пор, неметалевих включень чи окремих великих частинок, приводить до появи дефекту на поверхні покриття. При цьому розміри дефектів матриці ніби «проєктуються» на покриття, зберігаючи свої розміри (рис. 3).

Очевидно, в даному випадку відбувається зміна густини електромагнетного поля, а також порушується суцільність потоків вакансій і дифузійних потоків. Підвищене пороутворення в ділянці між дефектами покриття та матриці пов'язано з гальмуванням потоків вакансій на дефекті матриці та злиття їх у пори.

Однією з важливих характеристик покриттів є не лише їхня якість, а й міцність зчеплення (адгезія) покриття з поверхнею крицевого деталю. Жорсткі умови впливу на поверхню деталей, тобто час впливу 10^{-3} с та швидкість відводу тепла 1000 К/с, приводять до виникнення в доволі тонкому поверхневому шарі (до 100 мкм) внутрішніх напружень різної природи [2]. Чим вищі адгезійні властивості покриттів, тим менша величина напружень на межі контакту.

Поява внутрішніх напружень в гетеросистемах зумовлена в осно-

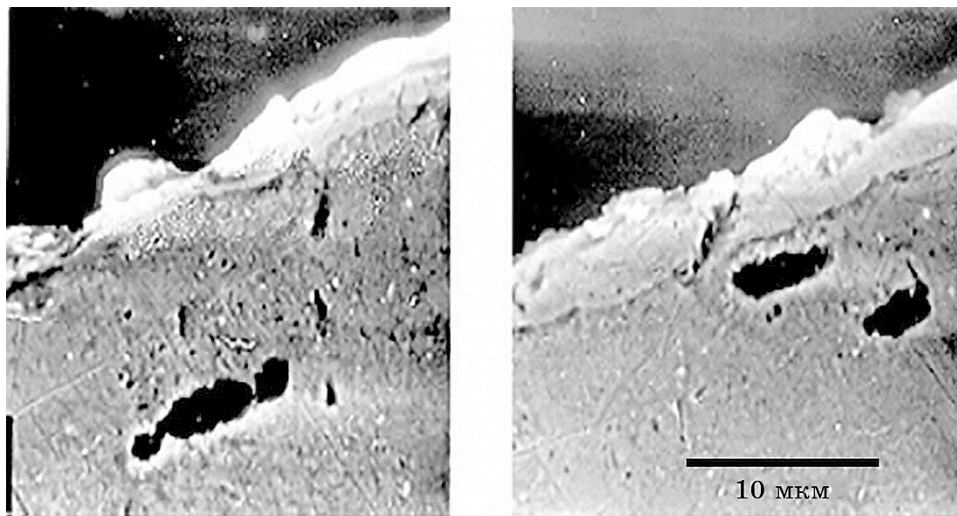


Рис. 3. Дефекти електроіскрових хромових покриттів на криці 30ХГСА.

Fig. 3. Defects in electric-spark chromium coatings on steel 30 ХГСА.

вному наступними чинниками: різницею коефіцієнтів термічного розширення контактувальних матеріалів, які викликають термічне розширення; невідповідністю кристалічних ґратниць покриття та підкладинки, що породжують напруження невідповідності t ; наявністю в покритті та підкладинці дефектів структури.

Показано [1], що за адгезію електроіскрових хромових покриттів відповідають, в основному, якості структури крицевої матриці та властивості першого ОЦК-твердого розчину, які утворюються в області сполучення покриття та перехідного шару крицевої матриці.

При охолодженні системи до кімнатної температури в ній виникають термічні напруження, внаслідок різниці коефіцієнтів термічного розширення контактувальних матеріалів [2]. Відповідно до [3] в електроіскрових хромових покриттях за відсутності процесів релаксації можуть виникати термічні напруження f величиною $3,5 \cdot 10^6$ Н/м². Однак розрахунки було виконано в наближенні рівноважної термодинаміки, а для реальних термодинамічно відкритих систем необхідно враховувати велику кількість неврахованих у [3] чинників, що впливають на формування структури леґованого шару. Оцінка остаточних термічних напружень за формулою Стоуні [10] для випадків тонких плівок товщиною у 10–15 мкм, що значно менша за товщину підкладинки (3000 мкм), і за майже однакових модулів пружності покриття та $E_{\text{хрому}} = 183\text{--}235$ ГПа, $E_{\text{криці}} = 183\text{--}223$ ГПа, свідчать, що ступінь однорідної деформації у плівці приблизно дорівнює

$$\varepsilon_{\text{покр.}} \cong -ft \cong -f. \quad (1)$$

В розглянутому випадку залежність ступеня деформації ε у плівці та радіуса кривини системи χ , що вигинається під дією моментів сил, прикладених до плівки та підкладинки, має вигляд:

$$\varepsilon_{\text{пл.}} = \frac{d_1^2}{6d_2} \chi, \quad (2)$$

де d_1, d_2 — моменти сил, прикладені до плівки та підкладинки.

Радіус кривини χ , знак якого визначається знаком невідповідності t , задається формулою:

$$\chi = \frac{6ft(d_1 + d_2)}{\Gamma}, \quad (3)$$

де

$$\Gamma = S \frac{d_1^3}{d_2} + S \frac{d_2^3}{d_1} + 6d_1d_2 + 4d_1^2 + 4d_2^2. \quad (4)$$

З урахуванням $d_1 \ll d_2$ і $S = E_{\text{пл.}}/E_{\text{підкл.}} = 1$ знайдемо з (1), що $\varepsilon_{\text{по-}}$

$\sigma_{кр.} = 0,01 \cdot 10^2 \text{ Н/м}^2$. Це значно менше значень термічних напружень — 10^7 Н/м^2 , що приводять до механічного руйнування подібних гетеросистем [2]. Таким чином, в нашому випадку наявність термічних напружень не відіграє суттєвого значення у формуванні адгезійних властивостей покриття.

Різниця коефіцієнтів термічного розширення не єдина причина виникнення внутрішніх напружень в гетеросистемі. Не менш важливим є невідповідність кристалічних ґратниць покриття та підкладинки. З формуванням покриття за відсутності підкладинки має виникнути кристалічна ґратниця з рівновісною відстанню між атомами A^* . Однак наявність сил зв'язку на межі поділу з підкладинкою приводить до деформації покриття та підкладинки, в результаті чого міжатомові відстані стають однаковими, тобто при $z = 0$ маємо:

$$A_{\text{покр.}} (1 + \varepsilon_{ij}^1) = A_{\text{підкл.}} (1 + \varepsilon_{ij}^2), \text{ де } i, j = x, y. \quad (5)$$

Звідси випливає, що стрибок деформації на межі поділу при $A_{\text{покр.}}$ та $A_{\text{підкл.}}$, які не надто різняться,

$$\varepsilon_{ij}^1 - \varepsilon_{ij}^2 = \frac{a_i^2 - a_i^1}{a_1^1} = -f_i, \quad (6)$$

не залежить від координат x та y . Величина f (невідповідності параметрів ґратниць), тобто поверхнева несумісність деформацій на межі поділу, є причиною виникнення напружень невідповідності.

У випадку чистих заліза та хрому спостерігається погана адгезія при одержанні електроіскрового покриття [4]. В нашому випадку, коли в системі наявні інші елементи з'являється можливість формування твердого розчину з таким параметром ґратниці, за якого напруження невідповідності будуть меншими.

Відомо [5], що атоми різних елементів при розчиненні в α -залізі по-різному впливають на величину постійної його атомової ґратниці. Так, Хром і Манган мають більший, ніж у Феруму, атомовий радіус, і збільшують параметер ґратниці α -заліза (табл. 2).

Силіцій з меншим за Ферум атомовим радіусом відповідно зменшує параметер залізної ґратниці. Тому в умовах термодинамічно відкритої системи, якою є покриття, що формується, додавання Силіцію в твердий розчин 1 приводить до зменшення напружень

ТАБЛИЦЯ 2. Атомові радіуси елементів.

TABLE 2. Atomic radii of elements.

A	Fe	Cr	Mn	Si
R_A	1,239	1,246	1,365	1,29

невідповідності та покращенню адгезії покриття. Цим можна пояснити відсутність видимої дифузії Мангану в покриття та в перехідний шар (рис. 2) при електроіскровому легуванні поверхні криці 30ХГСА Хромом [1].

У всіх розглянутих нами випадках легування поверхні криці 30ХГСА в перехідному шарі виявлено високолегований метастабільний аустеніт, що має підвищену здатність до розчинення більшої кількості елементів проникнення та заміщення і, відповідно, може істотно змінювати параметер своєї ґратниці. Окрім розглянутих фаз у перехідному шарі також утворюються силіциди, карбіди та інтерметаліди, склад яких дещо відрізняється від складу цих же фаз у покритті [1].

4. ВИСНОВКИ

Адгезія (міцність зчеплення покриття з поверхнею крицевого деталю) електроіскрових хромових покриттів на криці 30ХГСА в основному залежить від якості структури крицевої матриці та властивостей першого ОЦК-твердого розчину, який утворюється в області сполучення покриття та перехідного шару крицевої матриці.

У випадку електроіскрових хромових покриттів на криці 30ХГСА наявність термічних напружень, які значно менше значень термічних напружень (10^7 Н/м²), що приводять до механічного руйнування подібних гетеросистем, та додавання Силіцію в твердий розчин 1 приводить до зменшення напружень невідповідності кристалічних ґратниць покриття та підкладинки, не відіграють істотного значення у формуванні адгезійних властивостей покриття.

ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА

1. N. V. Zaitseva, S. M. Zakharov, I. L. Oborsky, and O. A. Shmatko, *Sci. Problems of Machines Operation and Maintenance*, **45**, Iss. 1 (161): 81 (2010).
2. Р. У. Гоффман, *Физика тонких пленок* (Москва: Мир: 1968), т. 3, с. 225.
3. Ю. А. Тхорик, Л. С. Хазан, *Пластическая деформация и дислокации несоответствия в гетерозиптаксиональных системах* (Киев: Наукова думка: 1983).
4. М. В. Ярмоленко, *ФХОМ*, № 5: 107 (1992).
5. Р. П. Тодоров, М. К. Пантелеева, *Термодинамика, физическая кинетика, структурообразование и свойства чугуна и стали* (Москва: Металлургиздат: 1971), с. 312.

REFERENCES

1. N. V. Zaitseva, S. M. Zakharov, I. L. Oborsky, and O. A. Shmatko, *Sci. Problems of Machines Operation and Maintenance*, **45**, Iss. 1 (161): 81 (2010).

2. R. W. Hoffman, *Fizika Tonkikh Plenok* [Physics of Thin Films] (Moscow: Mir: 1968), vol. 3, p. 225 (Russian translation).
3. Yu. A. Tkhorik and L. S. Khazan, *Plasticheskaya Deformatsiya i Dislokatsii Nesootvetstviya v Geteroepitaksional'nykh Sistemakh* [Plastic Deformation and Misfit Dislocations in Heteroepitaxial Systems] (Kiev: Naukova Dumka: 1983) (in Russian).
4. M. V. Yarmolenko, *Fiz.-Khim. Obr. Mat.*, No. 5: 107 (1992) (in Russian).
5. R. P. Todorov and M. K. Panteleeva, *Termodinamika, Fizicheskaya Kinetika, Strukturoobrazovanie i Svoystva Chuguna i Stali* [Thermodynamics, Physical Kinetics, Structure Formation and Properties of Cast Iron and Steel] (Moscow: Metallurgizdat: 1971), p. 312 (in Russian).

PACS numbers: 61.05.cp, 66.30.Lw, 68.35.Fx, 68.55.Ln, 81.15.Cd, 82.80.Ms

Effect of Layers' Inversion on Thermally Induced Diffusion in Thin Ni/Ti Films

A. K. Orlov, I. O. Kruhlov, I. E. Kotenko*, and S. M. Voloshko

National Technical University of Ukraine
'Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute',
37 Peremohy Ave.,
UA-03056 Kyiv, Ukraine
**L. V. Pisarzhevsky Institute of Physical Chemistry, N.A.S. of Ukraine,*
31 Nauky Ave.,
03028 Kyiv, Ukraine

In this study, bilayer thin films with different layers' order, Ni/Ti/Si (100) and Ti/Ni/Si (100), are prepared by magnetron sputtering at room temperature followed by the thermal annealing in a vacuum in the temperature range from 400°C to 600°C for 1 h. The combination of XRD and SIMS techniques is used to investigate the effect of the layers' inverse arrangement on the crystalline structure, phase formation and elemental composition upon thermal treatment. As revealed, the annealing of the Ni/Ti bilayer leads to the diffusion of Ti atoms through the Ni grain boundaries towards the outer surface. For the case of Ti/Ni bilayer, interdiffusion between Ni and Ti is not detected upon heat treatment, whereas the thermally induced diffusion between Ni and substrate resulted in the formation of NiSi silicides is revealed. The likely structural and thermodynamic reasons for such behaviour are discussed.

Key words: thin films, NiTi, diffusion, thermal annealing, solid-state reactions.

У даному дослідженні двошарові тонкі плівки з різним порядком шарів, — Ni/Ti/Si (100) і Ti/Ni/Si (100), — було одержано методом магнетронного осадження за кімнатної температури з подальшим термічним відпалом у вакуумі в температурному інтервалі від 400°C до 600°C упродовж 1 год. З метою дослідження впливу інверсії розташування шарів на кристалічну

Corresponding author: Andriy Kostyantynovych Orlov
E-mail: orlov@kpm.kpi.ua

Citation: A. K. Orlov, I. O. Kruhlov, I. E. Kotenko, and S. M. Voloshko, Effect of Layers' Inversion on Thermally Induced Diffusion in Thin Ni/Ti Films, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, 45, No. 1: 55–63 (2023). DOI: [10.15407/mfint.45.01.0055](https://doi.org/10.15407/mfint.45.01.0055)

структуру, фазоутворення та хемічний склад після термічного оброблення застосовано комбінацію метод РСФА і ВІМС. Виявлено, що відпал двошарової системи Ni/Ti зумовлює дифузію атомів Ti через шар Ni за зерномежовим механізмом до зовнішньої поверхні. У випадку системи Ti/Ni дифузійна взаємодія між Ni і Ti під час термічного оброблення відсутня, тоді як термічно індукована дифузія між Ni і підкладкою приводить до утворення силіцидів NiSi. Обговорюються ймовірні структурні та термодинамічні причини такої поведінки.

Ключові слова: тонкі плівки, NiTi, дифузія, термічний відпал, твердотільні реакції.

(Received October 4, 2022)

1. INTRODUCTION

NiTi is one of the most well-known representatives of shape memory alloys (SMA) which are widely applied in biomedicine [1]. However, the set of unique properties of NiTi alloys such as large recoverable strain, high work output and good corrosion resistance enables their high potential of application in micro- and nanoelectromechanical systems (MEMS and NEMS) as thin-film actuators and sensors [2]. Besides, the annealing of Ni–Ti thin-film system is one of the routes to form Ni silicides [3, 4], which are widely used in silicon integrated circuit devices due to their high electrical conductivity, temperature stability, and corrosion resistance [5].

To achieve the desired functional properties, NiTi thin films are conventionally fabricated by physical vapour deposition (*e.g.*, by magnetron sputtering) of equiatomic alloy from a high-purity NiTi target [6]. An alternative approach is the sequential deposition of Ni and Ti separated metal layers followed by their thermally induced diffusion intermixing and formation of intermetallic phases. One of the advantages of the alternately deposited Ni and Ti layers is connected with the appearing of the shape memory effect at a lower annealing temperature as compared with annealed NiTi alloy thin films [7], which are usually condensed in an amorphous state during PVD growth. Furthermore, the deposition of Ni/Ti layered stacks with separate metal layers promotes the formation of fine grain microstructure even being heated to high temperatures [8]. It also enables better control over the chemical composition and in-depth homogeneity [9] of the final product as compared with the conventional NiTi alloy deposition as well.

As worth noting, during the synthesis of the Ni/Ti layered thin films, the sequence of deposited layers could strongly affect the thermally induced structural phase transitions and consequently the functional properties of the system. Depending on the application scope, the order of Ni and Ti layers deposition could vary, while there is no

widely accepted regularity on the metals' arrangement. Sometimes, Ni is applied as a top layer material and Ti as a bottom layer [9–11], while, in other studies, the inverse layers configuration with Ti as a top and Ni as a bottom layer is successfully utilized [12–14]. However, for the authors' best knowledge, the effect of the Ni and Ti layer alteration on the diffusion-controlled reactions and structural phase formation has not been studied directly yet.

Therefore, this study is aimed to reveal the influence of the deposited layers sequence on the features of diffusion, phase formation and chemical elements depth distribution in the thin Ni/Ti/Sub. and Ti/Ni/Sub. films annealed in the temperature range from 400°C to 600°C in a vacuum (10^{-3} Pa).

2. METHODS AND OBJECT

Two series of bilayer thin films with inverse order of layers, namely Ni/Ti/Sub. and Ti/Ni/Sub. (which will be referred to as Ni/Ti and Ti/Ni, respectively, in the following text), were prepared by magnetron sputtering onto Si (100) substrate from high-purity targets at room temperature. The thickness of layers was adjusted to 100 nm and 400 nm and was controlled using the quartz microbalance. Before the deposition, substrates were subjected to standard RCA cleaning procedure. After the deposition, thin films were annealed in a vacuum of 10^{-3} Pa in the temperature range from 400°C to 600°C for 1 hour using a heating rate of about 2°C/s. The temperature upon annealing was measured using the *K*-type thermocouple mounted at the samples' surface.

For phase identification and structural characterization, XRD measurement was accomplished in θ -2 θ scanning geometry on a Rigaku ULTIMA IV diffractometer equipped with 1.5405 Å ($\text{CuK}\alpha$) x-ray source. XRD patterns were recorded at room temperature under the similar conditions for all samples. An average crystallite size in thin films was estimated using Scherrer's equation [15] by determining the broadening of the diffraction lines using Gaussian approximation. It should be noted that the applied approach did not consider the microstrains in the crystal, which could also contribute to the diffraction peak broadening.

Chemical elements distribution was studied by secondary ion mass spectrometry (SIMS) technique at MC-7201M device. Primary beam of Ar^+ ions with 10 keV-energy was applied for the etching, while the discharge current of the gun was of 0.4 mA, current density was of $2 \mu\text{A}/\text{mm}^2$, and the basic pressure in the chamber was of $5.5 \cdot 10^{-5}$ Pa. In addition to the primary components of the film, the distribution of C^{12} and O^{16} light impurities secondary ions through the stack depth was also obtained.

3. EXPERIMENTAL RESULTS

Figure 1, *a* shows the θ - 2θ XRD scans of the Ni/Ti bilayer films after deposition and annealing in vacuum in the temperature range of 400–600°C for 1 h. For the as-deposited Ni/Ti, two peaks are clearly seen at 44.62° and 52.06° diffraction angles, corresponding to the (111) and (200) fundamental peaks of face-centred cubic (f.c.c.) Ni phase. The absence of diffraction peaks from Ti layer most likely indicates its amorphous structure as formed at the deposition stage, which has been already observed in other studies [16].

Annealing in vacuum at 400°C does not induce the change of the phase composition of the system, the diffraction pattern looks very similar to the one obtained from as-deposited film. The phase composition of the Ni/Ti film remains unchanged even after the higher temperatures of 500°C and 600°C were applied. The only difference between the diffraction scans is observed in the slight redistribution of integral intensity of the Ni (111) and (200) diffraction peaks fixed for

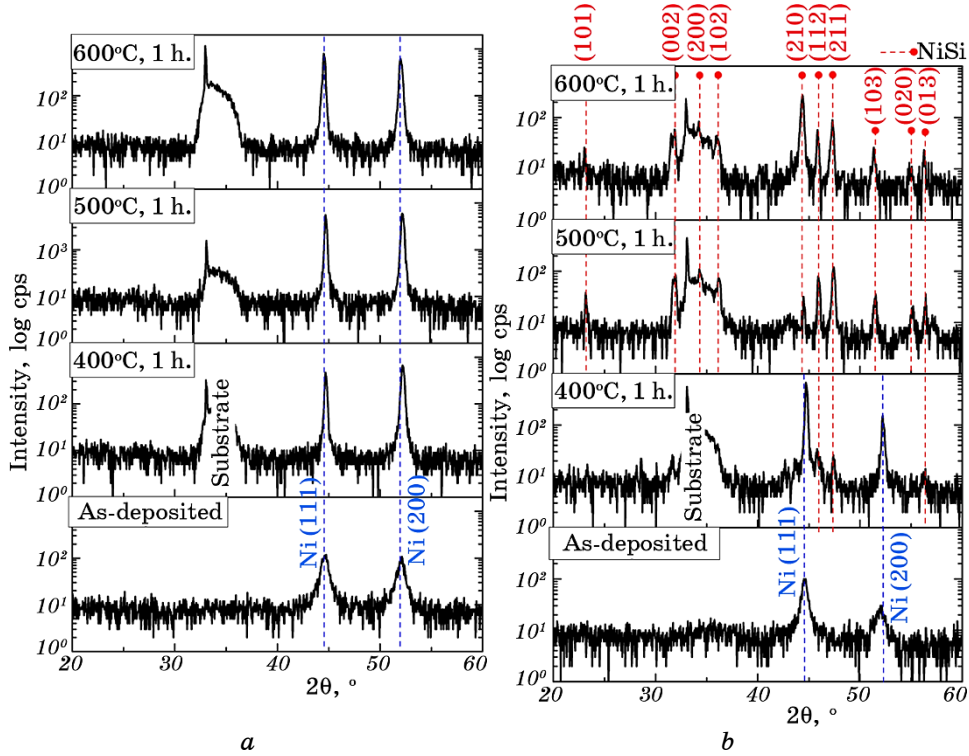


Fig. 1. XRD scans of thin Ni/Ti (*a*) and Ti/Ni (*b*) films after deposition and annealing in a vacuum at 400°C, 500°C and 600°C for 1 h.

the higher temperatures as compared to the 400°C annealing.

The as-deposited Ti/Ni film demonstrates the similar diffraction spectrum to the one observed for Ni/Ti sample (Fig. 1, *b*). However, the following annealing at 400°C leads to the emergence of a new set of diffraction peaks, in addition to the already existing Ni lines. The new peaks appear at 45.91°, 47.42°, and 56.37° diffraction angles that fit well to the (112), (211) and (013) peaks of orthorhombic NiSi silicide phase. This means that even a relatively low annealing temperature of 400°C is enough for the interdiffusion between Ni and Si resulting in the formation of the Ni monosilicide (the enthalpy of NiSi formation is -42,4 kJ/mole [17]). As worth to note, the formation of NiSi orthorhombic silicide is usually observed at higher annealing temperatures [18]. However, for the case of thin films, the activation energies are particularly lower compared to the bulk materials and the phase transitions are traditionally taking place at much lower temperatures than it could be expected from the corresponding binary diagrams. When the heat treatment temperature rises to 500°C, the NiSi silicide phase is further developed that is evidenced in the arising of new peaks (101), (002), (200), (102), (210), (103), (020) corresponding to the orthorhombic NiSi crystal structure. Simultaneously, the diffraction peaks from Ni vanish, indicating that the metal layer has been completely consumed in reaction with the Si substrate. Ultimately, there are no noticeable changes seen in the phase composition of the Ti/Ni sample when the temperature is further increased up to 600°C.

The values of Ni lattice constant (Fig. 2, *a*) are close for the as-deposited Ni/Ti and Ti/Ni films and are of ≈ 0.351 nm. Annealing at 400°C induces the slight drop of the Ni lattice constant to ≈ 0.350 nm for both thin-film systems, which is likely associated with the annealing of structural defects and relaxation of residual stresses formed at the deposition stage. For higher temperatures ($> 400^\circ\text{C}$), only data for Ni/Ti bilayer are given due to the absence of Ni peaks on the XRD scans of Ti/Ni film caused by the appearance of silicides. It can be seen (Fig. 2, *a*) that annealing of Ni/Ti film at elevated temperatures of 500–600°C leads to the return of Ni lattice parameter to its initial value, which is most likely associated with the thermal expansion of Ni [19].

Figure 2, *b* shows the change of Ni crystallite size as a function of annealing temperature. The crystallite size (or coherence length) has been evaluated from the value of the full width at half maximum of Ni (200) diffraction pike using the Scherrer equation [20]. The typical grain recrystallization behaviour is observed during thermal annealing evidenced in the increase of the Ni crystallite size from 12–13 nm to 32–36 nm for both Ni/Ti and Ti/Ni samples. It should be noted that the increase of annealing temperature from 400°C to 500–600°C does not affect the average crystallite size that remains in the range of 30–

35 nm.

The change of initial layers configuration causes some difference of fundamental peak intensities of Ni phase. For instance, when Ni is deposited as a bottom layer, the ratio of $I(111)/I(200)$ is 3 times higher than when it is used as a top layer (Fig. 3, *c*). This discrepancy may be related to the presence of partial preferential grain orientation during the film growth; however, it is impossible to draw the clear conclusion now.

For a better understanding of the diffusion reactions, which take place in the studied thin-film systems upon heat treatment, the chemical depth profiling using dynamic SIMS technique was employed. SIMS spectra for thin Ni/Ti and Ti/Ni films after deposition and annealing in a vacuum at 500°C are shown in Fig. 3. The depth profile of Ni/Ti bilayer after deposition (Fig. 3, *a*) demonstrates a clear separation of Ni, Ti and Si layers. The different sputtering time of Ni and Ti layers

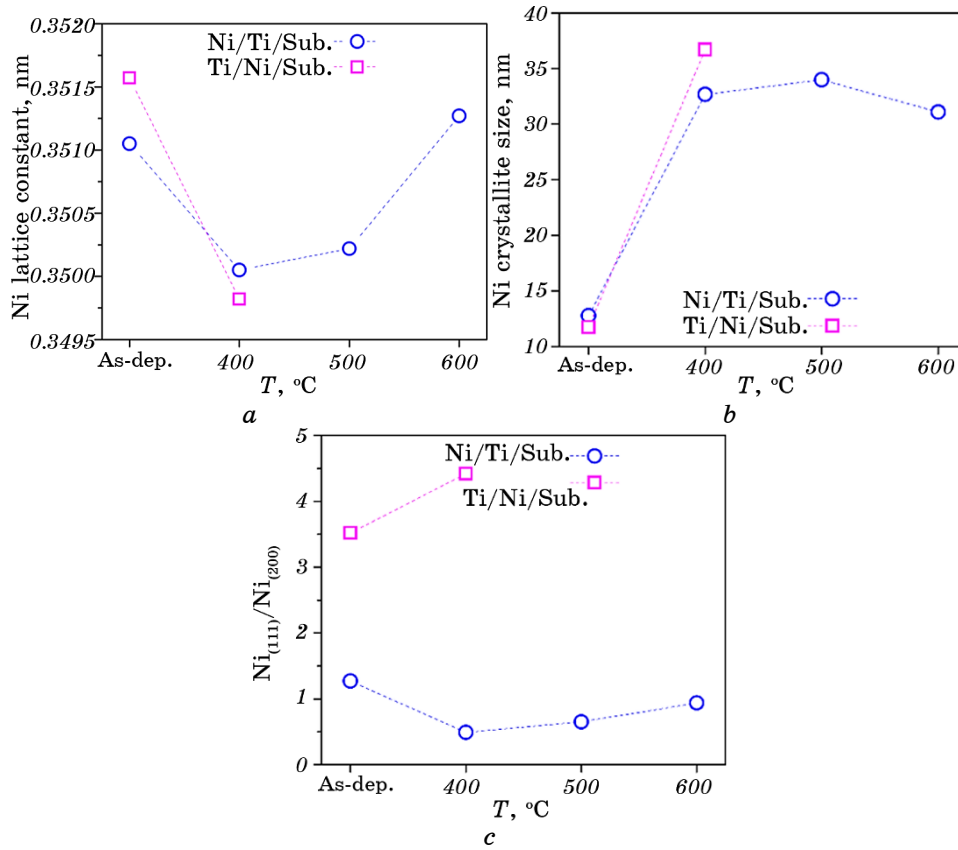


Fig. 2. The change of the nickel lattice constant and crystallite size of thin Ni/Ti films as a function of temperature.

observed at the depth profiles is attributed to the difference of their sputtering yields (1.9 nm/s and 0.8 nm/s for Ni and Ti, respectively).

Thermal annealing at a temperature of 500°C leads to the significant changes of in-depth elemental composition. For the case of Ni/Ti film (Fig. 3, *b*), the segregation of Ti atoms on the outer surface of the Ni layer is observed, which can be associated with the high affinity of Ti to oxygen. While there is no noticeable change of Ni signal distribution after annealing, a small splash of its intensity, which appeared at the surface, indicates the surface oxidation [21]. It can be concluded from the complex analysis of XRD and SIMS data that Ti atoms diffuse towards the outer surface *via* the Ni grain boundaries without interaction with Ni crystal lattice, since no intermetallic NiTi phases have been found at θ -2 θ scans in detectable quantities.

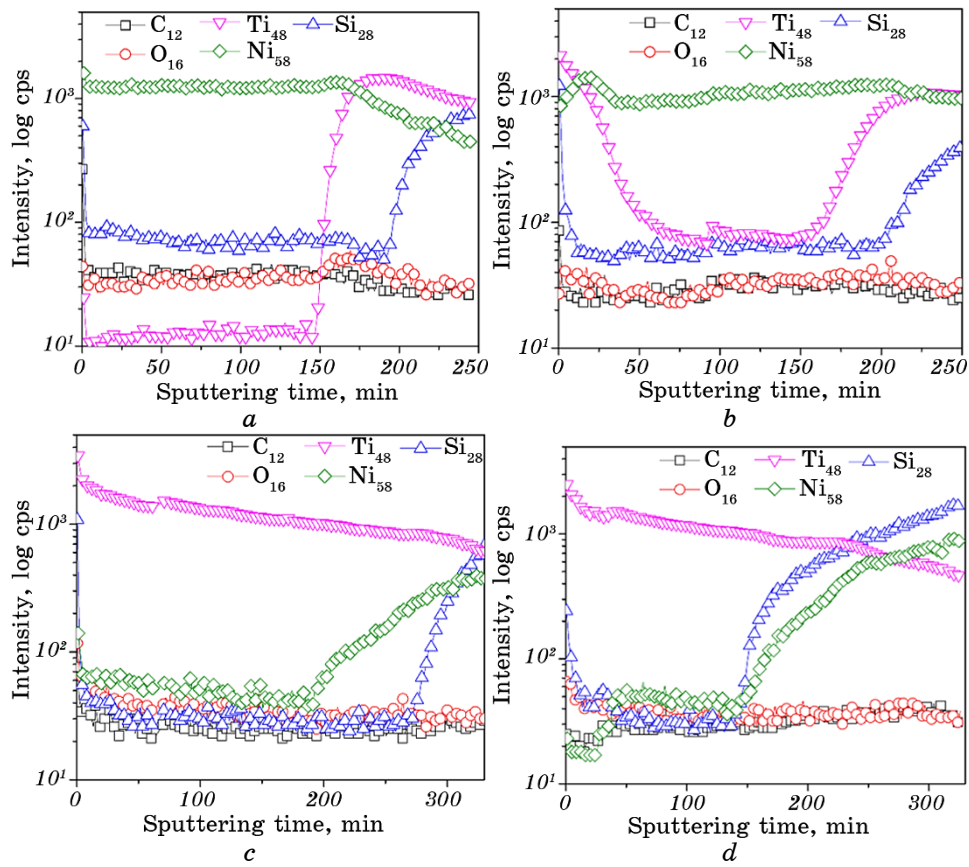


Fig. 3. SIMS elemental distribution of the as-deposited thin Ni/Ti (*a*) and Ti/Ni (*c*) films, as well as after annealing at 500°C for 1 hour (*b*, *d*, respectively).

For the case of Ti/Ni bilayer (Figure 3, *d*), the annealing at 500°C does not affect the initial depth distribution of Ti, whereas the interface between Ni layer and Si substrate completely vanishes and mutual intermixing of these layers is clearly observed. This observation is well agreed with the XRD data and affirms the NiSi silicide formation during annealing. Therefore, no visible marks of interdiffusion between Ti and Ni layers were observed in Ti/Ni stack, and the applied heat treatment in vacuum does not lead to the formation of NiTi intermetallics.

Ni–Ti thin-film system exhibits a large negative Gibbs energy of mixing, which contributes to the interfacial solid-state reactions and amorphization taking place even under local heating conditions [22]. However, the Ni–Ti amorphization could lead to a rise of Gibbs free energy and slowdown of the diffusion processes [23]. In the present case, the Ti layer has been formed in the amorphous state right after deposition and remained amorphous even after annealing at elevated temperatures, so that can affect the Ni reaction with silicon substrate instead of Ni–Ti interdiffusion. From the thermodynamic point of view, the formation of NiSi monosilicide is more preferable since it has lower enthalpy of formation (ranging from -42.4 kJ/mole to -67.3 kJ/mole [17]) as compared to the Ni_xTi_y intermetallic phases (-25.3 ± 1.7 kJ/mole for NiTi₂, -31.1 ± 1.1 kJ/mole for NiTi and -43.8 ± 1.6 kJ/mole for Ni₃Ti, respectively [24]).

4. CONCLUSIONS

This study is aimed to explore the effect of Ni and Ti layers arrangement on the diffusion and phase formation in submicron Ni/Ti and Ti/Ni films magnetron sputtered on Si (100) single-crystal substrate and next annealed up to 600°C in a vacuum. XRD data revealed the formation of polycrystalline Ni phase and amorphous Ti in both systems after deposition. However, the significant discrepancy between studied bilayers has been observed in the diffusion behaviour of its components upon heat treatment. When Ni is applied as a top layer, the vacuum annealing leads to the overwhelming Ti atomic diffusion towards the outer surface through the Ni grain boundaries and its agglomeration at the surface. This process is likely induced by the high affinity of Ti to oxygen. On the other hand, in the case of annealing of a film with Ti top layer, no interdiffusion between Ni and Ti layers is taking place, while Ni completely consumes in reaction with Si substrate. Therefore, the diffusion-induced phase formation in Ni–Ti bilayers strongly depends on the spatial layers arrangement which should be taken into account and adjusted depending on the application goals.

This work was supported by the Grant (No. 0121U110283) from the

Ministry of Education and Science of Ukraine.

REFERENCES

1. J. Sevcikova and M. Pavkova Goldbergova, *Biometals*, **30**, No. 2: 163 (2017).
2. M. Mehrpouya and H. Cheraghi Bidsorkhi, *Micro Nanosystems*, **8**, No. 2: 79 (2016).
3. A. Behera and S. Aich, *Surf. Interface Analysis*, **47**, No. 8: 805 (2015).
4. E. Horache, J. Van Der Spiegel, and J. E. Fischer, *Thin Solid Films*, **177**, Nos. 1–2: 263 (1989).
5. S. P. Murarka, *Intermetallics*, **3**, No. 3: 173 (1995).
6. N. Sharma, K. K. Jangra, and T. Raj, *Proc. Institution of Mechanical Eng., Part L: J. Materials: Design Applications*, **232**, No. 3: 250 (2018).
7. H. Cho, H. Y. Kim, and S. Miyazaki, *Sci. Technol. Adv. Mater.*, **6**, No. 6: 678 (2005).
8. T. Lehnert, H. Grimmer, P. Böni, M. Horisberger, and R. Gotthardt, *Acta Mater.*, **48**, No. 16: 4065 (2000).
9. T. Lehnert, S. Tixier, P. Böni, and R. Gotthardt, *Mater. Sci. Eng. A*, **273**: 713 (1999).
10. H. Aboulfadl, F. Seifried, M. Stueber, and F. Muecklich, *Mater. Lett.*, **236**: 92 (2019).
11. T. Krist, M. Briere, and L. Cser, *Thin Solid Films*, **228**, Nos. 1–2: 141 (1993).
12. A. Behera, S. Aich, A. Behera, and A. Sahu, *Mater. Today: Proc.*, **2**, Nos. 4–5: 1183 (2015).
13. A. Behera and S. Aich, *Surf. Interface Analysis*, **47**, No. 8: 805 (2015).
14. L. Neelakantan, S. Swaminathan, M. Spiegel, G. Eggeler, and A. W. Hassel, *Corrosion Sci.*, **51**, No. 3: 635 (2009).
15. P. Scherrer, *Bestimmung der Inneren Struktur und der Größe von Kolloidteilchen mittels Röntgenstrahlen* [Determination of the Internal Structure and Size of Colloidal Particles Using X-Rays] (Berlin: Springer: 1912), p. 387 (in German).
16. H. J. Lee and A. G. Ramirez, *Appl. Phys. Lett.*, **85**, No. 7: 1146 (2004).
17. M. E. Schlesinger, *Chem. Rev.*, **113**, No. 10: 8066 (2013).
18. F. Deng, R. A. Johnson, P. M. Asbeck, S. S. Lau, W. B. Dabbelday, T. Hsiao, and J. Woo, *J. Appl. Phys.*, **81**, No. 12: 8047 (1997).
19. A. J. Saldivar-Garcia and H. F. Lopez, *Metallurgical Mater. Trans. A*, **35**, No. 8: 2517 (2004).
20. Zoleikha Hajizadeh, Reza Taheri-Ledari, and Fereshteh Rasouli Asl, *Heterogeneous Micro and Nanoscale Composites for the Catalysis of Organic Reactions* (Ed. A. Maleki) (Elsevier: 2022), p. 33.
21. S. Perusin, D. Monceau, and E. Andrieu, *J. Electrochem. Society*, **152**, No. 12: E390 (2005).
22. A. J. Cavaleiro, R. J. Santos, A. S. Ramos, and M. T. Vieira, *Intermetallics*, **51**: 11 (2014).
23. T. Mousavi, M. H. Abbasi, and F. Karimzadeh, *Mater. Lett.*, **63**, Nos. 9–10: 786 (2009).
24. Z. Moser, W. Gąsior, K. Rzyman, and A. Dębski, *Archives of Metallurgy and Materials*, **51**, No. 4: 606 (2006).

