

Vol. 45, No. 11
November 2023

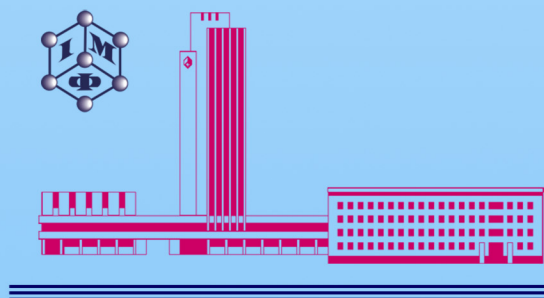
ISSN 1024-1809

METALLOPHYSICS and ADVANCED TECHNOLOGIES

МЕТАЛОФІЗИКА ТА НОВІТНІ ТЕХНОЛОГІЇ

METALLOFIZIKA I NOVEISHIE TEKHNologii

Том 45, № 11 (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. ВАСИЛЬСВ	<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. ГРЕЧНСВ	<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>

AN INTERNATIONAL RESEARCH JOURNAL

METALLOPHYSICS AND ADVANCED TECHNOLOGIES

(Metallofizika i Noveishie Tekhnologii)

FOUNDED IN SEPTEMBER, 1979

Volume 45, No. 11; November 2023

CONTENTS

Editorial Announcements	Information for Foreign Subscribers	V
	Information for Contributors	VII
Amorphous and Liquid States	Influence of Temperature on the Structure of Aluminium- Based Melts <i>O. S. ROIK, D. S. KANIBOLOTSKY, V. P. KAZIMIROV, A. M. VERKHOVLIUK, O. M. YAKOVENKO, O. A. SHCHERETSKIY, R. A. SERGIENKO, and Ye. H. BYBA</i>	1237
	The Structure of a Metal Diamagnetic Droplet That Solidified as It Spreads over a Non-Magnetic Substrate in a Magnetic Field <i>O. V. SEREDENKO and V. O. SEREDENKO</i>	1253
Physical and Technical Basis of Experiment and Diagnostics	Optical Studies of Periodic Motion of Electrolyte in a Magnetic Field <i>D. M. SAMCHENKO, G. M. KOCHETOV, D. O. DERECHA, Yu. B. SKIRTA, I. V. GERASIMCHUK, and A. V. HRUZEVYCH</i>	1269
Electronic Structure and Properties	On the Features of the Magnetic State of γ -Fe–Ni Alloys <i>I. V. ZOLOTAREVS'KYY and V. Yu. OL'SHANETS'KYY</i>	1281
Phase Transformations	The Relationship between Chemical Composition of the Alloy and the Parameters of the Martensitic Transformation in NiTi Alloys <i>Yu. M. KOVAL, V. V. ODNOSUM, T. G. SYCH, G. S. MOGYLNYI, V. V. BURTSSEV, and A. Yu. SEZONENKO</i>	1293
Physics of	Mechanisms of Structure Formation under Severe Plastic	

Strength and Plasticity	Deformation: A Review <i>A. V. VOLOKITIN, E. A. PANIN, and D. N. LAVRINYUK</i>	1311
	Effect of Structure and Cooling Rate on Mechanical Properties and Wear Resistance of Fe–B–C Alloys <i>O. V. SUKHOVA</i>	1337
Materials in Extremal Conditions	Profiled Detonation Waves in the Technologies of Explosion Treatment of Metals <i>V. V. SOBOLEV, O. V. SKOBENKO, M. M. KONONENKO, V. V. KULIVAR, and A. V. KURLYAK</i>	1349

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

Executive Managing Editor—*O. S. Gatsenko*

Editors—*L. I. Makarenko, M. V. Manilo, I. V. Zagorulko*

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.45.11>

МЕТАЛОФІЗИКА ТА НОВІТНІ ТЕХНОЛОГІЇ

МІЖНАРОДНИЙ НАУКОВИЙ ЖУРНАЛ
ЗАСНОВАНИЙ У ВЕРЕСНІ 1979 р.

Том 45, № 11; листопад, 2023

ЗМІСТ

Редакційні оголошення	Інформація для закордонних передплатників	V
	Інформація для авторів	VII
Аморфний і рідкий стани	Вплив температури на структуру розтопів на основі алюмінію <i>О. С. РОЇК, Д. С. КАНИВОЛОЦЬКИЙ, В. П. КАЗІМІРОВ, А. М. ВЕРХОВЛЮК, О. М. ЯКОВЕНКО, О. А. ЩЕРЕЦЬКИЙ, Р. А. СЕРГІЄНКО, Є. Г. БИБА</i>	1237
	Структура металевої діямагнетної краплі, що тверднула, розтікаючись по немагнетній підкладинці у магнетному полі <i>О. В. СЕРЕДЕНКО, В. О. СЕРЕДЕНКО</i>	1253
Фізико-технічні основи експерименту та діагностики	Оптичні дослідження періодичного руху електроліту в магнетному полі <i>Д. М. САМЧЕНКО, Г. М. КОЧЕТОВ, Д. О. ДЕРЕЧА, Ю. Б. СКІРТА, І. В. ГЕРАСИМЧУК, А. В. ГРУЗЕВИЧ</i>	1269
Електронні структура та властивості	Про особливості магнетного стану стопів γ -Fe–Ni <i>І. В. ЗОЛОТАРЕВСЬКИЙ, В. Ю. ОЛЬШАНЕЦЬКИЙ</i>	1281
Фазові перетворення	Зв'язок між хемічним складом стопу та параметрами мартенситного перетворення у стопах NiTi <i>Ю. М. КОВАЛЬ, В. В. ОДНОСУМ, Т. Г. СИЧ, Г. С. МОГИЛЬНИЙ, В. В. БУРЦЕВ, А. Ю. СЕЗОНЕНКО</i>	1293
Фізика міцності та пластичності	Механізми структуроутворення під сильною пластичною деформацією: огляд <i>А. В. ВОЛОКІТІН, Є. А. ПАНІН, Д. Н. ЛАВРИНЮК</i>	1311
	Вплив структури та швидкості охолодження стопів Fe–B–C на механічні властивості та зносостійкість <i>О. В. СУХОВА</i>	1337

**Матеріали в
екстремальних
умовах**

Профільовані детонаційні хвилі в технологіях
вибухового оброблення металів
*В. В. СОБОЛЄВ, О. В. СКОБЕНКО,
М. М. КОНОНЕНКО, В. В. КУЛІВАР, А. В. КУРЛЯК* 1349

Наукові редактори випуску: *О. С. Гаценко, В. А. Татаренко*

Відповідальний секретар редакційної колегії *О. С. Гаценко*

Редактор-коректор *О. С. Гаценко*

Технічні редактори *І. В. Загорулько, Л. І. Макаренко, М. В. Маніло*

Художні редактори *І. В. Загорулько, Л. І. Макаренко, 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 30.11.2023 р. Формат 70 × 100/16.

Ум. друк. арк. 12,68. Обл.-вид. арк. 11,66.

Тираж 50 прим. Зам. № від 30.11.2023 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.45.11>

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**; англійська 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. Tarelny, 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: 02.70.Uu, 61.05.cp, 61.20.Ja, 61.25.Mv, 81.05.Bx

Вплив температури на структуру розтопів на основі алюмінію

О. С. Роїк, Д. С. Каніболоцький*, В. П. Казіміров, А. М. Верховлюк*,
О. М. Яковенко, О. А. Щерецький*, Р. А. Сергієнко*, Є. Г. Биба**

*Київський національний університет імені Тараса Шевченка,
вул. Володимирська, 64/13,
01601 Київ, Україна*

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

***Національний технічний університет України
«Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського»
просп. Берестейський, 37,
03056, Київ, Україна*

Витоплено шість стопів системи Al–Cu–Ti–Fe наступного складу [мас. %]: 5,1–6,1% Cu, 0,05–0,32% Ti, 0,06–0,19% Fe. Ці стопи було досліджено у рідкому стані високотемпературним рентгеноструктурним методом в середовищі гелію за 700°C та 1000°C. З мірянних кривих розсіювання випромінювання розраховано структурні фактори та функції парного розподілу атомів. В свою чергу, з кривих парного розподілу атомів визначено кількість атомів у найближчому оточенні (координаційні числа). Оберненим методом Монте-Карло побудовано моделі розтопів, які відповідають експери-

Corresponding author: Dmytro Serhiyovych Kanibolots'kyi
E-mail: kanibolotsky@univ.kiev.ua

*Taras Shevchenko National University of Kyiv,
64/13 Volodymyrska St., UA-01601 Kyiv, Ukraine*

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

***National Technical University of Ukraine 'Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute',
37 Beresteyskyi Ave., UA-03056 Kyiv, Ukraine*

Citation: O. S. Roik, D. S. Kanibolotsky, V. P. Kazimirov, A. M. Verkhovliuk, O. M. Yakovenko, O. A. Shcheretskiy, R. A. Sergiienko, and Ye. H. Byba, Influence of Temperature on the Structure of Aluminium-Based Melts, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, 45, No. 11: 1237–1252 (2023) (in Ukrainian);
DOI: [10.15407/mfint.45.11.1237](https://doi.org/10.15407/mfint.45.11.1237)

ментально визначеним кривим структурного фактора. За одержаними моделями розраховано парціальні структурні фактори та функції парного розподілу для атомових пар Al–Al, Al–Cu і Al–Ti та координаційні числа для атомів різного сорту. Побудовані моделі було розбито на симплекси Делоне та визначено політетраедричні атомові кластери ікосаедричного типу. Встановлено, що в таких кластерах вміст міді у 3–4 рази вищий, аніж у гомогенному розтопі.

Ключові слова: алюмінійові стопи, розтопи, кластери, мікроструктура, рентгеноструктурна аналіза, обернений метод Монте-Карло.

Six alloys of the Al–Cu–Ti–Fe system are smelted. The alloys' composition varies in the following ranges [wt.%]: 5.1–6.1% Cu, 0.05–0.32% Ti, 0.06–0.19% Fe. The alloys are investigated in the liquid state by the high-temperature x-ray diffraction method in a helium environment at 700°C and 1000°C. Structure factors and pair distribution functions are calculated from the measured scattering curves. In turn, the numbers of atoms in the first co-ordination sphere (co-ordination numbers) are determined from the pair-distribution curves. Models of the melt structure are designed using the inverse Monte Carlo method in such a way to correspond maximally to experimentally determined structure-factor curves. Partial structure factors and pair distribution functions for Al–Al, Al–Cu and Al–Ti atomic pairs as well as co-ordination numbers for atoms of different kinds are calculated from the obtained models. The constructed models are divided into Delaunay simplexes, and polytetrahedral atomic clusters of the icosahedral type are defined. It is determined that the copper content in such clusters is 3–4 times higher than in the homogeneous melt.

Key words: aluminium alloys, melts, clusters, microstructure, x-ray diffraction, inverse Monte Carlo method.

(Отримано 29 грудня 2022 р.; остаточн. варіант — 12 січня 2023 р.)

1. ВСТУП

Стопи на основі бінарної системи Al–Cu широко застосовуються в авіа- й автомобільній промисловості завдяки легкості та корозійній стійкості [1]. Для поліпшення механічних властивостей цих стопів використовують додавання домішкових кількостей металів, атоми яких можуть виступати центрами кластероутворення. Це дає змогу керувати морфологією стопів за рахунок утворення бажаних інтерметалідних фаз. Наприклад, додавання Титану за надлишку Алюмінію зумовлює утворення інтерметаліду Al_3Ti [2], що впливає на морфологію кристалічних фаз $\alpha\text{-Al}$ й Al_2Cu , які є основними для стопів на основі системи Al–Cu [3]. Необхідно відмітити, що присутність Титану впливає на процеси зародкоутворення у рідкому стані; тому експериментальне та модельне дослідження розтопів Al–Cu, що містять домішки Титану, має важливе теоретичне та

прикладне значення.

Згідно з даними термодинамічних досліджень [4, 5], розтопи бінарних систем Al–Cu і Al–Ti характеризуються інтенсивною взаємодією між різносор্তними атомами, на що вказують негативні ентальпії змішання із екстремальними значеннями -17 кДж/моль (для Al–Cu) і -30 кДж/моль (для Al–Ti). Моделювання структури ряду розтопів від $\text{Al}_{97}\text{Cu}_3$ до $\text{Al}_{70}\text{Cu}_{30}$ за допомогою методу молекулярної динаміки *ab initio* [6] вказує на формування фази Al_2Cu під час кристалізації заевтектичних розтопів, тоді як для евтектичного та доевтектичного складів характер впорядкування атомів відмінний, і різні типи мікроугруповань співіснують у розтопі одночасно. Дослідження стопів із вмістом 1,9, 2 та 2,5% ат. Купруму за допомогою EXAFS-методу [7, 8] вказує на те, що розподіл атомів Cu у перенасиченому твердому розчині на основі алюмінію не є статистично випадковим; натомість є кореляція у взаємному розташуванні атомів Cu, що приводить до утворення двох радіальних компонент у найближчому оточенні атомів Купруму: $2,67\text{\AA}$ для взаємодії у парі Cu–Cu і $2,93\text{\AA}$ у парі Cu–Al.

Метою даного дослідження було експериментальне та модельне дослідження алюмінієвих розтопів з концентрацією Купруму у 5–6% мас. і Титану до 0,3% мас.

2. ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ТА РОЗРАХУНКОВА МЕТОДИКА

Рентгенодифракційний експеримент проводився у захисній атмосфері гелію за 700°C (поблизу лінії ліквідусу) та 1000°C (перегрів над лінією ліквідусу $\cong 350^\circ\text{C}$) на високотемпературному θ – θ -дифрактометрі (фокусування за Бреґгом–Брентано) з використанням монохроматизованого випромінення MoK_α . З метою мінімізації експериментальних похибок для кожного розтопу за заданої температури дослідження зразка були виміряні по три криві інтенсивності розсіяних променів $I(Q)$ у відносних одиницях ($Q = 4\pi\sin\theta/\lambda$, де $\lambda = 0,71069\text{\AA}$). Одержані криві усереднювали та нормували з врахуванням поправки на поляризацію розсіяного випромінення, а також атомових факторів, дисперсійних поправок та інтенсивності некогерентного випромінення [9]. Із нормованих кривих $I_e(Q)$ були розраховані загальні криві структурного фактора (СФ) $S(Q)$ згідно з методом, запропонованим О. С. Лашком [10]:

$$S(Q) = \frac{I_e(Q)}{NF^2}, \quad (1)$$

де $F^2 = \sum n_i f_i^2$, n_i — атомова частка i -го компонента, f_i — його розсіювальна здатність, N — загальне число атомів. На основі загальних експериментальних СФ були одержані загальні функції парного

розподілу атомів (ФПР) $g(r)$:

$$g(r) = 1 + \frac{1}{2\pi^2 r \rho_0 \left(\sum_i n_i K_i \right)^2} \int_{Q_{\min}}^{Q_{\max}} Q [S(Q) - 1] \sin(Qr) dQ, \quad (2)$$

де $K_i^2 = f_i^2 / F^2$ — відносна розсіювальна здатність атомів i -го компонента, ρ_0 — середня атомова густина.

Із кривих радіального розподілу атомів $\rho_0 4\pi r^2 g(r)$ методом інтегрування до першого локального мінімуму $g(r)$ було оцінено середню кількість атомів у найближчому оточенні в розтопі — координаційне число (CN).

Для з'ясування особливостей локальної атомарної структури розтопів було проведено моделювання оберненим методом Монте-Карло (ОМК) [11], що передбачає мінімізацію різниці між експериментальним ($S^E(S_i)$) і модельним ($S^M(S_i)$) структурними факторами:

$$\chi^2 = \sum_i \frac{(S^E(S_i) - S^M(S_i))^2}{\sigma^2(S_i)}, \quad (3)$$

де χ^2 — фактор збіжності, $\sigma(S_i)$ — стандартний відхил нормального розподілу для експериментального структурного фактора. Як вихідну комірку було обрано куб, що містить 10000 атомів стехіометричного складу, а довжину ребра куба було обчислено, виходячи із експериментальних значень густини розтопу за температури експерименту [12, 13]. Віддалі мінімального зближення для атомів одного сорту були визначені як точка перетину експериментальної кривої ФПР з віссю абсцис ($d_{700^\circ\text{C}}(\text{Al-Al}) = 2,25 \text{ \AA}$, $d_{1000^\circ\text{C}}(\text{Al-Al}) = 2,20 \text{ \AA}$, $d(\text{Cu-Cu}) = 2,10 \text{ \AA}$, $d(\text{Fe-Fe}) = 2,05 \text{ \AA}$, $d(\text{Ti-Ti}) = 2,30 \text{ \AA}$), а між атомами з різним протонним числом — як середні значення між відповідними величинами. Алгоритм ОМК включає наступні кроки.

1) Для конфігурації атомів розраховують парціальні ФПР:

$$g_{\alpha\beta}^{M_o}(r) = \frac{n_{\alpha\beta}^{M_o}(r)}{\rho c_\alpha 4\pi r^2 dr}, \quad (4)$$

де ρ — атомова густина, c_α — концентрація атомів сорту α і $n_{\alpha\beta}^{M_o}(r)$ — кількість атомів сорту β на віддалі від r до $r + dr$ від центрального атому сорту α , що усереднена по всіх атомах сорту α конфігурації. Індекс « o » (old) вказує на попередню конфігурацію.

2) Розраховують парціальні СФ $S_{\alpha\beta}^{M_o}(Q)$ на основі парціальних ФПР:

$$S_{\alpha\beta}^{M_o}(Q) = 1 + \rho \int_0^{r_{\max}} 4\pi r^2 \left[g_{\alpha\beta}^{M_o}(r) - 1 \right] \frac{\sin(Qr)}{Qr} dr, \quad (5)$$

де $r_{\max}$ — половина ребра основної комірки.

3) Розраховують загальний СФ модельної конфігурації:

$$S^{M_o}(Q) = \sum_{\alpha} \sum_{\beta} c_{\alpha} c_{\beta} k_{\alpha} k_{\beta} S_{\alpha\beta}^{M_o}(Q), \quad (6)$$

де k_{α} — відносна розсіювальна здатність атомів сорту α :

$$k_{\alpha}^2 = \frac{f_{\alpha}^2}{\sum_i c_i f_i^2}. \quad (7)$$

4) Обчислюється фактор збіжності між експериментальним і модельним СФ χ^2 за рівнянням (3).

5) Зміщують випадковим чином один із атомів на величину заданого кроку, враховуючи мінімальні віддалі між атомами. Якщо нове зміщення атома прийняте, що відмічається індексом « n » (new), розраховують парціальні ФПР ($g_{\alpha\beta}^{M_n}(r)$) і парціальні СФ ($S_{\alpha\beta}^{M_n}(Q)$), загальний СФ $S^{M_n}(Q)$ і фактор збіжності χ_n^2 .

6) Якщо $\chi_n^2 < \chi_o^2$, тоді рух приймається, і нова конфігурація заміщує попередню. Якщо $\chi_n^2 > \chi_o^2$, то рух приймається з ймовірністю $\exp(-(\chi_n^2 - \chi_o^2)/2)$; в іншому випадку він відкидається. Прийняття лише частини рухів, які збільшують розбіжність моделю й експерименту, робить кінцеву конфігурацію більш незалежною від початкової. З потраплянням модельної конфігурації у локальний мінімум у системи буде шанс з нього вийти за рахунок рухів, що збільшують розбіжність. Процедура повторюють з 5-го кроку до зменшення параметра χ^2 до рівноважного значення, навколо якого він далі коливатиметься.

З одержаних структурних моделей були розраховані парціальні структурні фактори та функції парного розподілу атомів. Для аналізу структурних мотивів простір моделей був розбитий на симплекси Делоне (четвірки атомів, що утворюють елементарні пустоти) відповідно до [14, 15].

3. РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

Номери стопів та уточнений склад після елементної аналізи показано у табл. 1. Виявилося, що всі стопи, окрім Купруму та Титану, містили добавки Феруму (0,1–0,2% мас.). Один із стопів (6-й) окрім найбільшої концентрації Феруму ($\cong 0,2\%$) також містив незначні домішки Mn ($\cong 0,01\%$) та Zn ($\cong 0,04\%$).

Експериментальні криві загальних СФ і ФПР за температур у 700°C та 1000°C наведено на рис. 1. Для порівняння показано також дані для рідкого алюмінію [16].

ТАБЛИЦЯ 1. Склад досліджених стопів, % мас.**TABLE 1.** Investigated alloys' composition, wt. %.

Номер стопу	Al	Cu	Fe	Ti	Mn	Zn
1	94,737	5,07	0,1	0,093	–	–
2	94,36	5,43	0,13	0,08	–	–
3	94,11	5,53	0,12	0,24	–	–
4	93,937	5,89	0,14	0,033	–	–
5	93,524	6,10	0,056	0,32	–	–
6	94,273	5,43	0,19	0,053	0,013	0,041

Значення положення (Q_1 , R_1) та висоти ($S(Q_1)$) перших максимумів кривих СФ і ФПР показано у табл. 2. Одержані криві СФ і ФПР в цілому вказують на подібність локальної атомарної структури досліджених розтопів Al–Cu–Ti–Fe та рідкого алюмінію, що є прогнозованим через значний вміст Al в досліджених стопах.

ТАБЛИЦЯ 2. Параметри кривих структурного фактора та функції парного розподілу.**TABLE 2.** Parameters of structure factor and pair distribution-function curves.

Стопи	$w(\text{Cu})$, % мас.	$w(\text{Ti})$, % мас.	T , °C $\pm 5^\circ\text{C}$	Q_1 , Å ⁻¹ $\pm 0,01$	$S(Q_1)$	R_1 , Å $\pm 0,01$	CN $\pm 0,1$
Al	0	0	700	2,66	2,2	2,83	11,5
			1000	2,66	1,95	2,83	10,7
1	5,07	0,093	700	2,63	2,15	2,81	10,8
			1000	2,64	1,95	2,81	10,2
2	5,43	0,080	700	2,64	2,2	2,82	10,8
			1000	2,65	1,90	2,83	9,8
3	5,53	0,240	700	2,65	2,3	2,81	10,7
			1000	2,68	2,0	2,82	9,6
4	5,89	0,033	700	2,67	2,1	2,82	10,4
			1000	2,65	1,95	2,81	10,2
5	6,10	0,320	700	2,66	2,2	2,81	10,4
			1000	2,67	1,9	2,8	10,1
6	5,43	0,053	700	2,67	2,2	2,81	10,0
			1000	2,6	1,9	2,82	9,9

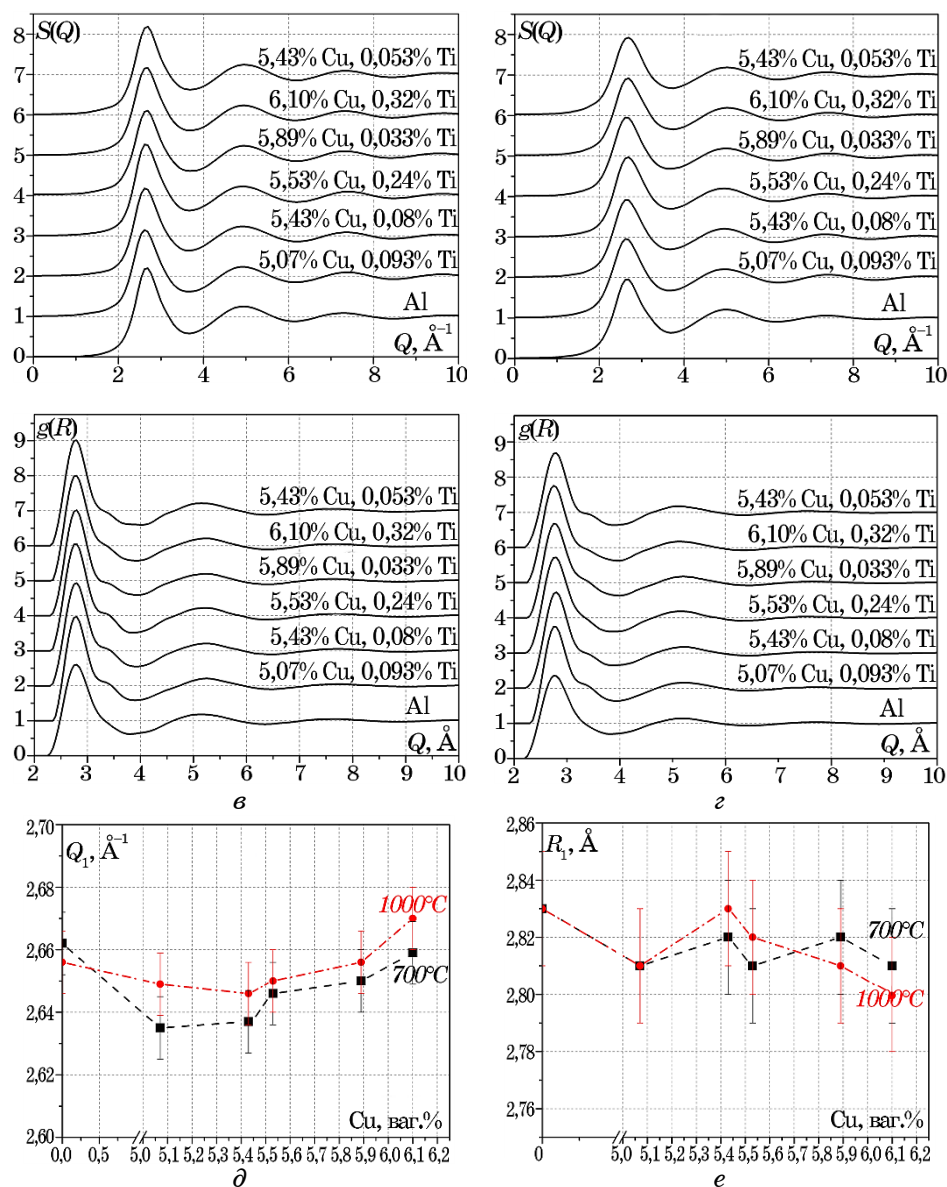


Рис. 1. Структурні фактори (а, б), функції парного розподілу (в, г) за 700°C (а, в) і 1000°C (б, г) та концентраційні залежності положення першого максимуму кривих структурного фактора (д) і функції парного розподілу (е) для досліджених розтопів. Дані для чистого алюмінію взято з [16].

Fig. 1. Structure factors (а, б) and pair distribution functions (в, г) at 700°C (а, в) and 1000°C (б, г), concentration dependences of first maximum position of structure factor curves (д) and pair distribution functions (е) for the studied melts. Data for pure aluminium are taken from Ref. [16].