PACS numbers: 61.72.Bb, 61.72.Lk, 66.30.Ny, 68.35.Fx, 81.40.Vw, 81.70.Bt, 81.70.Cv

Mechanism of Diffusion-Zone Formation at the Al–Fe Phase Interface under Impact-Loading Conditions

O. M. Soldatenko^{*,**}, O. V. Filatov^{*,**}, B. N. Mordyuk^{*,**},
and S. M. Soldatenko^{**}

^{*}*G. V. Kurdyumov Institute for Metal Physics, N.A.S. of Ukraine,
36 Academician Vernadsky Blvd.,
UA-03142 Kyiv, Ukraine*

^{**}*National Technical University of Ukraine
‘Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute’,
37 Peremohy Ave.,
UA-03056 Kyiv, Ukraine*

A molecular dynamics study in combination with experimental research is applied for investigation of diffusion-zone formation on the phase interface between aluminium-based alloy Д16 (2024) and Fe-alloyed layer on its surface formed in the process of ultrasonic impact treatment (UIT) of Д16 alloy by Armco-iron pin. The formation of surface-layer structure, its thickening and diffusion zone formation between base material and alloyed layer is studied by scanning electron microscopy and energy-dispersive x-ray spectroscopic analysis of cross-section of treated samples. In the UIT process, the microstructure in the surface layer becomes finely fragmented and the diffusion zone becomes thicker with increasing of UIT duration. The molecular dynamics simulation is applied to investigate atom behaviour on the phase interface between Al- and Fe-layers, to observe defect formation and its migration in the process of impact loading, which contributes to the formation of diffusion zone and restructuring of near-phase interface layers.

Key words: impact treatment, dislocations, molecular dynamics, diffusion-zone, alloying, surface structure.

За допомогою методи молекулярної динаміки та експериментальної мето-

Corresponding author: Oleksandr Valentynovych Filatov
E-mail: filatov@imp.kiev.ua

Citation: O. M. Soldatenko, O. V. Filatov, B. M. Mordyuk, and S. M. Soldatenko, Mechanism of Diffusion-Zone Formation at the Al–Fe Phase Interface under Impact-Loading Conditions, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **45**, No. 1: 65–73 (2023).
DOI: [10.15407/mfint.45.01.0065](https://doi.org/10.15407/mfint.45.01.0065)

дики з використанням ультразвукового ударного оброблення алюмінійового стопу Д16 бойком із армко-заліза досліджено механізми утворення дифузійної зони на межі поділу між матеріалом-осною та легованим шаром, утвореним внаслідок оброблення. Формування структури поверхневого шару, зміну його товщини було досліджено за допомогою сканувального електронного мікроскопу. Також проведено хемічну мікрорентгеноспектральну аналізу поперечного перерізу оброблених зразків для дослідження товщини дифузійної зони між матеріалом основи та легованим шаром. Встановлено, що в процесі ультразвукового ударного оброблення стопу Д16 бойком із армко-заліза товщина легового шару зростає, а його мікроструктура подрібнюється зі збільшенням тривалості оброблення. Товщина утвореної дифузійної зони на межі поділу між матеріалом-осною та легованим шаром також зростає. Методом молекулярної динаміки досліджено поведінку атомів на межі поділу Al–Fe у процесі ударного навантаження та встановлено, що наявність межі поділу сприяє дефектоутворенню та взаємній міграції атомів у такій системі, що приводить до формування дифузійної зони та зміни структури в прилеглих до межі поділу шарах.

Ключові слова: ударне оброблення, дислокації, молекулярна динаміка, дифузійна зона, легування, поверхнева структура.

(Received September 2, 2022; in final version, November 2, 2022)

1. INTRODUCTION

Depending on required properties, most metals and metal composites undergo thermal or mechanical treatments before exploitation. Thermal treatment mostly provides close to homogeneous microstructure of materials because of completed diffusion processes. Mechanical treatment mainly leads to strain hardening of materials. The significant property of constructive materials is surface hardness obtained by surface alloying with the following mechanical treatment. One useful example of such procedure is ultrasonic impact treatment (UIT) of aluminium-based alloy by the iron pin [1–3]. As shown, the surface alloying takes place by iron cladding on the aluminium-based specimen in the process of ultrasonic impact loading [4]. Impact treatment provides defect formation and atom migration on the phase interface and those atom-transfer processes are mechanically activated, as mechanical activated diffusion described in [5–7].

The main aim of this work is to study how does the mechanical alloying by UIT with Armco-iron pin contributes to the formation of diffusion zone on the phase interface between aluminium-based alloy Д16 and alloyed by Fe layer and what processes underlie it.

This work aims to reveal the contribution of the mechanical alloying by UIT with Armco-iron pin to the formation of diffusion zone on the phase interface between aluminium-based alloy Д16 and alloyed by Fe layer. The underlying processes are particularly addressed.

2. MATERIALS AND METHODS

Two samples of an aluminium-based alloy Д16 were treated using UIT by Armco-Fe pin in air conditions. The amplitude of the ultrasonic transducer was 25 μm , the treatment times were 90 s and 180 s. Treated samples were studied by the scanning electron microscope (SEM) Tescan Vega 3 to find out changings of near-surface microstructure and the thickness of alloyed layer. Energy-dispersive x-ray spectroscopic (EDS) analysis of cross-sections for both samples were done by EDS microanalyser OXFORD X-MAX 50 mm^2 to study out the thickness of the diffusion zone on the phase interfaces. SEM parameters were as follow: high voltage (HV) was 20 kV, magnification (Mag) was 10000, beam intensity (BI) was 13, working distance (WD) was 15 nm, accelerating current (AC) was 450 pA, spot size (SS) for EDS chemical analysis was 180 nm.

Another part of research was a molecular dynamics study of the interface region between f.c.c. Al and b.c.c. Fe under impact loading for better understanding of defect occurring and mass-transfer processes in near-surface layers under UIT. The model was built using modified embedded-atom method for describing interatomic interactions [8]. The modelled samples consisted of a big layer of Al (18.6 nm in X direction, 22.2 nm in Y direction and 3.1 nm in Z direction) and a layer of Fe with the same dimensions in X and Z directions and different thickness (7 nm, 21 nm, 63 nm) in Y direction in order to sample. The impact loading was realized by displacing of fixed atom layer on the surface of modelled sample in the only X direction. Another two directions (Y and Z) were built with the periodic boundary conditions. The molecular dynamics models were studied at temperature 300 K with previous slow heating of the modelled samples from 0 K to 300 K and next atom displacing. The equilibrium lattice parameters at 0 K and 300 K for Al and Fe, modelled using potential [8], were calculated (Table 1) by establishing zero stresses in a calculating cell.

Given deformation rate, contributing by atom displacing, in modelled samples was of 13 m/s that is close to the deformation rate under UIT. Full modelling time, including heating and atom displacing was of 66 ps, modelling time step was of 0.003 ps.

Images of modelled samples and some analysis of dislocations were

TABLE 1. Al and Fe equilibrium lattice parameters at different temperatures.

Temperature, K	Lattice parameter a , Å	
	Al	Fe
0	4.0335	2.8553
300	4.0377 (4.04 [9])	2.8572 (2.86 [9])

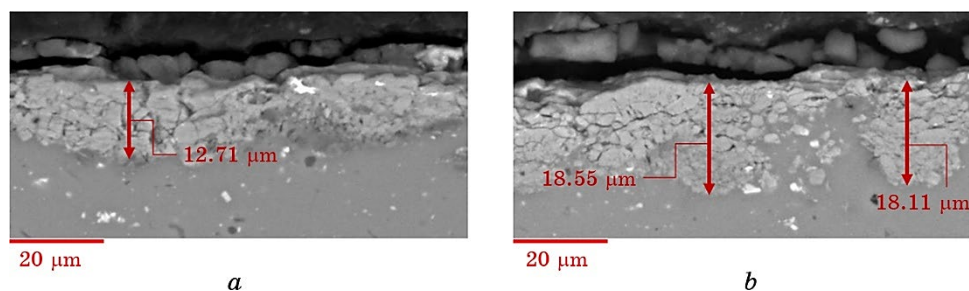


Fig. 1. The under-layer structure and the thickness of alloyed layer in D16 alloy after ultrasonic impact treatment by Armco-iron pin during: 90 s (a), 180 s (b).

made with the help of OVITO package [10].

3. RESULTS AND DISCUSSION

In the process of UIT, the surface layer of D16 alloy covers by iron layer, forming a Fe-alloyed layer of Al, and following impact-loading leads to the Fe-alloyed layer thickening. According to SEM data, the thicknesses of alloyed layers are as follow: 12.7 μm after 90 s of treatment and 18.1–18.5 μm after 180 s of treatment (Fig. 1).

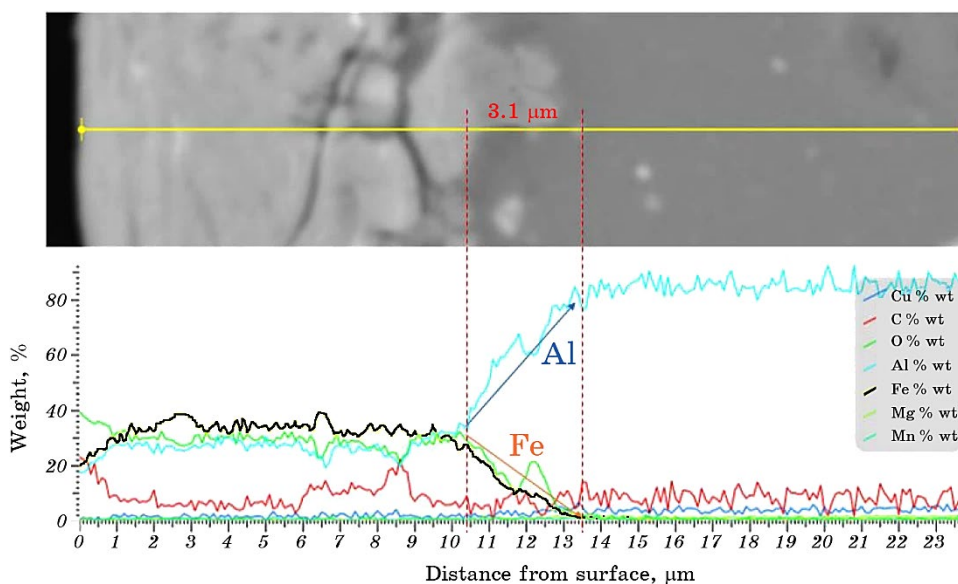


Fig. 2. The formation of diffusion zone in D16 alloy after ultrasonic impact treatment by Armco-iron pin during 90 s.

In addition to thickening of alloyed layer with the duration of UIT, the surface structure becomes more dispersive, as can be seen from the comparison between Fig. 1, *a* and *b*. It may be caused by defect formation and its migration in near surface layers in the process of impact loading.

Chemical analysis of cross section of D16 alloy after Armco-iron pin UIT shows the formation of diffusion zone under alloyed layer near surface of specimen (Fig. 2, 3). The diffusion zone provides better adhesion between alloyed layer and base material.

As can be seen from the concentration profiles, the thickness of the diffusion zone after 90 s of UIT is 3.1 μm (Fig. 2), the thickness of the diffusion zone after 180 s of UIT is 4.6 μm (Fig. 3). In some cases, where the near-surface layer is more dispersed after 180 s of impact treatment, the diffusion zone thickness increases up to 7.5 μm .

A near-surface layer is not homogeneous and Fe forms segregations in the near-surface volume of aluminium alloy. Moreover, a small amount of Al segregates closely to the surface in the Fe-alloyed layer. The grain structure of alloyed layer crashes and grain size decreases with treatment continuance.

For better understanding of occurring on the phase interface processes and processes that lead to the formation of diffusion zone a molecular dynamics study has been applied.

At the beginning of modelling, f.c.c. structured Al atoms on the

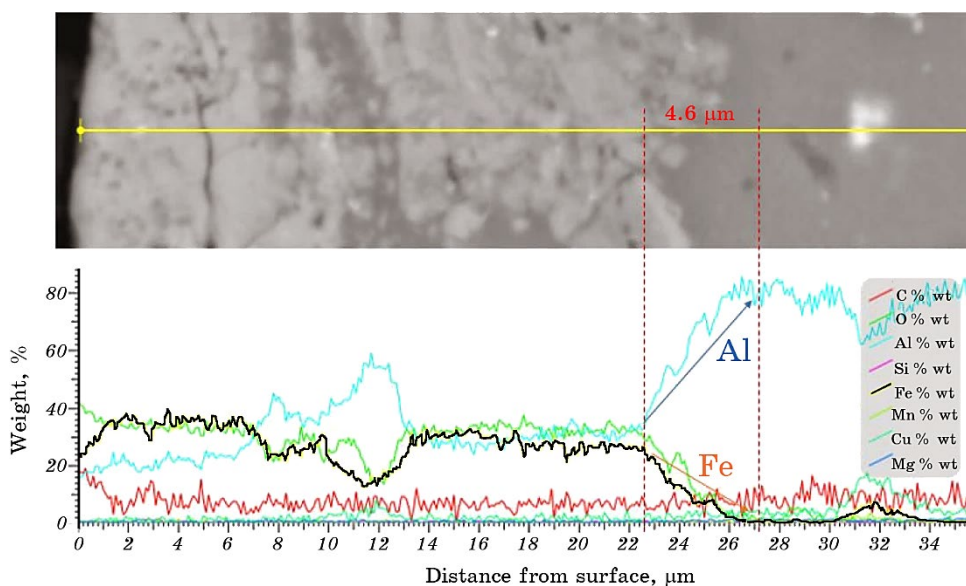


Fig. 3. The formation of diffusion zone in D16 alloy after ultrasonic impact treatment by Armco-iron pin during 180 s.

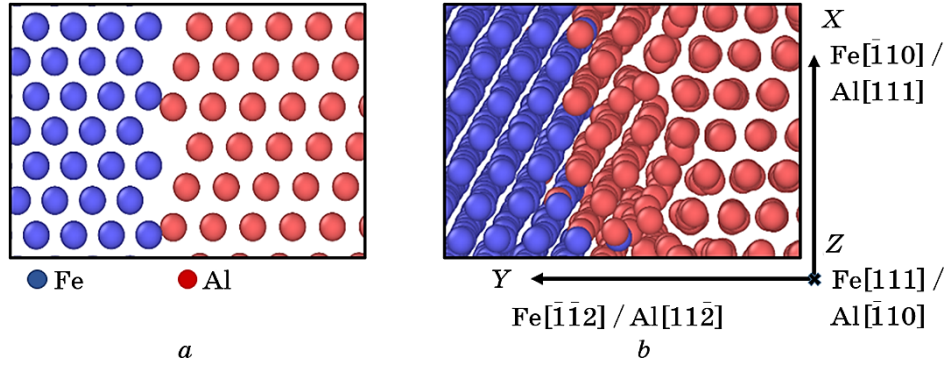


Fig. 4. A rebuilding of f.c.c. Al structure into b.c.c. on the phase interface Al–Fe (a part of modelled sample): initial lattice (*a*), after relaxation (*b*).

phase interface Al–Fe reconstructs into b.c.c. structured (Fig. 4) in the process of heating for three modelled samples with the different Fe-layer thickness.

Such Al structure transformation on the phase interface occurs because of more weight and higher binding energy of Fe atoms than Al atoms (that is why Fe atoms attract the nearest Al atoms to themselves). Besides, difference in lattice structures leads to the formation of a big amount of crystal defects. The subsequent impact treatment is a reason for the formation of point defects (mainly interstitial atoms) and glide dislocations. As the study of the structure in the process of modelling shows, the phase interface is a source of dislocation for-

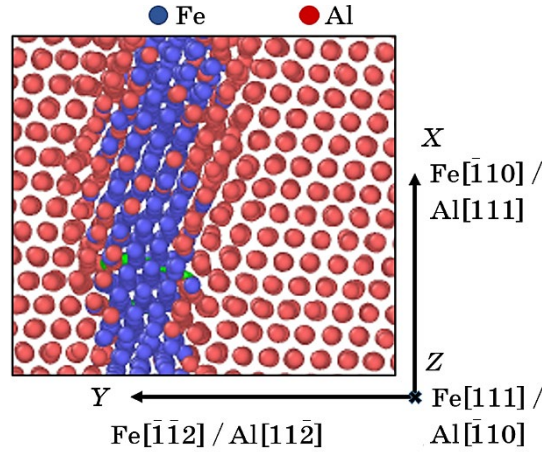


Fig. 5. Atom migration on the phase interface Al–Fe in a sample with 7 nm Fe layer (a part of modelled sample). Green lines are dislocation lines.

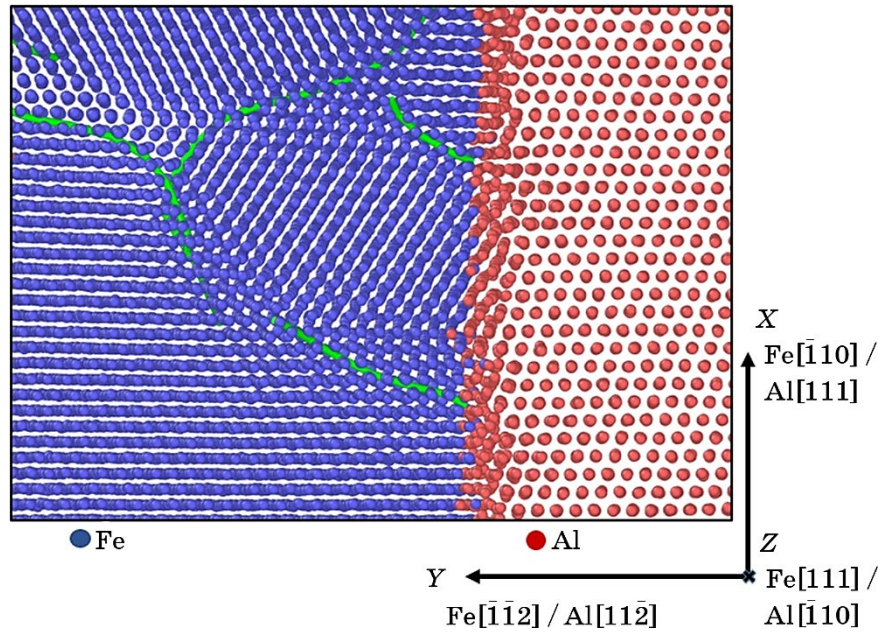


Fig. 6. Restructuring of Fe layer in the process of impact loading modelling (a part of modelled sample). Green lines are dislocation lines.

mation in both materials. During the heating and deformation, Shockley dislocations (Burger's vector $b = (a/6)\langle 112 \rangle$) appear a lot in Al near the phase interface with Fe layer. Dislocations with Burgers vector $b = (a/2)\langle 110 \rangle$ appear in Al layer only in a process of crystal deformation.

In a sample with thin Fe layer (7 nm), where stresses in Fe volume are the highest, a big amount of dislocations ($b = (a/2)\langle 111 \rangle$) in Fe appear during heating, what is not observed for samples with Fe layers 21 nm and 63 nm, where first dislocations appear only after beginning of deformation. Such behaviour of sample with the thinnest Fe layer can be described by a significant contribution of face interface stresses like the influence of surface in nanostructured materials, which leads to the deformation of surface shape and to changings of thermal properties of those materials [11, 12].

Moreover, plastic deformation in modelled samples promotes the mutual migration of atoms on the phase interfaces. Defects, especially dislocations, occurring on phase interfaces, help to transfer diffused (interstitial) atoms into the volume of material in the way described in [5, 6].

There was observed that the mutual atom migration on the phase interface is more active in a case of the thinnest Fe layer (Fig. 5), because

the thickness of that layer is not enough for the phase interface stress relaxation in its volume and a large amount of compression and tension zones, in addition to defect formation, contributes to atom migration.

Besides, dislocation amount in Fe layers increases with the deformation time. It contributes to the appearance of grain structure, and this structure begins more dispersive with increasing of deformation time (Fig. 6).

By the way, dislocation formation in Fe is much higher in a case of thicker Fe layers. In this case two kinds of dislocations with Burgers vectors $b^1 = (a/2)\langle 111 \rangle$ and $b^2 = a\langle 100 \rangle$ appear in Fe layers. Those dislocations in Fe in addition to dislocations in Al, formed through the deformation process, can promote the accelerated mass-transfer on the phase interface Al–Fe forming the diffusion zone and contributing good adhesion of alloyed layer with the base material. Besides, the redundancy of vacancy formation, which occurs on the phase interface, contributes to the accelerating of diffusion processes in real crystals, but vacancy mechanism of diffusion is not high speeded as a dislocation mechanism and is not realized in the modelled samples due to short time of modelling.

4. CONCLUSIONS

The UIT processing of D16 alloy by the Armco-iron pin leads to the formation of alloyed layer on the surface of base material. The thickness of alloyed layer increases with the treatment duration and is 12.7 μm after 90 s of treatment and 18.1–18.5 μm after 180 s of treatment.

Impact treatment contributes to the formation of diffusion zone on the phase interface between aluminium alloy and Fe-alloyed layer, which provides better adhesion of alloyed layer with the base material. The thickness of the diffusion zone is mostly 3.1 μm after 90 s of UIT and 4.6 μm after 180 s of UIT.

The molecular dynamics research of atoms behaviour on the phase interface between f.c.c. structured Al and b.c.c. structured Fe under impact deformation showed that the phase interface is a source for the dislocation formation in both materials, which leads to the mutual atoms migration through the face interface and can contribute to the accelerated mass-transfer under impact treatment in the processed sample in addition to the redundancy of vacancy formation on the phase interface in real crystals.

REFERENCES

1. M. O. Vasylyev, B. M. Mordyuk, S. I. Sidorenko, S. M. Voloshko, and A. P. Burmak, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **39**, No. 1: 49 (2017) (in Ukrainian).

2. M. O. Vasylyev, B. M. Mordyuk, S. I. Sidorenko, S. M. Voloshko, A. P. Burmak, and N. V. Franchik, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **39**, No. 8: 1097 (2017) (in Ukrainian).
3. M. A. Vasylyev, B. N. Mordyuk, S. I. Sidorenko, S. M. Voloshko, and A. P. Burmak, *Surf. Eng.*, **34**, Iss. 4: 324 (2018).
4. M. O. Vasylyev, B. M. Mordyuk, S. I. Sidorenko, S. M. Voloshko, and A. P. Burmak, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **37**, No. 12: 1603 (2015) (in Ukrainian).
5. O. V. Filatov and O. M. Soldatenko, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **42**, No. 1: 1 (2020).
6. D. A. Kropachev, A. E. Pogorelov, and A. V. Filatov, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **35**, No. 6: 793 (2013) (in Russian).
7. O. Filatov, A. Pogorelov, D. Kropachev, and O. Dmitrichenko, *Defect Diffusion Forum*, **363**: 173 (2015).
8. M. I. Mendeleev, D. J. Srolovitz, G. J. Ackland, and S. Han, *J. Mater. Res.*, **20**: 208 (2005).
9. E. R. Jette and F. Foote, *J. Chem. Phys.*, **3**, Iss. 10: 605 (1935).
10. A. Stukowski, *Modell Simul. Mater. Sci. Eng.*, **18**: 015012 (2010).
11. O. Filatov, S. Soldatenko, and O. Soldatenko, *Appl. Nanosci.*, **9**: 853 (2018).
12. O. Filatov and O. Soldatenko, *Appl. Nanosci.*, **10**: 4827 (2020).

PACS numbers: 06.60.Vz, 61.72.Ff, 62.20.fg, 66.10.cg, 68.08.-p, 81.20.Vj, 81.30.Fb

Структура високоентропійних прилютків і лютованих швів на основі перехідних *d*-металів

С. В. Максимова, В. Е. Сухоярський

*Інститут електрозварювання ім. Є. О. Патона НАН України,
вул. Казимира Малевича, 11,
03150 Київ, Україна*

Удосконалення та прогрес в області створення конструкцій відповідального призначення в різних галузях промисловості спонукає наукову спільноту до вдосконалення та розробки нових матеріалів з підвищеними експлуатаційними характеристиками, які поєднують високу міцність, твердість з високою пластичністю за кімнатної та підвищених температур, корозійну стійкість та інші важливі фізико-механічні властивості. Постійний пошук і фундаментальні дослідження в даній області привели до появи нового унікального класу матеріалів — високоентропійних сплавів — складних багатокомпонентних систем, які мають високий ентропійний фактор і характеризуються (переважно) структурою твердих розчинів. В останні роки велику увагу приділяють не тільки розробці конструкційних високоентропійних матеріалів, а й створенню високоентропійних прилютків, які застосовують для одержання нероз’ємних з’єднань шляхом лютування. В даному огляді представлено структуру високоентропійних прилютків (на основі перехідних *d*-елементів) з однофазною структурою твердого розчину, евтектичною, які сумісні з основним металом і забезпечують необхідний температурний інтервал лютування, хороший рівень його змочування та механічні характеристики лютованих з’єднань. Розглянуто особливості формування структури лютованих з’єднань із застосуванням високоентропійних прилютків за наявності градієнту концентрацій і взаємних дифузійних процесів на міжфазній межі й одержання високоентропійних кристалічних структур у лютованих з’єднаннях.

Corresponding author: Svitlana Vasylivna Maksymova
E-mail: maksymova.svitlana15@ukr.net

*E. O. Paton Electric Welding Institute, N.A.S. of Ukraine,
11 Kazymyr Malevych Str., UA-03150 Kyiv, Ukraine*

Citation: S. V. Maksymova and V. E. Sukhoyars’kyi, Structure of High-Entropy Solders and Soldered Seams Based on Transition *d*-Metals, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **45**, No. 1: 75–93 (2023) (in Ukrainian). DOI: [10.15407/mfint.45.01.0075](https://doi.org/10.15407/mfint.45.01.0075)

ному шві.

Ключові слова: високоентропійний прилюток, лютування, лютований шов, мікроструктура, твердий розчин, евтектика, дифузія.

Improvement and progress in the field of creating structures with a responsible purpose in various branches of industry prompts the scientific community to improve and develop new materials with increased operational characteristics, which combine high strength, hardness with high plasticity at room and elevated temperatures, corrosion resistance and other important physical and mechanical properties. Permanent search and fundamental research in this area led to the emergence of a new unique class of materials—high-entropy alloys—complex multicomponent systems, which have a high entropy factor and are characterized mostly by the structure of solid solutions. In recent years, great attention is paid not only to the development of structural high-entropy materials, but also to the creation of high-entropy solders, which are used to obtain non-separable joints by brazing. This review presents the structure of high-entropy solders based on transition *d*-elements with a single-phase structure of a solid solution, eutectic, which are compatible with the base metal and provide the necessary temperature range of brazing, a good level of its wetting and mechanical characteristics of the soldered joints. The peculiarities of formation of the structure of soldered joints, when using a high-entropy solder, in the presence of a concentration gradient and mutual diffusion processes at the interphase boundary and with obtaining high-entropy crystal structures in the soldered seams are considered.

Key words: high-entropy solder, brazing, soldered seam, microstructure, solid solution, eutectic, diffusion.

(Отримано 15 вересня 2022 р.; остаточн. варіант — 8 листопада 2022 р.)

1. ВСТУП

Однією з актуальних завдань сучасного металознавства є створення нових металічних матеріалів з підвищеними фізико-механічними та експлуатаційними характеристиками, які зумовлені хемічним складом та структурним станом. Тому одержання таких матеріалів вимагає значної уваги і нових підходів при їх проектуванні. Постійний пошук і фундаментальні дослідження наукової спільноти в даній області привели до появи нового унікального класу матеріалів — високоентропійних стопів (ВЕС), складних багатокомпонентних систем, які мають високий ентропійний фактор і містять щонайменше п'ять елементів (а зазвичай їх кількість становить близько десяти і більше), але концентрація жодного з яких не перевищує 35 ат.% [1]. На відміну від традиційних стопів, які мають один чи два базових компонента, а всі інші відіграють роль легувальних домішок, у високоентропійних стопах немає «одного хазяїна», тобто не можна сказати, що це стоп на основі якогось конкретного еле-

менту [2].

У даній роботі представлено огляд літературних даних з високоентропійних прилутків на базі d -елементів, які характеризуються (в вихідному стані) структурою твердого розчину або евтектики. Показано особливості формування структури швів в умовах високотемпературного лютування за наявності градієнта концентрацій і взаємних дифузійних процесів на міжфазній межі прилуток–основний метал.

2. КЛАСИФІКАЦІЯ СТОПІВ ЗА ЕНТРОПІЄЮ ЗМІШАННЯ

Наразі створено низку високоентропійних стопів на базі різних систем: FeCoNiCrMn [3], CrMnFeCoNi, CrMnFeCoNi₂Cu [4], FeCrNiCoMnAl, TiZrHfNbTa [5], AlCrFeCoNiCu [6], TiZrVCrNiCuFeSnSi, CrMoVTaTiNiNbSi, NbCrAlTiZrSi, TiSiAlX [2, 6], AlCrFeCoNiCu, AlCuCrFeSi, AlCuCrSiMnTi, AlCuFeCrMnNiMg та інших [1–9]. Вони характеризуються унікальними механічними властивостями: високою пластичністю, твердістю, міцністю при підвищеній (криогенній) температурі, корозійною стійкістю, дрібнодисперсною структурою і покращеними ливарними властивостями [6–9].

З фізичної точки зору багатокомпонентний стоп буде високоентропійним, якщо його ентропійний фактор $T\Delta S$ (за формулою Гіббса $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$) більший, ніж ентальпія утворення (ΔH) найстійкішого хемічного з'єднання в подвійних та потрійних діяграмах стану елементів, що утворюють дану систему [1]. Як правило, одержання таких матеріалів базується на мінімізації енергії Гіббса, що є найпоширенішою методою прогнозування термодинамічних фаз, які мають мінімум енергії. Інтерметалідні фази характеризуються низькою ентропією і високою ентальпією утворення в порівнянні з твердими розчинами [10]. А в енергії Гіббса випадкових твердих розчинів переважає конфігураційна ентропія, яка розраховується за формулою [10]:

$$S = -R \sum x_i \ln x_i,$$

де S — конфігураційна ентропія, x_i — молярна доля елементу i , R — газова постійна.

З формули випливає, що збільшення конфігураційної ентропії може бути досягнуто за рахунок збільшення кількості складових елементів з еквімолярним співвідношенням (рис. 1, *a*).

При класифікації за ентропією змішання багатокомпонентні стопи поділяють на низько-, середньо- і високоентропійні (рис. 1, *б*). Максимальна конфігураційна ентропія 5-елементного ВЕС становить $1,61R$ (для еквімолярного стопу), але мінімальне значення — $1,39R$ (для стопу з 5% А, 5% В, 20% С, 35% D і 35% E) [12–14].

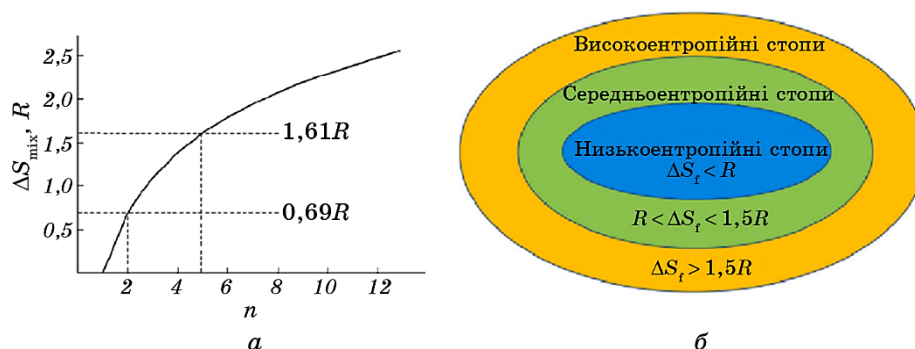


Рис. 1. Зміна ентропії змішання еквіатомового стопу в залежності від кількості складових елементів (а) і умовна схема класифікації високоентропійних стопів (б) [11, 12].

Fig. 1. Change in the entropy of mixing of an equiatomic alloy depending on the number of constituent elements (a) and a conventional classification scheme for high-entropy alloys (б) [11, 12].

До середньоентропійного належить трикомпонентний еквіатомний стоп CrCoNi з однофазною структурою твердого розчину (ГЦК-ґратницею). Він характеризується високою міцністю за кімнатної температури (1 ГПа), а при криогенній температурі вона підвищується до 1,3 ГПа [15].

За визначенням Miracle [16] є низка основних елементів, які найбільш часто використовують для створення ВЕС (рис. 2).

3. СТРУКТУРА ВИСОКОЕНТРОПІЙНИХ СТОПІВ НА БАЗІ d-ЕЛЕМЕНТІВ

Структура високоентропійних еквіатомних стопів характеризується наявністю твердих розчинів, що мають ОЦК- або ГЦК-ґратницю, яка дуже часто спотворена, що і забезпечує стопу унікальні властивості. Відомо [10], що наявність ГЦК-ґратниці сприяє високій пластичності, але не забезпечує достатньо високу плинність і твердість на противагу ОЦК-ґратниці. Формування структури твердих розчинів і відсутність інтерметалідних фаз в стопах зумовлені високою ентропією змішання за еквімолярної або майже еквімолярної пропорції, що є основною концепцією, яка лежить в основі створення ВЕС [10, 13, 17, 18]. Наявні класичні правила утворення твердих розчинів (за Юм-Розері) дещо розширені при одержанні високоентропійних стопів, в яких кожен атом складового елементу має рівну ймовірність зайняти любе положення в кристалічній ґратниці. Згідно [7] є 3 основні принципи утворення твердих розчинів в ВЕСах: для одержання високої ентропії змішання необхідно, щоб число

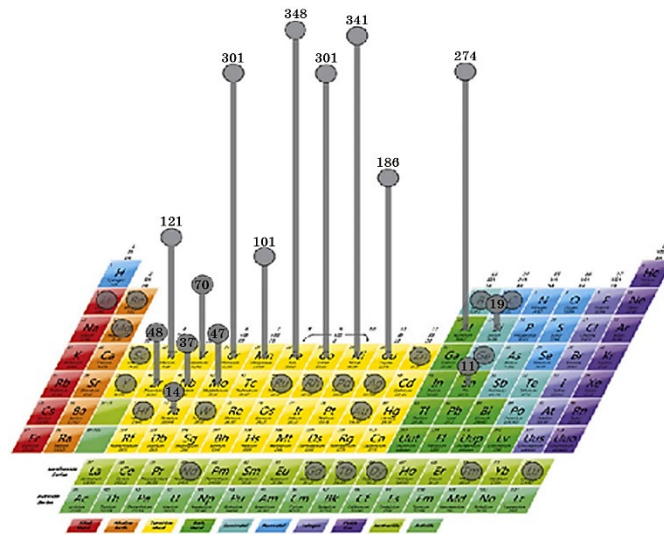


Рис. 2. Статистика використання хімічних елементів в багатокомпонентних високоентропійних стопах [16].

Fig. 2. Statistics of various elements used in multiple HEA compositions [16].

складових елементів було не менше п'яти; максимальна різниця атомових радіусів елементів має не перевищувати 12% ;

$$\delta = 100 \left(\sum_{i=1}^n c_i \left(1 - \frac{r_i}{r} \right) \right)^{1/2},$$

звідки середній радіус дорівнює $r = \sum_{i=1}^n c_i r_i$, c_i — концентрація i -го

елементу, r_i — радіус i -го елементу; ентальпія змішання має змінюватися в діапазоні від -40 до 10 кДж·К·моль $^{-1}$,

$$\Delta H_{\text{mix}} = \sum_{i=1, j \neq i}^n \Omega_{ij} c_i c_j, \text{ звідки } \Omega_{ij} = 4\Delta H_{\text{mix}}^{\text{AB}},$$

$4\Delta H_{\text{mix}}^{\text{AB}}$ — ентальпія змішання бінарного рідкого еквіатомового стопу АВ.