Значення експериментальної похибки положення першого максимуму на кривих ФПР ($\pm 0,01 \text{ \AA}^{-1}$) не дає змогу говорити про залежність R_1 від вмісту Cu чи Ti. Можна зауважити, що положення першого максимуму на кривих СФ (Q_1) за 700°C зменшується з переходом від рідкого алюмінію до розтопу з 5,07% мас. Cu, а з подальшим збільшенням концентрації Cu в розтопі відбувається збільшення Q_1 до $2,60 \text{ \AA}^{-1}$. Подібні зміни Q_1 за 1000°C є менш явними: зменшення положення першого максимуму СФ з переходом від чистого рідкого алюмінію до розтопу з 5,43% мас. Cu відбувається в межах експериментальних похибок.

Але подальше збільшення Q_1 зі зростанням концентрації Cu до 6,1% мас. є статистично вірогідним.

Найбільш очевидні зміни зі збільшенням вмісту Купруму мають місце для середнього координаційного числа атомів у досліджених розтопах (рис. 2). Зменшення значення CN із зростанням концентрації Купруму можна пояснити тим, що в міру збільшення в розтопі кількості атомів з більшим радіусом, аніж у Алюмінію, кількість атомів в оточенні кожного атому Алюмінію зменшується. Різницю між значеннями CN для розтопів одного складу, але за різних температур, можна пояснити розупорядкуванням за перегріву, що також проявляється через зменшення висот перших максимумів СФ і ФПР та збільшення півширини першого максимуму СФ. Цікавим є той факт, що різниця між CN за 700°C та 1000°C є найменшою для розтопів із 5,89 і 6,10% мас. Купруму. Це може бути інтерпретовано, як збереження з перегрівом атомових кластерів із певним локальним атомарним впорядкуванням.

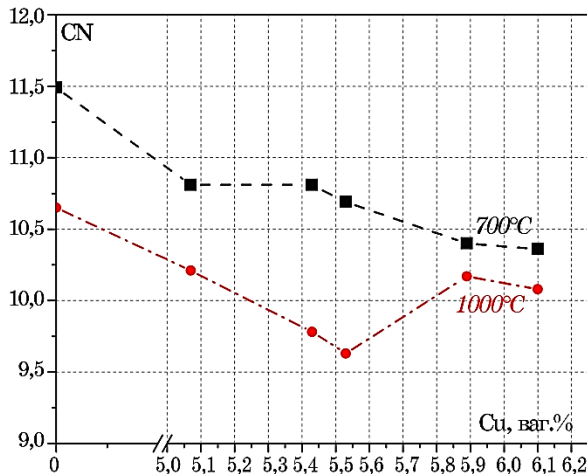


Рис. 2. Кількість атомів у найближчому оточенні в досліджених розтопах.

Fig. 2. Number of atoms in nearest environment in the investigated melts.

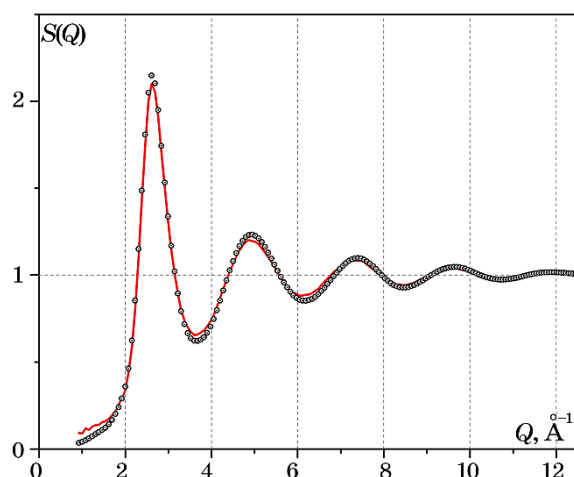


Рис. 3. Порівняння експериментального (точки) та модельного (крива) структурного фактора 1-го розтопу за 700°C.

Fig. 3. Comparison of the experimental (scatter) and model (line) structure factors for the 1st melt at 700°C.

Розраховані методом ОМК структури мали СФ, що узгоджується з експериментальним в межах експериментальної похибки (рис. 3).

Парціальні криві $S_{\text{Al-Al}}(Q)$ та $S_{\text{Al-Cu}}(Q)$ (рис. 4) практично не залежать від вмісту Купруму в розтопах. Слабке затухання осциляцій $S_{\text{Al-Cu}}(Q)$ за високих значень Q порівняно із $S_{\text{Al-Al}}(Q)$ вказує на більш високий ступінь впорядкування у парних взаємодіях Al–Cu. Низький вміст Титану унеможливорює одержати якісні парціальні криві $S_{\text{Al-Ti}}(Q)$. Особливо це проявляється у випадку 0,08% мас. Ті. Лише для 0,24 та 0,32% мас. Титану криві $S_{\text{Al-Ti}}(Q)$ можна порівнювати з СФ для інших атомових пар. Для прикладу на рис. 5 наведено порівняння парціальних функцій $S_{\text{Al-Al}}(Q)$, $S_{\text{Al-Cu}}(Q)$ та $S_{\text{Al-Ti}}(Q)$ для 5-го стопу.

Одержані дані виявляють у випадку парних взаємодій Al–Ti і Al–Cu більш високий ступінь локального атомарного впорядкування (слабке затухання осциляцій).

Співставлення парціальних функцій парного розподілу (рис. 6) вказує, що у розтопах віддалі у парах Al–Al, Al–Cu та Al–Ti є приблизно однаковими в межах похибки визначення їх незалежно від вмісту Купруму та Титану в розтопі. Однак перші максимуми кривих ФПР у випадку $g_{\text{Al-Cu}}(R)$ для всіх досліджених розтопів і $g_{\text{Al-Ti}}(R)$ за винятком розтопу із 0,08% мас. Ті мають меншу півширину у порівнянні із $g_{\text{Al-Al}}(R)$. Це також може вказувати на формування у розтопах навколо атомів перехідних металів атомових кластерів, які відмінні від структури рідкого алюмінію.

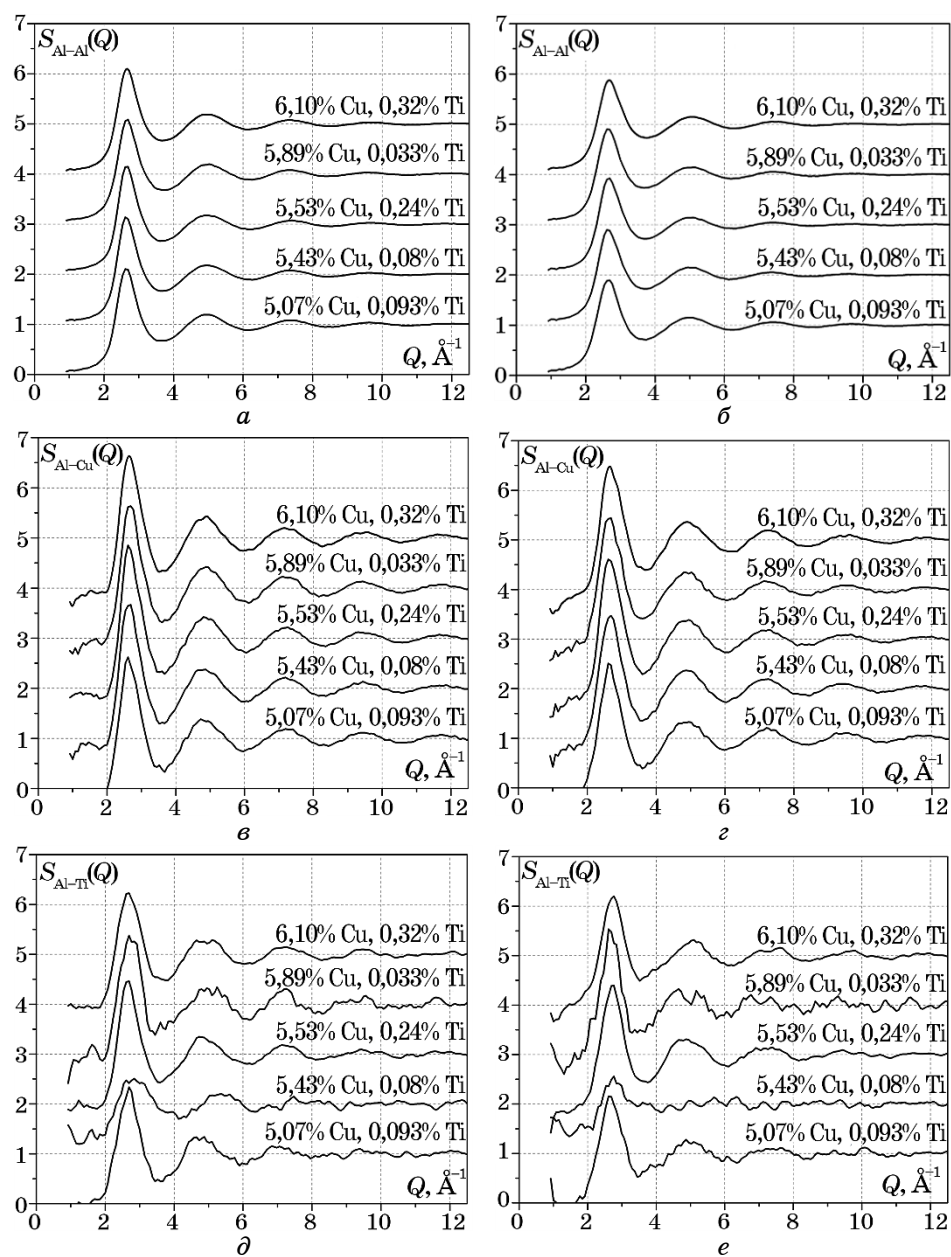


Рис. 4. Парціальні структурні фактори досліджених розтопів за 700°C (*a*, *в*, *д*) і 1000°C (*б*, *г*, *е*).

Fig. 4. Partial structural factors of the investigated melts at 700°C (*a*, *в*, *д*) and 1000°C (*б*, *г*, *е*).

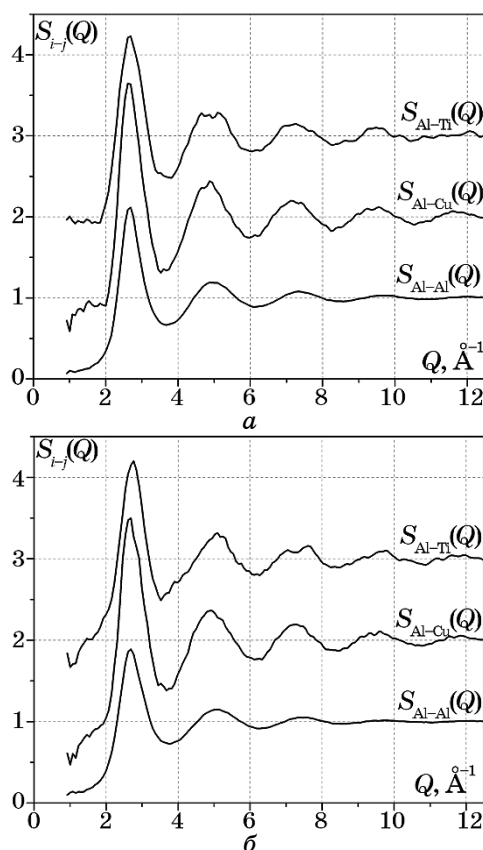


Рис. 5. Парціальні структурні фактори для 5-го розтопу за 700°C (а) та 1000°C (б).

Fig. 5. Partial structure factors for the 5th melt at 700°C (a) and 1000°C (б).

З формуванням структури розтопів істотну роль відіграють два чинники: інтенсивність міжатомової взаємодії, що зв'язана із хемічним локальним впорядкуванням і реалізація щільного некристалічного пакування атомів [17]. Щільне пакування у кристалічних тілах характеризується наявністю великої кількості пустот, що мають форму правильних тетраедра й октаедра. Щільне некристалічне пакування у розтопах має значну кількість симплексів Делоне у вигляді слабо деформованих тетраедрів, що схильні об'єднуватися по гранях, утворюючи політетраедричні кластери: лінійні, розгалужені формування, об'єднання у вигляді п'ятичленних кілець.

Останньому випадку, тобто формуванню з п'ятих слабо деформованих тетраедрів, відповідає декагональна біпіраміда (декаедр). Декаедр є складовою частиною ікосаедричного атомового кластера: центральний атом є оточеним дванадцятьма сусідами.