До не менш важливої характеристики належить електронегативність, яка має бути теж близькою для хімічних елементів, що входять до складу високоентропійного стопу [14].

На сьогодні частина науковців прийшла до висновку, що ВЕС не обов'язково має бути твердим розчином. Критична аналіза і вивчення основних ефектів в високоентропійних стопах (ентропії змішання, спотворення ґратниці, в'ялої дифузії і ефекту коктейлю)

привів до розширення нееквіатомового простору і до класифікації таких стопів із урахуванням композиційних і мікроструктурних підходів та до появи загального терміну — «комплексні концентровані стопи» (латуні, бронзи, а також евтектичні високоентропійні) [17]. Наразі ентропія змішання не є достатньою і необхідною умовою фазоутворення високоентропійних стопів і в структурі високоентропійного стопу допускається присутність незначної кількості часточок інших фаз. Відповідно і розширився перелік основних параметрів, за якими можна класифікувати ВЕС [17]: мікроструктурою (нанокристалічною, аморфною, або полікристалічною (яка може бути однофазною або багатофазною і може містити незначну кількість фаз Лавеса (C_{14} , C_{15}), сигма-фази (типу $FeCr$) мю-фази (типу Fe_7Mo_6), R -фази (типу $Mo_3Fe_5Cr_2$); кристалічною ґратницею (ГЦК, ОЦК, ГЦП), складовими елементами, наприклад, d -перехідними металами (Al, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Ti та V) [19], тяжкотопкими металами (для високотемпературного застосування), легкими елементами, дорогоцінними металами та за густиною. При класифікації ВЕС за мікроструктурою визначено, що висока конфігураційна ентропія також сприяє формуванню аморфної мікроструктури в об'ємному аморфному склі [20, 21]. Одержанню високоентропійного еквіатомового стопу $Pd_{20}Pt_{20}Cu_{20}Ni_{20}P_{20}$ в аморфному стані сприяє той факт, що складові елементи характеризуються аналогічною хемічною природою, їхні атомові радіуси мало відрізняються і з п'яти складових елементів, щонайменше два мають однакові величини [21].

До найбільш досліджених відноситься однофазний стоп Кантора $CoCrFeMnNi$ з ГЦК-ґратницею, що має високу ентропію змішання і містить d -перехідні метали [19], які застосовуються при виготовленні багатьох інших стопів.

Відомо, що фазовий склад двокомпонентних стопів визначають бінарні діаграми стану металевих систем, але при визначенні фазового складу багатокомпонентних систем (ВЕС) виникають труднощі. Оскільки, повністю досліджені четверні і п'ятірні системи металів зустрічаються не часто, тому при створенні ВЕС активно користуються екстрапольованими діаграмами, які одержано шляхом моделювання з застосуванням методи «CALPHAD». Ймовірність формування багатофазної структури в багатокомпонентному ВЕС можлива за наявності проміжних фаз (хемічних сполук) при топленні бінарної системи. Багатофазні структури також можуть формуватися завдяки проведенню термомеханічного оброблення, що показано на стопі Кантора і стопах системи $Al_xCoCrFeNi$ [18, 22, 23]. Аналіза властивостей різних матеріалів показує, що в багатофазних високоентропійних системах спостерігається краще поєднання механічних характеристик, в тому числі межі плинності та пластичності (рис. 3).

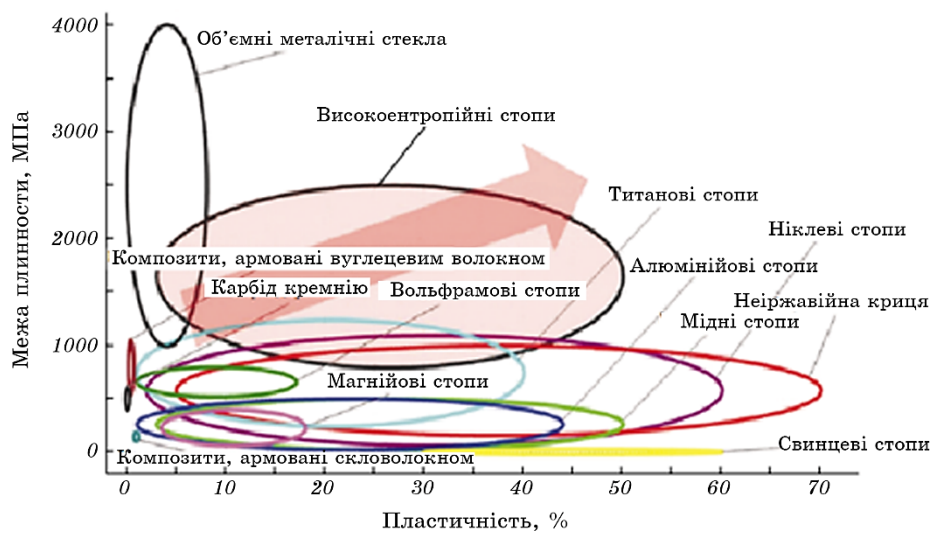


Рис. 3. Кореляція межі плинності та пластичності (за кімнатної температури) для різних матеріалів [24].

Fig. 3. Correlation of yield strength and plasticity (at room temperature) for various materials [24].

4. ЗАСТОСУВАННЯ ВИСОКОЕНТРОПІЙНИХ ПРИЛЮТКІВ ЗІ СТРУКТУРОЮ ТВЕРДОГО РОЗЧИНУ

Підвищення ефективності експлуатації конструктивних елементів в різних галузях промисловості досягається за рахунок застосування нових перспективних високоміцних і пластичних матеріалів і, відповідно, метод їх з'єднання. Тому в останні роки велику увагу приділяють не тільки розробці конструкційних високоентропійних матеріалів, а й створенню високоентропійних прилутків, які застосовують при одержанні нероз'ємних з'єднань шляхом лютування. При розробці прилутків-ВЕС виникають труднощі, які зумовлені хемічним складом, мікроструктурою, забезпеченням змочування конкретного основного металу і експлуатаційних характеристик лютованих з'єднань. До одного з важливих параметрів прилутку відноситься його температурний інтервал топлення (температура солідусу і ліквідусу), який не повинен перевищувати температуру автономного топлення основного металу і не погіршувати його вихідну структуру, а, відповідно, і фізико-механічні властивості.

Беручи до уваги основну концепцію створення високоентропійних стопів [7, 13, 18], можна припустити, що висока ентропія прилутків-ВЕС буде сприяти формуванню саме твердих розчинів в лютованих швах, а не крихких інтерметалідних фаз (боридів і силіци-

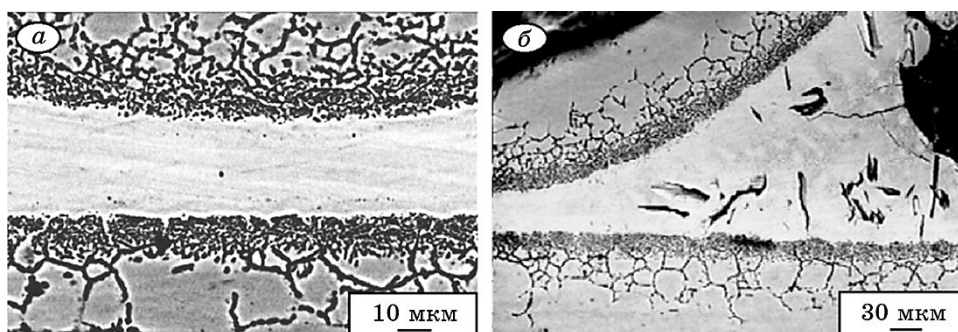


Рис. 4. Мікроструктура центральної зони лютованого шву (а) і галтельної ділянки (б) з'єднань корозійностійкої криці 1X18H10T, одержаних із застосуванням прилутку Ni-7Cr-4,5Si-3Fe-3,2B [26].

Fig. 4. Microstructure of the central zone of the soldered joint (a) and the fillet area (b) of the joint of corrosion-resistant steel 1X18H10T obtained using Ni-7Cr-4.5Si-3Fe-3.2B solder [26].

дів), які відносяться до небажаних складових структур і утворюються, наприклад, при лютуванні ніклевих суперстопів стандартними промисловими прилутками на базі систем Ni-Cr-B і Ni-Cr-B-Si [25, 26]. Окрім того, під час лютування за наявності градієнту концентрацій на міжфазній межі спостерігається дифузія депресанту Бору в основний метал, що приводить до утворення легкотопких евтектик (рис. 4) по межах зерен [26, 27] і до пониження пластичності й експлуатаційних характеристик лютованих з'єднань [28].

Зменшити кількість таких фаз можна шляхом застосування тривалого термічного оброблення, що значно ускладнює процес одержання з'єднань та не забезпечує повного виключення крихкої складової зі структури лютованого шву [29]. Уникнути утворення легкотопких евтектик і інтерметалідних фаз в лютованих швах можливо шляхом застосування інших хемічних елементів-депресантів: Алюмінію, Цирконію (Гафнію) при створенні багатокомпонентних прилутків на базі ніклевої системи [30] або використанням високоентропійних прилутків, які зможуть забезпечити формування структури твердого розчину в лютованому шві.

За результатами досліджень [31] встановлено, що при лютуванні нікелевого суперстопу марки Mar-M 247 еквімолярним високоентропійним прилутком CoCrCuFeNi (рис. 5, а), в якому в якості депресанту використано Галій, в металі лютованого шва формуються дві основні фази твердого розчину на основі ніклю з ГЦК-ґратницею, які характеризуються високим значенням ентропії (1,73 і 1,75R), що дає підстави віднести їх до класу високоентропійних.

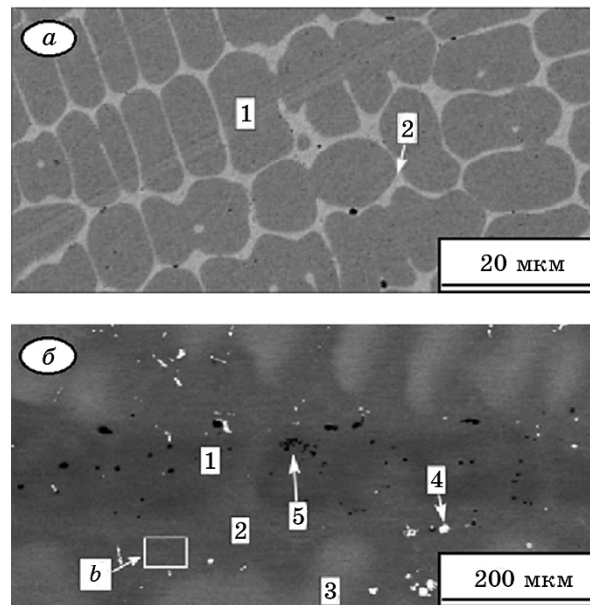


Рис. 5. Мікроструктура прилютку в вихідному стані (а) і лютованого з'єднання нікелевого суперстопу марки Mar-M 247 (б) [31].

Fig. 5. Microstructure of the solder in the initial state (a) and the soldered joint of Mar-M 247 nickel superalloy (b) [31].

Окрім того, по межах зерен твердого розчину спостерігаються дисперсні включення (рис. 5, б) фази на основі системи Ti-Ta та продовгуваті виділення силіцидів Ni_5Si (або GaNi), що підтверджено мікроструктурними дослідженнями та розрахунковими методами з застосуванням програми CALPHAD [31].

Такі структурні особливості лютованих з'єднань забезпечили підвищені механічні характеристики в порівнянні з застосуванням стандартних прилютків BNi-2, BNi-5, MBF 50 (на базі систем Ni-Cr-B і Ni-Cr-B-Si). За температури лютування у 1275°C ($\tau = 30$ хв.) міцність на зсув складала 388 ± 73 МПа за величини зазору у 200 мкм, яку зумовлено товщиною прилютку.

Для зменшення кількості крихких інтерметалідних фаз в лютованих з'єднаннях кераміки (SiC) застосовано високоентропійний прилюток CoFeCrNiCu, який у вихідному стані теж характеризується двофазною структурою (рис. 6, а) та після лютування забезпечує формування високоентропійної структури в шві — значної кількості неупорядкованого твердого розчину з ГЦК-ґратницею [32].

На межі розділу прилюток-основний матеріал формується карбід Хрому в вигляді суцільного шару. Типова мікроструктура лютованого з'єднання містить наступні ГЦК-фази — Cu (твердий роз-

чин), Si (твердий розчин) і Cr_{23}C_6 (рис. 6, б). Міцність на зсув лютуваного з'єднання досягла 60 МПа після лютування за температури у 1180°C з витримкою $\tau = 60$ хв., що значно вище, ніж під час лютування срібним прилютком AgCuTi [32].

Слід зазначити, що за застосування прилютків системи AgCuTi температура лютування значно нижча, що корелює з механічними властивостями. Окрім того, срібні прилютки не забезпечують експлуатаційні характеристики лютованим з'єднанням за підвищеної температури, що обмежує область їх застосування.

Як показала аналіза літератури, використання високоентропійного стопу в якості прилютку не завжди гарантує одержання високоентропійного металу шва в лютованому з'єднанні. Так, за високотемпературного вакуумного лютування високоентропійним прилютком $\text{AlCoCrFeNi}_{2,1}$ вуглецевого композиту (Cf/C, що призначений для експлуатації в екстремальних умовах за температури, вищої за 2500°C) одержано гетерогенну структуру в шві та високу міцність лютованих з'єднань [33]. Завдяки легуванню базового прилютку Хромом, який має високу спорідненість до Карбону, забезпечено хороше змочування композиційного вуглецевого матеріалу з формуванням карбідів Хрому на міжфазній межі прилюток–основний матеріал, а наявність у прилютку суміші структур ГЦК і ОЦК забезпечує високу міцність (межа міцності на розтяг прилютку — 1350 МПа) і унікальну пластичність (подовження до руйнування — 15,4%) [33]. Окрім того, застосування даного прилютку сприяє зменшенню різниці коефіцієнтів термічного розширення між основним матеріалом і прилютком (пониженню залишкових

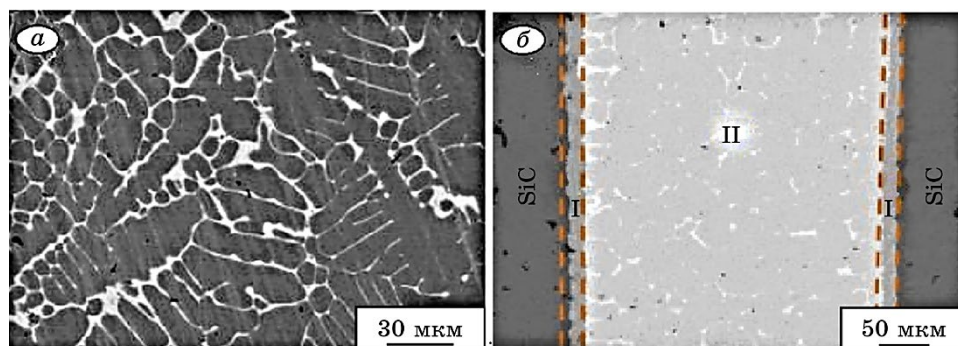


Рис. 6. Мікроструктура високоентропійного прилютку CoFeCrNiCu у вихідному стані (а) і лютованого шву з'єднання кераміки ($\text{SiC} + \text{SiC}$ при $T_{\text{л}} = 1453^\circ\text{C}$, 60 хв. SiC) [32].

Fig. 6. Microstructure high-entropy CoFeCrNiCu solder in the initial state (a) and the soldered joint of ceramics ($\text{SiC} + \text{SiC}$ at $T_{\text{b}} = 1453^\circ\text{C}$, 60 min SiC) (b) [32].

напружень), що позитивно впливає на механічні властивості лютованих з'єднань. Міцність на зсув лютованих з'єднань досягла 21,9 МПа (за температури лютування до 1440°C, $\tau = 10$ хв.) завдяки взаємодії прилютку з основним матеріалом, заповненням мікропор і формуванню гібридної структури в металі лютованого з'єднання. Високоентропійні прилютки незалежно від їхнього структурного стану характеризуються високими механічними властивостями: евтектичний прилюток-ВЕС $\text{AlCoCrFeNi}_{2,1}$ демонструє високі втомні властивості і високу міцність на розтяг (після холодного прокатування і наступного нагріву) завдяки формуванню ієрархічної структури і наявності зміцнювальних включень [34].

Можна мати прилюток, який у вихідному стані (до лютування) відноситься до нового класу матеріалів — ВЕСів і характеризується низкою переваг, що притаманні таким матеріалам, але в кінцевому результаті, після лютування ми одержуємо інший хемічний склад металу лютованого шва, інший фазовий стан і, відповідно, інші механічні характеристики [14, 35]. Наприклад, за лазерного лютування нікелевого суперстопу IN718 [35] високоентропійним прилютком з номінальним молярним співвідношенням $\text{Ni}:\text{Cu}:\text{Co}:\text{Fe}:\text{Mn}$ 1:1:1:0,25:1,75, що має в вихідному стані структуру твердого розчину, в лютованому шві формується лютований шов, в якому кількість складових елементів збільшується з п'яťох до шістьох, що зумовлено взаємними дифузійними процесами, які протікають за температури лютування, і зміною хемічного складу металу лютованого шва [35]. Після лютування підвищується твердість лютованого шва в 3–4 рази в порівнянні з вихідним станом прилютку. Такі зміни автори пояснюють комплексним ефектом змішання («коктейлю»), спотворенням кристалічної ґратниці і дифузією. Структурні перетворення зумовлені наявністю градієнту концентрацій на міжфазній межі основний метал–прилюток і взаємними дифузійними процесами, які протікають за температури лютування, що і приводить до зміни хемічного складу та морфології металу шва.

На прикладі лютування жароміцного нікелевого суперстопу Inconel 600 високоентропійним прилютком $\text{Fe}_5\text{Co}_{20}\text{Ni}_{20}\text{Mn}_{35}\text{Cu}_{20}$ показано вплив витримки за температури лютування на структуру лютованого шва та міцність лютованих з'єднань [36]. Структура основного металу Inconel 600 після лютування не змінюється і залишається однофазною, а в металі лютованого шва спостерігається сегрегація, яка виражена в більшій мірі в порівнянні з вихідним литим станом високоентропійного прилютку. При лютуванні спостерігається дифузія складових елементів прилютку Co, Cu та Mn в основний метал, а з основного Ni та Cr дифундують у метал лютованого шва. Взаємні дифузійні процеси можуть впливати не тільки на структуру і морфологію лютованого шва, а й на температурний інтервал топлення прилютку (підвищувати).

Автор показує [36], що збільшення витримки при лютуванні з 15 до 90 хв. приводить до підвищення міцності на зріз з 255 МПа до 530 МПа (за температури лютування у 1200°C, товщині прилютку у 300 мкм) і пояснює такі особливості взаємними дифузійними процесами. При збільшенні витримки в процесі лютування зменшується градієнт концентрації на міжфазній межі прилюток–основний метал, відбувається часткове розчинення прилютку, зменшення його товщини, що сприяє одержанню більш гомогенної структури в лютованому шві. Однак, треба враховувати, що наявність дифузійних і ерозійних процесів має критичне значення при лютуванні тонкостінних виробів і може негативно впливати на цілісність лютованої конструкції.

При проектуванні прилютків-ВЕС важливе значення має, з однієї сторони, ентропія змішання, а з іншої — температурний інтервал топлення, який актуальний лише для конкретної пари матеріалів, що поєднуються. Якщо вважати метал шва ВЕСом після процесу лютування, то при створенні прилютку слід враховувати складні взаємні дифузійні процеси, які будуть відбуватися при лютуванні і можуть приводити до зміни хемічного складу і морфології металу лютованого шва. Останній шлях дуже складний і наразі тяжко передбачуваний та потребує детального дослідження.

5. ЗАСТОСУВАННЯ ЕВТЕКТИЧНИХ ВИСОКОЕНТРОПІЙНИХ ПРИЛЮТКІВ

Результати вивчення високоентропійних прилютків показують, що є достатньо мало складів прилютків зі структурою твердого розчину, які б відповідали класичному визначенню ВЕС за ентропією змішання. Є низка прилютків-ВЕС на базі евтектик, які топляться за фіксованої температури і не мають температурного інтервалу топлення, що дуже важливо при лютуванні тонкостінних конструкцій. Вони перспективні для використання за високої температури завдяки мікроструктурній стабільності, відсутності сегрегації елементів, високому опору плазучості, хорошим ливарним властивостям, хорошій рідкій текучості, що забезпечує змочування основного металу. Доевтектичні або заевтектичні прилютки характеризуються певним температурним інтервалом топлення, яким можна варіювати завдяки хемічному складу складових компонентів [10, 14].

Застосування евтектичного високоентропійного прилютку $\text{Nb}_{0,73}\text{CoCrFeNi}_{2,1}$ (рис. 7, а) за лютування корозійностійкої криці Crofer 22 APU з металізованою Гафнієм і стабілізованою Ітрієм керамікою (3YSZ) забезпечило формування бездефектних різнорідних з'єднань (рис. 7, б) [10] з гетерогенною мікроструктурою лютованого шву: реакційним шаром (HfO_2) на міжфазній межі кераміка–

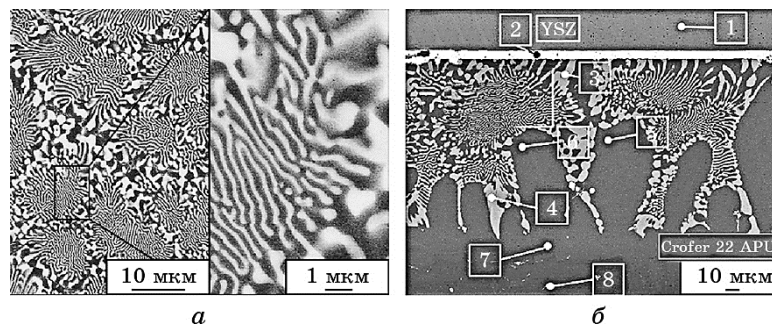


Рис. 7. Мікроструктура високоентропійного евтектичного прилутку $\text{Nb}_{0.73}\text{CoCrFeNi}_{2.1}$ у вихідному стані (а) і після лютування (б) сталі Crofer 22 APU з керамікою (3YSZ) (б) [10].

Fig. 7. Microstructure of high-entropy eutectic solder $\text{Nb}_{0.73}\text{CoCrFeNi}_{2.1}$ in the initial state (a) and after brazing (б) Crofer 22 APU steel with ceramics (3YSZ) [10].

прилуток і евтектикою, яка містить фазу Лавеса та твердий розчин FeCrNi (що притаманно даному прилутку в вихідному стані) (рис. 7, б).

Міцність на зріз лютованих з'єднань становить 97 ± 7 МПа, в той час як за застосування прилутку AgCuTi_3 вона не перевищує $\cong 52 \pm 2$ МПа. Автори [10] зазначають, що з метою уникнення інтенсивної дифузії й ерозії крицевої підкладки швидкість нагріву й охолодження становила 50 К/хв.

В зв'язку з відсутністю відповідних багатокомпонентних діаграм стану металевих систем і з метою скорочення експериментів з розробкою прилутків застосовують різні методи моделювання, які передбачають прогнозування фазового складу, температури солідусу і ліквідусу. При використанні методи «машинного навчання» (machine learning) в основу моделю включено термодинамічні дані, електронні й атомові параметри [37], які забезпечили одержання евтектичної структури в високоентропійних прилутках на базі систем $\text{Hf}_{0.4}\text{FeCoCrMnNi}_2$ і $\text{Nb}_{0.6}\text{FeCoCrMnNi}_2$. Розрахунковими методами доведено, що дані прилутки містять дві структурні складові: евтектику (інтерметалід + твердий розчин) і твердий розчин (рис. 8). Даний метод прогнозування фазового складу показав високу точність і кореляцію з експериментальними даними при визначенні наявності ймовірних фаз, кристалізація яких зумовлена евтектичним перетворенням. Двофазна структура забезпечує високу міцність зі збереженням хорошої пластичності та високі втомні властивості [37].

Окрім того, вздовж лютованого шва на межі з основним металом формується реакційний шар, який містить оксид, що збагачений

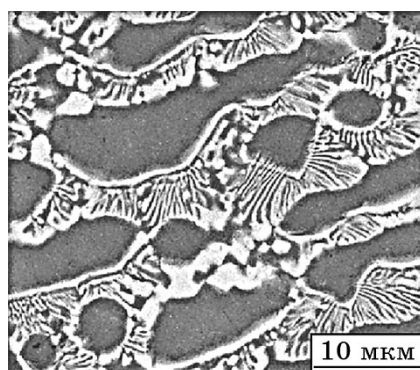


Рис. 8. Електронне зображення мікроструктури високоентропійного евтектичного сплаву $\text{Hf}_{0.4}\text{FeCoCrMnNi}_2$ [37].

Fig. 8. Electronic image of the microstructure of the high-entropy eutectic alloy $\text{Hf}_{0.4}\text{FeCoCrMnNi}_2$ [37].

Алюмінієм, Хромом, Манганом. Хімічний склад окремих фаз лютованого шву після лютування незначно змінюється, але евтектична структура зберігається (рис. 9, б).

За результатами високотемпературної диференційної аналізи температурний інтервал топлення прилютку знаходиться в межах 1180–1260°C. Характеристики міцності лютованих з'єднань автори [38] не наводять, а лише показують, що процес лютування за температури 1300°C ($\tau = 20$ хв.) забезпечує підвищення мікротвердості лютованого шву з 500 МПа (що характерно для прилютку в ли-

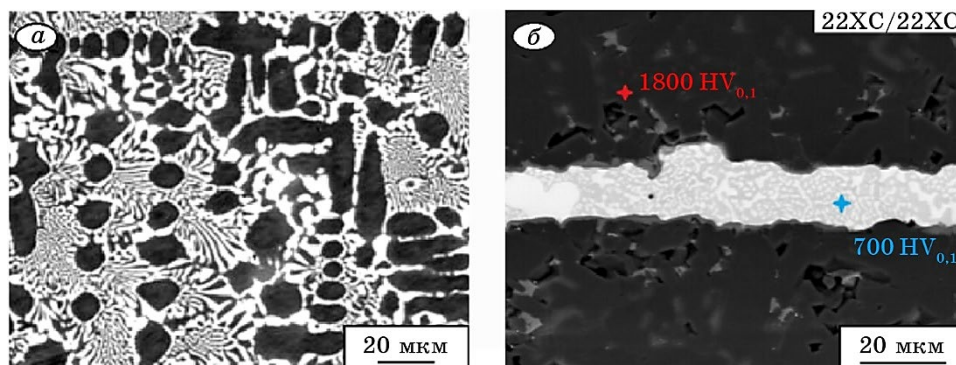


Рис. 9. Мікроструктура прилютку-БЕС $\text{Nb}_{0.73}\text{CoCrFeNi}_{2.1}$ в литому стані (а) та лютованого з'єднання 22ХС + 22ХС (б) [38].

Fig. 9. Microstructure of solder-HEA $\text{Nb}_{0.73}\text{CoCrFeNi}_{2.1}$ in the cast state (a) and brazing joint 22XC + 22XC (b) [38].

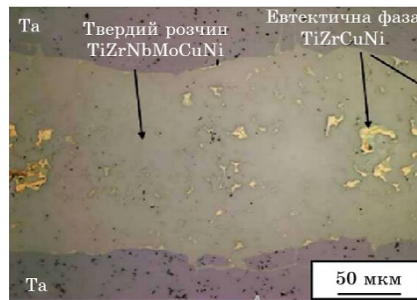


Рис. 10. Мікроструктура лютованого з'єднання танталу, яке одержано з застосуванням високоентропійного прилютку TiBrazе202 ($\text{Ti}_4\text{Zr}_1\text{Nb}_1\text{Mo}_1\text{Cu}_{1.5}\text{Ni}_{1.5}$) [14].

Fig. 10. The microstructure of the tantalum-brazed joint obtained using high-entropy solder TiBrazе202 ($\text{Ti}_4\text{Zr}_1\text{Nb}_1\text{Mo}_1\text{Cu}_{1.5}\text{Ni}_{1.5}$) [14].

тому стані) до 700 МПа. Очевидно, що підвищення мікротвердості зумовлено дифузійними процесами під час лютування [38].

Для високотемпературного використання (600–800°C) титанових стопів, молибдену та танталу створено високоентропійні прилютки: TiBrazе200Nb ($\text{Ti}_4\text{Zr}_1\text{Nb}_1\text{Cu}_{1.5}\text{Ni}_{1.5}$, $T_{\text{топ}} = 920\text{--}950^\circ\text{C}$), TiBrazе202 ($\text{Ti}_4\text{Zr}_1\text{Nb}_1\text{Mo}_1\text{Cu}_{1.5}\text{Ni}_{1.5}$, $T_{\text{топ}} = 1040\text{--}1060^\circ\text{C}$) і TiBrazе1201 ($\text{Co}_3\text{Ni}_1\text{Si}_1\text{Mo}_1\text{Cr}_{1.3} + 6,8 \text{ ат. \% (Fe, W, B, C)}$, $T_{\text{топ}} = 1120\text{--}1170^\circ\text{C}$) [14]. Для створення їх використовували правила Юм-Розері, які враховували різницю в атомових радіусах (не перевищувала 15%); кристалічні структури й електронегативність розчинника й елементу, який розчиняється, були близькими (або знаходилися на одному рівні). Застосування таких прилютків для лютування титану та тяжкотопких металів (Mo, Ta) приводить до збільшення міцності з'єднань на 50% у порівнянні зі стандартними прилютками [14]. Але в лютованих швах одержати одно- або двофазну мікроструктуру не завжди вдається, що зумовлено активними дифузійними процесами на міжфазній межі основний матеріал–високоентропійний прилюток і діаграмами стану металевих систем.

Лютуванням танталу високоентропійним прилютком TiBrazе202 одержано двофазну структуру в металі лютованого шву, яка утворена твердим розчином (TiZrNbMoCuNi) з включеннями евтектичної фази (TiZrCuNi), кількість якої є незначною (рис. 10).

6. ВИСНОВКИ

Дані результати свідчать про наступне: застосування високоентропійного прилютку (в вихідному стані) не гарантує одержання високоентропійної структури металу лютованого шва. Під час лютуван-

ня є комплекс інших чинників, які впливають на формування структури, морфологічні особливості та хемічний склад металу лютованого шву. Основний з них полягає у взаємних дифузійних процесах, які протікають під час лютування (або відсутні) і які зумовлені наявністю градієнту концентрацій складових елементів прилютку і основного металу на міжфазній межі та нерівноважними умовами кристалізації металу лютованого шва. Взаємна дифузія починається з перших секунд за певної температури лютування або за температури, яка нижча за температуру автономного топлення прилютку, але за умови контактної взаємодії складових елементів прилютку та металу. Кожен хемічний склад прилютку адаптований до конкретного основного матеріалу; тому прогрес в області створення нових перспективних матеріалів з унікальними фізико-механічними властивостями потребує проведення системних досліджень в області лютування з метою розробки нових присадних матеріалів для одержання надійних лютованих вузлів, які необхідні при виготовленні конструкцій в різних галузях промисловости. Дане направлення потребує проведення подальших системних досліджень з залученням сучасних математичних метод оброблення даних (термодинамічних розрахунків) для прогнозування фазового стану не тільки високоентропійних прилютків, а й структури металу лютованих швів з метою одержання лютованих з'єднань (емпіричним шляхом) з підвищеними механічними характеристиками.

ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА

1. J. W. Yeh, Y. L. Chen, S. J. Lin, and S. K. Chen, *Materials Science Forum*, **560**: 1 (2007).
2. С. О. Фірстов, *Вісник НАН України*, **5**: 18 (2017).
3. М. П. Семенко, Р. В. Остапенко, *Журнал нано- та електронної фізики*, **10**, № 4: 04032 (2018).
4. М. О. Крапівка, Ю. П. Мазур, М. П. Семенко, С. О. Фірстов, *Металлофиз. новейшие технол.*, **37**, № 6: 731 (2015).
5. С. О. Фірстов, В. Ф. Горбань, М. О. Крапівка, Н. І. Даниленко, В. І. Копилов, *Міжвузівський збірник «Наукові нотатки»*, **54**: 336 (2016).
6. М. В. Карпець, О. М. Мисливченко, О. С. Макаренко, М. О. Крапівка, В. Ф. Горбань, А. В. Самелюк, *Проблеми тертя та зношування*, № 2 (63): 103 (2014).
7. A. D. Pogrebnjak, A. A. Bagdasaryan, I. V. Yakushchenko, and V. M. Beresnev, *Russian Chem. Rev.*, **83**, No. 11: 1027 (2014).
8. J. M. Sanchez, I. Vicario, J. Albizuri, T. Guraya, and J. Garcia, *J. Mater. Research Technol.*, **8**, Iss. 1: 795 (2019).
9. М. В. Ивченко, В. Г. Пушин, N. Wanderka, *Журнал технической физики*, **84**: 2: 57 (2014).
10. W. Tillman, L. Wojarski, D. Stangier, M. Manka, and C. Timmer, *Welding in the World*, **64**: 1597 (2020).

11. Y. Zhang and Y. J. Zhou, *Materials Science Forum*, **561–565**: 1337 (2007).
12. B. S. Murty, J. W. Yeh, S. Ranganathan, and P. P. Bhattacharjee, *High-Entropy Alloys* (Elsevier: 2019).
13. J. W. Yeh, S. K. Chen, S. J. Lin, J. Y. Gan, T. S. Chin, T. T. Shun, C. H. Tsau, and S. Y. Chang, *Adv. Eng. Mater.*, **6**, No. 5: 299 (2004).
14. A. E. Shapiro, *Proc. of Int. Conf. Brazing Soldering (Oct. 3–6, 2021)* (Miami: 2021), p. 32.
15. B. Gludovatz, A. Hohenwarter, K. Thurston, H. Bei, Z. Wu, E. P. George, and R. O. Ritchie, *Nat. Commun.*, **7**: 10602 (2016).
16. D. B. Miracle and O. N. Senkov, *Acta Mater.*, **122**: 448 (2017).
17. R. S. Mishra, R. S. Haridas, and P. Agrawal, *Mater. Sci. Eng. A*, **812**: 141085 (2021).
18. R. Kozak, A. Sologubenko, and W. Steurer, *J. Crystallography*, **230**, Iss. 1: 55 (2015).
19. B. Cantor, I. T. H. Chang, P. Knight, and A. J. B. Vincent, *Mater. Sci. Eng. A*, **375–377**: 213 (2004).
20. M. H. Tsai and J. W. Yeh, *Mater. Res. Lett.*, **2**: 107 (2014).
21. A. Takeuchi, N. Chen, T. Wada, Y. Yokoyama, H. Kato, A. Inoue, and J. W. Yeh, *Intermetallics*, **19**: 1546 (2011).
22. B. Gwalani, S. Gorsse, D. Choudhuri, M. Styles, Y. Zheng, R. S. Mishra, and R. Banerjee, *Acta Mater.*, **153**: 169 (2018).
23. F. Otto, A. Dlouhý, K. G. Pradeep, M. Kuběnová, D. Raabe, G. Eggeler, and E. P. George, *Acta Mater.*, **112**: 40 (2016).
24. Z. Tang, M. C. Gao, H. Diao, T. F. Yang, J. P. Liu, T. T. Zuo, Y. Shang, Z. P. Lu, Y. Q. Cheng, Y. W. Zhang, K. A. Dahmen, P. K. Liaw, and T. Egami, *JOM*, **65**: 1848 (2013).
25. V. F. Khorunov and S. V. Maksymova, *Advanced in Brazing* (Ed. D. P. Seculic) (Oxford Cambridge: WPL: 2013), p. 85.
26. С. В. Максимова, *Адгезия расплавов и пайка материалов*, **40**: 70 (2007).
27. D. Luo, Y. Xiao, L. Hardwick, R. Snell, M. Way, X. S. Morell, F. Livera, N. Ludford, C. Panwisawas, H. Dong, and R. Goodall, *Entropy*, **23**: 78 (2021).
28. I. S. Malashenko, V. V. Kurenkova, A. F. Belyavin, and V. V. Trokhimchenko, *Современная электрометаллургия*, **4**: 26 (2006).
29. A. Rabinkin, *Advances in Brazing* (Ed. D. P. Seculic) (Oxford Cambridge: WPL: 2013), p. 121.
30. S. V. Maksymova, V. V. Voronov, and P. V. Kovalchuk, *Paton Welding J.*, **8**: 12 (2017).
31. W. Tillmann, T. Ullitzka, L. Wojarski, M. Manka, H. Ullitzka, and D. Wagstyl, *Welding in the World*, **64**: 201 (2019).
32. G. Wang, Y. Yang, R. He, C. Tan, M. Huttula, and W. Cao, *J. European Ceramic Society*, **40**, Iss. 9: 3391 (2020).
33. H. Xu, L. Shi, C. Lu, H. Li, Y. He, W. Chen, Y. Li, J. Yang, W. Zheng, Y. Ma, D. Wang, Z. Ding, H. Zou, and Z. Gao, *Mater. Characterization*, **179**: 111368 (2021).
34. S. Shukla, T. Wang, S. Cotton, and R. S. Mishra, *Scr. Mater.*, **156**: 105 (2018).
35. D. Bridges, S. Zhang, S. Lang, M. Gao, Z. Yu, Z. Feng, and A. Hu, *Mater. Lett.*, **215**: 11 (2017).
36. M. Gao, *Development of New High Entropy Alloys for Brazing of Ni-Base Superalloys* (Thesis of Dissert. for Master of Sci. Metall. and Mater. Engineer) (Col-

- orado: Colorado School of Mines: 2017).
37. X. S. Morell, R. Googall, E. Pickering, P. Webb, P. Rodgers, E. S. De Cambra, and L. T. Marquez, *Proc. Int. Conf. Brazing and Soldering (Oct. 3–6, 2021)* (Miami: 2021), p. 14.
 38. A. I. Gabov, A. A. Ivannikov and O. N. Sevryukov, *IOP Conf. Series: Materials Sci. Eng.*, **1005**: 012012 (2020).

REFERENCES

1. J. W. Yeh, Y. L. Chen, S. J. Lin, and S. K. Chen, *Materials Science Forum*, **560**: 1 (2007).
2. S. O. Firstov, *Visnyk NAN Ukrayiny*, **5**: 18 (2017) (in Ukrainian).
3. M. P. Semen'ko and R. V. Ostapenko, *Zhurnal Nano- ta Elektronnoyi Fizyky*, **10**, No. 4: 04032 (2018) (in Ukrainian).
4. M. O. Krapivka, Yu. P. Mazur, M. P. Semen'ko, and S. O. Firstov, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **37**, No. 6: 731 (2015) (in Ukrainian).
5. S. O. Firstov, V. F. Horban', M. O. Krapivka, N. I. Danylenko, and V. I. Kopylov, *Mizhvuzivs'kyi Zbirnyk 'Naukovi Notatky'*, **54**: 336 (2016) (in Ukrainian).
6. M. V. Karpets', O. M. Myslyvchenko, O. S. Makarenko, M. O. Krapivka, V. F. Horban', and A. V. Samelyuk, *Problemy Tertya ta Znoshuvannya*, No. 2 (63): 103 (2014) (in Ukrainian).
7. A. D. Pogrebnyak, A. A. Bagdasaryan, I. V. Yakushchenko, and V. M. Beresnev, *Russian Chem. Rev.*, **83**, No. 11: 1027 (2014).
8. J. M. Sanchez, I. Vicario, J. Albizuri, T. Guraya, and J. Garcia, *J. Mater. Research Technol.*, **8**, Iss. 1: 795 (2019).
9. M. B. Yvchenko, V. H. Pushyn, and N. Wanderka, *Zhurnal Tekhnicheskoy Fiziki*, **84**: 2: 57 (2014) (in Russian).
10. W. Tillman, L. Wojarski, D. Stangier, M. Manka, and C. Timmer, *Welding in the World*, **64**: 1597 (2020).
11. Y. Zhang and Y. J. Zhou, *Materials Science Forum*, **561–565**: 1337 (2007).
12. B. S. Murty, J. W. Yeh, S. Ranganathan, and P. P. Bhattacharjee, *High-Entropy Alloys* (Elsevier: 2019).
13. J. W. Yeh, S. K. Chen, S. J. Lin, J. Y. Gan, T. S. Chin, T. T. Shun, C. H. Tsau, and S. Y. Chang, *Adv. Eng. Mater.*, **6**, No. 5: 299 (2004).
14. A. E. Shapiro, *Proc. of Int. Conf. Brazing Soldering (Oct. 3–6, 2021)* (Miami: 2021), p. 32.
15. B. Gludovatz, A. Hohenwarter, K. Thurston, H. Bei, Z. Wu, E. P. George, and R. O. Ritchie, *Nat. Commun.*, **7**: 10602 (2016).
16. D. B. Miracle and O. N. Senkov, *Acta Mater.*, **122**: 448 (2017).
17. R. S. Mishra, R. S. Haridas, and P. Agrawal, *Mater. Sci. Eng. A*, **812**: 141085 (2021).
18. R. Kozak, A. Sologubenko, and W. Steurer, *J. Crystallography*, **230**, Iss. 1: 55 (2015).
19. B. Cantor, I. T. H. Chang, P. Knight, and A. J. B. Vincent, *Mater. Sci. Eng. A*, **375–377**: 213 (2004).
20. M. H. Tsai and J. W. Yeh, *Mater. Res. Lett.*, **2**: 107 (2014).
21. A. Takeuchi, N. Chen, T. Wada, Y. Yokoyama, H. Kato, A. Inoue, and

- J. W. Yeh, *Intermetallics*, **19**: 1546 (2011).
22. B. Gwalani, S. Gorsse, D. Choudhuri, M. Styles, Y. Zheng, R. S. Mishra, and R. Banerjee, *Acta Mater.*, **153**: 169 (2018).
23. F. Otto, A. Dlouhý, K. G. Pradeep, M. Kuběnová, D. Raabe, G. Eggeler, and E. P. George, *Acta Mater.*, **112**: 40 (2016).
24. Z. Tang, M. C. Gao, H. Diao, T. F. Yang, J. P. Liu, T. T. Zuo, Y. Shang, Z. P. Lu, Y. Q. Cheng, Y. W. Zhang, K. A. Dahmen, P. K. Liaw, and T. Egami, *JOM*, **65**: 1848 (2013).
25. V. F. Khorunov and S. V. Maksymova, *Advanced in Brazing* (Ed. D. P. Seculic) (Oxford Cambridge: WPL: 2013), p. 85.
26. S. V. Maksymova, *Adgeziya Rasplavov i Payka Materialov*, **40**: 70 (2007) (in Russian).
27. D. Luo, Y. Xiao, L. Hardwick, R. Snell, M. Way, X. S. Morell, F. Livera, N. Ludford, C. Panwisawas, H. Dong, and R. Goodall, *Entropy*, **23**: 78 (2021).
28. I. S. Malashenko, V. V. Kurenkova, A. F. Belyavin, and V. V. Trokhimchenko, *Sovremennaya Elektrometallurgiya*, **4**: 26 (2006) (in Russian).
29. A. Rabinkin, *Advances in Brazing* (Ed. D. P. Seculic) (Oxford Cambridge: WPL: 2013), p. 121.
30. S. V. Maksymova, V. V. Voronov, and P. V. Kovalchuk, *Paton Welding J.*, **8**: 12 (2017).
31. W. Tillmann, T. Ulitzka, L. Wojarski, M. Manka, H. Ulitzka, and D. Wagstyl, *Welding in the World*, **64**: 201 (2019).
32. G. Wang, Y. Yang, R. He, C. Tan, M. Huttula, and W. Cao, *J. European Ceramic Society*, **40**, Iss. 9: 3391 (2020).
33. H. Xu, L. Shi, C. Lu, H. Li, Y. He, W. Chen, Y. Li, J. Yang, W. Zheng, Y. Ma, D. Wang, Z. Ding, H. Zou, and Z. Gao, *Mater. Characterization*, **179**: 111368 (2021).
34. S. Shukla, T. Wang, S. Cotton, and R. S. Mishra, *Scr. Mater.*, **156**: 105 (2018).
35. D. Bridges, S. Zhang, S. Lang, M. Gao, Z. Yu, Z. Feng, and A. Hu, *Mater. Lett.*, **215**: 11 (2017).
36. M. Gao, *Development of New High Entropy Alloys for Brazing of Ni-Base Superalloys* (Thesis of Disser. for Master of Sci. Metall. and Mater. Engineer) (Colorado: Colorado School of Mines: 2017).
37. X. S. Morell, R. Googall, E. Pickering, P. Webb, P. Rodgers, E. S. De Cambra, and L. T. Marquez, *Proc. Int. Conf. Brazing and Soldering (Oct. 3–6, 2021)* (Miami: 2021), p. 14.
38. A. I. Gabov, A. A. Ivannikov and O. N. Sevryukov, *IOP Conf. Series: Materials Sci. Eng.*, **1005**: 012012 (2020).

PACS numbers: 62.20.Qp, 62.80.+f, 64.70.D-, 81.05.Bx, 81.10.Fq, 81.30.Fb, 83.60.Np

Деякі сучасні методи підвищення властивостей заевтектичних силумінів

А. Г. Борисов, Т. Г. Цір

*Фізико-технологічний інститут металів та сплавів НАН України,
бульв. Академіка Вернадського, 34/1,
03142 Київ, Україна*

В огляді відображено останні досягнення в основних напрямках впливів на заевтектичні силуміни, що дають змогу істотно підвищити комплекс їхніх механічних властивостей, як у традиційних напрямках типу модифікування або умов лиття, так і енергетичних, що з'явилися порівняно недовго. Відзначається характерне для останнього часу комплексне застосування різних методик.

Ключові слова: заевтектичні силуміни, модифікування, ультразвук, спеціальні методи лиття, вплив заліза.

The review reflects the latest achievements in the main areas of influence on hypereutectic silumins, which make it possible to significantly increase the complex of their mechanical properties, both in traditional areas such as modification or casting conditions and in relatively recent energy ones. The complex application of various methods, characteristic of recent times, is noted.

Key words: hypereutectic Al–Si alloys, modification, ultrasonics, special casting methods, iron-content impact.

(Отримано 18 серпня 2022 р.; остаточн. варіант — 4 жовтня 2022 р.)

Corresponding author: Taras Grygorovych Tsir
E-mail: jknd-t@ukr.net

*Physico-Technological Institute of Metals and Alloys, N.A.S. of Ukraine,
34/1 Academician Vernadsky Blvd., UA-03142 Kyiv, Ukraine*

Citation: A. G. Borysov and T. G. Tsir, Some Modern Methods of Improving the Properties of Hypereutectic Al–Si alloys, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **45**, No. 1: 95–110 (2023) (in Ukrainian). DOI: [10.15407/mfint.45.01.0095](https://doi.org/10.15407/mfint.45.01.0095)

1. ВСТУП

Алюмінійово-кремнієві стопи знайшли широке застосування в сучасному світі, зокрема, наприклад, в автомобільних двигунах завдяки їхнім перевагам у порівнянні з чавунними, які на цей час майже застаріли. Кремній, що має більш високу твердість, ніж алюміній, за використання стопів з високим його вмістом поліпшує їхні механічні властивості, включаючи твердість, зносостійкість і т.п. [1, 2]. Тут слід відзначити, що механічні властивості стопів Al–Si значним чином є функцією мікроструктури, форми та розміру частинок Si в первинній фазі [3–5].

Заевтектичні системи Al–Si в дійсності являють собою композиційні матеріали на основі металевої матриці з включеннями твердих кристалів кремнію; таким чином вони поєднують у собі легку вагу і чудові зносостійкі властивості з високими модулями міцності, низьким тепловим розширенням і виключною стійкістю до підвищених температурних умов експлуатації.

Традиційно проблеми лиття таких стопів пов'язані з певними труднощами, регулюванням розміру і розподілом первинної кремнієвої фази і з високою теплою топленья кремнію. Основним недоліком використання заевтектичних стопів Al–Si є утворення крупних частинок Si через низькі швидкості охолодження або погані умови тверднення [1, 6–9]. Наприклад, м'який Al швидко зношується (порівняно з набагато більш твердим Si), що приводить до «виходу» крупних частинок Si на поверхню [10]. Ці крупні частинки легко викришуються, а також становляться джерелом виникнення тріщин [1, 4, 11]. У цих же випадках, коли появи крупних частинок кремнію вдається уникнути за розрахунку різного роду впливів (див. далі), має місце підвищення як механічних, так і трибологічних властивостей [12, 13].

2. МОДИФІКУВАННЯ ЗАЕВТЕКТИЧНИХ СИЛУМІНІВ

Традиційним модифікатором кремнію в заевтектичних силумінах є Фосфор. Прийнято стверджувати, що його дія зводиться до утворення в розтопі неметалічних частинок AlP, які служать підкладами для гетерогенного зародження первинного Si. Хоча P у вигляді частинок AlP зазвичай спостерігається в центрі первинного Si, інтерес також являє детальний розподіл P по всьому об'єму відливка. В роботі [14] відзначається, що не було виявлено значної кількості P у первинному Si, евтектичному Si та Al-матриці. Замість цього P спостерігався на межі між матрицею Al і евтектикою Si, що вказує на те, що фосфоровмісні частинки AlP (або «пластини» AlP, в залежності від концентрації P) могли зародитися на поверхні матриці Al і тим самим посилити гетерогенне зародження для утво-

рення евтектичного Si.

Для усунення забруднення навколишнього середовища та забезпечення високоефективного і недорогого модифікатора для рафінування первинного Si в заевтектичних стопах Al–Si були розроблені лігатури Al–Fe–P, що містять 2,0–5,0% фосфору (тут і далі для хемічного складу стопів маються на увазі масові %). Лігатури Al–Fe–P можуть бути легко одержані, а ефективна модифікація може бути досягнута шляхом додавання 0,3–0,8% мас. лігатури Al–Fe–P в стопи Al–Si, що містить 12–25% Si. При цьому кількість первинного Si збільшується, а середній розмір зерна первинного Si значно зменшується (менше 50 мкм). Крім того, лігатури Al–Fe–P мають багато переваг, таких як низька вартість, зручна технологія експлуатації, відсутність забруднення, стабільний і довготривалий ефект модифікування, простота зберігання і т.д. [15].

В роботі [16] повідомляється про успішну синтезу нової лігатури Al–6Zr–2P з частинками ZrP. Дослідження за допомогою автоемісійного сканувального електронного мікроскопа (FESEM) фази, вилученої з лігатури, показало, що луската фаза $ZrAl_3$ приєднується до часток ZrP, що вказує на те, що фаза ZrP спочатку виділяється в процесі твердіння, а потім фаза $ZrAl_3$ приєднується до попередньо сформованих частинок ZrP і росте. Причина високої ефективності рафінування лігатури Al–6Zr–2P мабуть полягає в тому, що кластери Si можуть сприяти перетворенню ZrP в AlP, і в останньому фаза AlP діяла як центр гетерогенного зародкоутворення первинної фази Si. Застосування лігатури Cu–14P для стопу Al–24Si–Cu–Mg досліджено в роботі [17]. Спостерігалось подрібнення як первинного, так і евтектичного кремнію. Оптимальний ефект був досягнутий додаванням 0,4% лігатури, при цьому середній розмір первинного кремнію зменшувався від 51,9 мкм (не модифікований) до 21,5 мкм. Механічні властивості також покращилися — межа міцності на розрив підвищилася від 174 МПа до 211 МПа, відносне подовження з 0,94% до 1,56%, твердість за Віккерсом — з 138 HV до 160 HV.

Крім P, досліджувалася також можливість застосування рідкоземельних елементів, таких як Самарій, Церій і Лантан, для модифікування заевтектичної кремнійової фази та поліпшення властивостей [18]. Відзначається, що якщо P «подрібнює» первинний Si, то РЗМ в основному модифікують евтектичну кремнійову фазу — великі голкоподібні структури змінюються тонковолокнистими або пластинчастими структурами. З іншого боку, добавки Лантану і Церію, по окремої та в поєднанні, позитивного ефекту не принесли [19], а добавки Самарію сприяли подрібненню дендритів алюмінію та евтектичного кремнію, що дало деяке поліпшення механічних властивостей [20]. Позитивний ефект також спостерігався при додаванні Mn [21]. Модифікувальний ефект широкого спектру рідкісноземельних металів (La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er,

Tm, Yb і Lu) на евтектику Al–Si відзначається в [22]; при цьому найбільш помітний ефект спричиняє додавання Європію.

Застосовуються також інші модифікатори; наприклад, в роботі [23] заевтектичний стоп Al–18Si модифікували за допомогою лігатури Al–3В. Результати показують, що розмір первинного Si при додаванні лігатури спочатку зменшувався, а потім збільшувався; при цьому мінімум спостерігався при 0,2% мас. лігатури. Також в якості «модифікатора» використовувалися наночастинки γ -Al₂O₃ [24], які вводилися в стоп Al–16Si. В результаті спостерігалось поліпшення як зносостійкості, так і твердості. За даними рентгеноструктурної аналізи причиною цього було утворення фаз SiO₂, Al₂O₃ та інтерметалідних сполук з високим вмістом Алюмінію. Величина твердості стопу збільшується майже на 6% у поєднанні зі збільшенням густини всього на 0,8%. Сумісне додавання 4% мас. γ -Al₂O₃ і 0,1% Sr для стопу Al–20Si було досліджено в [25]; при цьому Стронцій модифікував евтектичний кремній, а γ -Al₂O₃ — первинний. Методика експерименту (з усмоктуванням розтопу) забезпечувала швидкість охолодження $\approx 563^\circ\text{C}/\text{с}$. В результаті твердість одержаного зразка перевищила 54% твердості матеріалу, одержаного гравітаційним литвом. Середня межа міцності на розрив складала 355 МПа, а середня пластичність — 7,1%.

3. СПЕЦІАЛЬНІ ТЕМПЕРАТУРНІ РЕЖИМИ

Швидкості охолодження та твердіння мають вирішальне значення для формування мікроструктури і збереження гетерогенності. Так, для стопу Al–16Si було відзначено [6], що через перегрів розтопу стоп має тенденцію бути менш чутливим до швидкостей охолодження та твердіння, в результаті чого формується більш однорідна та дрібна мікроструктура. У роботі [26] при дослідженні стопів Al–15, 18 і 25Si виявлено, що підвищення швидкості охолодження та температури перегріву зменшують виділення первинного Si і його об'ємну фракцію, а його морфологія змінюється від дендритної та октаедричної фасетованої до пластинчастої структури. Вплив швидкості охолодження для стопу Al–16Si було вивчено в роботі [27]. Різні швидкості охолодження досягалися за рахунок використання чотирьох різних метод лиття — гравітаційне (GC), лиття під тиском (DC), безперервне лиття (WC) і швидке гартування (RWC). Крім традиційного висновку, що розмір частинок первинного кремнію зменшується зі збільшенням швидкості охолодження (рис. 1), було зроблено цікавий висновок: первинні частинки кремнію не можуть повністю сформуватися, коли швидкість охолодження перевищує $20^\circ\text{C}/\text{с}$, дрібні частинки первинного кремнію, що зародилися та не «умерзли» в матрицю, мігрують в області, де швидкість охолодження менше, і можуть агрегуватися з утворенням крупних частинок.

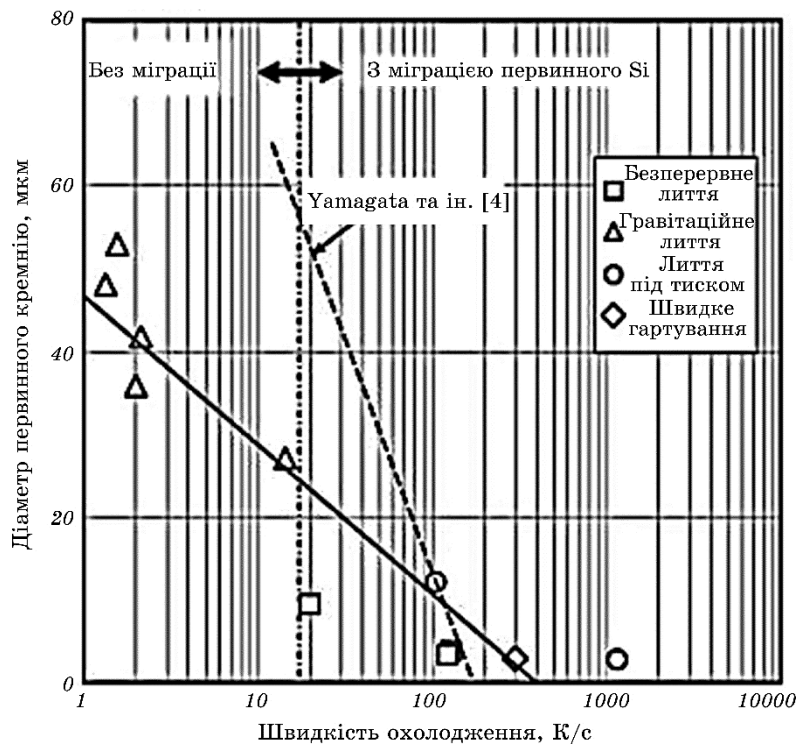


Рис. 1. Залежність діаметра первинного кремнію від швидкості охолодження.

Fig. 1. Primary silicon diameter *versus* cooling rate.

Тверднення розтопів заевтектичних стопів Al–Si з різним вмістом Si (між 27 і 50% мас.), перегрітих на 70°C вище ліквідусу, й охолоджених зі швидкостями від 50 до 300°C/хв. вивчалось в [28]. Встановлено, що розмір первинної фази Si зменшувався зі збільшенням швидкості охолодження від 50 до 300°C/хв. і пониженням вмісту Si від 50 до 27% мас. Було виявлено значне підвищення макротвердості із збільшенням вмісту Si від 27 до 50% мас. Зносостійкість стопів постійно поліпшувалася зі збільшенням швидкості охолодження та зменшенням вмісту Si. Аномальний зв'язок був тому, що твердість і зносостійкість змінилися в протилежних напрямках.

Метою роботи [29] було вивчення впливу сильного перегріву на механічні властивості та мікроструктуру первинних кристалів кремнію в литому стопі Al–17Si–5Cu–1Mg. Було проведено чотири експерименти (значення T_L і T_E одержано за допомогою термічної аналізи): 1 — заливка вихідного стопу, $T_{зал} = 806^\circ\text{C}$, $T_L = 648^\circ\text{C}$, $T_E = 570^\circ\text{C}$; 2 — стоп, модифікований 0,05% Р, $T_{зал} = 802^\circ\text{C}$, $T_L = 668^\circ\text{C}$, $T_E = 572^\circ\text{C}$; 3 — заливка вихідного стопу, $T_{зал} = 921^\circ\text{C}$, $T_L = 641^\circ\text{C}$, $T_E = 568^\circ\text{C}$; 4 — стоп, модифікований 0,05% Р,

$T_{\text{зал}} = 919^{\circ}\text{C}$, $T_{\text{L}} = 668^{\circ}\text{C}$, $T_{\text{E}} = 574^{\circ}\text{C}$.

Одержані наступні значення механічних властивостей: твердість за Бринеллем — 109, 133, 148, 165; межа міцності [МПа] — 176, 237, 240, 239; межа плинності [МПа] — 136, 168, 178, 180. Показано, що спільний вплив високого перегріву та модифікування Фосфором дає найкраще поєднання властивостей і дрібної структури.

Зразки стопу Al–20Si, одержані методом спінінгування на мідному диску [30] (швидкість охолодження $1,11 \cdot 10^6$ °C/с), показали, що морфологія первинного кремнію у сформованій із розтопу стрічці суттєво змінилася і набула форми дрібних блоків (максимальний розмір первинного кремнію складав 5 мкм, мінімальний — 0,5 мкм, а середній — 2 мкм). Евтектичний кремній також істотно подрібнився.

В [31] з порошку Al–17Si, одержаного швидким гартуванням розпорошенням (швидкість охолодження 105°C/с), були скомпоновані під одновісним тиском 400 МПа за кімнатної температури циліндричні зразки, які спікалися за температур 623–773 К протягом 360–20400 с. Середній діаметер частинок кремнію в одержаних компактах збільшувався як із зростанням температури, так і часу спікання від 0,01–0,03 мкм (у вихідному порошку) до 0,85 мкм (спікання 773 К, 20400 с). Твердість за Віккерсом змінювалася зворотнім чином від 250 HV для скомпактованого, але неспеченого зразка, до 120 HV (спікання 773 К, 20400 с).

4. ПЕРЕМІШУВАННЯ РОЗТОПУ

Морфологія частинок кремнію істотним чином змінюється внаслідок наявності перемішування в процесі кристалізації розтопу. В [32] вивчався стоп Al–17Si–0,3Mg, одержаний методом реолиття SSM (подробіці методи див., наприклад, [33]). При дослідженні зносу литого стопу встановлено, що зразки, одержані із перемішуванням показали меншу втрату ваги порівняно зі звичайним литим стопом. Оптична мікроскопія показала зменшення розміру частинок первинного кремнію та модифікування кремнію евтектичного внаслідок перемішування в процесі тверднення. В роботі [34] розтоп Al–22Si–0,4Mg перемішувався в процесі охолодження протягом 12 хв. при 400 об./хв. і заливався в циліндричний кокіль. У результаті розподіл первинного кремнію став більш рівномірним як по краю, так і по центру зразків з відносним зменшенням середнього розміру частинок кремнію на 34% і 37% відповідно в порівнянні з відливкою без перемішування. Дослідження впливу швидкості перемішування на морфологію первинного кремнію в стопі Al–25Si в діапазоні швидкостей перемішування 100–500 об./хв. проведено в [35]. Встановлено, що однаковій долі твердої фази зі збільшенням швидкості перемішування відповідають більш дрібні та округлені частинки кремнію. Аналогічний ефект спостерігався в [36]. Дослі-

джувався стоп $\text{Al-15\% ваг. Si}$; при цьому відзначається, що інтенсивне перемішування в розтопі привело до більшого подрібнення та більш посиленого зародження первинного Si, ніж було досягнуто з додаванням Фосфору. Порівняння властивостей відлитого традиційного та відлітного при перемішуванні 400 об./хв. стопу $\text{Al-20Si-0,5Mg-1,2Fe}$ показало, що межа міцності збільшилася з 160 до 171 МПа, а відносне подовження з 1,2 до 2,3% [37]. Використання електромагнетного поля для перемішування приводило до специфічних результатів [38]. Стоп $\text{Al-20Si-1,8Cu-0,5Mn-0,7Mg}$ перемішувався в процесі охолодження за рахунок магнетної індукції різної інтенсивності, яка визначалася силою струму в установці. Виявлено, що розмір частинок кремнію залежав від величини струму немонотонно — у вихідному (без перемішування) він складав порядку 150 мкм, при збільшенні струму до 8–12 А він був порядку 50 мкм, а при подальшому збільшенні струму до 32 А збільшився до 250 мкм. Однак автори пов'язують це не зі збільшенням розміру окремих частинок, а з їхнім «злипанням» у великі блоки.

5. ОБРОБЛЕННЯ УЛЬТРАЗВУКОМ

В роботі [39] досліджено вплив оброблення розтопу ультразвуком (20 кГц, потужність — 50 Вт, амплітуда — 4 мкм) для стопу Al-23Si . В результаті оброблення розмір частинок первинного кремнію зменшився в 2–2,5 рази, а відстань між лямелями кремнію в евтектиці збільшилася, що автори пов'язують з тим, що під впливом ультразвуку збільшилася концентраційна однорідність розтопу перед фронтом евтектики, що зростає. Ультразвукове оброблення стопу Al-17Si в процесі охолодження проводилося в різних діапазонах температур [40]. При цьому спостерігався цікавий ефект: в необробленому стопі розмір частинок первинного Si становив 45 мкм. Після оброблення розтопу в рідкому стані в інтервалі 720–690°C середній розмір частинок кремнію зменшився до 18 мкм. У той же час оброблення у більш широкому інтервалі температур, 720–620°C (аж до кристалізації) приводило до формування первинного кремнію з середнім розміром 35 мкм. Високу ефективність оброблення ультразвуком за температур вище ліквідусу автори пов'язують зі збільшенням кількості підкладинок для гетерогенного зародження за рахунок перетворення незмочуваних підкладинок у змочувані під дією ультразвуку. Пониження ефективності оброблення за температури нижче ліквідусу зв'язується з тим, що поява частинок твердої фази ускладнює поширення ультразвуку (кавітації).

Двостадійну технологію з використанням ультразвуку запропоновано в [41]. Суть полягає в тому, що частина стопу Al-18Si-5Cu обробляється ультразвуком (30 с, 18 кГц, 1 кВт) за температури у 690°C ($T_L = 650^\circ\text{C}$), яка додається в необроблений розтоп.

Одержані результати представлено на рис. 2. Автори пов'язують ефект, що спостерігається, з тим, що додавання обробленого розтопу приводить до формування двійників з вхідним кутом, внаслідок чого має місце зміна лускатого кремнію волокнистим для евтектики. Для первинного кремнію такий механізм приводить до дефектності граней та уповільнення росту, що дає можливість появи нових дрібних кристалів.

Співставлення ефективності ультразвукового оброблення та електромагнетного перемішування проведено в [42]. Визначався

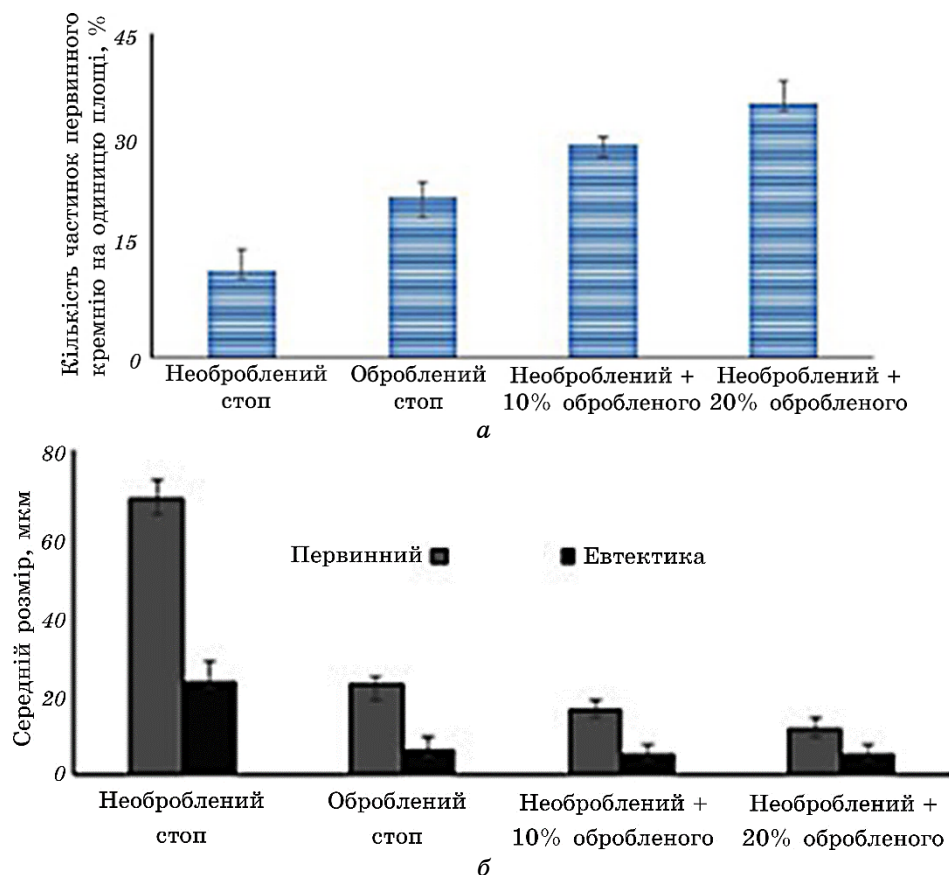


Рис. 2. Результати металографічних досліджень виливків Al-18Si-5Cu: кількість частинок первинного кремнію на одиницю площі (а), середній розмір частинок кремнію, сірий стовпчик — первинний кремній, чорний — евтектика (б).

Fig. 2. Results of metallographic studies of Al-18Si-5Cu castings: number of primary silicon particles per unit area (a), average particle size of silicon, grey column—primary silicon, black—eutectic (b).

розмір частинок кремнію для необробленого стопу Al–18Si–5Cu, обробленого перемішуванням, обробленого ультразвуком і обробленого сумісними змішуванням і ультразвуком. Одержані середні значення частинок становлять відповідно (первинний/евтектичний кремній) в мкм: 42/21, 17/12, 13/6 і 16/6. Вбачається, що у разі одночасного впливу ультразвуку та перемішування останнє послаблює кавітаційний ефект.

В роботі [43], де досліджено вплив ультразвуку практично на такий же стоп Al–18,5Si–4Cu, повідомляється, що оброблення розтопу в діапазоні температур 750–800°C значно поліпшує якість первинного Si, але мало впливає на розмір зерна первинного Al. Передбачається, значне збільшення твердості матриці, а також міцності на розрив литого матеріалу пов'язано зі зміцненням твердого розчину. Лиття під тиском стопу Al–16,5Si, обробленого ультразвуком, розглянуто в [44]. Ефект ультразвукового подрібнення досліджено без і з додаванням Фосфору. Експерименти включали нагрівання стопу в тиглі, вплив ультразвуку за температур не менше, ніж на 60 K вище температури ліквідусу, витримку розтопу протягом 20–80 с і заливання його в мідну виливницю методом гравітаційного лиття. Було виявлено, що ефект подрібнення залежить від вмісту Фосфору і часу витримки. Встановлено, що ультразвукове випромінювання збільшує кількість частинок AlP, діючих як гетерогенні місця для первинного зародкоутворення Si. Ефект рафінування був значним при часі витримки 20–50 с. Потім, ґрунтуючись на наведених вище результатах, були визначені оптимальні умови для лиття під тиском. Ключовим моментом було те, що ефект рафінування та текучість розтопу підтримуються на бажаному рівні протягом періоду часу після оброблення ультразвуком. Мікроструктурні дослідження показали значне подрібнення первинних кристалів Si і сполук Al–Fe–Mn–Si. Відливки під тиском, оброблені ультразвуком, показали поліпшену міцність на розрив.

6. ОБРОБЛЕННЯ ВИСОКОЕНЕРГЕТИЧНИМ ПУЧКОМ (СТРУМЕНЕМ)

Для багатьох практичних застосувань властивості поверхневого шару матеріалу є визначальними. Для формування такого «покриття» здійснюється або оброблення поверхні самого матеріалу, або нагрівання одного матеріалу на інший. В останній час розвиваються технології, які можна назвати «тривимірним друком», коли нанесення шару на шар утворює якийсь виріб.

В роботі [45] поверхня стопу Al–17,5Si оброблялася високоенергетичним пульсувальним електронним променем (10–40 кеВ, 10^2 – 10^3 А/см², тривалість імпульсу — 1 мс, інтервал — 10 с.). Якщо у вихідному матеріалі первинний кремній мав розмір у 30 мкм, а ев-

тектичний — 10 мкм, після оброблення значення становили 100 нм і 50 нм відповідно. Зносостійкість обробленої поверхні збільшилася приблизно в 8 разів.

Вплив п'ятих доз електронного променя 16,5–36 кВ на поверхні стопу Al–17Si–4,5Cu досліджено в [46]. Було встановлено, що збільшення пришвиджувальної напруги спочатку приводило до зменшення ($Ra = 1,4$ мкм), а потім — збільшення ($Ra = 4,0$ мкм) середніх значень шерсткості поверхні, що зв'язувалося з утворенням кратерів через топлення приповерхневих частинок кремнію. Трибологічні випробування були проведені в умовах сухого ковзання з парою підшипникової криці 52100 в умовах зворотно-поступального руху. Середні коефіцієнти динамічного тертя склали більше (0,9) порівняно з необробленою поверхнею стопу (0,6) внаслідок більшого ступеня зчеплення з контртілом.

В [47] досліджено оброблення поверхні стопів Al–17Si і Al–20Si CO₂-лазером тривалої дії з довжиною хвилі у 10,6 мкм та лазером Trumpf Yb:YAG з довжиною хвилі у 1,03 мкм; діаметр променя — 1 мм, швидкість сканування — від 5 до 100 мм/с. Мікроструктура необроблених стопів аналогічна, середній розмір первинного Si — 70–100 мкм, евтектика нелямелярна, відстань між пластинами — 2–10 мкм, твердість HV — 60–70. В процесі оброблення в залежності від режиму сформувалася зона протоплення глибиною у 0,3–3 мм, швидкість охолодження (оцінена за дендритним параметром) становила $6 \cdot 10^3$ – $3 \cdot 10^6$ °C/с. В обробленій зоні формувалася лямелярна евтектика; відстані між лямелями — 15–40 нм. Мікротвердість HV складала порядку 120 для Al–17% ваг. Si і 150 для Al–20% ваг. Si. Зі збільшенням швидкості охолодження від $6 \cdot 10^3$ до $3 \cdot 10^6$ °C/с дендритний параметер α -Al зменшився з 3 мкм до 0,5 мкм, а міжпластинчаті відстані в евтектиці зменшилися з 1000 нм до 30 нм. В результаті оброблення відбулася значна зміна морфології кремнію — від масивного та пластинчато-голчатого до суміші лусочок із закругленими кутами та волокном. Більшість утворених частинок кремнію були сильно розгалужені та містили значну кількість двійників. Швидке охолодження привело до значного збільшення розчинності Силіцію в алюмінії приблизно до 5% мас. у порівнянні з 0,5% мас. за повільного охолодження.