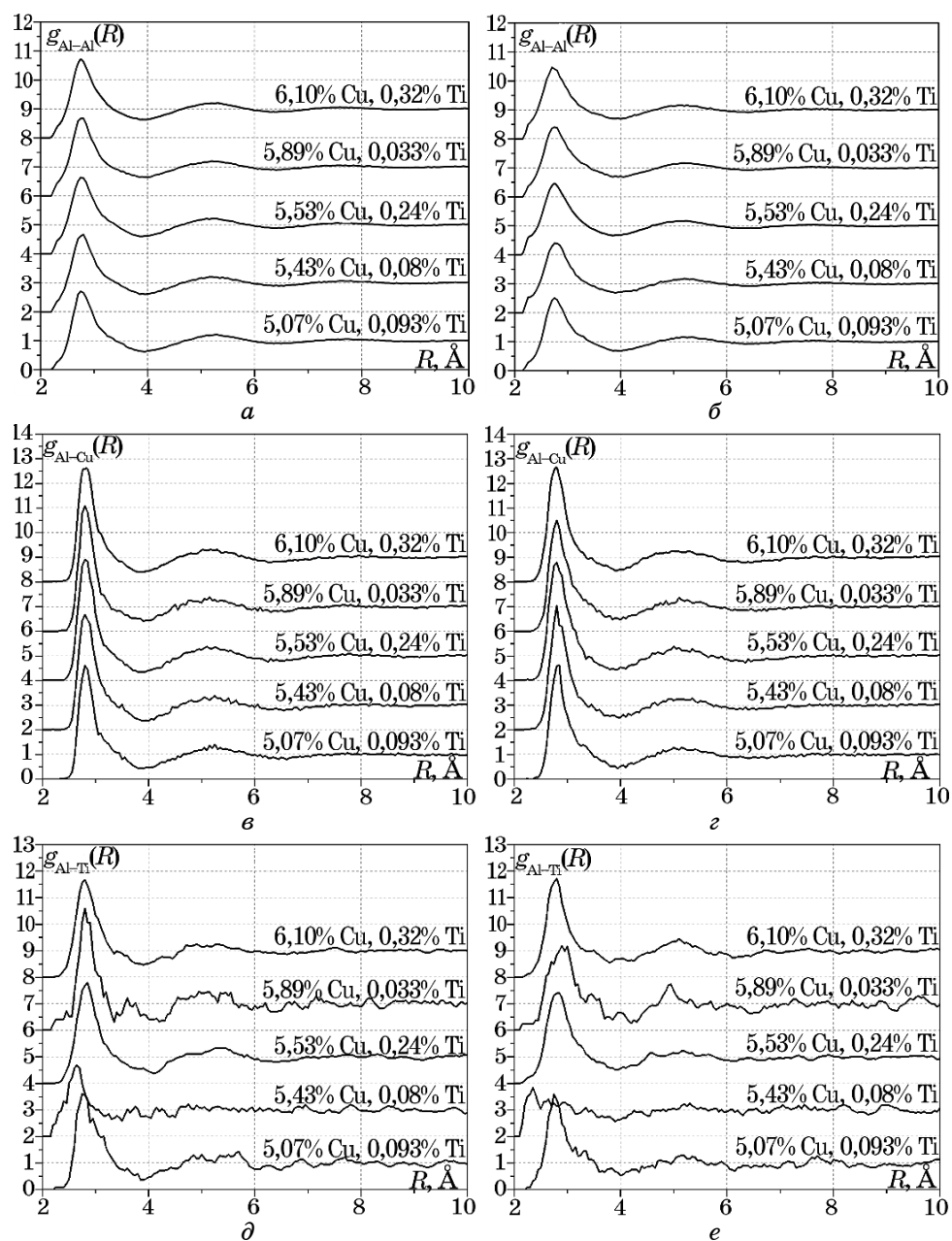


Рис. 6. Парціальні функції парного розподілу досліджених розтопів за 700° (а, в, д) і 1000°С (б, з, е).

Fig. 6. Partial pair distribution functions of studied melts at 700°C (a, в, д) and 1000°C (б, з, е).

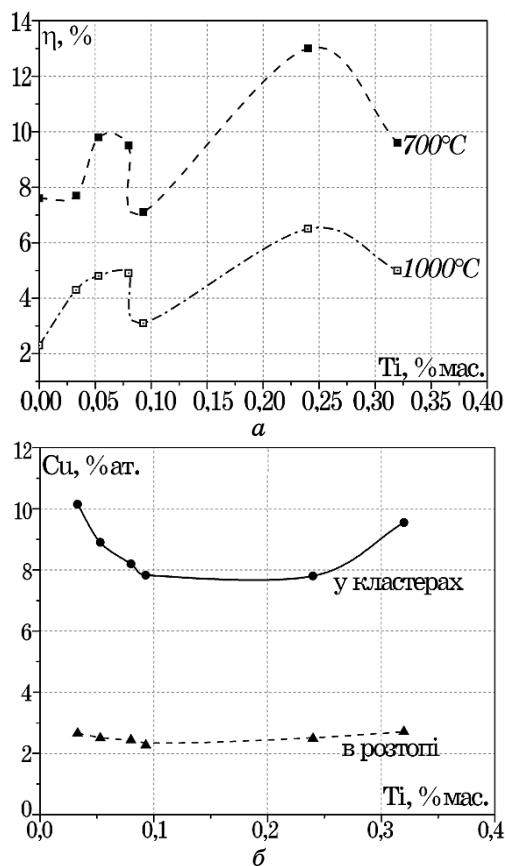


Рис. 7. Залежності відсотка атомів у політетраедричних кластерах ікосаедричного типу (*a*) та Купруму у кластерах (суцільна крива) і в розтопах (пунктир) (*б*) від концентрації Титану в розтопі.

Fig. 7. Dependences of atoms' percentage in icosahedral-type polytetrahedral clusters (*a*) and copper in the clusters (solid line) and in the melts (dash line) (*б*) on titanium concentration in the melt.

З об'єднанням декількох декаедрів утворюються політетраедричні кластери ікосаедричного типу, розмір яких може сягати декількох нанометрів.

На рисунку 7, *a* наведено залежність відсотка атомів (η), що формують політетраедричні атомові кластери ікосаедричного типу, від вмісту Титану в розтопі. Одержана залежність має екстремальний характер із локальним мінімумом для 0,08% мас. Ti та максимумом для 0,24% мас. Ti. Підвищення температури до 1000°C однозначно зменшує кількість атомів, що утворюють кластери, вказуючи на чутливість до перегріву над лінією ліквідусу.

Додатково було проведено аналізу складу таких кластерів з використанням одержаних структурних моделей. Виявилося, що у вказаних кластерах вміст Купруму в 3–4 рази вищий, аніж загальний вміст у досліджуваному розтопі (рис. 7, б), тобто Купрум має схильність входити у політетраедричні кластери ікосаедричного типу.

4. ВИСНОВКИ

1. Положення першого максимуму інтегральної кривої структурного фактора спочатку трохи зменшується з переходом від чистого алюмінію до стопів з 5,1–5,4% мас. Cu, а потім зростає зі збільшенням концентрації Купруму до 6,1% мас.
2. Із зростанням концентрації Купруму зменшуються середнє координаційне число в розтопі та різниця між координаційними числами для 700°C та 1000°C.
3. Парціальні криві структурного фактора $S_{\text{Al-Al}}(Q)$ й $S_{\text{Al-Cu}}(Q)$ практично не залежать від вмісту Купруму у розтопах для всіх досліджених стопів. Слабке затухання осциляцій $S_{\text{Al-Cu}}(Q)$ й $S_{\text{Al-Ti}}(Q)$ за високих значень Q порівняно із $S_{\text{Al-Al}}(Q)$ вказує на більш високий ступінь впорядкування для парних взаємочинів Al–Cu та Al–Ti, аніж для пар атомів Al–Al.
4. Із парціальних характеристик структурних параметрів для кожного із компонентів було встановлено, що локальне оточення атомів перехідних елементів, особливо Купруму, характеризується вищим ступенем впорядкованості порівняно із локальним оточенням Алюмінію.
5. Розраховані за оберненим методом Монте-Карло структурні моделі розтопів, що узгоджуються з експериментальними рентгеноструктурними даними, характеризуються наявністю атомарних угруповань з реалізацією щільного некристалічного пакування — політетраедричних кластерів ікосаедричного типу. Вміст Купруму у таких кластерах у 3–4 рази вищий, аніж стехіометричний вміст Купруму в досліджуваних стопах.

ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА

1. I. Polmear, *Light Alloys — From Traditional Alloys to Nanocrystals* (Amsterdam: Elsevier: 2005).
2. D. Batalu, G. Coşmeleaţă, and A. Aloman, *U.P.B. Sci. Bull., Ser. B*, **68**, No. 4: 77 (2006).
3. O. Zobac, A. Kroupa, A. Zemanova, and K. W. Richter, *Metall. Mater. Trans. A*, **50**, No. 8: 3805 (2019).
4. D. S. Kanibolotsky, O. A. Bieloborodova, N. V. Kotova, and V. V. Lisnyak, *J. Therm. Anal. Calorim.*, **70**: 975 (2002).

5. Ю. О. Есин, Н. П. Бобров, М. С. Петрушевский, П. В. Гельд, *Изв. Акад. наук СССР. Металлы*, № 5: 104 (1974).
6. L. H. Xiong, X. D. Wang, Q. P. Cao, D. X. Zhang, H. L. Xie, T. Q. Xiao, and J. Z. Jiang, *J. Phys. Condens. Matter*, **29**, No. 3: 035101 (2017).
7. H. Maeda, T. Tanimoto, H. Terauchi, and M. Hida, *phys. status solidi A*, **58**, No. 2: 629 (1980).
8. A. Fontaine, P. Lagarde, A. Naudon, D. Raoux, and D. Spanjaard, *Philos. Mag. B*, **40**, No. 1: 17 (1979).
9. D. Waasmaier and A. Kirfel, *Acta Crystallogr. Sec. A*, **51**: 416 (1995).
10. А. С. Лашко, *Вопросы физики металлов и металловедения*, **6**: 66 (1955).
11. R. L. McGreevy, *J. Phys. Condens. Matter*, **13**, No. 46: 877 (2001).
12. Н. Ю. Константинова, А. Р. Курочкин, А. В. Борисенко, В. В. Филиппов, П. С. Попель, *Металлы*, № 2: 157 (2016).
13. Y. Plevachuk, V. Sklyarchuk, A. Yakymovych, S. Eckert, B. Willers, and K. Eigenfeld, *Metall. Mater. Trans. A*, **39**, No. 12: 3040 (2008).
14. Н. Н. Медведев, В. П. Волошин, Ю. И. Наберухин, *ЖСХ*, **30**, № 2: 98 (1989).
15. Yu. I. Naberukhin, V. P. Voloshin, and N. N. Medvedev, *Mol. Phys.*, **73**, No. 4: 917 (1991).
16. O. S. Roik, O. V. Samsonnikov, V. P. Kazimirov, and V. E. Sokolskii, *J. Mol. Liq.*, **145**, No. 3: 129 (2009).
17. O. S. Roik, V. P. Kazimirov, V. E. Sokolskii, and S. M. Galushko, *J. Non-Cryst. Solids*, **364**: 34 (2013).

REFERENCES

1. I. Polmear, *Light Alloys — From Traditional Alloys to Nanocrystals* (Amsterdam: Elsevier: 2005).
2. D. Batalu, G. Coşmeleaţă, and A. Aloman, *U.P.B. Sci. Bull., Ser. B*, **68**, No. 4: 77 (2006).
3. O. Zobac, A. Kroupa, A. Zemanova, and K. W. Richter, *Metall. Mater. Trans. A*, **50**, No. 8: 3805 (2019).
4. D. S. Kanibolotsky, O. A. Bieloborodova, N. V. Kotova, and V. V. Lisnyak, *J. Therm. Anal. Calorim.*, **70**: 975 (2002).
5. Yu. O. Esin, N. P. Bobrov, M. S. Petrushevskii, and P. V. Gel'd, *Izv. Akad. Nauk SSSR. Metall.*, No. 5: 104 (1974) (in Russian).
6. L. H. Xiong, X. D. Wang, Q. P. Cao, D. X. Zhang, H. L. Xie, T. Q. Xiao, and J. Z. Jiang, *J. Phys. Condens. Matter*, **29**, No. 3: 035101 (2017).
7. H. Maeda, T. Tanimoto, H. Terauchi, and M. Hida, *phys. status solidi A*, **58**, No. 2: 629 (1980).
8. A. Fontaine, P. Lagarde, A. Naudon, D. Raoux, and D. Spanjaard, *Philos. Mag. B*, **40**, No. 1: 17 (1979).
9. D. Waasmaier and A. Kirfel, *Acta Crystallogr. Sec. A*, **51**: 416 (1995).
10. А. С. Лашко, *Voprosy Fiziki Metallov i Metallovedeniya* [Problems of Metal Physics and Metal Science], **6**: 66 (1955) (in Russian).
11. R. L. McGreevy, *J. Phys. Condens. Matter*, **13**, No. 46: 877 (2001).
12. Н. Ю. Константинова, А. Р. Курочкин, А. В. Борисенко, В. В. Филиппов, and П. С. Попель, *Metall.*, No. 2: 144 (2016) (in Russian).
13. Y. Plevachuk, V. Sklyarchuk, A. Yakymovych, S. Eckert, B. Willers, and K. Eigenfeld, *Metall. Mater. Trans. A*, **39**, No. 12: 3040 (2008).

14. N. N. Medvedev, V. P. Voloshin, and Yu. I. Naberukhin, *J. Struct. Chem.*, **30**, No. 2: 253 (1989).
15. Yu. I. Naberukhin, V. P. Voloshin, and N. N. Medvedev, *Mol. Phys.*, **73**, No. 4: 917 (1991).
16. O. S. Roik, O. V. Samsonnikov, V. P. Kazimirov, and V. E. Sokolskii, *J. Mol. Liq.*, **145**, No. 3: 129 (2009).
17. O. S. Roik, V. P. Kazimirov, V. E. Sokolskii, and S. M. Galushko, *J. Non-Cryst. Solids*, **364**: 34 (2013).

PACS numbers: 47.61.-k, 47.80.Jk, 61.25.Mv, 68.15.+e, 68.18.Fg, 81.30.Fb, 83.60.Np

Структура металевої діямагнетної краплі, що тверднула, розтікаючись по немагнетній підкладинці у магнетному полі

О. В. Середенко, В. О. Середенко

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

З'ясовано, що розтікання та тверднення металевої краплі на підкладинці є базовим у ряді прогресивних і новітніх технологій та активно вивчається в світі. Математичний апарат прогнозування внутрішніх течій і технічні засоби прямого спостереження за швидкоплинним процесом одночасного розтікання рідкої краплі з переходом у тверду пластинчасту частинку, зокрема під дією постійного магнетного поля, вельми ускладнені. Через це набуває актуальності розробка способів одержання інформації про еволюційні картини даного процесу, що визначає ефективність технології. Розроблено методику візуалізації картин течії рідкого емульсованого стопу Bi–Zn за одночасного розтікання, охолодження та тверднення діямагнетної краплі на немагнетній металевій підкладинці під впливом постійного магнетного поля. Візуалізаторами картин внутрішніх течій розтопу, що був істотно збурений і стратифікований по температурі, були емульсовані вкраплення й оксидні плівки. Виявлено, що постійне магнетне поле, накладене перпендикулярно підкладинці, вплинуло на динаміку розтопу, що проявилася в істотному (до 10 разів) зменшенні дефектів у структурі частинок. Визначено дію магнетного поля на структуру стопу, яка супроводжувалася підвищенням у 2 рази однорідності розподілу емульсованих вкраплень і появою нових форм утворень, які не спостерігались у частинках, необроблених полем. Показано, що постійне магнетне поле перспективно застосовувати у виробництві масиву крапель (нане-

Corresponding author: Olena Volodymyrivna Seredenko
E-mail: mhdptima@gmail.com

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

Citation: O. V. Seredenko and V. O. Seredenko, The Structure of a Metal Diamagnetic Droplet That Solidified as It Spreads over a Non-Magnetic Substrate in a Magnetic Field, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, 45, No. 11: 1253–1268 (2023) (in Ukrainian).
DOI: [10.15407/mfint.45.11.1253](https://doi.org/10.15407/mfint.45.11.1253)

сенні покриттів, спреї-процесі тощо) й поодинокі крапель (адитивних технологіях, змочуванні мікрооб'єктів тощо), а також виробів зі швидко-охолоджених перспективних стопів, наприклад систем на основі міді з залізом, алюмінію з рідкісноземельними металами, схильних до формування неоднорідних і грубих структур.

Ключові слова: діамagnetна металева крапля, лита структура частинки, magnetне поле, візуалізація замороженої течії.

As found, the spreading and solidification of a metal droplet on a substrate is basic in a number of advanced and new technologies and is actively studied in the world. The mathematical apparatus for predicting internal flows and the technical means of direct observation of the rapid process of simultaneous spreading of a liquid droplet with the transition into a solid lamellar particle, in particular, under the action of a constant magnetic field, are very complicated. Because of this, the development of ways to obtain information about the evolution pictures of this process, which determines the effectiveness of the technology, becomes relevant. A technique for visualizing melt-flow pictures of an emulsified Bi–Zn alloy under the conditions of simultaneous spreading, cooling and solidification processes of a diamagnetic droplet on a non-magnetic metal substrate under the influence of a constant magnetic field is developed. Emulsified inclusions and oxide films are visualizers of pictures of internal flows of the melt, which is significantly disturbed and stratified by temperature. As found, a constant magnetic field applied perpendicular to the substrate affects the dynamics of the melt, which is manifested in a significant (up to 10 times) reduction of defects in the particle structure. The effect of the magnetic field on the structure of the alloy is determined, which is accompanied by 2 times' increase in the homogeneity of the distribution of emulsified inclusions and the appearance of new forms of formations, which are not observed in samples not treated by the field. As shown, a constant magnetic field can be used promisingly in the fabrication of an array of droplets (coating, spray process, *etc.*) and single droplets (additive technologies, wetting of microobjects, *etc.*), as well as products from fast-cooled advanced alloys, for example, systems based on copper with iron, aluminium with rare-earth metals, prone to the formation of heterogeneous and rough structures.

Key words: diamagnetic metal drop, cast particle structure, magnetic field, frozen flow visualization.

(Отримано 7 червня 2023 р.; остаточн. варіант — 15 липня 2023 р.)

1. ВСТУП

Задача керування розтіканням, формою та структурою крапель металевих розтопів на поверхні твердого тіла є вельми актуальною, оскільки вони застосовуються у прогресивних технологічних процесах — нанесенні покриттів, змочуванні мікролінз, синтезі капсул, лютуванні, зварюванні, у тому числі в інтелектуальній техно-

логії зварювального виробництва (IWMТ), в системах охолодження, пристроях перетворення енергії термоядерної синтези «токамак», спреї-процесі формування композиційних матеріалів з металевою матрицею [1–6]; також під час одержання швидкоохолоджених стрічок, малих металевих частинок, зокрема пластинчастих, гранул, порошку [7–11]. Особливо актуальною ця задача стає у розвитку новітньої адитивної технології крапельного 3D-друку (у процесі DoD — drop-on-demand) відповідальних складних електронних компонентів, гнучких схем, металевих деталей з одного або декількох металів, а також у нанесенні лютців [12–15].

Виробництво металевих крапель є нелінійним, нерівноважним і нестационарним процесом, в якому джерело тепла миттєво входить у контакт з певною підкладкою, що супроводжується фазовим перетворенням рідина–тверде тіло. Через це вельми проблематичним є створення адекватного аналітичного моделю процесу [16]. Для цього необхідні істотні обчислювальні зусилля, які потребують реалізації мультифізичного моделю для поєднання опису динаміки рідини всередині краплі, теплопередачі та механіки твердого тіла. Тому інтенсивних обчислюваних зусиль запобігають використаням прямого експериментального спостереження морфології поверхні крапель. Але у аналізі конвекційних ефектів у краплі через їхні вельми вузькі часові та просторові масштаби досі проблематичною є технічна реалізація візуалізації руху рідини. Тому на даний час для аналізу переміщення рідини у краплі використовується математичний модель з рядом припущень [13].

Кривина та хвилястість поверхні крапель приводять до значного зростання її площі. Застосування хемічно активного охолоджувача приводить, зокрема, до підвищення окиснення та виникнення гідридів на поверхні частинок [10]. Під час 3D-друку та поєднання таких частинок можуть виникати пори та пустоти, викривлення поверхні через усадку металу, що призводить до короблення виробу [12, 14, 15]. В процесі експлуатації та деформації через це розвиваються дефекти (розшарування, неоднорідність структури).

Натепер новітні технології часто комерціалізуються швидше розвитку фундаментальних фізичних уявлень, на яких вони базуються [17]. Тому увагу багатьох дослідницьких груп спрямовано на вивчення поведінки окремої металевої краплі від її осадження до тверднення, як базової одиниці в засобах керування її розтіканням, від чого напряму залежить успішність технології [12, 14].

Розтікання краплі по твердій поверхні проходить за двома основними режимами — з виплеском і без нього [18]. Згідно зі спрощеним підходом [19], розтікання краплі по твердій поверхні без виплеску відбувається у 3 етапи: 1) крапля перетворюється у шар, 2) речовина краплі розтікається у тонкий шар (формується ламеля), 3) відбуваються різке гальмування та зупинка процесу розтікання.

Під час удару та розтікання краплі рідкого металу по холодній поверхні процеси її розтікання й охолодження відбуваються одночасно. В зоні контакту з підкладинкою частина об'єму розтопу твердне, а на неї натікають шари рідкого металу. В результаті на поверхні краплі генеруються несталості та формується характерний рельєф [20]. Такий рельєф є наслідком дії несталостей Релея–Тейлора та Кельвіна–Гельмгольца [21]. Через різке гальмування рідини краплі на кромках ламелі можуть виникати завихрення [22]. Несталості є причиною виникнення дефектів литих пластинчастих частинок.

Відомо, що для підвищення якості литої структури металевих заготовок використовується постійне магнетне поле. На даний час у світі активно ведуться дослідження керування за допомогою магнетного поля розтіканням крапель феромагнетних рідин [2, 23], парамагнетних розчинів [24], діямагнетного живосрібла [19], металевого стопу галінстану, що залишався рідким в умовах експерименту та складався з парамагнетних Ga, Sn та діямагнетного In і потребував захисту від окиснення [1, 6]. Досліджується розтікання крапель по горизонтальних або з нахилом підкладинках з різними електричними та магнетними властивостями. В потоці електропровідної рідини, що перетинає силові лінії однорідного магнетного поля, відбуваються глибокі зміни його інтегральних і локальних характеристик [25]. Виражена дія постійного магнетного поля на металеві краплі пов'язана з їхньою високою електропровідністю внаслідок генерування Льорентцової сили. В роботі [26] відмічено вплив магнетного поля на форму краплі, що розтікалася з виплеском. Авторами [19] виявлено зменшення швидкості розтікання краплі у магнетному полі, яке було спрямовано перпендикулярно напрямку розтікання. Швидкість розтікання краплі зменшувалася зі збільшенням Гартменового числа, яке прямо пропорційно залежить від величини індукції магнетного поля. Магнетне поле сприяло утворенню меншого діаметра розтікання краплі та збільшеної висоти її вершини [23], істотно змінювало характер течії металевої краплі [6] та перерозподіл рідини в її об'ємі, збільшувало контактний кут між краплею та підкладинкою [1], запобігало утворенню потовщень на краю ламелі [2].

Аналіза літературних даних показала, що на даний час основну увагу досліджень спрямовано на вивчення форми поверхні крапель, що розтікаються, а внутрішню структуру потоків металу у краплях, зокрема сформовану під час розтікання та тверднення під дією постійного магнетного поля, вивчено недостатньо, у тому числі через складність прямого експериментального спостереження та математичного апарату для опису цього процесу.

Мета даної роботи полягала у забезпеченні візуалізації впливу постійного магнетного поля на течію розтопу всередині діямагнетної металевої краплі, що розтікалася без виплеску та тверднула на немагнетній підкладинці за допомогою мікроемульсованого стопу

Bi–Zn, в якому візуалізаторами слугували емульсовані вкраплення й оксидні плівки, що своїм розташуванням у структурі твердої частинки відтворювали картини руху розтопу під час формування з краплі пластинчастої частинки.

2. ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА МЕТОДИКА

Для візуалізації течії розтопу всередині краплі, яка охолоджувалася та тверднула, був застосований низькотемпературний стоп монотектичної системи Bi–Zn з температурно-концентраційною зоною незмішування в рідкому стані та діямагнетними властивостями. Склад стопу Bi–25% мас. Zn відповідав зоні незмішування, де виникали краплі на основі Zn в рідкій матриці на основі Bi. Стоп масою у 10 г виплавлявся у печі електроопору, був перегрітий вище температури зони незмішування до однофазного стану. З охолодженням розтопу в зоні незмішування формувалися краплі металоемульсії, які з подальшим охолодженням до температури монотектики тверднули, і розтоп становився суспензією. Як було показано в роботі [27], з охолодженням плівок з емульсованого розтопу у їхньому об'ємі формувалися характерні зони з боку підкладинки та повітря, а також центральна зона між ними. Ці зони були візуалізовані завдяки різниці розмірів і розподілу емульсованих вкраплень. Зі збільшенням швидкості охолодження центральна зона вироджувалася.

Рідкий бісмут схильний до утворення шару оксидів на поверхні в контакті з повітрям, і в даній роботі це також було використано для візуалізації картини внутрішніх течій. Процеси розтікання й охолодження розтопу краплі перебігали разом, й у локальних потоках у краплі виникали емульсовані вкраплення, розмір і розподіл яких відображали температурний і динамічний режими окремого мікрооб'єму.

Об'єм розтопу для формування однієї краплі (масою до 0,05 г) брався з печі лопаткою та скидався під кутом на металеву підкладинку. Згідно з відомим рівнянням взаємодії струменя рідини з твердою поверхнею, зворотнє розтікання є мінімальним за кутів зустрічі рідини з підкладинкою $< 30^\circ$, що було забезпечено у роботі. Підкладинку було зроблено з немагнетної неіржавійної криці. Дослідження проводилися в атмосфері повітря за кімнатної температури. Форма краплі розтопу різко змінювалася за її падіння на підкладинку. Під час підльоту до підкладинки локальні об'єми в краплі мали середню енергію руху краплі у $7 \cdot 10^{-5}$ Дж. Під час розтікання енергія в краплі перерозподілялася нерівномірно між її локальними об'ємами. Це приводило до інтенсивного перемішування розтопу. Були одержані частинки без і під дією постійного магнетного поля, спрямованого перпендикулярно підкладинці. Оскільки магнетна проникність діямагнетних матеріалів є близькою до 1, а підкладин-

ка була немагнетною, силові лінії магнетного поля не зазнавали викривлення з переходом із середовища підкладинки до краплі.