Результати нанесення покриття (метода прямого осадження металу, на поверхню подається порошок, який нагрівається лазером) з порошків Al–11,3Si–0,18Fe–0,03Cu (100 мкм) + SiC (70 мкм) на поверхні алюмінійового стопу 6061 (Al–1Mg–0,6Si) досліджувалися в [48]. Одержано покриття з ультрадисперсним (< 10 мкм) первинним Si. Зі збільшенням швидкості сканування та потужності лазера збільшується об'ємна доля та розмір первинного Si. Що стосується кремнію евтектичного, то із збільшенням швидкості сканування його розмір зменшується. Із збільшенням потужності лазера евтек-

тичний розмір Si досягає мінімального значення за потужності у 850 Вт. Мікротвердість HV покриття приблизно в 2,5 рази вище, ніж для вихідного порошку (100 кг/мм^2) і в залежності від режимів становить $200\text{--}250 \text{ кг/мм}^2$. Аналогічну методику (хоча автори використовують альтернативну назву — «селективне лазерне топлення») застосовано в [49]. Для покриття використовувалися порошки Al–12Si (30 мкм) і чистий Si (6 мкм). Для досягнення хемічного складу Al–18Si ці два порошки змішували в барабанному змішувачі протягом 60 хв. при масовому співвідношенні Al–12Si до Si = 92,6:7,4. За постійної швидкості лазерного сканування (0,5 м/с) потужність лазерного променя має сильний вплив на мікроструктуру та механічні властивості матеріалу. При збільшенні потужності до 210 Вт мікротвердість зразків постійно збільшується від 80 до 100 кг/мм^2 , при підвищенні цього значення вона різко знижується до 60 кг/мм^2 . Автори пов'язують це з тим, що збільшення часу твердіння приводить до того, що збільшується розмір частинок кремнію. Зразки, одержані за потужності у 210 Вт, мають також саму низьку швидкість зносу — $7,0 \cdot 10^{-4} \text{ мм}^3 \cdot \text{Н}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$. В роботі [50] були проведені аналогічні дослідження, застосовані порошки чистого кремнію і чистого алюмінію для одержання складу Al–50Si у співвідношенні 1:1. Найкращі результати були одержані за потужності лазера у 350 Вт: мікротвердість $HV = 188 \text{ кг/мм}^2$, швидкість зносу — $5,5 \cdot 10^{-4} \text{ мм}^3 \cdot \text{Н}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$. Приготований за спеціальною методикою порошок Al–22Si–0,2Fe–0,1Cu–Re з оптимізованими властивостями використовувався в [51]. Встановлено, що внаслідок високої швидкості охолодження в процесі формування розчинність Si в Al збільшилася на 8,25%, а розмір первинного кремнію досягає $\approx 0,5 \text{ мкм}$. Відносна густина зразків становила $99,54 \pm 0,25\%$. Механічні властивості одержаних виробів значно покращуються в порівнянні з вихідним матеріалом. Завдяки дрібній мікроструктурі, що забезпечується високою швидкістю охолодження, твердість за Віккерсом досягає $\approx 170 HV_{0,2}$, а міцність на вигин збільшується до $644,0 \pm 43,7 \text{ МПа}$.

7. ОБРОБЛЕННЯ СТРУМОМ

Досліджувався вплив пропускання постійного струму із густиною близько 500 мА/см^2 під час тверднення стопів Al–13Si та Al–20Si [52]. Внаслідок цього дендритний параметер у всіх випадках зменшувався, крім нижньої частини виливку Al–20Si. Для цього стопу пропускання електричного потоку не привело до зміни розміру крупних частинок у «популяції» первинного кремнію, але збільшило кількість дрібних кристалів. Для стопу Al–13Si пропускання струму не виявило впливу на розміри первинного Si. Розмір, розподіл за розмірами та морфологія евтектичних частинок кремнію не змінюються під впливом електричного струму для обох стопів.

В роботі [53] в процесі охолодження починаючи з температури ліквідусу (710°C), через зразок стопу Al-22Si , що твердне, кожні 20 с пропускався електричний імпульс (розрядка конденсатору, напруги розряду були 3 кВ і 6 кВ). Відзначається, що в необробленому стопі первинний кремній дуже крупний, оброблення приводило до його істотного подрібнення. За напруги розряду у 3 кВ первинний Si мав тенденцію збиратися на поверхні зразка, при цьому в центрі накопичувався $\alpha\text{-Al}$. За напруги розряду у 6 кВ первинний кремній був більш дрібним і розподілявся по об'єму більш рівномірно.

Помітний ефект спостерігався за електроімпульсного оброблення (1000 В, 22 Гц) розтопу Al-22Si перед заливкою протягом 0–15 хв. за температур вище ліквідусу — $800, 900$ і 1000°C [54]. Лиття відразу після електроімпульсного модифікування дає змогу одержати помітне подрібнення первинного кремнію, його морфологія змінюється від великопластинчатої до компактної з рівномірним розподілом і дисперсністю. Зі збільшенням тривалості оброблення ефект знижується. Така тенденція — пониження модифікувального ефекту зі збільшенням тривалості оброблення — мала місце за всіх досліджуваних температур оброблення: $800\text{--}1000^{\circ}\text{C}$. Автори вважають, що за умов сильного перегріву структура розтопу залежить від конкуренції між тепловим рухом у рідкому металі й інокуляцією, викликаній електричним полем. Вплив останнього приводить до зменшення розмірів кластерів кремнію в розтопі, які потім є центрами зародження. Під час тривалої витримки за умов сильного теплового руху дрібні кластери розпадаються.

8. СПЕЦІАЛЬНІ МЕТОДИ ЛИТТЯ

Метода відцентрового лиття застосовувалася в [55] для стопу Al-20Si . Розтоп за температури 800°C заливався в крицевий кокіль, попередньо нагрітий до 800°C , що обертається зі швидкістю 1000 об./хв. Після розподілу металу по стінках система охолоджувалася і формувалася виливок зовнішнім діаметром у 100 мм з товщиною стінки у 12 мм. Металографічні дослідження показали, що внутрішні області містили багато первинного кремнію (від 20 до 150 мкм) і грубу евтектику (20 до 50 мкм), у зовнішніх частинах кількість первинного Si (15–100 мкм) понизилася, а евтектика була дрібніше (15–40 мкм). Зразки для механічних випробувань вирізалися в центральній частині зразка, одержані значення: гранична міцність на розтягування — 60 МПа, твердість за Віккерсом — 79, відсоток подовження — 3%, коефіцієнт тертя — 0,3.

Для одержання матеріалу з градієнтними властивостями в роботі [56] було проведено твердіння стопу Al-20Si , нагрітого до 750°C ($T_L = 670^{\circ}\text{C}$), в умовах постійного обертання циліндричного тигля (розташованого горизонтально) зі швидкістю у 700 об./хв. в процесі

безперервного охолодження. У внутрішній частині зразка спостерігалось значне число частинок первинного кремнію, оточених грубою евтектикою. Середня частина зразка в основному заповнена дрібною евтектикою, в якій знаходяться кілька частинок первинного Si і кілька дендритів α -Al. У зовнішній частині зразка в дрібній евтектиці спостерігається значна кількість дендритів α -Al. Твердість за Бринеллем змінюється від 78 на внутрішній поверхні до 54 HB на зовнішньому краю зразка. Припускається, що первинний кремній впливає на твердість істотніше, ніж кремній в евтектиці.

Метода рідкої штамповки використовувався для лиття стопу Al-18Si-4,5Cu за різних тисків: 0–180 МПа [57]. Встановлено, що з підвищенням тиску штамповки розмір первинного кремнію практично лінійно зменшується від 42 мкм до 18 мкм. Об'ємна доля евтектичного кремнію також зменшилася з підвищенням тиску. Пропорційно цьому зменшенню збільшувалася міцність на розрив і відсоток подовження відповідно від 185 МПа і 0% до 380 МПа і 0,75% за тиску у 180 МПа. Твердість за Бринеллем досліджувалася в інтервалі тиску штамповки від 90 до 180 МПа і зростала від 78 до 84.

Для того, щоб уникнути такого недоліку, як низька пластичність заевтектичних стопів Al-Si, зумовлена великими частинками первинного кремнію у мікроструктурі, що обмежує можливості їх застосування, в роботі [58] було запропоновано нову методику лиття, яка передбачає змішування двох стопів. Були використані два стопи — Al-6Si (стоп А) і Al-30Si (стоп В) рівної маси. Стоп А перед змішуванням мав температуру у 850°C. Стоп В у графітовому тиглі охолоджувався від 950°C зі швидкістю у 20°C/хв. до температури 700°C; з досягненням цієї температури в цей тигель до стопу В вливався стоп А; результат цього позначався як стоп С. Стоп С заливався в попередньо нагрітий до 250°C стандартний крицевий кокіль, загальна концентрація стопу С становила Al-18Si. Якщо розмір первинного Si в «звичайному» стопі Al-18Si становив порядку 100 мкм, то в стопі С — 30–40 мкм. Автори зв'язують цей факт з частковим розтопленням первинного кремнію, що утворився через охолодження стопу В з додаванням високотемпературного стопу А. Також у стопі С спостерігався α -Al трьох видів — дендрити, «гало» навколо кристалів кремнію й окремі сферичні частинки. Об'ємна доля первинного Si в «звичайному» стопі Al-18Si складала 7,5% а α -Al — 0%; в стопі С — 11,1% і 20,1% відповідно. Механічні властивості стопу С істотно перевищували «звичайні» стопи (через дріб /), відповідно твердість за Бринеллем — 72/65 HBW, межа міцності — 172/159 МПа, відносне подовження — 1,98/0,95%. Схожа методика застосовувалася в [59]: змішувалися в рівних долях два стопи — Al-30Si, нагрітий до 900°C, і Al-10Si, охолоджений до 580°C, Si («гарячий» вливався у «холодний»); при цьому одержувався стоп Al-20Si. Одержаний «змішаний» стоп нагрівався до різних темпе-

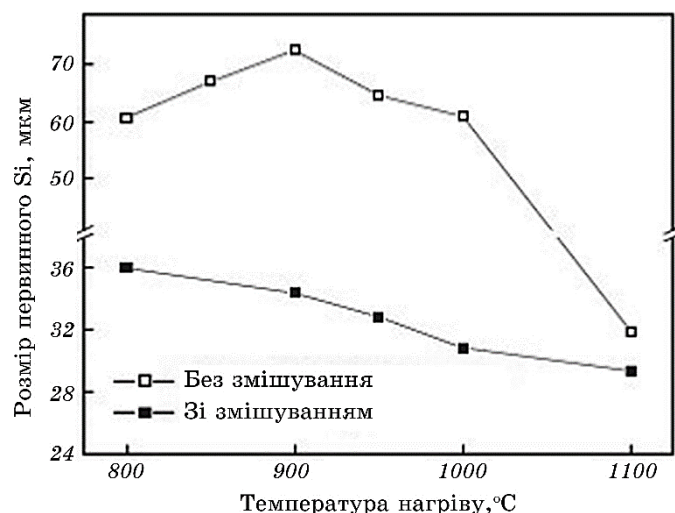


Рис. 3. Залежність розмірів первинного кремнію від умов оброблення. Вертикальна вісь — розмір первинного Si, горизонтальна вісь — температура нагріву, порожні квадрати — без змішування, зачорнені — зі змішуванням.

Fig. 3. Dependence of primary silicon dimensions on processing conditions. Vertical axis—size of primary Si, horizontal axis—heating temperature, hollow squares—without mixing, filled— with mixing.

ратур (800, 900, 1000 і 1100°C) і витримувався 15 хвилин. Аналогічно нагрівався «звичайний» Al–20Si. Залежність розмірів первинного кремнію від умов оброблення наведена на рис. 3.

Зменшення розмірів первинного кремнію в змішаному стопі зі збільшенням перегріву автори пов'язують з рекомбінацією хемічних зв'язків Al–Al, Si–Si і Al–Si в розтопі залежно від температури.

9. ВИСНОВКИ

Найбільш успішним на сучасному етапі розвитку виробництва виробів із заевтектичних силумінів у подоланні проблеми «крупного кремнію» є підхід, який передбачає комплексне поєднання різноманітних способів впливу. Для цього представляється необхідним подальше поглиблене вивчення складних механізмів процесів зародження та формування кремнійвмісних фаз.

ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА—REFERENCES

1. F. Alshmri, H. V. Atkinson, S. V. Hainsworth, C. Haidon, and S. D. A. Lawes,

- Wear*, **313**, Iss. 1–2: 106 (2014).
2. A. Wang, L. Zhang, and J. Xie, *J. Rare Earths*, **31**, Iss. 5: 522 (2013).
3. Z. Cai, C. Zhang, R. Wang, C. Peng, K. Qiu, and Y. Feng, *Mater. Design*, **87**: 996 (2015).
4. K. G. Basava Kumar, *Adv. Mater. Res.*, **685**: 112 (2013).
5. P. Li, V. I. Nikitin, E. G. Kandalova, and K. V. Nikitin, *Mater. Sci. Eng. A*, **332**, Iss. 1–2: 371 (2002).
6. Z. Cai, R. Wang, C. Zhang, C. Peng, L. Xie, and L. Wang, *J. Mater. Eng. Perform.*, **24**: 1226 (2015).
7. H. S. Kang, W. Y. Yoon, K. H. Kim, M. H. Kim, and Y. P. Yoon, *Mater. Sci. Eng. A*, **404**, Iss. 1–2: 117 (2005).
8. M. Okayasu, S. Takeuchi, and T. Shiraishi, *Int. J. Cast Met. Res.*, **26**, Iss. 2: 105 (2013).
9. L. Lasa and J. M. Rodriguez-Ibabe, *Mater. Sci. Eng. A*, **363**, Iss. 1–2: 193 (2003).
10. B. K. Prasad, K. Venkateswarlu, O. P. Modi, A. K. Jha, S. Das, R. Dasgupta, and A. H. Yegneswaran, *Metall. Mater. Trans. A*, **29**: 2747 (1998).
11. S. Bhattacharya and A. T. Alpas, *Wear*, **301**, Iss. 1–2: 707 (2013).
12. T. M. Chandrashekharaiiah and S. A. Kori, *Tribol. Int.*, **42**, Iss. 1: 59 (2009).
13. S. A. Kori and T. M. Chandrashekharaiiah, *Wear*, **263**, Iss. 1–6: 745 (2007).
14. J. Li, F. S. Hage, X. Liu, Q. Ramasse, and P. Schumacher, *Sci. Rep.*, **6**: 25244 (2016).
15. G. H. Qi, *Adv. Mater. Research*, **721**: 282 (2013).
16. M. Zuo, K. Jiang, and X. Liu, *J. Alloys Comp.*, **503**, Iss. 2: L26 (2010).
17. B. Ganiger, T. M. Chandrashekharaiiah, and T. B. Prasad, *4th International Conference on Advances and Management Sciences (Feb. 12–14, 2017)* (Barcelona: ICAMS: 2017), p. 1.
18. A. N. K. Jadoon and R. A. Mufti, *Tribol.—Mater. Surf. Interfaces*, **4**, Iss. 2: 61 (2010).
19. C. Chen, Z.-X. Liu, B. Ren, M.-X. Wang, Y.-G. Weng, and Z.-Y. Liu, *Trans. Nonferr. Metal. Soc. China*, **17**, Iss. 2: 301 (2007).
20. S. A. Alkahtani, E. M. Elgallad, M. M. Tash, A. M. Samuel, and F. H. Samuel, *Materials*, **9**, Iss. 1: 45 (2016).
21. Z. Hu, H. Yan, and Y.-S. Rao, *Trans. Nonferr. Metal. Soc. China*, **23**, Iss. 11: 3228 (2013).
22. Z. Qian, X. Liu, D. Zhao, and G. Zhang, *Mater. Lett.*, **62**, Iss. 14: 2146 (2008).
23. K. Nogita, S. D. McDonald, and A. K. Dahle, *Mater. Trans.*, **45**, Iss. 2: 323 (2004).
24. C. Gong, H. Tu, C. Wu, J. Wang, and X. Su, *Materials*, **11**, Iss. 3: 456 (2018).
25. J. Majhi, S. K. Sahoo, S. C. Patnaik, B. Sarangi, and N. K. Sachan, *IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng.*, **338**: 012048 (2018).
26. M. Acharya, S. Mondel, and A. Mandal, *Mater. Sci. Technol.*, **36**: Iss. 5: 623 (2020).
27. B. Korojy and H. Fredriksson, *Trans. Indian Inst. Met.*, **62**: 361 (2009).
28. J. Zeng, C. Zhu, W. Wang, X. Li, and H. Li, *Phil. Mag. Lett.*, **100**, Iss. 12: 581 (2020).
29. J. Piatkowski, *Metallurgija*, **3**: 511 (2015).
30. C. L. Xu, H. Y. Wang, F. Qiu, Y. F. Yang, and Q. C. Jiang, *Mater. Sci. Eng. A*, **417**, Iss. 1–2: 275 (2006).
31. K. Matsuura, M. Kudoh, H. Kinoshita, and H. Takahashi, *Mater. Chem. Phys.*, **81**, Iss. 2–3: 393 (2003).

32. T. V. S. Reddy, D. K. Dwivedi, and N. K. Jain, *Wear*, **266**, Iss. 1–2: 1 (2009).
33. A. G. Borisov, *Protsesty Lit'ya*, No. 4: 33 (2013) (in Russian).
34. A. S. Alghamdi, M. Ramadan, K. S. Abdel Halim, and N. Fathy, *Eng., Techn. Applied Sci. Res.*, **8**, Iss. 1: 2514 (2018).
35. Q. Wang, L. Li, R. Zhou, Y. Li, F. Xiao, and Y. Jiang, *J. Mater. Res.*, **34**: 2105 (2019).
36. Z. Zhang, H.-T. Li, I. C. Stone, and Z. Fan, *IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng.*, **27**: 012042 (2012).
37. P. K. Sood, R. Sehgal, and D. K. Dwivedi, *Sādhanā*, **42**: 365 (2017).
38. D. Lu, Y. Jiang, G. Guan, R. Zhou, Z. Li, and R. Zhou, *J. Mater. Process. Technol.*, **189**, Iss. 1–3: 13 (2007).
39. H. K. Feng, S. R. Yu, Y. L. Li, and L. Y. Gong, *J. Mater. Process. Technol.*, **208**, Iss. 1–3: 330 (2008).
40. L. Zhang, D. G. Eskin, A. Miroux, and L. Katgerman, *Light Metals 2012* (Ed. C. E. Suarez) (Springer Cham: 2012), p. 999.
41. R. Haghayeghi, E. J. Zoqui, and G. Timelli, *J. Mater. Process. Technol.*, **252**: 294 (2018).
42. R. Haghayeghi, L. C. De Paula, and E. J. Zoqui, *J. Mater. Eng. Perform.*, **26**: 1900 (2017).
43. Y. H. Cho, J. M. Lee, W. H. Yoon, and J. G. Jung, *Mater. Sci. Forum*, **794–796**: 89 (2014).
44. K. Oda, S. Komarov, and Y. Ishiwata, *J. Japan Institute of Light Metals*, **61**, Iss. 4: 149 (2011).
45. B. Gao, Liang Hu, Shi-wei Li, Yi Hao, Yu-dong Zhang, Gan-feng Tu, Thierry Grosdidier, *Appl. Surf. Sci.*, **346**: 147 (2015).
46. J. C. Walker, J. Murray, S. Naranía, and A. T. Clare, *Tribol. Lett.*, **45**: 49 (2012).
47. J. Abboud and J. Mazumder, *Sci. Rep.*, **10**: 12090 (2020).
48. L. Z. Zhao, M. J. Zhao, L. J. Song, and J. Mazumder, *Mater. Des.*, **56**: 542 (2014).
49. N. Kang, P. Coddet, H. Liao, T. Baur, and C. Coddet, *Appl. Surf. Sci.*, **378**: 142 (2016).
50. N. Kang, P. Coddet, C. Chen, Y. Wang, H. Liao, and C. Coddet, *Mater. Des.*, **99**: 120 (2016).
51. C. Yin, Z. Lu, X. Wei, B. Yan, and P. Yan, *Metals*, **11**, Iss. 4: 528 (2021).
52. https://www.gvsu.edu/cms4/asset/777A03CA-E5D1-90B3-8FF97B7EA6E9ECB3/engineering_thesis_1.pdf Refinement of the Cast Microstructure of Hypereutectic Aluminum-Silicon Alloys with an Applied Electric Potential.
53. C. Y. Ban, Y. Han, Q. X. Ba, and J. Z. Cui, *Mater. Sci. Forum*, **546–549**: 723 (2007).
54. Z. F. Zhao, J. Z. Wang, J. G. Qi, S. Dai, and D. J. Zhang, *Adv. Mater. Research*, **299–300**: 566 (2011).
55. K. Raju, A. P. Harsha, and S. N. Ojha, *Trans. Indian Institute of Metals*, **64**: 1 (2011).
56. E. Oveisi and F. Akhlaghi, *Adv. Mater. Research*, **47–50**: 865 (2008).
57. F. F. Wu, S. T. Li, G. A. Zhang, and F. Jiang, *Bull. Mater. Sci.*, **37**: 1153 (2014).
58. S. Luo and X. Wei, *Int. J. Mater. Research*, **107**, Iss. 5: 422 (2016).
59. L. D. Wang, D. Y. Zhu, Z. L. Wei, Y. L. Chen, L. G. Huang, Q. J. Li, and Y. S. Wang, *Adv. Mater. Research*, **146–147**: 79 (2010).

PACS numbers: 06.60.Vz, 61.43.Gt, 68.55.jm, 81.20.Ev, 81.40.Ef, 81.40.Lm, 83.50.Uv

Текстура й анізотропія механічних властивостей виробів зі ступу Inconel 718, одержаних 3D-друком з порошків

В. В. Усов, Н. М. Шкатуляк, Н. І. Рибак, М. О. Царенко,
Д. В. Павленко*, Д. В. Ткач*, О. О. Педаш**

*Південноукраїнський національний педагогічний університет
імені К. Д. Ушинського,
вул. Старопортофранківська, 26,
65020 Одеса, Україна*

**Національний університет «Запорізька політехніка»,
вул. Жуковського, 64,
69063 Запоріжжя, Україна*

***АТ «МОТОР СІЧ»,
просп. Моторобудівників, 15,
69068 Запоріжжя, Україна*

Досліджено кристалографічну текстуру та механічні характеристики (границі міцності, пластичності та відносне видовження) за випробувань на розтяг зразків зі ступу Inconel 718, одержаних за допомогою 3D-друку у горизонтальному (XY) та вертикальному (Z) напрямках методом селективного лазерного топлення порошків PREP та VIGA. Текстура одержаних зразків характеризується тим, що основні орієнтування кристалів розташовані вздовж сторони [001]–[111] стереографічного трикутника з максимальними значеннями орієнтаційної густини в полюсах <533> і <100>.

Corresponding author: Daria Volodymyrivna Tkach
E-mail: darynka.odarkivna@gmail.com

*South Ukrainian National Pedagogical University Named after K. D. Ushynskiy,
26 Staroportofrankivs'ka Str., UA-65020 Odesa, Ukraine*

**Zaporizhzhia Polytechnic National University,
64 Zhukovsky Str., UA-69063 Zaporizhzhya, Ukraine*

***Motor Sich JSC,
15 Motorostroiteley Ave., UA-69068 Zaporizhzhya*

Citation: V. V. Usov, N. M. Shkatuliak, N. I. Rybak, M. O. Tsarenko, D. V. Pavlenko, D. V. Tkach, and O. O. Pedash, Texture and Anisotropy of Mechanical Properties of Inconel 718 Alloy Products Obtained by 3D-Printing from Powders, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, 45, No. 1: 111–125 (2023) (in Ukrainian).
DOI: [10.15407/mfint.45.01.0111](https://doi.org/10.15407/mfint.45.01.0111)

Величина максимумів і розкид орієнтації кристалів залежить від напрямку побудови зразків і виду постдрукарського оброблення. Сумарна густина орієнтацій кристалів вздовж сторони $[001]$ – $[111]$ стереографічного трикутника для горизонтальних зразків вище, ніж у вертикальних. При цьому встановлено, що властивості міцності горизонтальних зразків також вищі, ніж у вертикальних, а відповідно, пластичні характеристики горизонтальних зразків нижче, ніж у вертикальних. Кореляційна аналіза зв'язку між параметрами текстури для зразків у горизонтальному та вертикальному напрямках побудови напрямку після 3D-друку та постдрукарського оброблення, з одного боку, та відповідними характеристиками міцності (границею міцності, умовною границею плинності) та пластичності, з іншого боку, дала змогу пов'язати параметри текстури та міцності. З її допомогою та застосуванням регресійної аналізи встановлено лінійну кореляцію з високими значеннями коефіцієнта надійності апроксимації (0,64–0,86) між параметрами текстури та механічними характеристиками. Таким чином, показано, що анізотропію вищезгаданих властивостей, що спостерігається, зумовлено кристалографічною текстурою. Рациональне використання кристалографічної текстури у процесі виготовлення деталей методом селективного лазерного топлення у відповідних напрямках 3D-друку дасть змогу одержувати деталі з оптимальним комплексом властивостей.

Ключові слова: 3D-друк, текстура, порошки, міцність, пластичність, постдрукарське оброблення.

The crystallographic texture and mechanical characteristics (ultimate strength, yield strength, and relative elongation) during tensile tests of Inconel 718 alloy samples are studied. Appropriate samples obtained by 3D-printing in the horizontal (XY) and vertical (Z) directions by the method of selective laser melting (SLM) of the PREP and VIGA powders are studied. The texture of the studied samples is characterized by the fact that the main crystal orientations are located along the $[001]$ – $[111]$ side of the stereographic triangle with the maximum values of the orientation density in the $\langle 533 \rangle$ and $\langle 100 \rangle$ poles. The magnitude of the maxima and dispersion of crystal orientation depends on the direction of sample construction and the type of post-printing processing. The formation of the texture component $\langle 100 \rangle$ is probably because columnar crystals grow fastest, in which the orientation forms a minimum angle with the direction of the greatest heat removal. In alloys with an f.c.c. lattice (which also includes the Inconel 718 alloy), the $[111]$ orientation deviates from the $[001]$ crystallographic direction by 54° . As a result, after selective laser melting in the 3D-printing process, the crystallization of grains with $[111]$ orientations can be suppressed by any neighbouring grains of other orientations. It is probably for this reason that, on the reverse pole figures, the pole density $\langle 111 \rangle$ is low, and the pole densities $\langle 533 \rangle$ and $\langle 100 \rangle$ are relatively high. The total density of crystal orientations along the $[001]$ – $[111]$ side of the stereographic triangle for horizontal samples is higher than for vertical ones. At the same time, it is established that the strength properties of horizontal samples are also higher than those properties of vertical ones, and accordingly, the plastic characteristics of horizontal samples are lower than those properties of vertical ones. In addition, the strength

characteristics of the samples obtained using the VIGA powder, as a rule, exceed the corresponding values in the samples based on the PREP powder that may be due to the different morphology of the powders used. Correlation analysis of the relationship between texture parameters for samples in the horizontal and vertical directions of construction directly after 3D-printing and post-printing processing, on the one hand, and the corresponding characteristics of strength (strength limit, conditional yield strength) and plasticity, on the other hand, is carried out. It allows linking texture and strength parameters. With its help and the application of regression analysis, a linear correlation with high values of the approximation reliability coefficient (0.64–0.86) is established between texture parameters and mechanical characteristics. Thus, as shown, the observed anisotropy of the aforementioned properties is caused by the crystallographic texture. The rational use of crystallographic texture in the process of manufacturing parts by the method of selective laser melting in the corresponding directions of 3D-printing will allow obtaining of parts with an optimal set of properties.

Key words: 3D-printing, texture, powders, strength, plasticity, post-printing processing.

(Отримано 14 вересня 2022 р.; остаточн. варіант — 1 грудня 2022 р.)

1. ВСТУП

В останні роки все частіше досліджуються та впроваджуються нові перспективні матеріали та технології для виробництва газотурбінних двигунів [1]; тому встановлення властивостей цих матеріалів надзвичайно важливе для оцінювання їхньої несної здатності. Основною метою застосування нових технологій є пониження собівартості деталей із одночасним підвищенням їхніх експлуатаційних властивостей. Однією з таких технологій є виробництво деталей селективним лазерним топленням (СЛТ). 3D-друк як технологія швидкого виготовлення металевих виробів різного призначення за останні 20 років розвинувся та досяг стадії готовності до серійного виробництва. У зв'язку з цим питання стабільності якості та керування терміном служби стали основним напрямом подальшого розвитку. Це особливо важливо для придатних до 3D-друку стопів на основі титану, алюмінію, нікелю тощо, які останнім часом стали знаходити дедалі ширше застосування в аерокосмічній [2], автомобільній та енергетичній промисловостях. Наприклад, стоп Inconel 718 широко використовується в ядерних реакторах, авіаційних двигунах та інших високотемпературних пристроях завдяки високій міцності, опору повзучості, задовільній корозійній стійкості тощо [3, 4].

Одним із важливих показників структурного стану полікристалічних тіл є кристалографічна текстура. Вона виникає за будь-яких зовнішніх впливів на метал і може приводити до значних змін влас-

тивостей одержуваних заготовок у різних напрямках, наприклад, за екструзії [5, 6]. Текстура може бути причиною втрат під час виготовлення промислової продукції, наприклад, за глибокої витяжки [7] або спричинити катастрофічне крихке руйнування конструкції та масштабну аварію з тяжкими наслідками, наприклад, у трубопроводному транспорті [8] або в авіації [9].

У той самий час, за раціонального використання текстури можна одержати підвищення певних властивостей матеріалу. Наприклад, у виробництві трансформаторної криці використання певної кристалографічної орієнтації істотно знижує втрати енергії на перемагнетування у трансформаторах, електродвигунах тощо [10]. Іншим прикладом може бути істотне поліпшення характеристик міцності та пластичності з одночасним зменшенням масових параметрів деталей та конструкцій (понад 20% для титанових стопів) [11]. Однак ефекти текстури достатньо рідко враховуються в інженерній практиці.

Сучасною методою одержання продукції зі складним профілем є так зване адитивне виробництво (АВ) селективним лазерним спіканням, що дає змогу виробляти 3D-вироби пошарово [12]. При цьому особливістю АВ є те, що на відміну від інших метод одержання заготовок деталей машин, наприклад, різанням, змінити просторове положення деталі щодо заготівки неможливо. Це підкреслює роль текстури в оцінюванні надійності міцності деталей, одержаних за технологією АВ особливо з урахуванням різної просторової орієнтації їхніх окремих конструктивних елементів. До залежності властивостей деталей від напрямку друку можуть приводити також дефекти, що формуються на стадії пошарової синтези заготовок [13].

2. ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРИ

Враховуючи вплив режимів і параметрів АВ на властивості одержуваних виробів, їхнє дослідження та оптимізація має особливе значення з погляду розширення області комерційного використання АВ-технологій. У зв'язку з цим у літературі з'являється все більше досліджень, присвячених впливу якості вихідних порошків і технології друку на структуру та властивості заготовок [14, 15, 16].

Важливу роль у формуванні властивостей жароміцних ніклевих стопів грає термічне оброблення [17]. В роботі [18] підкреслюється, що режими термічного оброблення відрізняються залежно від способу виготовлення металевих виробів. На сьогодні розроблено достатньо режимів термічного оброблення для литого та деформованого стану; проте для Inconel 718 після СЛТ 3D-друку продовжуються дослідження щодо визначення раціональних режимів термооброблення. В зазначеній роботі встановлено раціональні режими

термічного оброблення деталей зі стопу Inconel 718, виготовлених за технологією селективного лазерного спікання (СЛС) для одержання високого комплексу механічних властивостей.

Залежність механічних властивостей від напрямку побудови зразків виявлена у зразках стопу Inconel 718 після 3D-друку. Встановлено, що після термічного оброблення одержаний матеріал характеризується щільною, однорідною дрібнозернистою мікроструктурою. Також має місце механічна текстура зерен, які витягнуті в напрямку побудови зразка [15, 18].

У роботі [2] при дослідженні виробів, одержаних методом 3D-друку стопу AlSi₁₀Mg (RS-300), виявлено анізотропію залишкових напружень. Було показано, що високий рівень розтягувальних і стискальних залишкових напружень передається у спадок від СЛТ 3D-друку та зберігається більше 6 місяців. Напруження варіювалися (від 80 до 180 МПа) і досягали від 1/3 до 3/4 границі плинності матеріалу.

Кристалографічну спрямованість зростання мікроструктурних складових зразків зі стопу Inconel 718 в залежності від напрямку побудови за технологією СЛС було знайдено також у більш ранніх дослідженнях [19, 20, 21].

Способи керування текстурою в стопі Inconel 718 з використанням двонаправленого лазерного сканування в процесі топлення у шарі лазерного порошку для керування механічними властивостями у процесі 3D-принтингу запропоновано у роботі [22].

Аналіза літератури показала, що незважаючи на достатньо високу ефективність застосування технології СЛТ для деталей зі стопу Inconel 718 особливості формування кристалографічної текстури вивчено недостатньо. Недостатньо повно досліджено вплив метод і режимів постдрукерського оброблення на текстуроутворення, а також питання зв'язку анізотропії механічних властивостей зразків стопу Inconel 718, виготовлених за допомогою 3D-друку в різних напрямках побудови, з кристалографічною текстурою зразків.

Метою даної роботи є встановлення особливостей формування кристалографічної текстури та її зв'язку з анізотропією механічних властивостей зразків зі стопу Inconel 718, виготовлених за допомогою 3D-друку у площині XY (так званих горизонтальних зразках) та у напрямку Z (так званих вертикальних зразках), а також після різних видів їх постдрукерського оброблення.

3. МАТЕРІЯЛИ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ

Зразки виготовляли методом 3D-друку з жароміцного стопу на нікелевій основі Inconel 718 (Cr: 17,0–21,0; Ni: 50,0–55,0; Mo: 2,8–3,3; Nb: 4,75–5,50; Ti: 0,65–1,15; Al: 0,0; Co ≤ 1,0; Ta ≤ 0,05; B ≤ 0,06; Mn ≤ 0,35; Si ≤ 0,35; P ≤ 0,015; S ≤ 0,015; C ≤ 0,08). Цей стоп призна-

чено для виготовлення високонавантажених деталей гарячої частини газотурбінних двигунів, що працюють за температур до 700°C .

Закономірності формування кристалографічної текстури встановлювали на призматичних зразках, вирощених на установці прямого лазерного спікання металів «EOS M400». Вихідним матеріалом були сферичні гранули (порошки) [23–25], одержані за технологіями плазмового розпорошення електроди, що швидко обертається (PREP — Plasma Rotating Electrode Process) і газового розпорошення металу, розтопленого у вакуумній камері шляхом індукційного нагріву (VIGA — Vacuum Induction Melt Inert Gas Atomization) компаній «LPW» та «Sino Euro».

Вміст кисню в порошках не перевищував $0,007\%$ (за масою), середній розмір частинок — $20\text{--}45\text{ мкм}$, здатність до плинності — $12\text{--}15\text{ с/50 г}$, уявна густина — $4,4\text{--}4,9\text{ г/см}^3$.

Порошки, одержані за технологіями PREP та VIGA, широко використовуються в аерокосмічній, медичній, інструментальній, автомобільній, механічній, електронній та інших областях, адаптованих для пресування та спікання, гарячого та холодного розпорошення, адитивного виробництва. Як показано в роботі [14], характеристики цих порошків істотно відрізняються. Порошок VIGA містить значну частину частинок неправильної форми, частинок із сателітами, а також частинок із закритими порами. У порошок PREP округлість частинок значно вище, ніж у порошок VIGA. Сферичну форму мають майже всі частинки порошку. При цьому в порошок PREP відсутні частинки із сателітами, частинки неправильної форми та частинки із закритими порами, що спостерігаються у порошках VIGA. Поверхня порошку PREP більш гладка, ніж у порошок VIGA.

Досліджували зразки, надруковані у різних напрямках у вихідному стані (після друку) та після додаткового оброблення у різному поєднанні. У горизонтальному напрямку центральна вісь зразків розташовувалась паралельно столу установки (у площині XY у напрямку осі X), у вертикальному — перпендикулярно столу установки (у площині YZ у напрямку осі Z) (рис. 1).

Як додаткове (постдрукарське) оброблення використовували термічне оброблення (ТО) та гаряче ізостатичне пресування (ГІП). Зразки після друку піддавали ТО за режимом: гартування за температури 1140°C , старіння за температури 900°C впродовж 16 годин за режимом: початковий тиск в камері — $25 \pm 5\text{ МПа}$, швидкість підйому до температури у $850 \pm 10^{\circ}\text{C}$ — $8\text{--}10^{\circ}\text{C/хв.}$, витримка за температури у $850 \pm 10^{\circ}\text{C}$ — 1,5 години за тиску у 120 МПа , швидкість підйому до температури у $960 \pm 10^{\circ}\text{C}$ — $3\text{--}4^{\circ}\text{C/хв.}$, витримка за температури у $960 \pm 10^{\circ}\text{C}$ — 4,5 години за тиску у 140 МПа , охолодження до 300°C .

Випробування зразків на розтяг проводили на універсальній сер-

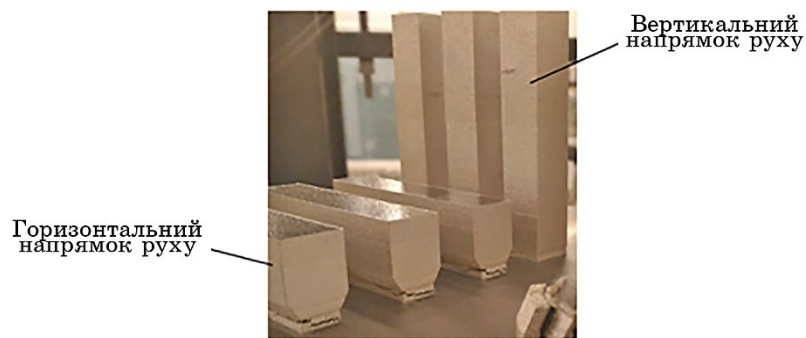


Рис. 1. Зразки зі ступу Inconel 718 на столі установки «EOS M400», вирощені у горизонтальному та вертикальному напрямках.

Fig. 1. Samples of Inconel 718 alloy on the table of the 'EOS M400' machine grown in horizontal and vertical directions.

вогідравлічній машині INSTRON 8801. Оцінювали границю міцності (σ_B), умовну границю плинності ($\sigma_{0,2}$) та відносне видовження після розриву (δ). За результатами випробувань зразків для відповідного напрямку побудови та режиму постдрукарського оброблення розраховували середнє значення для кожної вимірюваної величини.

Текстуру зразків після 3D-друку та додаткового оброблення досліджували рентгенівською методою. Перед дослідженням зразки хемічно полірували на глибину до 0,1 мм для зняття дефектного поверхневого шару. Проводили θ – 2θ -сканування за допомогою дифрактометра ДРОН-3М у фільтрованому MoK_α -випромінненні за геометрією Бреґґа–Брентано [26]. За результатами зйомки будували обернені полюсні фігури (ОПФ) для різних напрямків зразків. При побудові ОПФ застосовували нормування, запропоноване Моррісом [27].

4. РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

Обернені полюсні фігури зразків досліджуваного ступу після 3D-друку та різного постдрукарського оброблення (табл. 1) представлено на рис. 2. Загальним для всіх представлених ОПФ є те, що максимальні значення полюсної густини спостерігаються в полюсах $\langle 533 \rangle$ (відстань від $\langle 111 \rangle$ на $\approx 14^\circ$) і $\langle 100 \rangle$. Розмір максимумів і характер розсіяння залежить від напрямку побудови та методи постдрукарського оброблення. Так, полюсна густина на ОПФ в полюсі $\langle 533 \rangle$ варіюється від максимуму 2,17 у зразку №2, вирощеному в Z-напрямку без подальшого термооброблення, до мінімуму 1,21 у зразку №8, вирощеному також в Z-напрямку, але після ТО.

Механізми формування кристалографічної текстури в ГЦК-

ТАБЛИЦЯ 1. Механічні властивості зразків досліджуваного стопу та сумарна полюсна густина $\Sigma_{[001]-[111]}P_{hkl}$ вздовж $[001]-[111]$ сторони стереографічного трикутника на обернених полюсних фігурах (ОПФ).

TABLE 1. Mechanical properties of studied samples and total pole density $\Sigma_{[001]-[111]}P_{hkl}$ along the $[001]-[111]$ side of the stereographic triangle on the inverse pole figures (IPF).

№	Позначення	Технологія одержання порошку	Напрямок	Технологія постдрукарського оброблення	σ_B , МПа	$\sigma_{0,2}$, МПа	δ , %	$\Sigma_{[001]-[111]}P_{hkl}$
2	КГ1	PREP	Г	–	1109	802	24,0	6,83
1	КВ1	PREP	В	–	1021	686	30,0	6,45
4	КГ6	PREP	Г	ТО	1537	1291	20,0	7,86
3	КВ6	PREP	В	ТО	1436	1245	8,0	6,43
6	КГ4	PREP	Г	ГПП + ТО	1425	1197	22,0	7,83
5	КВ4	PREP	В	ГПП + ТО	1374	1097	22,6	7,20
9	Г6	VIGA	Г	ТО	1552	1335	20,0	7,87
8	В6	VIGA	В	ТО	1429	1242	16,8	7,25
11	Г3	VIGA	Г	ГПП + ТО	1399	1173	26,0	7,22
10	В3	VIGA	В	ГПП + ТО	1361	1139	25,0	6,62

металах та стопах після різних видів деформації та подальшого термічного оброблення досить добре відомі [28]. Утворення кристалографічної текстури у процесі 3D-друку вивчено значно менше, як згадувалося вище.

Формування текстурного компонента $\langle 100 \rangle$, ймовірно, зумовлено тим, що найшвидше ростуть стовпчасті кристали, у яких орієнтація утворює мінімальний кут з напрямком найбільшого відведення тепла. У стопах з ГЦК-ґратницею (до яких відноситься і стоп Inconel 718) орієнтації $[111]$ відхилені від кристалографічного напрямку $[001]$ на 54° .

Внаслідок цього після селективного лазерного топлення в процесі 3D-друку кристалізація зерен з орієнтаціями $[111]$ може пригнічуватися будь-якими сусідніми зернами інших орієнтацій [22, 23]. Ймовірно, з цієї причини на ОПФ полюсна густина $\langle 111 \rangle$ низька, а полюсні густини $\langle 533 \rangle$ та $\langle 100 \rangle$ відносно високі (рис. 2).

Добре відомо, що кристалографічна текстура є однією з головних причин анізотропії механічних властивостей. Аналіза деформації металевих кристалів з ГЦК-ґратницею показала [29], що зміцнення

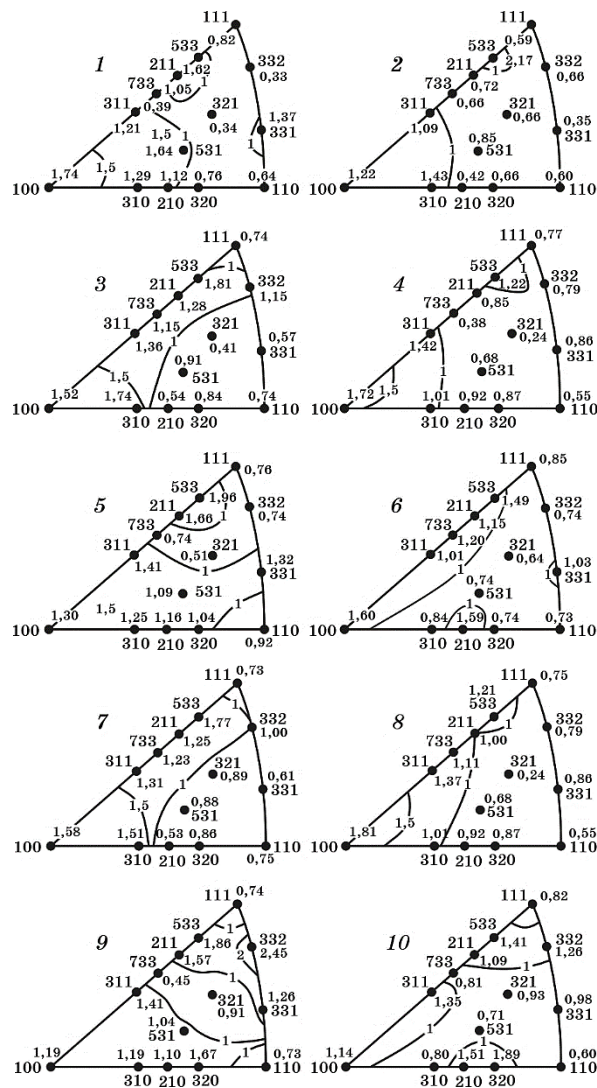


Рис. 2. Обернені полюсні фігури зразків стопу Inconel 718 після 3D-друку та постдрукарського оброблення. Нумерація ОПФ відповідає табл. 1.

Fig. 2. Inverse pole figures of Inconel 718 alloy samples after 3D-printing and post-printing processing. The numbering of IPF corresponds to Table. 1.

при деформації може змінюватися в певних межах залежно від орієнтації кристалів.

Кристали, орієнтації яких розташовані близько чи в межах сторін $[001]$ – $[111]$ стереографічного трикутника, до якої під час деформації наближається вісь розтягування, показують більше зміц-

нення [30]. Тоді як кристали, орієнтації яких лежать у центральній області стереографічного трикутника, віддаленої від сторін трикутника, особливо від вищезгаданої сторони $[001]$ – $[111]$, виявляються менш міцними при розтягуванні. При цьому найбільше зміцнення при розтягуванні встановлено у кристалах з орієнтуваннями $[001]$ та $[111]$ (рис. 3).

Як відомо, полюсна густина на ОПФ (рис. 2) пропорційна об'ємній частці кристалів відповідної орієнтації. Виходячи з вищевикладеного, для прогнозованого оцінювання впливу орієнтації кристалів на властивості міцності зразків досліджуваного стопу скористаємося співвідношенням сумарної полюсної густини орієнтувань кристалів уздовж сторони стереографічного трикутника для зразків в горизонтальному і вертикальному напрямках побудови. У табл. 1 представлені значення сумарної полюсної густини P_{hkl} вздовж $[001]$ – $[111]$ сторони стереографічного трикутника на ОПФ (рис. 2), а також результати механічних випробувань на розтяг відповідних зразків стопу, що досліджується.

Звертає на себе увагу те, що характеристики міцності зразків, одержаних при використанні порошку VIGA, як правило, перевищують відповідні величини у зразках на основі порошку PREP (табл. 1). Це може бути зумовлено різною морфологією порошків, що використовуються, про що згадувалося вище.

З таблиці 1 видно, що після 3D-друку сумарна полюсна густина горизонтальних зразків перевищує відповідне значення вертикальних для всіх видів оброблення. Можна припустити, що це є основною причиною того, що властивості міцності горизонтальних зразків вище, ніж у вертикальних. Відповідно, пластичні характеристики горизонтальних зразків нижчі, ніж у вертикальних.

Раніше в роботі [15] було показано, що для вертикальних зразків

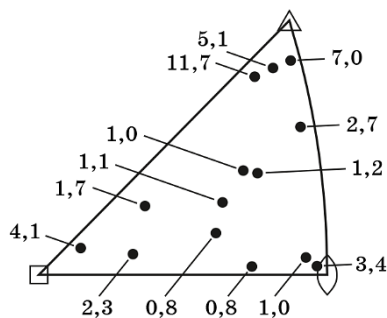


Рис. 3. Коефіцієнти зміцнення кристалів міді чистоти 99,88% (кгс/мм²) на першій стадії зміцнення для різних орієнтувань [30].

Fig. 3. Coefficients of hardening of copper crystals of purity 99.88% (kgf/mm²) at the first stage of hardening for different orientations [30].

(побудованих у напрямку Z) характерне пониження характеристик міцності (σ_B , $\sigma_{0,2}$ у межах норм ASM 5662M) на 5–6% та підвищення пластичних (δ) порівняно зі значеннями горизонтальних зразків (вирощених у напрямку XY). Аналогічна тенденція спостерігалася й у зразках стопу Inconel 718 після 3D-друку, ТО та ГП. Так, для горизонтальних зразків значення σ_B на 1,6%, $\sigma_{0,2}$ на 0,7%, δ на 3,5% вищі, ніж у вертикальних зразків.

Кореляційна аналіза зв'язку між параметрами текстури для зразків у горизонтальному та вертикальному напрямках побудови після 3D-друку та постдрукерського оброблення, з одного боку, та відповідними характеристиками міцності (границею міцності σ_B , умовною границею плинності $\sigma_{0,2}$) та пластичності δ , з іншого боку, (табл. 1) дає змогу пов'язати параметри текстури та міцності. Параметри текстури представлено у вигляді сумарної полюсної густини вздовж сторони $[001]$ – $[111]$ стереографічного трикутника (рис. 2). Нижче представлено відповідні рівняння регресії значень вищезгаданих властивостей на величину сумарної полюсної густини, а також відповідні коефіцієнти надійності апроксимації R^2 .

Для зразків, побудованих в горизонтальному напрямку:

$$\sigma_B = 342,8 \sum_{[001]-[111]} P_{hkl} - 1173,8, R^2 = 0,83, \quad (1)$$

$$\sigma_{0,2} = 400,3 \sum_{[001]-[111]} P_{hkl} - 1851,5, R^2 = 0,81, \quad (2)$$

$$\delta = -4,4 \sum_{[001]-[111]} P_{hkl} + 55,5, R^2 = 0,64. \quad (3)$$

Для зразків, побудованих в вертикальному напрямку:

$$\sigma_B = 487,0 \sum_{[001]-[111]} P_{hkl} - 2055,8, R^2 = 0,85, \quad (4)$$

$$\sigma_{0,2} = 653,3 \sum_{[001]-[111]} P_{hkl} - 3451,8, R^2 = 0,86, \quad (5)$$

$$\delta = -22,4 \sum_{[001]-[111]} P_{hkl} + 175,8, R^2 = 0,75. \quad (6)$$

З рівнянь (1)–(6) видно, що має місце лінійний кореляційний зв'язок із високими коефіцієнтами надійності апроксимації між параметрами текстури та механічними характеристиками. Це свідчить про те, що основною причиною анізотропії властивостей у досліджених зразках є кристалографічна текстура. Раціональне використання кристалографічної текстури у процесі виготовлення деталей методом селективного лазерного топлення у відповідних напрямках 3D-друку дасть змогу одержувати деталі з оптимальним комплексом властивостей [31].

Для встановлення зв'язку впливу текстури на інші механічні властивості (ударну в'язкість, твердість, відносне звуження) слід узгодити напрямок застосування навантаження у випробуваннях і кристалографічний напрямок у зразку, що випробуваний. Так, наприклад, в ударних випробуваннях горизонтального зразка навантаження прикладається в напрямку осі Z (або Y), у той час як у випробуваннях на розтяг навантаження прикладено в напрямку осі X . Тому порівняння властивостей за розтягу та на удар для горизонтального зразка є некоректним.

У перспективі доречно провести оцінювання кристалографічної текстури та механічних властивостей у зразках, вирізаних у напрямках X , $X + 45^\circ$ та Y з пластини, виготовленої шляхом 3D-друку у площині XY . Аналогічні експерименти можуть бути проведені на зразках, вирізаних у відповідних напрямках пластин, одержаних за допомогою 3D-друку в площинах XZ і YZ .

5. ВИСНОВКИ

1. Досліджено кристалографічну текстуру та механічні характеристики зразків стопу Inconel 718, одержаних за допомогою 3D-друку у горизонтальному (XY) та вертикальному (Z) напрямках методом селективного лазерного топлення порошків PREP та VIGA.

2. Текстура характеризується тим, що максимальні значення полюсної густини спостерігаються в полюсах $\langle 533 \rangle$ (2,17) (відстань від $\langle 111 \rangle$ на $\approx 14^\circ$) і $\langle 100 \rangle$ (1,81) стереографічного трикутника. Розмір максимумів і характер розсіювання залежить від напрямку побудови і методи після друкованого оброблення. Сумарна полюсна густина вздовж сторони $[001]$ – $[111]$ стереографічного трикутника для горизонтальних зразків вище, ніж у вертикальних.

3. Встановлено, що властивості міцності горизонтальних зразків вище, ніж у вертикальних, а відповідно, пластичні характеристики горизонтальних зразків нижче, ніж у вертикальних.

4. Проведена кореляційна та регресійна аналізи показали, що має місце лінійний кореляційний зв'язок з високими значеннями коефіцієнта надійності апроксимації (0,64–0,86) між параметрами текстури та механічними характеристиками. Це свідчить про те, що основною причиною анізотропії властивостей у досліджених зразках є кристалографічна текстура.

5. Раціональне використання кристалографічної текстури у процесі виготовлення деталей методом селективного лазерного топлення у відповідних напрямках 3D-друку дасть змогу одержувати деталі з оптимальним комплексом властивостей. Перспективним є оцінювання кристалографічної текстури та механічних властивостей у зразках, вирізаних у напрямках X , $X + 45^\circ$ та Y з пластини, виготовленої шляхом 3D-друку у площині XY , а також на зразках, вирі-

заних у відповідних напрямках із пластин, одержаних за допомогою 3D-друку у площинах XZ та YZ.

ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА

1. D. Pavlenko, Y. Dvirnyk, and R. Przysowa, *Aerospace*, **8**, Iss. 1: 1 (2021).
2. E. S. Statnik, F. Uzun, S. A. Lipovskikh, Y. V. Kan, S. I. Eleonsky, V. S. Pisarev, and A. M. Korsunsky, *Metals*, **11**, Iss. 12: 2064 (2021).
3. H. Qi, M. Azer, and A. Ritter, *Metall, Mater, Trans, A*, **40**: 2410 (2009).
4. K. N. Amato, S. M. Gaytan, L. E. Murr, E. Martinez, P. W. Shindo, J. Hernandez, S. Collins, and F. Medina, *Acta Mater.*, **60**: 2229 (2012).
5. V. V. Usov, N. M. Shkatuliak, Y. S. Savchuk, N. I. Rybak, D. V. Pavlenko, D. V. Tkach, and O. M. Khavkina. *Functional Materials*, **29**, No. 1: 81 (2022).
6. V. E. Olshanetskii, L. P. Stepanova, D. V. Tkach, and D. V. Pavlenko. *Metal Sci. Heat Treatment*, **53**: 618 (2012).
7. J. H. Cho, S. H. Han, and G. Y. Lee, *Materials*, **13**, Iss. 16: 3608 (2020).
8. О. М. Мандрик, *Науковий вісник НЛТУ України*, Вип. 25.1: 155 (2015).
9. А. Дж. Мак-Ивили, *Анализ аварийных разрушений* (Москва: Техносфера: 2010) (пер. з англ.).
10. *Энциклопедия по машиностроению XXL*; <http://mash-xxl.info/info/290059>
11. С. Й. Бетсофен, Е. Б. Рубина, *Известия Академии наук СССР. Металлы*, **4**: 114 (1994).
12. M. Jiménez, L. Romero, I. A. Domínguez, M. Espinosa, and M. Domínguez, *Complexity*, **2019**: 9656938 (2019).
13. B. Zhang, Y. Li, and Q. Bai, *Chin. J. Mech. Eng.*, **30**: 515 (2017).
14. C. Zhong, J. Chen, S. Linnenbrink, A. Gasser, S. Sui, and R. Poprawe, *Materials and Design*, **107**: 386 (2016).
15. А. А. Педаш, В. В. Клочихин, Н. А. Лысенко, В. Г. Шило, П. А. Касай, *Вісник двигонобудування*, **2**: (2019).
16. N. V. Kazantseva, P. V. Krakhmalev, I. A. Yadroitsava, and I. A. Yadroitsev, *Phys. Metals and Metallography*, **122**: 6 (2021).
17. Chester T. Sims, N. S. Stoloff, and William C. Hagel, *Superalloys II: High-Temperature Materials for Aerospace and Industrial Power* (Wiley-Interscience: 1987).
18. С. В. Аджамський, Г. А. Кононенко, Р. В. Подольський, *Металлофиз. новейшие технол.*, **43**, № 7: 909 (2021).
19. M. Ni, C. Chen, X. Wang, P. Wang, R. Li, X. Zhang, and K. Zhou. *Mater. Sci. Eng. A*, **701**: 344 (2017).
20. C. J. Todaro, M. A. Easton, D. Qiu, D. Zhang, M. J. Bermingham, E. W. Lui, M. Brandt, D. H. StJohn, and M. Qian, *Nat. Commun.*, **11**: 142 (2020).
21. S. Y. Liu, H. Q. Li, C. X. Qin, R. Zong, and X. Y. Fang, *Mater. Design*, **191**: 108642 (2020).
22. O. Gokcekaya, T. Ishimoto, S. Hibino, J. Yasutomi, T. Narushima, and T. Nakano, *Acta Mater.*, **212**: 116876 (2021).
23. *Superalloy Powders*; <https://prep-system.com/superalloy-powders>
24. *High Temperature Alloy Powder*; <https://am-material.com>
25. *Sino-Euro*; <https://en.c-semt.com/ni>
26. *Instrument X-ray Optics: Reflection Geometry*;

<http://pd.chem.ucl.ac.uk/pdnn/inst1/optics1.htm>

27. S. Y. Betsofen, I. A. Grushin, M. I. Gordeeva, and K. A. Speranskii, *Russian Metallurgy (Metally)*, **2022**: 355 (2022).
28. L. A. I. Kestens and H. Pirgazi, *Mater. Sci. Technol.*, **32**, Iss. 13: 1303 (2016).
29. V. N. Toloraya, E. N. Kablov, and I. L. Svetlov, *Metal Sci. Heat Treatment*, **48**: 352 (2006).
30. H. Bhadeshia and R. Honeycombe, *Steels: Microstructure and Properties* (Butterworth-Heinemann: 2017).
31. D. Raabe, P. Klose, B. Engl, K.-P. Imlau, F. Friedel, and F. Roters, *Adv. Eng. Mater.*, **4**, Iss. 4: 169 (2002).

REFERENCES

1. D. Pavlenko, Y. Dvirnyk, and R. Przysowa, *Aerospace*, **8**, Iss. 1: 1 (2021).
2. E. S. Statnik, F. Uzun, S. A. Lipovskikh, Y. V. Kann, S. I. Eleonsky, V. S. Pisarev, and A. M. Korsunsky, *Metals*, **11**, Iss. 12: 2064 (2021).
3. H. Qi, M. Azer, and A. Ritter, *Metall. Mater. Trans. A*, **40**: 2410 (2009).
4. K. N. Amato, S. M. Gaytan, L. E. Murr, E. Martinez, P. W. Shindo, J. Hernandez, S. Collins, and F. Medina, *Acta Mater.*, **60**: 2229 (2012).
5. V. V. Usov, N. M. Shkatuliak, Y. S. Savchuk, N. I. Rybak, D. V. Pavlenko, D. V. Tkach, and O. M. Khavkina, *Functional Materials*, **29**, No. 1: 81 (2022).
6. V. E. Olshanetskii, L. P. Stepanova, D. V. Tkach, and D. V. Pavlenko, *Metal Sci. Heat Treatment*, **53**: 618 (2012).
7. J. H. Cho, S. H. Han, and G. Y. Lee, *Materials*, **13**, Iss. 16: 3608 (2020).
8. O. M. Mandryk, *Naukovyy Visnyk NLTU Ukrayiny*, Iss. 25.1: 155 (2015) (in Ukrainian).
9. A. J. McEvily, *Analiz Avariynykh Razrusheniy* [Accident Damage Analysis] (Moscow: Tekhnosfera: 2010) (Russian translation).
10. *Ehntsiklopediya po Mashinostroeniyyu XXL* [Encyclopedia of Mechanical Engineering XXL]; <http://mash-xxl.info/info/290059> (in Russian).
11. S. Y. Betsofen and E. B. Rubina, *Izvestiya Akademii Nauk SSSR. Metally*, **4**: 114 (1994) (in Russian).
12. M. Jiménez, L. Romero, I. A. Domínguez, M. Espinosa, and M. Domínguez, *Complexity*, **2019**: 9656938 (2019).
13. B. Zhang, Y. Li, and Q. Bai, *Chin. J. Mech. Eng.*, **30**: 515 (2017).
14. C. Zhong, J. Chen, S. Linnenbrink, A. Gasser, S. Sui, and R. Poprawe, *Materials and Design*, **107**: 386 (2016).
15. A. A. Pedash, V. V. Klochikhin, N. A. Lysenko, V. G. Shilo, P. A. Kasai, *Visnyk dvyhunobuduvannya* [Herald of Engine Construction], **2**: 31 (2019).
16. N. V. Kazantseva, P. V. Krakhmalev, I. A. Yadroitsava, and I. A. Yadroitsev, *Phys. Metals and Metallography*, **122**: 6 (2021).
17. Chester T. Sims, N. S. Stoloff, and William C. Hagel, *Superalloys II: High-Temperature Materials for Aerospace and Industrial Power* (Wiley-Interscience: 1987).
18. S. V. Adzhamskyy, H. A. Kononenko, and R. V. Podolskyi, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **43**, No. 7: 909 (2021) (in Ukrainian).
19. M. Ni, C. Chen, X. Wang, P. Wang, R. Li, X. Zhang, and K. Zhou, *Mater. Sci. Eng. A*, **701**: 344 (2017).

20. C. J. Todaro, M. A. Easton, D. Qiu, D. Zhang, M. J. Bermingham, E. W. Lui, M. Brandt, D. H. StJohn, and M. Qian, *Nat. Commun.*, **11**: 142 (2020).
21. S. Y. Liu, H. Q. Li, C. X. Qin, R. Zong, and X. Y. Fang, *Mater. Design*, **191**: 108642 (2020).
22. O. Gokcekaya, T. Ishimoto, S. Hibino, J. Yasutomi, T. Narushima, and T. Nakano, *Acta Mater.*, **212**: 116876 (2021).
23. *Superalloy Powders*; <https://prep-system.com/superalloy-powders>
24. *High Temperature Alloy Powder*; <https://am-material.com>
25. *Sino-Euro*; <https://en.c-semt.com/ni>
26. *Instrument X-ray Optics: Reflection Geometry*;
<http://pd.chem.ucl.ac.uk/pdnn/inst1/optics1.htm>
27. S. Y. Betsofen, I. A. Grushin, M. I. Gordeeva, and K. A. Speranskii, *Russian Metallurgy (Metally)*, **2022**: 355 (2022).
28. L. A. I. Kestens and H. Pirgazi, *Mater. Sci. Technol.*, **32**, Iss. 13: 1303 (2016).
29. V. N. Toloraya, E. N. Kablov, and I. L. Svetlov, *Metal Sci. Heat Treatment*, **48**: 352 (2006).
30. H. Bhadeshia and R. Honeycombe, *Steels: Microstructure and Properties* (Butterworth-Heinemann: 2017).
31. D. Raabe, P. Klose, B. Engl, K.-P. Imlau, F. Friedel, and F. Roters, *Adv. Eng. Mater.*, **4**, Iss. 4: 169 (2002).

PACS numbers: 61.66.Dk, 61.72.Ff, 61.72.Qq, 81.05.Bx, 81.40.Cd, 81.40.Lm, 81.70.Jb

The Complex Influence of Chemical Modifier Elements on Improving the Quality of Wheel Steel by Out-of-Furnace Processing of Their Melts

S. O. Polishko

*Oles Honchar Dnipro National University,
72 Gagarin Ave.,
UA-49010 Dnipro, Ukraine*

This article presents the effect of multifunctional modification on reducing the content of harmful impurities, stabilizing the chemical composition, and improving the morphology of non-metallic inclusions. As determined, modifier elements increase the level of mechanical characteristics of КП-Т wheel steel used in railway vehicles in Ukraine and other countries. The results of the influence of modifier elements on the total activity of harmful impurities of sulphur and phosphorus are presented. The thermodynamic characteristics of compounds formed under the influence of multifunctional modifiers on the melt are given. As shown, during modification, crystallization centres are formed due to the interaction of special multicomponent deoxidizers-modifiers with steel melt. They are quite evenly distributed in the bulk of the metal due to the special physical and chemical properties, the composition of modifier-deoxidizers, the constancy of their geometric shape and mass. Studies of the structures of serial and modified with multifunctional modifier steel КП-Т are carried out. As established, in unmodified serial steel of this grade, excess ferrite (about 5–7%) is released outside the former austenite grains, which decorates them. As determined, due to the action of modifier elements in the modified steel, highly dispersed fine-grained pearlite is formed with single ferrite precipitates outside the grains in the modified steel of the КП-Т grade. As proved, modifiers improve the mechanical characteristics of КП-Т grade steel. This is because, during the curing of the modified ingot, mainly volumetric, rather than oriented, heat-removing crystallization takes place, as for serial

Corresponding author: Serhiy Oleksiyovych Polishko
E-mail: polishkopsa@gmail.com

Citation: S. O. Polishko, The Complex Influence of Chemical Modifier Elements on Improving the Quality of Wheel Steel by Out-of-Furnace Processing of Their Melts, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, 45, No. 1: 127–135 (2023).
DOI: [10.15407/mfint.45.01.0127](https://doi.org/10.15407/mfint.45.01.0127)

metal. As proved, after modification, the morphology of non-metallic inclusions is significantly improved. As determined, thanks to the modifier elements, this problem is levelled, since, due to them, the globulization of non-metallic inclusions occurs. As a result, the quality of finished wheels is significantly improved.

Key words: multifunctional modifiers, chemical composition of steel, non-metallic inclusions, mechanical properties of steel.

Розглянуто вплив багатофункціонального модифікування на пониження хемічного вмісту шкідливих домішок, стабілізацію хемічного складу, поліпшення морфології неметалевих включень і підвищення рівня механічних характеристик колісної криці КП-Т, що застосовується у залізничних вагонах як України, так і закордоном. Представлено результати впливу елементів-модифікаторів на сукупну діяльність шкідливих домішок Сульфуру та Фосфору. Наведено термодинамічні характеристики сполук, що формуються через вплив на розтоп багатофункціональних модифікаторів. Показано, що за модифікування центри кристалізації утворюються внаслідок взаємодії спеціальних багатокомпонентних розкиснювачів-модифікаторів із крицевим розтопом. Вони достатньо рівномірно розподілені в об'ємі металу завдяки особливим фізико-хемічним властивостям, складу розкиснювачів-модифікаторів, сталості їхньої геометричної форми та маси. Досліджено структури серійної криці КП-Т та модифікованої багатофункціональними модифікаторами. Встановлено, що у немодифікованій серійній криці за межами колишніх аустенітних зерен виділяється надлишковий ферит (близько 5–7%), який декорує їх. Визначено, що завдяки дії елементів-модифікаторів у модифікованій криці утворюється високодисперсний перліт дрібнозернистої структури з одиничними виділеннями фериту за межами зерен у модифікованій криці марки КП-Т. Доведено, що модифікування сприяє підвищенню механічних властивостей сталі марки КП-Т. Це відбувається завдяки тому, що під час затвердіння модифікованого зливка має місце в основному об'ємна, а не орієнтована тепловідведення кристалізація, як для серійного металу. Доведено, що після модифікування істотно поліпшується морфологія неметалевих включень. Визначено, що модифікування допомагає нейтралізувати цю проблему, оскільки завдяки йому відбувається їхня глобуляризація. Внаслідок цього значно підвищується якість готових коліс.

Ключові слова: багатофункціональні модифікатори, хемічний склад криці, неметалеві включення, механічні властивості криці.

(Received September 19, 2022; in final version, November 2, 2022)

1. INTRODUCTION

Reducing the content of harmful impurities, stabilizing the chemical composition, as well as the optimal level of mechanical characteristics are among the main tasks of modern metallurgy to improve the quality of finished railway wheels that are used in electric railway transport.

The most effective way to achieve this goal is the treatment of steels in the liquid state with multifunctional modifiers [1, 2].

Steels used in wheels for locomotives and passenger cars experience constant cyclic loads, because of which it is necessary to ensure high quality in their manufacture. Despite the use of technologies for evacuation of alloys in the liquid state, the using of continuous casting, the processing of melts by aluminium rod of various ligatures such as FeSi, FeMn, SiMn, FeV, FeMo, SiCa, Al, CaO, CaF₂ and others, the problem of stabilizing of the chemical composition and improving the quality of the finished wheels remains relevant [3]. Ferroalloys, deoxidizers and modifiers are added to the melt in the specified sequence. The introduction of each of them reduces the temperature of the metal in the ladle, cooling it down, which often leads to underdissolution of refractory ferroalloys and the formation of microliquates. In addition, many enterprises manage to obtain metal with characteristics that meet the standards, but with various non-metallic inclusions of various types and rough shapes, which does not guarantee the quality of the finished product. Even though research in the field of modification of steels and alloys is carried out today by many specialists, this topic remains relevant [4–9].

In this regard, the purpose of this article is to analyse the effect of multifunctional wheel steel modifiers on their characteristics for their use in locomotives for trains and passenger cars.

2. EXPERIMENTAL/THEORETICAL DETAILS

Wheel steels are multicomponent systems that consist of 12 or more chemical elements. Therefore, their smelting and manufacturing is a laborious process, as it requires high energy costs due to the use of the above ligatures.

In connection with the foregoing, Interpipe NTRP carried out a pilot-industrial melting with the use of multifunctional modifiers. Wheel steel grade KII-T was smelted in a 100-ton ladle furnace. After that, data on the chemical composition, structure, mechanical characteristics and non-metallic inclusions of this grade of wheel steel were obtained and processed. Thanks to them, it was possible to determine why serial steel is of insufficient quality. Its chemical composition is presented in Table 1.

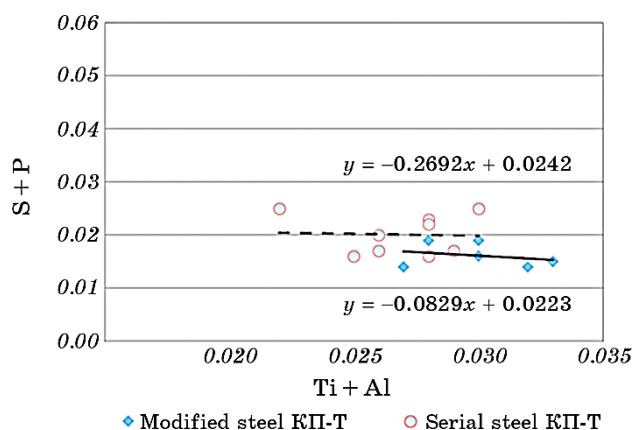
3. RESULTS AND DISCUSSION

3.1. Study of the Chemical Composition of Wheel Steel KII-T

As a result of the research, a stronger effect of aluminium and titani-

TABLE 1. Chemical composition КП-T steel from ДСТУ 10791-2016.

C	Mn	Si	Cr	Ni	Cu	V	S	P
0.62–0.70	0.50–1.00	0.22–0.65	≤ 0.40	≤ 0.30	≤ 0.30	≤ 0.15	0.005–0.025	≤ 0.030

**Fig. 1.** Influence of modifier elements (Al + Ti) on the change in the content of harmful impurities (S + P) in serial and modified wheel steel КП-T.

um in the modified steel on the reduction of the content of harmful impurities was established (Figs. 1, 2).

It follows from Fig. 1 that the action of modifier elements [1] in modified steel cleans the metal from harmful impurities ≈ 2 times better than in serial steel.

This is explained by the fact that in the modified metal, due to the multicomponent modifiers, there are stronger desulphurising elements (Mg, Ti) than Mn for serial steel, so they interact with sulphur in the first place [4]. Their thermodynamic characteristics are presented in Fig. 2. Manganese in unmodified serial steel actively interacts with sulphur, so a significant amount of it is spent on desulphurization.

As can be seen, Mn and Fe have a lower enthalpy compared to Mg and Ti when interacting with sulphur; therefore, it can be expected that the sequence of interaction of desulphurising elements in a liquid melt will be as follows: $\text{Mg} \rightarrow \text{Ti} \rightarrow \text{Mn} \rightarrow \text{Fe}$.

In connection with the foregoing, it can be expected that based on the possible formation of stable submicroscopic compounds in a sufficiently large amount, it can be expected that this will affect the increase in the homogeneity of the metal in chemical composition in the modified steel (Fig. 3). The smaller the coefficient of variation, the

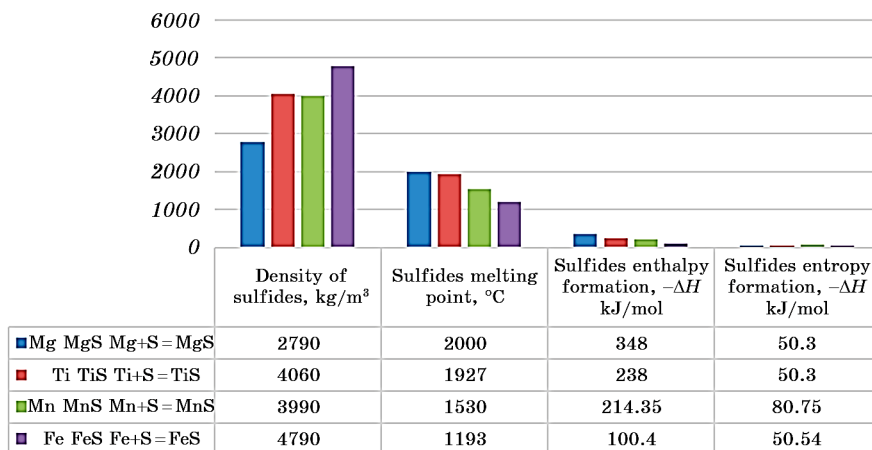


Fig. 2. Thermodynamic characteristics of sulphides.