З метою аналізу наслідків удару краплі об тверду підкладинку та наступного розтікання (у вигляді ламелі, утворення корони, розриву, виплеску тощо) було використано безрозмірні числа подібності, що визначали співвідношення сил, які діяли на краплю. Для загальної характеристики процесу розтікання краплі в роботі використано співвідношення: сили інерції до поверхневого натягу — Віберове число ($We = (\rho V^2 D) / \sigma$, де ρ — густина, кг/м^3 , V — швидкість, м/с , D — діаметр ламелі, м , σ — поверхневий натяг, Н/м); сили в'язкості до поверхневого натягу — число Онезорге ($Oh = \eta / (\rho \sigma D)^{0.5}$, де η — динамічна в'язкість, $\text{Па}\cdot\text{с}$), сили інерції до сили в'язкості — Рейнольдсове число ($Re = (\rho V l) / \eta$, де l — характерний розмір, м). Для оцінки особливостей розтікання обрано: параметр виплеску $K = We^{0.5} Re^{0.25}$ (зادля прогнозування можливості утворення корони), число капілярності $Ca = Oh / Re^{0.5}$ (задля прогнозування можливості виникнення виплеску) [4, 12, 18, 21]. Через удар об поверхню підкладинки рідина у краплі здійснює коливання. У початковий період розтікання різко змінюється характерний розмір краплі, що сприяє виникненню несталостей. Шерсткість поверхні, по якій розтікається рідина, також є причиною ґенерування несталостей усередині краплі та турбулізації її рідини [21, 28]. Для визначення впливу властивостей поверхні підкладинки на еволюцію краплі застосовано безрозмірний діаметр розтікання $b \sim Re^2 Oh$ [28]. Інтегральна дія постійного магнетного поля на потік рідкого металу під час формування частинки з краплі (Гартменів ефект — сплюснення профілю швидкості потоку) характеризувалася Гартменовим числом (відношення електромагнетної сили до сили в'язкості) — $Ha = (Bl) / (\rho^e \eta)^{0.5}$, де B — індукція магнетного поля, Тл , ρ^e — питомий електроопір, $\text{Ом}\cdot\text{м}$. Ефект локальної дії магнетного поля на характер руху розтопу (пригнічення тривимірних турбулентних вихорів у рідині та перетворення їх у двовимірні) визначався величиною комплексу Ha / Re [25].

Структура пластинчастих частинок досліджувалась у вертикальному перерізі, перпендикулярному підкладинці вздовж напрямку руху потоку розтопу. Візуалізатори виявлялися за допомогою щавлення 1%-розчином плавикової кислоти у суміші етилового спирту та дистильованої води як темні об'єкти на світлому фоні основи. Вкраплення металоємulsionі мали округлу форму; оксидні плівки на площині шліфа виявлялися як лінії з різноманітним контуром.

Швидкість охолодження пластинчастих частинок на крицевих підкладинках з певною шерсткістю було розраховано за методикою [27]. Для розрахунку безрозмірних чисел подібності, що характеризували процес розтікання краплі та швидкості її охолодження, фізичні характеристики були взяті з [29] з урахуванням зміни їх з

пониженням температури.

3. РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

Одержані частинки мали товщину від 120 до 450 мкм, яка вимірювалась у їхній середній частині, і довжину до 6 мм. Швидкість охолодження становила від $9,5 \cdot 10^4$ до $3,6 \cdot 10^5$ К/с. Встановлено, що формування пластинчастої частинки з металевої краплі перебігало наступні етапи: 1) момент торкання краплею підкладинки, 2) початкова стадія розтікання, що тривала до моменту переходу турбулентного режиму руху розтопу у ламінарний, 3) кінцева стадія розтікання за різкого пониження швидкості потоку розтопу та його температури, 4) гальмування течії розтопу та його перехід у повзкий режим до зупинки.

Швидкість краплі на 1-му етапі було визначено за відомою формулою Торрічеллі та складала 0,5 м/с і понижувалася до 0,05 м/с на 3-му етапі згідно з [30] і до 0 м/с — на 4-му етапі. Розтікання краплі по підкладинці характеризувалося величиною числа $Oh = 2 \cdot 10^{-4}$, яке було $< 2 \cdot 10^{-3}$, що вказувало на збереження цілісності сформованої пластинки (ламелі) згідно з [23]. Значення $We = 34$, і виконання умови < 60 підтверджувало, що крапля після розтікання мала форму ламелі, обмеженої ободом [28]. Відповідність $Oh \ll 1$ [12] і $We > 1$ [28] вказувала на переважання дії сили інерції над силою поверхневого натягу під час утворення частинки. Розтікання краплі відбувалося без виплеску ($(Ca)^{0,5} = 2 \cdot 10^{-3}$, що $< 0,35$ [18]), а також без утворення корони ($K = 40$, що $< 57,7$ [4]). На етапах 1–4 значення чисел Re дорівнювали: 15000, 2300, 125 і 1 відповідно. Поверхня підкладинки впливала на процес розтікання краплі — генерувала несталості всередині краплі на етапах її розтікання 1–3, оскільки умова $b < 1$ виконувалася тільки для 4-го етапу [28]. На етапах (1 і 2) торкання та початку розтікання краплі розтоп рухався по підкладинці у турбулентному режимі ($Re \geq 2300$ [25]). У міру розтікання краплі змінювалась як швидкість, так і висота потоку, пов'язані умовою нерозривності. Ці параметри визначають величину чисельника у виразі числа Re . В процесі розтікання й охолодження розтопу на етапах 2 і 3 відбувалось істотне (в 1,8 рази) підвищення його в'язкості (знаменник у формулі числа Re). Під час розтікання розтопу через різні умови тепловіддачі на поверхнях контакту з газовим середовищем і металевою підкладинкою потік стратифікувався за температурою. Водночас внаслідок турбулентності відбувався обмін локальними об'ємами між стратифікованими шарами. В результаті в'язкість шарів стратифікованого потоку осцилювала. В таких умовах течія шарів розтопу з різною температурою послідовно переходила у ламінарний режим ($Re < 2300$). Згідно з [31], за великих значень числа Re (до $1 \cdot 10^3$) режим течії потоку може бути

квазиламінарним, якщо у вузькій придонній частині потоку генеруються несталості малої інтенсивності, а рух основного об'єму над нею є ламінарним. З урахуванням значення b режим розтікання краплі на етапі 3 був квазиламінарним. Таким чином, значення безрозмірних чисел, що характеризують режим руху розтопу, показали, що збурення всередині краплі генерувалися на 1-му, 2-му та 3-му етапах її розтікання.

Аналіза структури частинок, одержаних без дії постійного магнетного поля, підтвердила, що всередині краплі по всій протяжності були присутні неоднорідності структури, що виникли внаслідок збурень розтопу та були візуалізовані емульсованими вкрапленнями й оксидними плівками. Перемішування стратифікованих шарів під час розтікання приводило до замішування оксидних плівок в об'єм частинок, утворення вихорів, неоднорідностей структури в зонах взаємочину об'ємів із різною температурою, каверн і нерівностей на поверхні. На рисунку 1, *а* показано несталість у зоні контакту стратифікованих шарів, візуалізовану замішаною в об'єм пластинки оксидною плівкою хвилястої форми. В структурі частинок також були присутні оксидні плівки, що формували кільцеві контури й охоплювали вихри. Їхня довжина була від 15 до 300 мкм. Також на рисунку 1, *а* представлено неоднорідність структури, візуалізовану скупченням вкраплень на основі Zn. Ця неоднорідність складної форми виникла внаслідок взаємочину спарених вихрів (див. рис. 1, *а*, позиція 2). Такі неоднорідності мали розміри у 5–36 мкм. На рисунку 1, *а* видно оксидну плівку (позиція 5), розташовану по контуру вихору (позиція 3) та локальні скупчення вкраплень округлої форми та вигнутих ланцюжків. Вірогідно, округлі скупчення вкраплень візуалізатора з розмірами у 5–10 мкм відображали дрібні тривимірні турбулентні вихри. Вигнуті ланцюжки, що мали протяжність у 2–2,5 рази більшу, ніж діаметр округлих скупчень, були розташовані на поверхнях крупніших вихрів.

Рисунок 1, *б* ілюструє ділянку частинки з нерівностями на її поверхні, які виникли в результаті розвитку несталостей Кельвіна–Гельмгольца та Релея–Тейлора з максимальною амплітудою у 12 мкм. В структурі була присутня викривлена розгалужена оксидна плівка, на поверхні якої скупчилися вкраплення візуалізатора. Несталості привели до формування в об'ємі частинки каверн — компактних і з витягнутою формою розташованих біля поверхонь частинки. Розміри каверн мали діяпазон 30–120 мкм. По всій площині шліфа були розсіяні скупчення візуалізатора округлої форми (позиція 6).

Дія постійного магнетного поля на розтоп, що рухався під час розтікання краплі, характеризувалася значеннями Ha і Ha/Re відповідно етапам: 1) 5,2 і $3,5 \cdot 10^{-4}$, 2) 0,8 і $3,5 \cdot 10^{-4}$, 3) 0,58 і $4,6 \cdot 10^{-3}$, 4) 0,58 і 0,58. Згідно з [19], помітний вплив ($> 10\%$) на вирівнювання

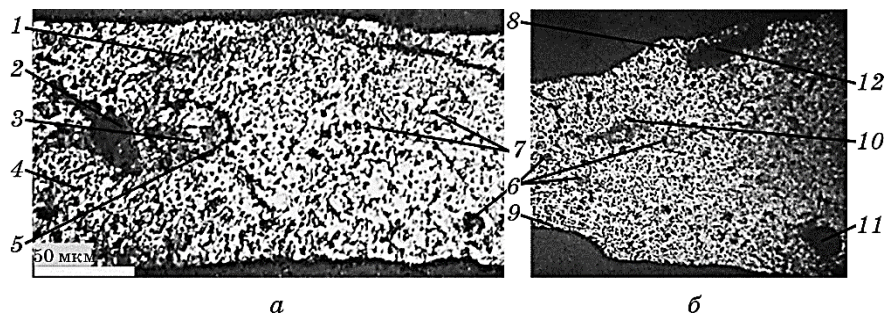


Рис. 1. Структури пластинчастих частинок, одержаних без дії магнетного поля: ділянка частинки з однаковою товщиною (*a*), ділянка частинки з різною товщиною та вираженими нерівностями на поверхні (*б*): 1 — оксидна плівка хвилястої форми, 2 — неоднорідність структури, візуалізована скупченням вкраплень Zn, 3 і 4 — спарені вихри, 5 — оксидна плівка, що охоплювала вихор, 6 — локальні округлі скупчення вкраплень, 7 — локальне скупчення вкраплень візуалізатора у вигляді вигнутих ланцюжків, 8 — несталість Кельвіна-Гельмгольца, 9 — несталість Релея-Тейлора, 10 — розгалужена оксидна плівка, 11 — каверна компактної форми, 12 — каверна витягнутої форми.

Fig. 1. Structures of lamellar particles obtained without the magnetic field action: a particle part with the same thickness (*a*), a particle part with different thickness and pronounced irregularities on the surface (*b*): 1—wavy oxide film, 2—structure heterogeneity visualized by clustering inclusions of Zn, 3 and 4—paired vortices, 5—oxide film covering the vortex, 6—local rounded clusters of inclusions, 7— local visualizer-inclusions' cluster in the curved-chains' form, 8—Kelvin-Helmholtz instability, 9—Rayleigh-Taylor instability, 10—branched oxide film, 11—compact cavern, 12—elongated cavern.

епюри швидкостей у потоці під час розтікання діямагнетної краплі масою до 0,05 г відбувається для $Ha > 0,2$. Таким чином, магнетне поле ефективно діяло на епюру швидкостей на всіх етапах розтікання краплі. З переходом на 3-й етап реалізувалася умова $Ha/Re \geq 4,0 \cdot 10^{-3}$, згідно з якою істотно збільшується вплив постійного магнетного поля на перетворення вихрів, а з 3-го на 4-й етап — умова $Ha/Re \geq 15 \cdot 10^{-3}$, яка вказувала на повне пригнічення збурень у потоці [25].

Всередині стратифікованого потоку розтопу магнетне поле диференційовано діяло на кожний локальний об'єм в залежності від характеру його руху. На рисунку 2 показано структуру пластинчастих частинок, одержаних під дією постійного магнетного поля. Як видно з цього рисунку, під час розтікання й охолодження краплі розтопу в магнетному полі стратифікація шарів і утворення вихрів були істотно послаблені в порівнянні з частинками, необробленими полем. Це проявилось у відсутності візуалізованого відокремлення

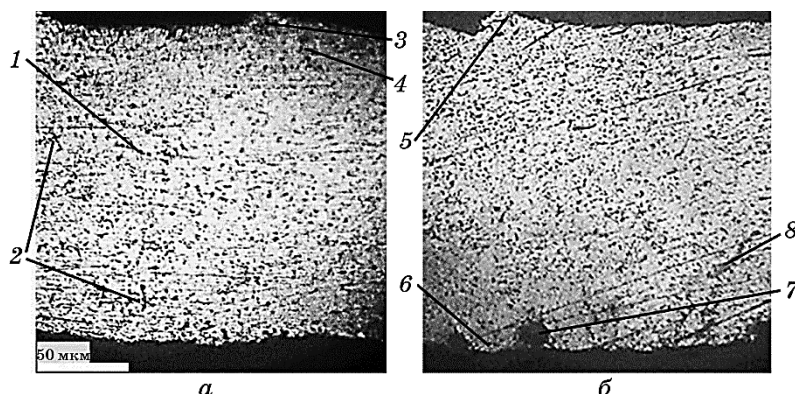


Рис. 2. Структура пластинчастих частинок, оброблених постійним магнетним полем: ділянка пластинчастої частинки з дрібними неоднорідностями структури (а), ділянка пластинчастої частинки з дефектами в структурі (б): 1 — скупчення вкраплень візуалізатора у вигляді майже прямих ланцюжків, 2 — складні форми з ланцюжків вкраплень візуалізатора, 3 — округлі скупчення вкраплень візуалізатора, 4 — скупчення подовженої форми з вкраплень візуалізатора, 5 — несталість Кельвіна-Гельмгольца, 6 — несталість Релея-Тейлора, 7 — каверна, 8 — оксидна плівка.