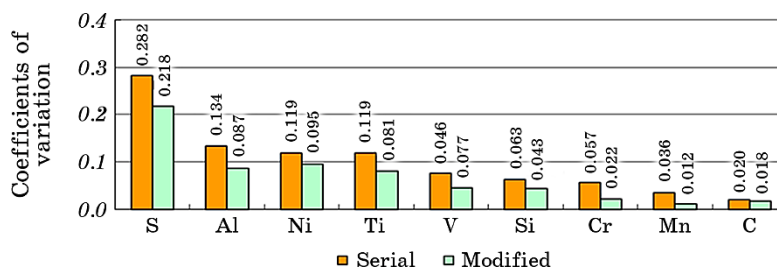


Fig. 3. Reducing the coefficients of variation of each of the elements of the chemical composition of KII-T after modification with multifunctional modifiers in comparison with the data for serial metal treated in the traditional way.

more stable the system and the more homogeneous the chemical composition.

3.2. Study of the Structure of Wheel Steel KII-T

Ordinary crystallization develops from the wall of the mould inside the ingot by the growth of dendrites, which partially 'wedged out', and their main mass grows deep into the direction of the axis of the ingot, where there is a significant amount of non-metallic inclusions, on which, as on finished surfaces, steel crystallizes. In addition, an inequigranular structure is obtained (Fig. 4, *a*).

During modification, crystallization centres are formed because of the interaction of special multicomponent deoxidizers-modifiers with steel melt (Fig. 4, *b*). They are quite evenly distributed in the volume of

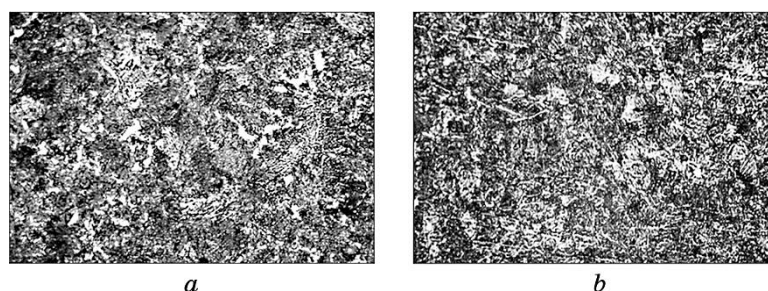


Fig. 4. The structure of the wheel steel KII-T (serial) (*a*) and modified (*b*), $\times 600$.

the metal due to the special physical and chemical properties, the composition of deoxidizers-modifiers, the constancy of their geometric shape and mass.

Also, studies of the structures of serial steel KII-T and modified with multifunctional modifiers found that in serial unmodified steel, excess ferrite (about 5–7%) is released along the boundaries of the former austenitic grains, which decorates them. By comparison (Fig. 4, *a*, *b*), we can conclude that after the modification, the grain structure was crushed. One can see highly dispersed fine-grained pearlite with single ferrite precipitates along the grain boundaries in the modified KII-T grade steel.

3.3. Study of the Mechanical Characteristics of Wheel Steel KII-T

During the solidification of the modified ingot, there is mainly volumetric crystallization, rather than heat sink-oriented crystallization, as for serial metal. The predominant mechanism of bulk crystallization is one of the main reasons for the stabilization of the chemical composition and the increase in the level of mechanical properties of steels modified with multifunctional modifiers (Figs. 5, 6).

Thus, it has been proven that the modification reduces the concentration of harmful impurities and stabilizes the chemical composition with a simultaneous increase in the mechanical properties of steel grades Ст1кп and KII-T.

Studies of non-metallic inclusions in KII-T steel proved that their morphology significantly improves after modification. After all, elongated non-metallic inclusions found in serial steel are internal stress concentrators that contribute to faster destruction of the metal (Fig. 7). Modification helps to neutralize this problem, since thanks to it their globularization occurs. As a result, the quality of the finished wheels is significantly improved (Fig. 8).

The data below confirm that non-metallic inclusions in the modified

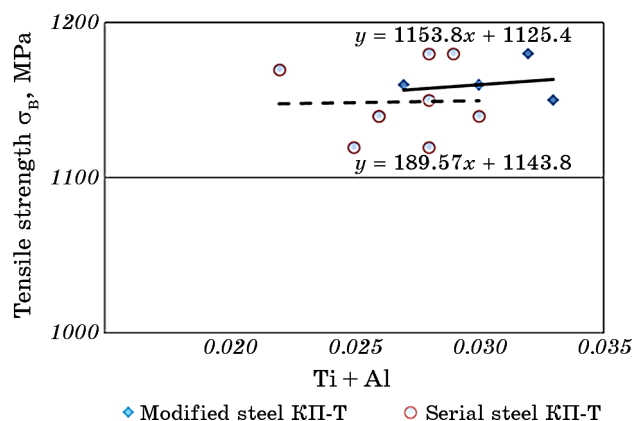


Fig. 5. Influence of modifier elements on the mechanical characteristics of wheel steel KII-T.

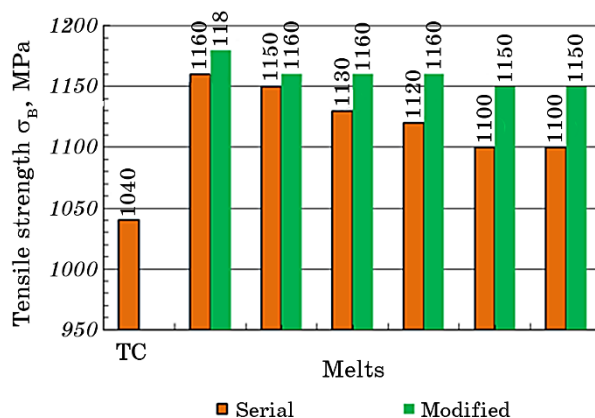


Fig. 6. Change in mechanical characteristics in wheel steel KII-T under the influence of modification.

steel, even at high magnifications, have a globular shape. Their composition is always complex—these are iron and silicon oxides together with manganese and iron sulphides, silicates, manganese and iron oxides together with cementite.

We would also like to note that non-metallic inclusions in serial heats of KII-T steel are elongated along the direction of deformation and their total length in the field of view is quite large from 7 to 57 μm . In modified steels, on the contrary, non-metallic inclusions, even in the places of accumulations, had a globular shape so small that they are not significant obstacles to the movement of dislocations and cannot be stress concentrators due to their rounded shape.

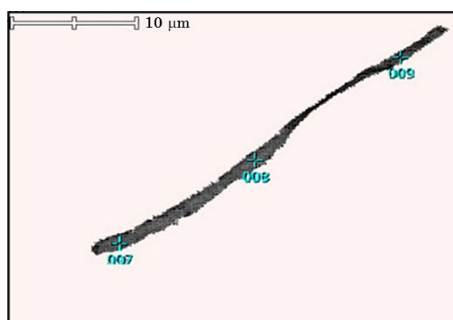


Fig. 7. Non-metallic inclusions in serial steel KII-T, $\times 3000$.

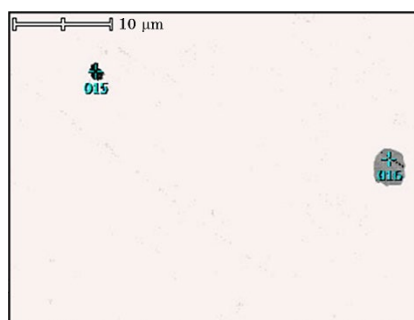


Fig. 8. Non-metallic inclusions in modified steel KII-T, $\times 3000$.

4. CONCLUSION

Thus, it has been proven that the modification reduces the concentration of harmful impurities and stabilizes the chemical composition with a simultaneous increase in the mechanical properties of the KII-T wheel steel.

Further work will be devoted to improving the composition of modifiers and modernizing its composition to obtain high-quality transport metal.

The work was supported by the Ministry of Education and Science of Ukraine (GB No. 0120U102240 and No. 0119U101153).

REFERENCES

1. Yu. Ya. Meshkov and A. V. Shiyan, *Stal'*, No. 3: 59 (2020) (in Russian).
2. Yu. Ya. Meshkov and H. P. Zimina, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **43**, No. 10: 1377 (2021) (in Ukrainian).
3. S. O. Polishko, O. V. Shapovalov, V. P. Shapovalov, and O. M. Shapovalova,

- Rozkyslyuvach-Modyfikator dlya Obrobky Rozplaviv Staley i Splaviv* [Deoxidizer-Modifier for Processing Molten Steels and Alloys], Patent of Ukraine No. 93684 (Published March 10, 2011) (in Ukrainian).
4. S. O. Polishko, *J. Chemistry and Technologies*, **27**, No. 1: 31 (2019).
 5. J. Tatarko, M. Kushnir, I. Markova, and T. Ivchenko, *Nauka ta Prohres Transportu. Visnyk Dnipropetrovs'koho Natsional'noho Universytetu Zaliznychnoho Transportu*, **45**, No. 3: 67 (2013).
 6. C. Hardwick, S. Lewis, and R. Lewis, *Proc. Institution of Mechanical Eng., Part F: J. Rail and Rapid Transit*, **228**, Iss. 7: 768 (2014).
 7. S. Polishko, *Technology Audit and Production Reserves*, **2**, No. 1: 11 (2021).
 8. T. Lychagina, D. Nikolayev, A. Sanin, J. Tatarko, and K. Ullemeyer, *IOP Conference Series: Mater. Sci. Eng.*, **82**: 012107 (2015).
 9. Y. Jur, N. Kalinina, M. Grekova and M. Guchenkov, *Eureka: Phys. Eng.*, No. 6: 56 (2017).
 10. S. A. Polishko, A. F. Sanin, and T. V. Nosova, *Novi Materialy i Tekhnolohiyi v Metalurhiyi ta Mashynobuduvanni*, No. 2: 81 (2013) (in Russian).

PACS numbers: 61.05.cp, 61.72.Hh, 62.20.M-, 62.20.Qp, 81.40.Lm, 81.40.Np, 81.70.Jb

Аналіза структури зразків рейкових криць нового покоління з покращеними експлуатаційними властивостями. Ч. 2

О. І. Бабаченко*, Г. А. Кононенко*, Р. В. Подольський***,
О. А. Сафронова*, О. С. Баскевіч***

*Інститут чорної металургії ім. З. І. Некрасова НАН України,
пл. Академіка Стародубова, 1,
49050 Дніпро, Україна

**Український державний університет науки і технологій,
просп. Гагаріна, 4,
49100 Дніпро, Україна

***ДВНЗ «Український державний хіміко-технологічний університет»,
просп. Гагаріна, 8,
49005 Дніпро, Україна

Аналіза вітчизняної та світової нормативно-технічної документації на залізничні рейки показала, що в світовій практиці для виробництва серійних рейок використовуються доевтектоїдні середньовуглецеві та високовуглецеві, а також заевтектоїдні криці. За ступенем легування застосовуються як вуглецеві, так і мікролеговані, легovanі стопи. Таким чином, питання розроблення залізничних рейок нового покоління з застосуванням мікролегування Бором та впливу режимів термічного оброблення на структурну складову криці для одержання високого комплексу механічних властивостей є актуальним напрямом досліджень. Розчинений у матриці Бор збільшує інкубаційний період зародження нової фази, знижує

Corresponding author: Oleksandr Ivanovych Babachenko
E-mail: a_babachenko@i.ua

*Z. I. Nekrasov Iron and Steel Institute, N.A.S. of Ukraine,
1 Academician Starodubov Sqr., UA-49050 Dnipro, Ukraine

**Ukrainian State University of Science and Technologies,
4 Gagarin Ave., UA-49100 Dnipro, Ukraine

***SHEI 'Ukrainian State University of Chemical Technology',
8 Gagarin Ave., UA-49005 Dnipro, Ukraine

Citation: O. I. Babachenko, G. A. Kononenko, R. V. Podolskyi, O. A. Safronova, and O. S. Baskevich, Analysis of the Structure of Samples of Rail Steels of the New Generation with Improved Operational Properties. Pt. 2, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **45**, No. 1: 137–156 (2023) (in Ukrainian). DOI: [10.15407/mfint.45.01.0137](https://doi.org/10.15407/mfint.45.01.0137)

температуру початку утворення фериту, в результаті пригнічуючи розпад аустеніту за дифузійним механізмом. Мета роботи: дослідження мікроструктури та тонкої будови дрібнодисперсного перліту в крицях для висококомірних рейок з твердістю на рівні світових вимог. Досліджували зразки з дослідної криці, яких було попередньо деформовано та термічно оброблено за дослідними режимами, які відрізнялися умовами охолодження від 0,52 до 5,1°C/с. На основі результатів рентгенофазової аналізи після термічного оброблення дослідних криць встановлено наявність утворення Fe_3C , Mn_7C_3 , FeCr , які мають максимуми на тих самих кутах, що і $\alpha\text{-Fe}$ (матриця). Порівнянням та аналізом одержаних даних встановлено, що утворення MnSi , CrMn є у всіх дослідних крицях; тим самим вони не чинять значний вплив на механічні властивості. Встановлено, що за присквидшеного охолодження від температури у 900°C з наступним відпуском при 200°C протягом 120 хв. у лабораторних дослідних крицях проходить зняття внутрішніх напружень. Мікроструктура являє собою високодисперсний перліт, що відповідає вимогам закордонних стандартів. Дослідна рейкова криця з 0,90% C, 0,39% Si, 0,89% Mn, 0,09% Cr, 0,010% Mo, 0,0035% B, 0,0123% N з підвищеним вмістом Карбону має механічні властивості: $\sigma_b = 1295$ МПа, $\sigma_t = 816$ МПа, $\delta_5 = 9,8\%$, $\psi = 11,4\%$, $KCU = 17,25$ Дж/см², що відповідають вимогам EN 13674:1-2011 (R400HT).

Ключові слова: рейкова криця, мікроструктура, мікролегування, термічне оброблення, механічні випробування, рентгеноструктурна аналіза.

The analysis of domestic and global regulatory and technical documentation for railway rails shows that pre-eutectoid medium-carbon and high-carbon as well as post-eutectoid steels are used for the production of serial rails in world practice. According to the degree of alloying, both carbon and microalloyed, alloyed alloys are used. Thus, the issue of developing railway rails of a new generation with the use of boron microalloying and the effect of heat-treatment regimes on the structural component of steel to obtain a high complex of mechanical properties is an actual direction of research. Boron dissolved in the matrix increases the incubation period of the nucleation of a new phase, decreases the temperature of the beginning of ferrite formation, as a result, suppressing the decomposition of austenite by the diffusion mechanism. The goal of the work: the study of the microstructure and fine structure of finely dispersed pearlite in steels for high-strength rails with hardness at the level of world requirements. Samples of test steel, which were pre-deformed and heat-treated according to test regimes, which differed in terms of cooling from 0.52 to 5.1°C/s, are studied. Based on the results of x-ray phase analysis after heat treatment of the experimental steels, the presence of Fe_3C , Mn_7C_3 , and FeCr formation is revealed, which have maxima at the same angles as $\alpha\text{-Fe}$ (matrix). When comparing and analysing the obtained data, it is established that the formation of MnSi , CrMn is present in all experimental steels, thus, they do not have a significant effect on the mechanical properties. As established, during accelerated cooling from a temperature of 900°C followed by tempering at 200°C for 120 min in laboratory test steels, internal stresses are relieved. At the same time, the microstructure corresponds to a highly-dispersed pearlite that meets the requirements of foreign standards. Experimental rail steel with 0.90% C, 0.39% Si, 0.89%

Mn, 0.09% Cr, 0.010% Mo, 0.0035% B, 0.0123% N and with an increased carbon content has the following mechanical properties: $\sigma_b = 1295$ MPa, $\sigma_{0.2} = 816$ MPa, $\delta_5 = 9.8\%$, $\psi = 11.4\%$, $KCU = 17.25$ J/cm², which meet the requirements of EN 13674:1-2011 (R400HT).

Key words: rail steel, microstructure, microalloying, heat treatment, mechanical tests, x-ray structural analysis.

(Отримано 24 серпня 2022 р.; остаточн. варіант — 30 вересня 2022 р.)

1. ВСТУП

Аналіза вітчизняної та світової нормативно-технічної документації на залізничні рейки показала, що в світовій практиці для виробництва серійних рейок використовуються доевтектоїдні середньовуглецеві і високовуглецеві, а також заевтектоїдні криці. За ступенем легування застосовуються як вуглецеві, так і мікролеговані, легovanі стопи. У якості мікролегувальних елементів використовуються V, Ti, Nb, N; в якості легувальних — Mn, Si, Cr.

Одним з основних критеріїв якості криці є хемічний склад, вміст кожної домішки, яка присутня в криці чинить вплив на ті чи інші механічні властивості готового виробу залізничного призначення. Основним елементом, що входить до складу криць, є Карбон [1–3]. Зміна вмісту даного елемента у криці приводить до зростання міцності (твердості, границі плинності, тимчасового опору), але з підвищенням вмісту Карбону в криці понижуються пластичні характеристики та ударна в'язкість [4].

Манган, Силіцій як домішки присутні в усіх промислових крицях. Вміст Мангану як домішки в конструкційних крицях складає від 0,3–0,8%. Введення Мангану як технологічної домішки в зазначеній кількості необхідне для переходу сірки з сульфід заліза (FeS) в сульфід Мангану (MnS) [1, 5]. Також Манган сприяє зсуву $\gamma \rightarrow \alpha$ -перетворення до більш низьких температур, що приводить до зменшення дифузійних констант, які визначають кінетику перетворення. Збільшення вмісту Мангану від 0,6 до 1,4% впливає на перетворення так само, як і підвищення швидкості охолодження: збільшується ступінь дисперсності перліту, зменшується кількість доевтектоїдного фериту. Критична швидкість охолодження, необхідна для повного припинення перлітного перетворення, у присутності марганцю значно знижується [6].

Силіцій позитивно впливає на структуру, механічні та технологічні властивості криці: знижує критичну швидкість охолодження, збільшує прогартуваність, зменшує швидкість розпаду мартенситу, підвищує міцність, твердість і пружні властивості криці, збільшує опір корозії, знижує в'язкість [1]. Такий вплив Силіцію на властивості пов'язаний з його дією на матричну фазу (α -розчин) і карбіди [1, 5].

Одночасне підвищення міцності й опору крихкому руйнуванню низьколегованих і рядових маловуглецевих криць можливе шляхом мікролегування — введення мікродобавок (до 0,15%) [1, 6, 7]. Найбільш поширені мікролегувальні елементи — це Ніобій, Ванадій і Титан [8]. Названі елементи мають високу спорідненість до Нітрогену та Карбону і легко утворюють нітриди та карбіди (або карбонітриди) [7]. При нагріванні нітриди і карбонітриди розчиняються в твердому розчині, а при охолодженні випадають у вигляді самостійної дисперсної фази. Ці процеси і складають в даному випадку основу механізмів зміцнення криці: подрібнення зерна, дисперсійне твердіння і зміцнення твердого розчину [7]. При звичайному прокатному переділі мікролегувальні добавки підвищують міцність криці в основному через дисперсійне твердіння, а при контрольованій прокатці або нормалізації (аустенітизації з охолодженням на повітрі) — переважно за допомогою подрібнення зерна [7].

Таким чином, аналітичні дослідження показали, що підвищення характеристик міцності криці за рахунок розробки нового хемічного складу та термічного оброблення приводить до підвищення експлуатаційних характеристик [9, 10].

2. АНАЛІЗА ЛІТЕРАТУРНИХ ДАНИХ

В різних галузях промисловості: машинобудуванні, будівництві, виробництві труб і ін. знайшли широке застосування криці, мікролеговані бором. Концентрація Бору в подібних крицях знаходиться в межах 0,001–0,005%. Однак навіть при такому малому вмісті він чинить істотний вплив на властивості криці. Однією з основних якостей Бору є його здатність різко підвищувати прогартуваність криці [11]. Такий вплив Бору на прогартуваність криці заснований на його здатності ефективно гальмувати перетворення аустеніту в ферит, сприяючи утворенню більш твердих фаз — бейніту і мартенситу [12]. Розчинений в металевій матриці Бор концентрується в тонких примежових шарах зерен аустеніту, роблячи структуру меж зерен більш досконалою [13, 14]. Як відомо, центри рекристалізації в першу чергу утворюються по межах зерен. Таким чином, розчинений в матриці бор збільшує інкубаційний період зародження нової фази, понижує температуру початку утворення фериту, в результаті пригнічуючи розпад аустеніту по дифузійному механізму [15, 16].

Бор легко окиснюється і зв'язується в нітрид навіть вкрай малими залишковими концентраціями Оксигену та Нітрогену в металі. Тому основне завдання мікролегування Бором — запобігти окисненню й азотуванню Бору і одержати в металі необхідну кількість розчиненого Бору, що підвищує прогартуваність криці [17].

Виняткова активність Бору в крицевому розтопі вимагає дотримання особливих заходів при витоппі борвмісних криць [17, 18].

Для запобігання окисненню й азотуванню Бору проводять попереднє оброблення металу сильними розкиснювальними та деазотувальними елементами. На завершальному етапі здійснюють легування борвмісним стопом. Технологія топлення вимагає суворого дотримання жорсткого регламенту топлення борвмісної криці [11].

Крім впливу хемічного складу на механічні властивості, до числа основних характеристик відносять дані про положення критичних точок, кінетику розпаду переохолодженого аустеніту, чутливість криці до перегріву та росту зерна, прогартуваність [19–25].

Отже, питання розроблення залізничних рейок нового покоління з застосуванням мікролегування Бором та впливу режимів термічного оброблення на структурну складову криці для одержання високого комплексу механічних властивостей є актуальним напрямом досліджень.

3. МЕТА ТА ЗАВДАННЯ ДОСЛІДЖЕНЬ

Мета роботи: дослідження мікроструктури та тонкої будови дрібнодисперсного перліту в крицях для високоміцних рейок з твердістю на рівні світових вимог.

Для вирішення поставленої мети необхідно було вирішити такі завдання: розробити в лабораторних умовах дослідний хемічний склад криці для залізничних рейок, виготовити зразки і провести деформаційне та термічне оброблення за дослідними режимами, дослідити вплив хемічного складу криць і режимів термічного оброблення на параметри структури та механічні властивості.

4. МАТЕРІЯЛ ТА МЕТОДИКА ДОСЛІДЖЕНЬ.

Матеріалом для дослідження слугували зразки, виготовлені з дослідних криць, що витоплені з застосуванням топильного агрегату ІТПЕ-0,01 закритого типу і високочастотного джерела струму ВТГ-20-22. Фактичний хемічний склад дослідних лабораторних злитків наведено в табл. 1.

У лабораторних умовах було проведено гарячу пластичну деформацію (ГПД) проб розміром 70×70×80 мм з дослідних злитків шляхом осаджування на величину 50%. Температура нагрівання проб під гарячу деформацію дорівнювала 1260°C. Зразки, що підлягали гарячій пластичній деформації, охолоджували на спокійному повітрі. З одержаних проб після ГПД та подальшого термічного оброблення (ТО), були виготовлені зразки для проведення механічних випробувань (випробування на розтягування, контроль твердості та визначення ударної в'язкості). Для проведення механічних випробувань застосовувалось спеціалізоване обладнання: розривна

ТАБЛИЦЯ 1. Фактичний хемічний склад дослідних розтопів рейкових криць, % мас.**TABLE 1.** The actual chemical composition of experimental melts of rail steels, % mass.

Маркування проби	C	Si	Mn	P	S	Cr	Mo	Al	V	B	Ca	N
Криця 1	0,750	0,330	0,890	0,0100	0,0050	0,17	0,01	0,016	≤ 0,005	–	–	–
Криця 2	0,700	0,440	0,760	0,0130	0,0090	0,170	0,0080	0,019	0,006	0,0004	0,0011	–
Криця 3	0,800	0,470	0,970	0,0130	0,0090	0,16	0,01	0,022	0,0010	0,0001	0,0015	–
Криця 4	0,840	0,440	0,950	0,0140	0,0080	0,09	0,01	0,013	0,0012	0,0103	0,0006	–
Криця 5	0,900	0,390	0,890	0,0150	0,0090	0,09	0,01	0,018	0,0015	0,000350	0,00060	0,0123

машина типу TTDL «Instron», твердомір ТБ 5004, маятниковий копёр ПСВ-30. В рамках досліджень термічне оброблення відрізнялося умовами охолодження після загартування: швидкість охолодження від 0,52 до 5,1°C/с (табл. 2).

Дослідження кристалічної будови дослідних зразків після термічного оброблення проводили за допомогою рентгеноструктурної аналізи в автоматичному режимі (рентгенівський дифрактометр ДРОН-ЗМ, монохроматизоване CoK_α -випромінювання) проводили запис обраних для аналізу інтерференційних максимумів. Обробку результатів досліджень проводили методом апроксимації [26, 27].

Проведені розрахунки показали, що, згідно з [28], фізичне розширення рентгенівських інтерференцій в даному випадку визначається лише мікронапруженнями. В силу цього розрахунок густини дислокацій в досліджуваних зразках проводили за співвідношен-

ТАБЛИЦЯ 2. Режими термічного оброблення дослідних зразків.**TABLE 2.** Modes of heat treatment of test samples.

Маркування проб	Режим оброблення
Криця 1–5	Режим 1: витримка 0,5 год. при 900°C, охолодження зі швидкістю 0,52°C/с до температури навколишнього середовища
	Режим 2: витримка 0,5 год. при 900°C, охолодження зі швидкістю 2,3°C/с до температури навколишнього середовища
	Режим 3: витримка 0,5 год. при 900°C, охолодження зі швидкістю 5,1°C/с до температури навколишнього середовища
	Режим 4: витримка 0,5 год. при 900°C, охолодження зі швидкістю 5,1°C/с до температури навколишнього середовища, витримка 2 год. при 200°C, охолодження на спокійному повітрі

ням, наведеним в роботах [28].

Розрахунок напружень 2-го роду проводили за співвідношенням:

$$\rho = 4\beta^2 / (5b^2 \operatorname{tg}^2 \theta), \quad (1)$$

де θ і β — відповідно, кут відображення за Бреґгом та фізичне розширення аналізованої рентгенівської лінії, b — Бюргерсів вектор дислокацій ($b_{\langle 111 \rangle} = 2,47 \cdot 10^{-8}$ см).

Розрахунок напружень 1-го роду проводився за співвідношенням:

$$\sigma_1 + \sigma_2 = -E\Delta d / (\mu d), \quad (2)$$

де $\sigma_1 + \sigma_2$ — тангенційні напруження, E — модуль Юнга, μ — Пуассонів коефіцієнт, $\Delta d/d$ — відносна зміна міжплощинної відстані.

Значення d визначали за відомою формулою Бреґга:

$$d = \lambda / (2 \sin \theta), \quad (3)$$

де λ — довжина хвилі Рентгенового випромінювання, θ — кут відображення для інтерференції.

Результати механічних випробувань представлено в табл. 3.

Було виконано статистичну аналізу даних щодо хемічного складу, механічних властивостей і параметрів тонкої структури після першого етапу ТО та після двох етапів ТО — визначали коефіцієнти парної кореляції між характеристиками. Цей критерій використовується для мірювання ступеня лінійної залежності між двома змінними. Значення коефіцієнта кореляції може змінюватися від -1 до 1 . За від'ємних значень коефіцієнта вплив негативний, за додатніх — позитивний. За значень у діапазоні $1,0-0,5$ ($-1,0-0,5$) кореляція вважається високою, за значень коефіцієнта в інтервалі $0,5-0,3$

ТАБЛИЦЯ 3. Механічні властивості досліджуваних криць [9].

TABLE 3. Test results of the studied steels [9].

Маркування криці	Режим оброблення	σ_b , МПа	$\sigma_{0,2}$, МПа	δ_5 , %	ψ , %	Ударна в'язкість, Дж/см ²	Твердість, HB
1	Режим 4	1100,4	655,0	10,6	21,2	17,08	398
2		1092,2	672,4	11,0	24,8	16,36	373
3		1244,0	784,0	12,5	24,1	21,98	410
4		1301,73	816,1	11,7	14,2	16,59	415
5		1295,5	816,4	9,8	11,4	17,25	415
EN 13674:2011		1280,0	—	9	—	—	400–440

(-0,5—-0,3) — середня кореляція, за значень 0,3—0,1 (-0,3—-0,1) — кореляція низька, за менших значень — кореляція відсутня.

5. РЕЗУЛЬТАТИ ДОСЛІДЖЕНЬ

З попередніх досліджень [29] встановлено закономірність впливу швидкості охолодження на структуру та твердість дослідних криць. У дослідних крицях після ТО за режимом 1–4 зі збільшенням швидкості охолодження підвищується дисперсність перліту: від скритнопластинчастого перліту до сорбітоподібного перліту (за ГОСТ 8233). Виходячи з статистичної аналізи міжпластинчастої відстані встановлено, що всі досліджувані криці мають структуру сорбітоподібного перліту з міжпластинчастою відстанню 0,09–0,20 мкм. Даний результат відповідає вимогам НТД до структури термічно зміцнених рейок (ДСТУ 4344:2004 та EN13674:1-2011).

Було виконано аналізу даних щодо хемічного складу та механічних властивостей після ТО за режимом 3 та після режиму 4: визначали коефіцієнти парної кореляції між характеристиками (табл. 4).

Встановлено, що границя міцності має високий рівень позитивної кореляції з вмістом С, Мп, Р, Мо, В та негативної кореляції з вмістом Сг. Щодо границі плинності, то спостерігали близьку картину, окрім наступних елементів: кореляція щодо В зменшилась і стала середньою, а щодо S — збільшилась і стала високою. Для відносного видовження встановлено наявність високої позитивної кореляції з вмістом Si, Са та негативної — з вмістом N. Значення від-

ТАБЛИЦЯ 4. Коефіцієнти парної кореляції між хемічними елементами присутніми в крицях та механічними властивостями.

TABLE 4. Pairwise correlation coefficients between chemical elements, which are present in steels and mechanical properties.

Механічні властивості	Хемічні елементи, присутні в дослідній криці											
	C	Si	Mn	P	S	Cr	Mo	Al	V	B	Ca	N
σ_b , МПа	0,92	0,37	0,70	0,76	0,46	-0,86	0,62	-0,16	-0,42	0,52	0,17	0,48
$\sigma_{0,2}$, МПа	0,89	0,46	0,65	0,82	0,56	-0,84	0,54	-0,08	-0,33	0,48	0,28	0,48
δ_5 , %	-0,22	0,72	0,47	-0,06	0,21	0,26	0,06	0,25	-0,06	0,30	0,63	-0,71
ψ , %	-0,88	0,23	-0,32	-0,59	-0,08	0,95	-0,52	0,57	0,38	-0,47	0,44	-0,72
Ударна в'язкість, Дж/см ²	0,11	0,46	0,59	-0,01	0,27	0,27	0,36	0,73	-0,33	-0,32	0,65	-0,14
Твердість, НВ	0,89	0,01	0,89	0,38	0,03	-0,71	0,92	-0,22	-0,80	0,39	-0,13	0,40

носного звуження позитивно корелюють з вмістом Cr та Al, негативно корелюють з C, P, Mo, N. В той самий час значення ударної в'язкості з позиції хемічного складу залежать від Mn, Al, Ca, підвищення вмісту вказаних елементів чинить позитивний вплив. В свою чергу, на підвищення значень твердості позитивно впливає підвищення вмісту C, Mn, Mo, а негативно — Cr та V.

Таким чином, можемо бачити, що підвищення вмісту C позитивно впливає на характеристики міцності та твердості, а Mn — окрім вказаних характеристик, ще додатково чинить позитивний вплив на ударну в'язкість. Щодо вмісту Si, в рамках досліджуваної вибірки встановлено високу кореляцію лише з відносним видовженням. Необхідно відзначити, що підвищення вмісту S та P, коли їх вміст відносно невисокий, чинить позитивний вплив на показники міцності з високим ступенем кореляції. Для криць дослідного складу встановлено, що підвищення вмісту Cr негативно впливає на значення границі міцності та плинності, твердості; разом з тим позитивно впливає на значення відносного звуження. Підвищення вмісту Mo позитивно впливає на значення характеристик міцності та твердості і негативно впливає на значення відносного звуження. Підвищення вмісту Al позитивно впливає на значення ударної в'язкості та відносного звуження, а V — границі міцності. Глибоке розкиснення Ca позитивно впливає на значення відносного подовження та ударної в'язкості, а додаткове введення N в крицю негативно впливає на показники пластичності.

Результати рентгеноструктурної аналізи дослідних криць в стані після термічного оброблення (охолодження з швидкістю 5,1°C/c) наведено в табл. 5 і на рис. 1.

Після термічного оброблення за режимом 3 дослідних криць,

ТАБЛИЦЯ 5. Параметри кристалічної будови досліджуваних зразків після ТО (режим 3).

TABLE 5. Parameters of the crystal structure of the studied samples after maintenance (mode 3).

Умовне маркування	Параметер ґратниці a , Å	Розмір блоків мозаїки L , Å	Викривлення другого роду M , %	Густина дислокацій (110) D , см^{-1}	Густина дислокацій (220) D , см^{-1}
Криця 1	2,8643	1871	$1,25 \cdot 10^{-3}$	$4,93 \cdot 10^{10}$	$36,5 \cdot 10^{10}$
Криця 2	2,8645	1885	$0,85 \cdot 10^{-3}$	$4,82 \cdot 10^{10}$	$22,9 \cdot 10^{10}$
Криця 3	2,8642	1780	$1,18 \cdot 10^{-3}$	$5,44 \cdot 10^{10}$	$35,3 \cdot 10^{10}$
Криця 4	2,8644	1810	$1,24 \cdot 10^{-3}$	$5,26 \cdot 10^{10}$	$36,8 \cdot 10^{10}$
Криця 5	2,8646	1688	$1,09 \cdot 10^{-3}$	$6,03 \cdot 10^{10}$	$33,7 \cdot 10^{10}$

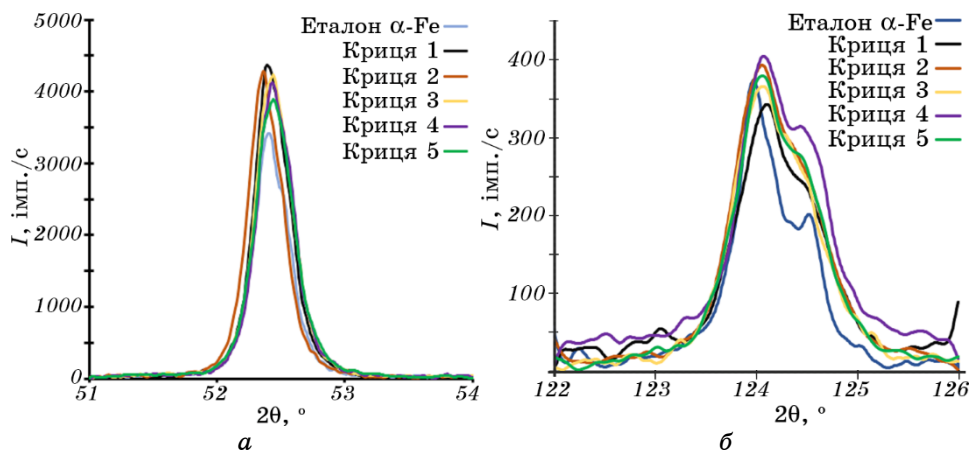


Рис. 1. Дифракційний кут $52,5^\circ$ та 124° рентгенівської дифрактограми дослідних криць після ТО (режим 3): (110) (а), (220) (б).

Fig. 1. The diffraction angle of 52.5° and 124° of the x-ray diffractogram of the test steels after maintenance (mode 3): (110) (a), (220) (b).