Fig. 2. The structure of lamellar particles treated with a constant magnetic field: a lamellar particle section with small structure inhomogeneities (a), a lamellar particle section with defects in the structure (b): 1—visualizer-inclusions' cluster in the almost-straight-chains' form, 2—complex forms of chains of visualizer inclusions, 3—rounded visualizer-inclusions' clusters, 4—elongated visualizer-inclusions' cluster, 5—Kelvin-Helmholtz instability, 6—Rayleigh-Taylor instability, 7—cavern, 8—oxide film.

замішаними оксидними плівками локальних об'ємів з різними структурами, що, вірогідно, було пов'язане з Гартменовим ефектом. Округлі та витягнуті скупчення візуалізатора, аналогічні утворенням у частинках, необроблених магнетним полем, виникли внаслідок дії вихрів, але послаблених магнетним полем. В результаті ці неоднорідності стали вдвічі меншими та світлішими через пониження в них кількості емульсованих вкраплень у порівнянні з подібними неоднорідностями, представленими на рис. 1, а (див. позицію 2). Кількість даних неоднорідностей понизилася до 10 разів. На відміну від структури крапель, що не піддавалися впливу поля, ці скупчення були розташовані не по всій площині шліфа, а поблизу верху частинки. Їхню форму не було перетворено магнетним полем, вірогідно, через те, що вони виникли на початкових етапах розтікання краплі (комплекс Na/Re не досяг характерної величини) та були рознесені потоком по довжині частинки.

На рисунку 2, а в правій верхній частині фото вкраплення візуалізатора були в основному розосереджені. У лівій нижній частині

рис. 2, а зафіксовано локальні скупчення вкраплень візуалізатора у вигляді майже прямих ланцюжків і складних форм їхнього поєднання. Протяжність цих ланцюжків була співрозмірна зі скупченнями вкраплень візуалізатора округлої форми в структурі частинок, необроблених магнетним полем (див. рис. 1, позиція 6 і рис. 2, позиції 1 і 2). Вірогідно, ланцюжки, що виникли в структурі частинки, одержаної під дією постійного магнетного поля, відображали перехід від виражених тривимірних вихрів до близьких до двовимірних, утворених за реалізації умови $Ha/Re \geq 4,0 \cdot 10^{-3}$. Наявність інших ланцюжкових форм, вірогідно, була наслідком особливостей кристалізаційного процесу емульсованого розтопу, що перебігав у метастабільних умовах під дією поля.

Під впливом магнетного поля довжина хвиль несталостей Релея–Тейлора та Кельвіна–Гельмгольца на поверхні частинок зменшилася до 2 разів (рис. 2, б). На амплітуду несталостей Релея–Тейлора впливу поля не виявлено, оскільки їхній рух відбувався паралельно його силовим лініям. Амплітуда хвиль типу Кельвіна–Гельмгольца понизилася в 1,3 рази. Каверни стали компактними й округлими, їхня кількість скоротилася до 5 разів, розміри — у 2,6 рази. Дія магнетного поля привела до вираженої трансформації хвилястих оксидних плівок, замішаних у розтоп. Їхня форма наближалася до прямої лінії (див. рис. 2, б, позиція 8), а довжина скоротилася в 1,7 рази. Відмінності в структурах, наведених на рис. 2, а та б пов'язані з різними фазами осциляцій швидкісних і теплових параметрів потоку. Перебудова структури течії розтопу магнетним полем привела до зменшення кількості нерівностей на поверхні пластинок у 1,5 рази. Пригнічення вихрів у розтопі магнетним полем (зменшення їхньої кількості до 5 разів і зникнення крупних розміром у $\cong 50$ мкм) спричинило збільшення однорідності розподілу мікрівкраплень емульсії у 2 рази. В пластинчастих частинках, необроблених магнетним полем, дефекти структури розташовувались як в об'ємі, так і на поверхнях контакту з повітрям і підкладинкою. В частинках, одержаних під дією поля, дефекти були зосереджені біля поверхонь, а в об'ємі зафіксовано тільки поодинокі.

Таким чином, за допомогою візуалізаторів одержано інформацію про характер внутрішніх течій у розтопі під час розтікання краплі. Виявлено позитивний вплив постійного магнетного поля на пригнічення несталостей у розтопі, пониження дефектів структури, підвищення однорідності розподілу емульсованої фази, утворення інших форм структурних складових, пов'язаних з динамікою розтопу та його кристалізацією.

4. ВИСНОВКИ

Висвітлено, що процес розтікання та тверднення металевої краплі

на підкладинці активно досліджується як базовий у прогресивних і новітніх технологіях з метою вивчення особливостей формування поверхневої та внутрішньої структур крапель для вдосконалення засобів керування ними. Показано, що, через вельми ускладнені математичний апарат прогнозування внутрішніх течій і технічні засоби прямого спостереження за швидкоплинним процесом розтікання краплі з її одночасним твердненням, актуальною є розробка способів одержання інформації про картини еволюції потоку розтопу під час переходу краплі з рідкого стану у тверду пластинчасту частинку.

Розроблено методику візуалізації картин течії розтопу в умовах одночасних процесів розтікання й охолодження краплі шляхом використання стопу на основі Ві, схильного до утворення оксидних плівок, з емульсованими вкрапленнями Zn. За допомогою аналізу характеру розташування в об'ємі затверділої частинки емульсованих вкраплень і оксидних плівок було зафіксовано та візуалізовано картини руху локальних об'ємів розтопу в краплі.

Встановлено, що розтікання краплі на всіх етапах переходу від компактної форми до пластинчастої, окрім останнього етапу перед зупинкою розтопу, супроводжувалося ґенеруванням несталостей на її поверхні й у об'ємі. Через різні умови охолодження на поверхнях контакту з газовим середовищем і металевою підкладинкою потік стратифікувався за температурою. Внаслідок дії несталостей відбувалася турбулізація розтопу, а через це — обмін локальними об'ємами між стратифікованими шарами. Хвилясті оксидні плівки показували, що відбувалося замішування поверхневих шарів в об'єм розтопу. Наявність округлих скупчень з емульсованих вкраплень, розташованих по всьому об'єму частинки, свідчила про інтенсивне розповсюдження турбулентних вихрів. Несталості на поверхнях частинки спричиняли захват повітря і, як наслідок, виникнення подовжених та округлих каверн.

Визначено, що, через стратифікацію потоку розтопу діамagnetного металу під час розтікання й охолодження на немагнетній підкладинці, постійне магнетне поле, накладене перпендикулярно на потік розтопу, диференційовано діяло на локальні об'єми й інтегровано на усю структуру частинки, що формувалася. Виявлено, що постійне магнетне поле вплинуло як на динаміку, так і на кристалізацію розтопу. Дія поля на динаміку розтопу проявилася в істотному (у 5–10 разів) зменшенні неоднорідностей в структурі частинок, на що вказувала відсутність хвилястих оксидних плівок в об'ємі частинки та наявність лише поодиноких округлих скупчень з емульсованих вкраплень, розташованих біля її поверхні. Під дією постійного магнетного поля оксидні плівки мали незначне викривлення, а округлі скупчення емульсованих вкраплень (тривимірні вихри) перетворились у майже прямі ланцюжкові утворення (вихри, близькі за формою до двовимірних). Магнетне поле пригнічувало збурення

на поверхні частинки, оскільки довжина їхніх хвиль зменшилася вдвічі, подовжені каверни зникли, а кількість округлих скоротилась у п'ятеро. Вплив магнетного поля на структуру стопу, що охолоджувався та тверднув, супроводжувався підвищенням у 2 рази однорідності розподілу емульсованих вкраплень і появою нових форм утворень, які не спостерігались у частинках, необроблених полем.

З'ясовано, що в умовах нестационарного швидкоплинного процесу розтікання металевої краплі розтопу під час формування пластинчастої частинки з її одночасним охолодженням фізичні характеристики розтопу (густина, в'язкість, питома електрична провідність та ін.) змінюються складним чином. Тому необхідні подальші дослідження взаємного впливу теплових і магнетогідродинамічних процесів на формування структури пластинчастих частинок у постійному магнетному полі. Показано, що постійне магнетне поле може сприяти пониженню дефектності (каверн, замішування поверхневих шарів в об'єм, неоднорідного розподілу фаз), і її вплив перспективно застосовувати для виробництва масиву крапель у технологіях нанесення покриттів, спреї-процесі тощо. Також дія постійного магнетного поля в індивідуальному нанесенні крапель (в адитивних технологіях (DoD-процесі), змочуванні мікрооб'єктів тощо) доцільна для пригнічення хвилястості поверхні за коливання краплі під час сходження з сопла, розтікання по підкладинці та перебудови внутрішньої течії з метою усунення фестончатої форми краплі. Поведінка емульсованих вкраплень візуалізатора, зокрема під впливом поля, моделювала процеси, що перебігатимуть під час формування литої структури швидкоохолоджуваних перспективних стопів, фази яких схильні до утворення грубих форм і неоднорідного розподілу, наприклад емульсованих, — систем на основі Cu-Fe, суспензійованих (з утворенням первинних інтерметалідів у рідкій основі), — систем Al-P3M.

ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА

1. C. Karcher and Z. Lyu, *Techn. Messen.*, **3**: 0046 (2023).
2. J.-X. Zhou, H.-W. Xiao, Y.-P. Wang, A. Khan, X.-D. Niu, M.-F. Wen, M.-F. Chen, D.-C. Li, and H. Yamaguchi, *Phys. Fluids*, **34**, No. 12: 122117 (2022).
3. S. H. A. Jaffery, M. F. M. Sabri, S. Rozali, S. W. Hasan, M. H. Mahdavi-fard, D. A. S. AL-Zubiady, and B. R. Ravuri, *Microel. Reliab.*, **139**: 114802 (2022).
4. L. Yang, Z. Li, T. Yang, Y. Chi, and P. Zhang, *Langmuir*, **37**: 10838 (2021).
5. S. Yang, Y. Xing, F. Yang, and J. Cao, *Shock and Vibration*, **2020**: 6650155 (2020).
6. J.-C. Yang, T.-Y. Qi, T.-Y. Han, J. Zhang, and M.-J. Ni, *Phys. Fluids*, **30**, No. 1: 012101 (2018).
7. M. Kamal and U. S. Mohammad, *A Review: Chill-Block Melt Spin Technique, Theories and Applications* (Bentham Science: 2022), p. 42.
8. B. Li, E. J. Lavernia, Y. Lin, F. Chen, and L. Zhang, *Reference Module in Mate-*

- rials Science and Materials Engineering* (Elsevier: 2016), p. 617.
9. Д. А. Калашник, В. А. Шаповалов, И. В. Шейко, Ю. А. Никитенко, В. В. Якуша, *Современная электрометаллургия*, **120**, № 3: 27 (2015).
 10. К. В. Чуистов, А. П. Шпак, А. Е. Перекос, А. Д. Рудь, В. Н. Уваров, *Успехи физики металлов*, **4**: 235 (2003).
 11. А. Ф. Белов, А. А. Бочвар, *Металловедение и обработка цветных сплавов* (Москва: Наука: 1992).
 12. N. Gilani, N. T. Aboulkhair, M. Simonelli, M. East, and I. A. Ashcroft, *Add. Manuf.*, **55**: 102827 (2022).
 13. N. Gilani, N. T. Aboulkhair, M. Simonelli, M. East, I. Ashcroft, and R. J. M. Hague, *Add. Manuf.*, **48**: 102402 (2021).
 14. D. Zhang, L. Qi, J. Luo, H. Yi, W. Xiong, and Y. Mo, *J. Mater. Proc. Techn.*, **264**: 234 (2019).
 15. J. Luo, W. Wang, W. Xiong, H. Shen, and L. Qi, *Int. J. Mach. Tools Manuf.*, **122**: 47 (2017).
 16. Y. Chao, L. Qi, H. Zuo, J. Luo, X. Hou, and H. Li, *Int. J. Mach. Tools and Manuf.*, **69**: 38 (2013).
 17. H. Brauer, J. M. Otterbach, M. Ziolkowski, H. Toepfer, M. Graetzel, and J. P. Bergmann, *AIP Conference Proc.*, **2102**, Iss. 1: 080004 (2019).
 18. R. V. Wal, G. M. Berger, and S. D. Mozes, *Exp. Fluids*, **40**, No. 1: 53 (2006).
 19. В. З. Канчукоев, Б. С. Карамурзов, В. А. Созаев, В. В. Чернов, *Теплофиз. высоких температур*, **40**, № 4: 563 (2002).
 20. M. V. Gelen, R. Ruter, R. B. J. Koldeneij, D. Lose, J. H. Snoeijer, and H. Gelderblom, *J. Fluid Mech.*, **883**, No. 25: A32 (2020).
 21. N. Ashgriz, *Handbook of Atomization and Sprays: Theory and Applications* (Springer: 2011).
 22. C. Josseland and S. Thoroddsen, *Ann. Rev. Fluid Mech.*, **48**: 365 (2016).
 23. M. R. Hassan and C. Wang, *Langmuir*, **37**, No. 45: 13331 (2021).
 24. J. A. Quirke, P. Stamenov, M. E. Möbius, and J. M. D. Coey, *Phys. Fluids*, **34**: 112116 (2022).
 25. Ю. М. Гельфгат, О. А. Лиелаусис, Е. В. Щербинин, *Жидкий металл под воздействием электромагнитных сил* (Рига: Зинатне: 1975).
 26. D. Ren, S. Wu, J. Yang, and M. Ni, *Phys. Fluids*, **32**: 053311 (2020).
 27. В. О. Середенко, О. В. Середенко, О. А. Паренюк, *Металлознание та обробка металів*, № 3: 39 (2014).
 28. M. Qin, C. Tang, S. Tong, P. Zhang, and Z. Huang, *Int. J. Multiph. Flow*, **117**: 53 (2019).
 29. К. Дж. Смитлз, *Металлы: Справочник* (Москва: Металлургия: 1980) (пер. з англ.).
 30. Т. В. Захарова, *Растекание расплавленных металлов по твёрдым поверхностям, смачивание, адсорбция и адгезия фаз* (Автореф. дис. д-ра хим. наук) (Екатеринбург: Институт металлургии РАН: 1997).
 31. J. H. Baas, L. B. James, J. Peakall, and M. Wang, *J. Sedimentary Res.*, **79**, Nos. 3–4: 162 (2009).