криця 2 (0,70% С, 0,44% Si, 0,76% Mn, 0,0004% В) в порівнянні із крицею 1 (базова), має більші розміри блоків мозаїки на 0,75%, менше число дислокацій на 2,2%, менше число дислокацій відображення (220) на 37% і викривлення другого роду на 32%. У стані після термооброблення, криці 1 (базова, 0,75% С) в порівнянні із крицею 3 (0,80 %С, 0,0001% В), що мають відмінності в хемічному складі зменшився середній розмір блоків мозаїки на 5%, зменшилися напруження другого роду на 5% і число дислокацій на 3–9%. Криця 4 (0,84% С, 0,0103% В) в порівнянні з крицею 1 (базова, 0,75% С) мають менше значення блоків мозаїки на 3,2%, число дислокацій (відображення (110) та (220)) збільшилось на 6,2 та 1,8% відповідно. При порівнянні дослідних криць 5 (0,90%С, 0,00035% В) із крицею 1 (базова, 0,75% С) було встановлено, що розмір блоків мозаїки зменшився на 10%, розмір дислокацій відображень (110) збільшився на 22%, (220) та зменшилась на 7%. При аналізі викривлення 2-го роду криць 4 (0,84% С, 0,0103% В) та 5 (0,90% С, 0,00035% В) в порівнянні із крицею 1 (базова, 0,75% С) було встановлено, що значення зменшилися на 0,8%, 12,8% відповідно, що вказує на відсутність структурно-вільної фази цементит в криці 4 (0,84% С, 0,0103% В). Параметер ґратниці був близьким незалежно від хемічного складу.

Для визначення фазового складу проводили рентгенофазову аналізу дослідних криць результати, якої представлені на рис. 2.

На підставі результатів рентгенофазової аналізу після ТО за режимом 3 дослідних криць встановлено наявність виділень Fe_3C ,

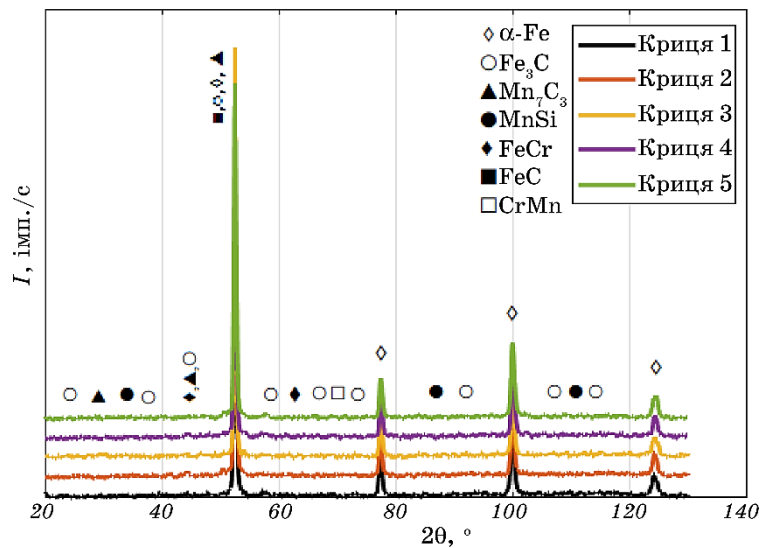


Рис. 2. Рентгенівська дифрактограма дослідних криць після термічного оброблення (режим 3).

Fig. 2. X-ray diffractogram of test steels after heat treatment (mode 3).

Mn_7C_3 , $FeCr$, які мають максимуми на тих самих кутах піку 1, що і $\alpha-Fe$. При порівнянні та аналізі одержаних даних встановлено, що при пришвидшеному охолодженні з застосуванням стисненого повітря дослідних криць виділення $MnSi$, $CrMn$ є у всіх дослідних крицях, тим самим не чинить значний вплив на механічні властивості.

Аналіза мікроструктури [29] та рентгеноструктурна аналіза після відпуску при $200^\circ C$ з витримкою ≈ 120 хв. встановили, що проходить зняття внутрішніх напружень в досліджуваному металі. В цілому мікроструктура являє собою високодисперсний перліт з невеликою кількістю грубопластинчатого перліту в деяких областях.

Результати дослідження кристалічної структури дослідних криць в стані після термічного оброблення (режим 4) за допомогою рентгеноструктурної аналізи наведені в табл. 6 та рис. 3.

Після термічного оброблення за режимом 4, криця 2 в порівнянні із крицею 1 (базова), має більші розміри блоків мозаїки на 1,72%, менше число дислокацій (відображення (110)) на 3,5%, більше число дислокацій відображення (220) на 0,8% і викривлення другого роду на 1,62%. У стані після фінішної ТО, криці 1 (базова, 0,75% C) в порівнянні із крицею 3 (0,80% C, 0,0001% B), що мають відмінності в хемічному складі збільшився середній розмір блоків мозаїки на 14%, збільшились напруження другого роду на 15% і число дислокацій на 29%. Криця 4 (0,84% C, 0,0103% B) в порівнянні з крицею 1 мають менше значення блоків мозаїки на 5,3%, число дисло-

ТАБЛИЦЯ 6. Параметри кристалічної будови досліджуваних зразків після ТО (режим 4).**TABLE 6.** Parameters of the crystal structure of the studied samples after maintenance (mode 4).

Умовне маркування	Параметер ґратниці a , Å	Розмір блоків мозаїки L , Å	Викривлення другого роду M , %	Густина дислокацій (110) D , см^{-1}	Густина дислокацій (220) D , см^{-1}
Криця 1	2,8631	1881	$1,21 \cdot 10^{-3}$	$4,88 \cdot 10^{10}$	$34,9 \cdot 10^{10}$
Криця 2	2,8639	1914	$1,23 \cdot 10^{-3}$	$4,71 \cdot 10^{10}$	$35,2 \cdot 10^{10}$
Криця 3	2,8638	1617	$1,43 \cdot 10^{-3}$	$6,87 \cdot 10^{10}$	$48,9 \cdot 10^{10}$
Криця 4	2,8639	1780	$1,21 \cdot 10^{-3}$	$5,43 \cdot 10^{10}$	$36,4 \cdot 10^{10}$
Криця 5	2,8642	1832	$1,38 \cdot 10^{-3}$	$5,15 \cdot 10^{10}$	$42,3 \cdot 10^{10}$

кацій відображення (110) та (220) збільшилось на 10 та 4% відповідно. При порівнянні дослідних криць 5 (0,90% С, 0,00035% В) та 1 було встановлено, що розмір блоків мозаїки зменшився на 2,5%, розмір дислокацій відображень (110) та (220) збільшилась на 5% та 17% відповідно. При аналізі викривлення 2-го роду криць 4 та 5 в порівнянні із крицею 1 було встановлено, що значення криці 4 не змінюються, криці 5 збільшилось на 12,3%, що вказує на невелику кількість структуровільної фази цементит по межах зерен перліту (дана мікроструктура не припустима відповідно до вимог EN13674-1:2011). Параметер ґратниці був близьким незалежно від хемічного складу та способу термічного оброблення.

Для визначення фазового складу проводили рентгенофазову аналізу дослідних криць, результати якої представлено на рис. 4.

На підставі результатів рентгенофазової аналізу після термічного оброблення з дослідних криць встановлено наявність виділень Fe_3C , Mn_7C_3 , FeCr , які мають максимуми на тих самих кутах піку 1, що і $\alpha\text{-Fe}$. При порівнянні та аналізі одержаних даних встановлено, що при прискореному охолодженні з застосуванням стисненого повітря дослідних криць виділення MnSi , CrMn є у всіх дослідних крицях, тим самим не чинить значний вплив на механічні властивості. Слід відзначити, що у криці 3 відсутня фаза MnSi , а в криці 5 — Fe_3C на $49,5^\circ$ та присутня $\gamma\text{-C}_5\text{Fe}_6\text{Mn}_8$ на куті 35° , тим самим було одержано найкращі показники міцності за пониженого рівня пластичності.

В результаті кореляційної аналізу (табл. 7) встановлено, що в дослідних крицях в стані після пришвидшеного охолодження збільшення вмісту Mn та Cr сприяє зменшенню параметра ґратниці, а P та N — збільшенню. В стані після повного циклу термічного оброблення на збільшення параметра ґратниці чинить позитивний вплив

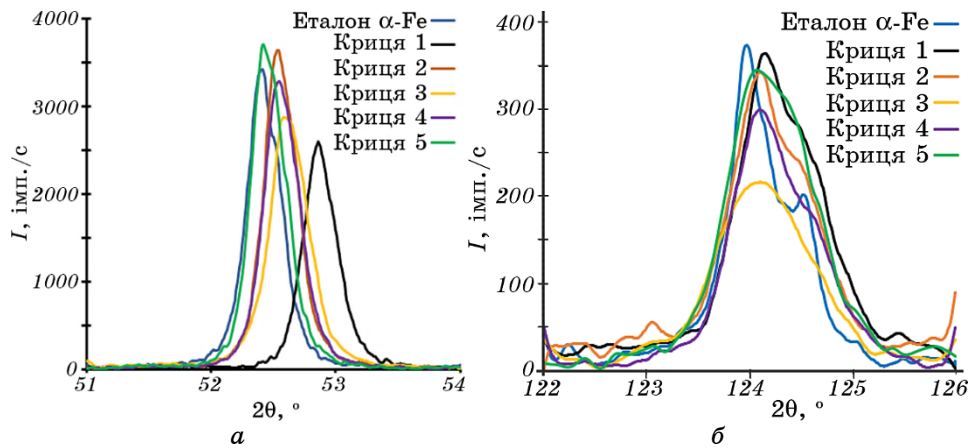


Рис. 3. Дифракційний кут $52,5^\circ$ та 124° рентгенівської дифрактограми дослідних криць після ТО (режим 4): (110) (а), (220) (б).

Fig. 3. The diffraction angle of 52.5° and 124° of the x-ray diffractogram of the test steels after maintenance (mode 4): (110) (a), (220) (b).

збільшення вмісту C, Si, P, S, Ca, N з високим ступенем кореляції, а негативний — Cr. Таким чином, після додаткового відпуску відбувається дифузія елементів та додаткова зміна параметрів ґратниці, окрім Mn, який має дуже близький розмір атомів до атомів Феруму.

Розмір блоків мозаїки після пришвидшеного охолодження збільшувався при підвищенні вмісту Cr, та зменшувався при збільшенні вмісту C, P, Mo, N. Щодо густини дислокацій (110) спостерігалась протилежна ситуація. Після подальшого термічного оброблення підвищення вмісту Si, Mn, Mo, Ca в криці приводить до зменшення розмірів блоків мозаїки. Щодо густини дислокацій спостерігається протилежна ситуація за винятком Mo та Al, для яких змінився ступінь кореляції. Також в результаті аналізу встановлено, що підвищення вмісту Mn та Mo приводить до збільшення значень викривлень другого роду, а S та V — зменшення у стані після пришвидшеного охолодження. Після додаткового оброблення на підвищення значення викривлень другого роду позитивно впливає підвищення вмісту S, Al, Ca. Густина дислокацій (220) дослідних криць у стані після пришвидшеного охолодження зростає зі збільшенням вмісту C, Mn, Mo, та знижується при підвищенні вмісту V. У стані після додаткового відпуску густина дислокацій (220) зростає при підвищенні вмісту Mn, S, Al, Ca.

У таблиці 8 представлені результати статистичної аналізи з визначення коефіцієнтів парної кореляції між механічними властивостями дослідних криць у стані після термічного оброблення з пришвидшеним охолодженням та після додаткового відпуску та

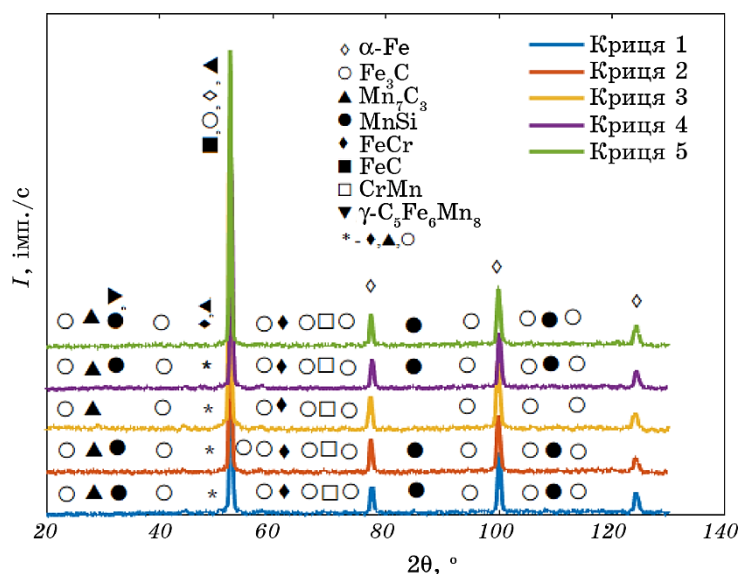


Рис. 4. Рентгенівська дифрактограма дослідних криць після термічного оброблення (режим 4).

Fig. 4. X-ray diffractogram of test steels after heat treatment (mode 4).

параметрами кристалічної будови. З аналізу одержаних результатів можна бачити, що значення границі міцності мають високу позитивну кореляцію з густиною дислокацій (110) та (220) та негативною з розмірами блоків мозаїки у стані після першого етапу ТО. Після додаткового відпуску значення границі міцності більші за збільшення таких показників як параметер ґратниці та густина дислокацій (220) та за зменшення значень розмірів блоків мозаїки. Ступінь кореляції значень границі міцності з густиною дислокацій (110) після повного циклу ТО зменшилась до середнього рівня. Спостерігали високу кореляцію зміни значень границі плинності, які зростають за зменшення розмірів блоків мозаїки та за збільшення густини дислокацій (110) у стані після першого етапу ТО. Після наступного етапу ТО встановлено високу позитивну кореляцію значень границі плинності та всіх аналізованих показників, окрім значень розмірів блоків мозаїки, для яких кореляція була негативною. На значення відносного видовження позитивно впливає зменшення параметра ґратниці у стані після першого ТО, після наступного етапу ТО — зменшення розмірів блоків мозаїки та підвищення густини дислокацій (110). Відносне звуження — характеристика, значення якої збільшуються за збільшення розмірів блоків мозаїки та за зменшення параметра ґратниці та густини дислокацій (110) у стані після при-

ТАБЛИЦЯ 7. Коефіцієнти парної кореляції між хімічними елементами присутніми в крицях та параметрами кристалічної будови після термічного оброблення.**TABLE 7.** Pairwise correlation coefficients between chemical elements present in steels and parameters of the crystal structure after heat treatment.

Параметри кристалічної будови	ТО	Хімічні елементи, присутні в дослідній криці											
		C	Si	Mn	P	S	Cr	Mo	Al	V	B	Ca	N
Параметер ґратниці a , Å	Режим 3	0,31	-0,14	-0,60	0,59	0,37	-0,52	-0,35	-0,24	0,47	0,03	-0,19	0,71
Розмір блоків мозаїки L , Å		-0,93	-0,11	-0,47	-0,72	-0,47	0,71	-0,55	-0,16	0,36	0,01	-0,13	-0,84
Викривлення другого роду M , %		0,44	-0,30	0,87	-0,27	-0,55	-0,27	0,92	-0,40	-0,96	0,37	-0,43	-0,11
Густина дислокацій (110) D , см ⁻¹		0,92	0,07	0,45	0,70	0,45	-0,71	0,55	0,16	-0,37	-0,03	0,10	0,85
Густина дислокацій (220) D , см ⁻¹		0,59	-0,27	0,91	-0,12	-0,44	-0,38	0,98	-0,34	-0,98	0,34	-0,39	0,06
Параметер ґратниці a , Å	Режим 4	0,54	0,60	-0,05	0,98	0,92	-0,63	-0,16	0,17	0,40	0,19	0,52	0,57
Розмір блоків мозаїки L , Å		-0,36	-0,60	-0,80	-0,23	-0,35	0,09	-0,52	-0,43	0,44	-0,11	-0,60	0,13
Викривлення другого роду M , %		0,49	0,38	0,41	0,43	0,56	-0,10	0,33	0,75	-0,20	-0,44	0,60	0,47
Густина дислокацій (110) $D \cdot 10^{-10}$, см ⁻¹		0,27	0,61	0,74	0,17	0,35	0,029	0,45	0,53	-0,38	0,00	0,66	-0,17
Густина дислокацій (220) $D \cdot 10^{-10}$, см ⁻¹		0,44	0,49	0,57	0,36	0,52	-0,06	0,40	0,72	-0,29	-0,30	0,66	0,26

швидшого охолодження.

Після додаткового відпуску високої кореляції з параметрами кристалічної будови не виявлено, середня негативна кореляція була виявлена зі значеннями параметра ґратниці. Також було встановлено, що значення ударної в'язкості у стані після пришвидшеного охолодження криці мають високу негативну кореляцію з параметром ґратниці. Виявлено, що у стані після відпуску значення ударної в'язкості мають високу позитивну кореляцію з викривленнями другого роду, густиною дислокацій (110) та (220) та негативну з розмірами блоків мозаїки. Збільшення значень твердості відбувається за збільшення значень викривлень другого роду, густини дислокацій (110) та (220) та зменшенні розмірів блоків мозаїки у стані після першого етапу ТО. Після наступного відпуску зберігається та

ТАБЛИЦЯ 8. Коефіцієнти парної кореляції між механічними властивостями дослідних криць та параметрами кристалічної будови після термічного оброблення.**TABLE 8.** Pairwise correlation coefficients between the mechanical properties of the test steels and the parameters of the crystal structure after heat treatment.

Параметри кристалічної будови	ТО	Механічні властивості					Твердість, <i>HV</i>
		σ_B , МПа	$\sigma_{0,2}$, МПа	δ_5 , %	ψ , %	Ударна в'язкість, Дж/см ²	
Параметер ґратниці <i>a</i> , Å	Режим 3	0,14	0,16	-0,77	-0,57	-0,69	-0,13
Розмір блоків мозаїки <i>L</i> , Å		-0,83	-0,83	0,24	0,71	-0,28	-0,75
Викривлення другого роду <i>M</i> , %		0,41	0,32	0,23	-0,33	0,27	0,77
Густина дислокацій (110) <i>D</i> , см ⁻¹		0,81	0,81	-0,27	-0,71	0,27	0,75
Густина дислокацій (220) <i>D</i> , см ⁻¹		0,54	0,45	0,16	-0,45	0,30	0,86
Параметер ґратниці <i>a</i> , Å	Режим 4	0,64	0,71	-0,07	-0,45	0,01	0,22
Розмір блоків мозаїки <i>L</i> , Å		-0,57	-0,60	-0,75	-0,09	-0,90	-0,60
Викривлення другого роду <i>M</i> , %		0,48	0,53	0,18	-0,04	0,79	0,44
Густина дислокацій (110) <i>D</i> ·10 ⁻¹⁰ , см ⁻¹		0,48	0,51	0,77	0,20	0,95	0,51
Густина дислокацій (220) <i>D</i> ·10 ⁻¹⁰ , см ⁻¹		0,52	0,56	0,42	0,05	0,91	0,50

сама тенденція, окрім того, що зменшилася кореляція з високої до середньої для викривлень другого роду.

Таким чином, з результатів представленої аналізи можна бачити, що підвищення показників міцності та твердості відбувається за однакових тенденцій зміни характеристик. Щодо хемічного складу, це підвищення вмісту С, Мп, Мо та при зміні в певних межах або певному обмеженні S та Р. Також було встановлено значний вплив на показники міцності та твердості після термічного оброблення у більшості випадків густини дислокацій по обом напрямкам відбивання. Викривлення другого роду характеризують напруження на рівні кристалічної ґратниці, таким чином їхнє збільшення харак-

теризує підвищення залишкових напружень в криці, а їхнє підвищення сприяє підвищенню таких показників як границя міцності та ударна в'язкість, які характеризують особливі етапи руйнування, коли відбувається зміна або поєднання механізмів деформації. Особливої уваги заслуговує такий параметер як розмір блоків мозаїки. Зменшення блоків мозаїки, як і зменшення розміру зерна, може приводити до підвищення міцності та пластичності в комплексі, а додаткове термічне оброблення дає змогу проявити вплив більшої кількості елементів (Si, Mn, Mo, Ca). Також в результаті виконаної аналізи встановлено, що досягнення високого рівня показників пластичності та ударної в'язкості криці відбувається за рахунок підвищеного вмісту Si, Mn, Cr, Al, Ca. Можна відзначити високу кореляцію вмісту Кальцію з усіма параметрами кристалічної ґратниці у стані після термічного оброблення. Тобто даний елемент чинить вплив на рівні кристалічної ґратниці, а не фазового складу, мікроструктури.

6. ВИСНОВКИ

1. Встановлено, що криця 2 (0,70% C, 0,44% Si, 0,76% Mn, 0,0004% B) має більші розміри блоків мозаїки на 1,72%, менше число дислокацій (відображення (110)) на 3,5%, більше число дислокацій (відображення (220)) на 0,8% порівняно із крицею 1 (0,75% C, 0,33% Si, 0,89% Mn). Криця 3 (0,80% C, 0,47% Si, 0,97% Mn, 0,0001% B) — збільшився середній розмір блоків мозаїки на 14%, збільшились напруження другого роду на 15% і число дислокацій на 29% порівняно з крицею 1. Криця 4 (0,84% C, 0,44% Si, 0,95% Mn, 0,0103% B) в порівнянні з крицею 1 мають менші блоки мозаїки на 5,3%, число дислокацій (відображення (110) та (220)) збільшилось на 10 та 4% відповідно. При порівнянні дослідних криць 5 (0,90% C, 0,39% Si, 0,89% Mn, 0,0003% B) та криці 1 було встановлено, що розмір блоків мозаїки зменшився на 2,5%, розмір дислокацій відображень (110) та (220) збільшилась на 5% та 17% відповідно.

2. На основі результатів рентгенофазової аналізи після термічного оброблення дослідних криць встановлено наявність утворення Fe_3C , Mn_7C_3 , FeCr , які мають максимуми на тих самих кутах, що і $\alpha\text{-Fe}$ (матриця). При порівнянні та аналізі одержаних даних встановлено, що виділення MnSi , CrMn є у всіх дослідних крицях, тим самим вони не чинять значний вплив на механічні властивості.

3. Встановлено, що при пришвидшеному охолодженні від температури 900°C з наступним відпуском 200°C протягом 120 хв. в лабораторних дослідних крицях проходить зняття внутрішніх напружень. При цьому мікроструктура являє собою високодисперсний перліт, що відповідає вимогам закордонних стандартів. Дослідна рейкова криця 5 з під-

вищеним вмістом Карбону має механічні властивості: $\sigma_b = 1295$ МПа, $\sigma_T = 816$ МПа, $\delta_5 = 9,8\%$, $\psi = 11,4\%$, $KCU = 17,25$ Дж/см², що відповідають вимогам EN 13674:1-2011 (R400HT).

ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА

1. А. П. Гуляев, *Металловедение* (Москва: Металлургия: 1977).
2. Ю. М. Лахтин, *Металловедение и термическая обработка металлов* (Москва: Металлургия: 1976).
3. О. І. Бабаченко, К. Г. Дьоміна, Г. А. Кононенко, Ж. А. Дементьева, Р. В. Подольський, О. А. Сафронова, *Металлофиз. новейшие технол.*, **43**, № 11: 1537 (2021).
4. И. Г. Узлов, М. И. Гасик, А. Т. Есаулов, Н. Г. Мирошниченко, Ю. С. Пройдак, *Колесная сталь* (Київ: Техніка: 1985).
5. Ю. И. Коковихин, *Технология сталепроволочного производства* (Киев: Институт системного исследования образования: 1995).
6. Э. А. Гудремон, *Специальные стали* (Москва: Металлургия: 1966).
7. О. І. Бабаченко, Г. А. Кононенко, О. В. Рослик, К. М. Майстренко, Р. В. Подольський, *Розробка сталей для металопродукції залізничного призначення* (Дніпро: Домінанта-принт: 2020).
8. I. Hlavatý, M. Sigmund, L. Krejčí, and P. Mohyla, *Mater. Eng.*, **16**, Iss. 4: 50. (2009).
9. О. І. Babachenko, H. A. Kononenko, R. V. Podolskyi, and O. A. Safronova, *Mater. Sci.*, **56**: 814 (2021).
10. О. І. Babachenko, G. A. Kononenko, and R. V. Podolskyi, *Sci. Innov.*, **17**, No. 4: 25 (2021).
11. Н. П. Лякишев, Ю. Л. Плинер, С. И. Лаппо, *Боросодержащие стали и сплавы* (Москва: Металлургия: 1986).
12. М. И. Гасик, Н. П. Лякишев, Б. И. Емлин, *Теория и технология производства ферросплавов* (Москва: Металлургия: 1988).
13. Д. А. Литвиненко, *Сталь*, **4**: 357 (1964).
14. W. Berry and M. Thomas, *Wire Industry*, **6**: 1479 (1979).
15. I. Y. Prikhod'ko, E. V. Parusov, O. V. Parusov, I. N. Chuiko, and E. S. Klemeshov, *Steel in Translation*, **50**: 481 (2020).
16. С. М. Винаров, *Бор, кальций и цирконий в чугунах и сталях* (Москва: Металлургиздат: 1961).
17. E. V. Parusov, V. A. Lutsenko, I. N. Chuiko, and O. V. Parusov, *Chernye Metallurgy*, **9**: 39 (2020).
18. Л. Майер, Х. Штрассбургер, Х. Шнайдер, *Микролегирование ниобием, ванадием, титаном, цирконием и бором и его влияние на свойства современных сталей для автомобилестроения* (Москва: Машиностроение: 1988), с. 63.
19. Y. Ryuichi, K. Yuichi, and F. Yasuto, *Welding Int.*, **28**, Iss. 7: 510 (2014).
20. M. Fujii, H. Nakanowatari, and K. Nariai, *JFE Technical Report*, **20**: 159 (2015).
21. K. Saita, K. Karimine, M. Ueda, K. Iwano, T. Yamamoto, and K. Hiroguchi, *Nippon Steel and Sumitomo Metal Technical Report*, **105**: 84 (2013).
22. B. Dahl, B. Mogard, B. Grefot, and B. Ulander, *Svetsaren*, **50**: 10 (1995).
23. T. Takimoto, *Tetsu-to-Hagane*, **70**, Iss. 10: 40 (1984).

24. H. Tachikawa, T. Uneta, H. Nishimoto, Y. Sasaki, and J. Yanal, *Nippon Steel Technical Report*, No. 82: 35 (2000).
25. M. Okumura, K. Karimine, K. Uchino, and N. Yurioka, *Nippon Steel Technical Report*, No. 65: 41 (1995).
26. С. В. Аджамський, Г. А. Кононенко, Р. В. Подольський, *Космічна наука і технологія*, **27**, № 6 (133): 105 (2021).
27. С. В. Аджамський, Г. А. Кононенко, Р. В. Подольський, *Металлофиз. новейшие технол.*, **43**, № 7: 909 (2021).
28. С. С. Горелик, Л. Н. Расторгуев, Ю. А. Скаков, *Рентгенографический и электроннооптический анализ* (Москва: Металлургия: 1970).
29. О. І. Бабаченко, Г. А. Кононенко, Р. В. Подольський, О. А. Сафронова, А. О. Тараненко, *Металлофиз. новейшие технол.*, **44**, № 12: 1661 (2022).

REFERENCES

1. A. P. Gulyaev, *Metallovedenie* [Metal Science] (Moscow: Metallurgiya: 1977) (in Russian).
2. Yu. M. Lakhtin, *Metallovedenie i Termicheskaya Obrabotka Metallov* [Metal Science and Heat Treatment of Metals] (Moscow: Metallurgiya: 1976) (in Russian).
3. O. I. Babachenko, K. H. D'omina, H. A. Kononenko, Zh. A. Dement'yeva, R. V. Podolskyi, and O. A. Safronova, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **43**, No. 11: 1537 (2021) (in Ukrainian).
4. I. G. Uzlov, M. I. Gasik, A. T. Esaulov, N. G. Miroshnichenko, and Yu. S. Proydak, *Kolesnaya Stal'* [Wheel Steel] (Kyiv: Tekhnika: 1985) (in Russian).
5. Yu. I. Kokovikhin, *Tekhnologiya Staleprovolochnogo Proizvodstva* [Technology of Steel Wire Production] (Kyiv: Institut Sistemnogo Issledovaniya Obrabotki: 1995) (in Russian).
6. E. A. Gudremont, *Spetsial'nye Stali* [Special Steel] (Moscow: Metallurgiya: 1966) (in Russian).
7. O. I. Babachenko, H. A. Kononenko, O. V. Roslyk, K. M. Maystrenko, and R. V. Podolskyi, *Rozrobka Staley dlya Metaloproduktsiyi Zaliznychnoho Pryznachennya* [Development of Steels for Railway Metal Production] (Dnipro: Dominanta-press: 2020) (in Ukrainian).
8. I. Hlavatý, M. Sigmund, L. Krejci, and P. Mohyla, *Mater. Eng.*, **16**, Iss. 4: 50. (2009).
9. O. I. Babachenko, H. A. Kononenko, R. V. Podolskyi, and O. A. Safronova, *Mater. Sci.*, **56**: 814 (2021).
10. O. I. Babachenko, G. A. Kononenko, and R. V. Podolskyi, *Sci. Innov.*, **17**, No. 4: 25 (2021).
11. N. P. Lyakishev, Yu. L. Pliner, and S. I. Lappo, *Borsoderzhashchie Stali i Splavy* [Boron Steels and Alloys] (Moscow: Metallurgiya: 1986) (in Russian).
12. M. I. Gasik, N. P. Lyakishev, and B. I. Emlin, *Teoriya i Tekhnologiya Proizvodstva Ferrosplavov* [Theory and Technology of the Production of Ferroalloys] (Moscow: Metallurgiya: 1988) (in Russian).
13. D. A. Litvinenko, *Stal'*, **4**: 357 (1964) (in Russian).
14. W. Berry and M. Thomas, *Wire Industry*, **6**: 1479 (1979).

15. I. Y. Prikhod'ko, E. V. Parusov, O. V. Parusov, I. N. Chuiko, and E. S. Klemeshov, *Steel in Translation*, **50**: 481 (2020).
16. S. M. Vinarov, *Bor, Kal'tsiy i Tsirkoniy v Chugune i Stali* [Boron, Calcium and Zirconium in Cast Iron and Steel] (Moscow: Metallurgizdat: 1961) (in Russian).
17. E. V. Parusov, V. A. Lutsenko, I. N. Chuiko, and O. V. Parusov, *Chernye Metally*, **9**: 39 (2020).
18. L. Mayer, Kh. Shtrasburger, and Kh. Shnayder, *Mikrolegirovanie Niobiem, Vanadiem, Titanom, Tsirkoniem i Borom i ego Vliyanie na Svoystva Sovremennykh Staley dlya Avtomobilstroeniya* [Microalloying by Niobium, Vanadium, Titanium, Zirconium and Boron and its Influence on the Properties of Modern Steels for Automotive Industry] (Moscow: Mashinostroenie: 1988), p. 63 (in Russian).
19. Y. Ryuichi, K. Yuichi, and F. Yasuto, *Welding Int.*, **28**, Iss. 7: 510 (2014).
20. M. Fujii, H. Nakanowatari, and K. Nariai, *JFE Technical Report*, **20**: 159 (2015).
21. K. Saita, K. Karimine, M. Ueda, K. Iwano, T. Yamamoto, and K. Hiroguchi, *Nippon Steel and Sumitomo Metal Technical Report*, **105**: 84 (2013).
22. B. Dahl, B. Mogard, B. Gretoft, and B. Ulander, *Svetsaren*, **50**: 10 (1995).
23. T. Takimoto, *Tetsu-to-Hagane*, **70**, Iss. 10: 40 (1984).
24. H. Tachikawa, T. Uneta, H. Nishimoto, Y. Sasaki, and J. Yanal, *Nippon Steel Technical Report*, No. 82: 35 (2000).
25. M. Okumura, K. Karimine, K. Uchino, and N. Yurioka, *Nippon Steel Technical Report*, No. 65: 41 (1995).
26. S. V. Adzhamskyi, H. A. Kononenko, and R. V. Podolskyi, *Kosmichna Nauka i Tekhnolohiya*, **27**, No. 6 (133): 105 (2021) (in Ukrainian).
27. S. V. Adzhamskyi, G. A. Kononenko, and R. V. Podolskyi, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **43**, No. 7: 909 (2021) (in Russian).
28. S. S. Gorelik, L. N. Rastorguev, and Yu. A. Skakov, *Rentgenograficheskiy i Elektronnoopticheskiy Analiz* [X-Ray and Electron-Optical Analysis] (Moscow: Metallurgiya: 1970) (in Russian).
29. O. I. Babachenko, H. A. Kononenko, R. V. Podolskyi, O. A. Safronova, and A. O. Taranenko, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **44**, No. 12: 1661 (2022) (in Ukrainian).

**Інформація для передплатників журналу
«МЕТАЛОФІЗИКА ТА НОВІТНІ ТЕХНОЛОГІЇ»**

Редакція журналу МНТ повідомляє читачів про передплату (що починається з будь-якого місяця випуску). Журнал МНТ входить за індексом **74312** до «Каталогу видань України». Рекомендуємо оформити передплату

1) у відділеннях поштового зв'язку через централізоване агентство ДПРПВ «ПРЕСА» (вул. Георгія Кирпи, буд. 2^а, 03999 Київ, Україна; телефакси: +380 44 2890774 / 2480377 / 2480384 / 2487802 / 2480406); e-mail: pod_ukr@presa.ua, rozn@presa.ua, info@presa.ua або

2) через Internet:

http://presa.ua/metallofizika-i-novejshe-tehnologii.html?__SID=U

(передплатний індекс МНТ: 74312) або ж

3) безпосереднім перерахуванням від **170 грн.** за один випуск до **2040 грн.** за один том (12 випусків на рік):

«ОТРИМУВАЧУ»: Інститут металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України

на розрахунковий рахунок № UA058201720313291001201001901 в банку ГУДКСУ в м. Києві

Код банку: 820172

Код єдиного державного реєстру підприємств і організацій України (ЄДРПОУ): 05417331

Для «ПОСТАЧАЛЬНИКА» — Інституту металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України

Свідоцтво платника податку на додану вартість (ПДВ) № 36283185, індивідуальний податковий номер (ПН) 054173326066

Код призначення платежу: 25010100

ПРИЗНАЧЕННЯ ПЛАТЕЖУ: за журнал «Металофізика та новітні технології» (том(и), номер(и), рік(роки)) для РВВ ІМФ НАНУ

ПІДСТАВА: передплата 100%.

INFORMATION FOR FOREIGN SUBSCRIBERS

Editorial Board of a Monthly Research Journal 'Metallophysics and Advanced Technologies' (transliteration: 'Metallofizika i Noveishie Tekhnologii') (CODEN: MNTEEU; ISSN: 1024-1809) advertises the subscription on an annual basis. Orders should be placed through one of the methods described below. Besides the subscription *via* the centralized service by State Enterprise 'PRESA' (2^а Georgiy Kyrpa Str., UA-03999 Kyiv, Ukraine; faxes: +380 44 2890774 / 2480377 / 2480384 / 2487802 / 2480406 / 2487809; e-mail: pod_ukr@presa.ua, rozn@presa.ua, info@presa.ua) or *via* Internet:

http://presa.ua/metallofizika-i-novejshe-tehnologii.html?__SID=U

the Editorial Board will take orders sent directly to the Editorial Board. To obtain our journal, the persons and institutions, interested in this title, should made the definite payment sent, according to the order, to the account of the Publisher—G. V. Kurdyumov Institute for Metal Physics of the N.A.S. of Ukraine.

The journal frequency is 12 issues per year. The annual subscription rate for 'Metallophysics and Advanced Technologies' is 156 USD (or 132 EUR), including airmail postage, packing and handling charges. All other-currency payments should be made using the current conversion rate set by the Publisher (subscribers should contact the Editorial Board).

Subscription is valid after obtaining by the Editorial Board of banker's order. Banker's order should be sent to the address:

G. V. Kurdyumov Institute for Metal Physics, N.A.S. of Ukraine,

currency account No. UA603223130000025308000000067, MFO 322313,

in the Kyiv's Branch of JSC 'The State Export-Import Bank of Ukraine' (Public Joint Stock Company 'Ukreximbank') (11^б Bulvarno-Kudryavska Str., UA-04053 Kyiv, Ukraine)

simultaneously with written notice providing the Editorial Board with a copy of banker's order for subscription and detailed address for mailing.

Prepayment is 100%.

Address of the Editorial Board: G. V. Kurdyumov Institute for Metal Physics, N.A.S. of Ukraine, 36 Academician Vernadsky Blvd., UA-03142 Kyiv, Ukraine.

E-mail: mfint@imp.kiev.ua (with subject beginning by word 'mfint')

Fax: +380 44 4242561. Phone: +380 44 4249042.

After receiving of banker's order, the Editorial Board will send the guarantee letter to the subscriber's address for mailing the journal for a corresponding term.

The Editorial Board of this journal hopes for effective co-operation with its present and future readers and requests to promote the maximum information about its contents to persons and organizations concerned.