REFERENCES

1. C. Karcher and Z. Lyu, *Techn. Messen.*, **3**: 0046 (2023).
2. J.-X. Zhou, H.-W. Xiao, Y.-P. Wang, A. Khan, X.-D. Niu, M.-F. Wen, M.-

- F. Chen, D.-C. Li, and H. Yamaguchi, *Phys. Fluids*, **34**, No. 12: 122117 (2022).
3. S. H. A. Jaffery, M. F. M. Sabri, S. Rozali, S. W. Hasan, M. H. Mahdavi-fard, D. A. S. AL-Zubiady, and B. R. Ravuri, *Microel. Reliab.*, **139**: 114802 (2022).
4. L. Yang, Z. Li, T. Yang, Y. Chi, and P. Zhang, *Langmuir*, **37**: 10838 (2021).
5. S. Yang, Y. Xing, F. Yang, and J. Cao, *Shock and Vibration*, **2020**: 6650155 (2020).
6. J.-C. Yang, T.-Y. Qi, T.-Y. Han, J. Zhang, and M.-J. Ni, *Phys. Fluids*, **30**, No. 1: 012101 (2018).
7. M. Kamal and U. S. Mohammad, *A Review: Chill-Block Melt Spin Technique, Theories and Applications* (Bentham Science: 2022), p. 42.
8. B. Li, E. J. Lavernia, Y. Lin, F. Chen, and L. Zhang, *Reference Module in Materials Science and Materials Engineering* (Elsevier: 2016), p. 617.
9. D. A. Kalashnik, V. A. Shapovalov, I. V. Sheyko, Yu. A. Nikitenko, and V. V. Yakusha, *Sovremennaya Ehlektrometallurgiya*, **120**, No. 3: 27 (2015) (in Russian).
10. K. V. Chuistov, A. P. Shpak, A. E. Perekos, A. D. Rud', and V. N. Uvarov, *Prog. Phys. Met.*, **4**: 235 (2003) (in Russian).
11. A. F. Belov and A. A. Bochvar, *Metallovedenie i Obrabotka Tsvetnykh Splavov* [Metallography and Processing of Non-Ferrous Alloys] (Moskva: Nauka: 1992) (in Russian).
12. N. Gilani, N. T. Aboulkhair, M. Simonelli, M. East, and I. A. Ashcroft, *Add. Manuf.*, **55**: 102827 (2022).
13. N. Gilani, N. T. Aboulkhair, M. Simonelli, M. East, I. Ashcroft, and R. J. M. Hague, *Add. Manuf.*, **48**: 102402 (2021).
14. D. Zhang, L. Qi, J. Luo, H. Yi, W. Xiong, and Y. Mo, *J. Mater. Proc. Techn.*, **264**: 234 (2019).
15. J. Luo, W. Wang, W. Xiong, H. Shen, and L. Qi, *Int. J. Mach. Tools Manuf.*, **122**: 47 (2017).
16. Y. Chao, L. Qi, H. Zuo, J. Luo, X. Hou, and H. Li, *Int. J. Mach. Tools and Manuf.*, **69**: 38 (2013).
17. H. Brauer, J. M. Otterbach, M. Ziolkowski, H. Toepfer, M. Graetzel, and J. P. Bergmann, *AIP Conference Proc.*, **2102**, Iss. 1: 080004 (2019).
18. R. V. Wal, G. M. Berger, and S. D. Mozes, *Exp. Fluids*, **40**, No. 1: 53 (2006).
19. V. Z. Kanchukov, B. S. Karamurzov, V. A. Sozaev, and V. V. Chernov, *Teplofiz. Vysokikh Temperatur*, **40**, No. 4: 563 (2002) (in Russian).
20. M. V. Gelen, R. Ruter, R. B. J. Koldeneij, D. Lose, J. H. Snoeijer, and H. Gelderblom, *J. Fluid Mech.*, **883**, No. 25: A32 (2020).
21. N. Ashgriz, *Handbook of Atomization and Sprays: Theory and Applications* (Springer: 2011).
22. C. Josserand and S. Thoroddsen, *Ann. Rev. Fluid Mech.*, **48**: 365 (2016).
23. M. R. Hassan and C. Wang, *Langmuir*, **37**, No. 45: 13331 (2021).
24. J. A. Quirke, P. Stamenov, M. E. Möbius, and J. M. D. Coey, *Phys. Fluids*, **34**: 112116 (2022).
25. Yu. M. Gel'fgat, O. A. Lielausis, and E. V. Shcherbinin, *Zhidkiy Metall pod Vozdeystviem Ehlektromagnitnykh Sil* [Liquid Metal under the Influence of Electromagnetic Forces] (Riga: Zinatne: 1975) (in Russian).
26. D. Ren, S. Wu, J. Yang, and M. Ni, *Phys. Fluids*, **32**: 053311 (2020).
27. V. O. Seredenko, O. V. Seredenko, and O. A. Parenjuk, *Metaloznavstvo ta Obrobka Metaliv*, No. 3: 39 (2014) (in Russian).

28. M. Qin, C. Tang, S. Tong, P. Zhang, and Z. Huang, *Int. J. Multiph. Flow*, **117**: 53 (2019).
29. C. J. Smithells, *Metally: Spravochnik* [Metals: Reference Book] (Moskva: Metallurgiya: 1980) (Russian translation).
30. T. V. Zakharova, *Rastekanie Rasplavlennykh Metallov po Tverdym Poverkhnostyam, Smachivanie, Adsorbtsiya i Adgeziya Faz* [Spreading of Molten Metals over Solid Surfaces, Wetting, Adsorption and Adhesion of Phases] (Thesis of Disser. for Dr. Chem. Sci.) (Ekaterinburg: Institut Metallurgii RAN: 1997) (in Russian).
31. J. H. Baas, L. B. James, J. Peakall, and M. Wang, *J. Sedimentary Res.*, **79**, Nos. 3–4: 162 (2009).

PACS numbers: 42.30.Ms, 47.35.Tv, 47.80.Jk, 61.20.Qg, 82.45.Bb, 82.47.Wx, 83.60.Np

Оптичні дослідження періодичного руху електроліту в магнетному полі

Д. М. Самченко, Г. М. Кочетов, Д. О. Дереча^{*,**}, Ю. Б. Скирта^{*,***},
І. В. Герасимчук^{*,***}, А. В. Грузевич^{****}

*Київський національний університет будівництва і архітектури,
просп. Повітрофлотський, 31,
03037 Київ, Україна*

^{}Інститут магнетизму НАН та МОН України,
бульв. Академіка Вернадського, 36^б,
03142 Київ, Україна*

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

*^{***}Національний технічний університет України
«Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського»,
просп. Перемоги, 37,
03056 Київ, Україна*

*^{****}Трипільська ТЕС,
Обухівський р-н, Київська область,
08720 Українка, Україна*

Corresponding author: Dmytro Oleksandrovych Derecha
E-mail: dderecha@gmail.com

*Kyiv National University of Construction and Architecture,
31, Povitroflots'kyi Ave., UA-03037 Kyiv, Ukraine*

^{}Institute of Magnetism under N.A.S. and M.E.S. of Ukraine,
36^b Academician Vernadsky Blvd., UA-03142 Kyiv, Ukraine*

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

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

*^{****}TPS of Trypillia,
UA-08720 Ukrainka, Obukhov District, Kyiv Region, Ukraine*

Citation: D. M. Samchenko, G. M. Kochetov, D. O. Derecha, Yu. B. Skirta, I. V. Gerasimchuk, and A. V. Hruzevych, Optical Studies of Periodic Motion of Electrolyte in a Magnetic Field, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **45**, No. 11: 1269–1280 (2023) (in Ukrainian). DOI: [10.15407/mfint.45.11.1269](https://doi.org/10.15407/mfint.45.11.1269)

Досліджено періодичний рух продуктів реакції розчинення крицевої кулі в азотній кислоті у магнетному полі. Використано відеознімання як у природньому світлі, так і в когерентному випромінненні червоного напівпровідникового лазера. Обробку результатів проведено за допомогою перетвору Фур'є та методами спекл-контрасту. Визначено характерні частоти періодичного руху продуктів реакції та розподіл їхніх відносних швидкостей.

Ключові слова: магнетна гідродинаміка, електрохімічні реакції, періодичний рух, перетвір Фур'є, когерентне світло, спекли.

We investigate the periodic motion of the reaction products of the dissolution of a steel ball in nitric acid in a magnetic field. Video recording is used in both the natural light and the coherent radiation of a red semiconductor laser. The video recording results are processed using the Fourier transform. Coherent-radiation photography and its processing with speckle-contrast methods are also used. As a result of the work, we find the characteristic frequencies of the periodic motion of the reaction products and the distribution of their relative velocities.

Key words: magnetohydrodynamics, electrochemical reactions, periodic motion, Fourier transform, coherent light, speckles.

(Отримано 14 липня 2023 р.; остаточн. варіант — 25 липня 2023 р.)

1. ВСТУП

Вплив магнетного поля на перебіг електрохімічних реакцій привертає велику увагу вчених. Під дією постійного магнетного поля спостерігається значне пришвидшення корозії металевих зразків у електролітах і виникнення вихрових структур під час руху продуктів реакції [1–9]. У роботі [1] було побудовано теоретичний модель, який пояснює виникнення вихрових потоків електроліту біля поверхні металевого циліндра за його корозії в присутності зовнішнього магнетного поля. З цього моделю випливає, що виникнення навіть невеликої, порядку мВ, різниці потенціалів електричного поля на поверхні циліндричної електроди у зовнішньому магнетному полі приводить до виникнення вихрових потоків електроліту зі швидкостями близько 1 мм/с. Особливості впливу залежать від величини та градієнтів поля, магнетних властивостей і форми електрод та складу електроліту. У наших дослідках спостерігався обертовий рух продуктів реакції під час розчинення крицевої кульки в розчині азотної кислоти у присутності градієнтного поля постійного магнету. За допомогою оптичних методів, з використанням звичайного білого світла та лазерного випроміннення досліджувався розподіл інтенсивності руху продуктів реакції по об'єму електроліту та частотні характеристики їхнього обертового руху. Запропоно-

ваний нами спосіб уможливило проводити вимірювання швидкості руху потоку електроліту без введення маркерних частинок або інших змін у характері реакції.

У наших попередніх роботах [1–9] ми спостерігали вихровий рух продуктів реакції розчинення крицевої кульки в азотній кислоті у присутності постійного магнетного поля. Було теоретично пояснено виникнення вихрового руху [1–5]. Також нами було розроблено методику знаходження характерних частот за відеознімання у звичайному природньому світлі [6–9]. У цій роботі ми додатково використовували когерентне випромінювання червоного напівпровідникового лазера та метод спекл-контрасту, який застосовується, зокрема у медицині [10] для дослідження руху крові в організмі. Мета цієї роботи полягає у розробці методів безконтактного дослідження швидкостей руху продуктів електрохімічних реакцій за допомогою природнього та лазерного світла і порівняння їх між собою.

2. МЕТОДИКА ДОСЛІДЖЕНЬ

У роботі ми досліджували розчинення крицевої кульки в азотній кислоті у зовнішньому неоднорідному магнетному полі. Реакція перебігала у скляній чашці Петрі діаметром у 100 мм і висотою у 20 мм. Крицева кулька мала діаметер у 10 мм і була виготовлена відповідно до ГОСТ 801-78 з криці ШХ-15. У реакції використовувалася азотна кислота концентрацією у 14%. Магнетне поле створювалося неодимовим магнетом розмірами 40×20×5 мм, розташованим під чашкою Петрі; напруженість магнетного поля на дні чашки безпосередньо над магнетом — 2 кЕ. Крицева кулька утримується магнетним полем і знаходиться прямо над магнетом. Освітлення стенду здійснюється зверху білою світлодіодною лампою, а також напівпровідниковим червоним лазером з довжиною хвилі у 650 нм.

Для спостереження процесу розчинення та визначення параметрів руху продуктів реакції використовувалися фото- та відеознімання за допомогою камери Canon IXUS 70. Режим відеознімання — 30 кадрів у секунду, розмір кадру — 640 на 480 пікселів; за фотозйомки — кадри розміром 3072 на 2304 пікселів. Знімання проводилось у білому світлі, світлі червоного лазера та у змішаному освітленні. Аналізувались окремі фотографії та відеофрагменти тривалістю у 60 с, які складалися з 1800 кадрів.

Основні відмінності даного досліді від описаних у роботах [6–9] полягають у іншому взаємному розташуванні магнетного та гравітаційного полів — паралельному у цьому випадку та перпендикулярному до попередніх, значно більшій неоднорідності магнетного поля та використанні для освітлення як звичайного, так і когерентного випромінень. Обрана нами схема досліді дає велику площу вільної поверхні електроліту без скляних стінок, що полегшує дослі-

дження перебігу реакції оптичними методами. Під час проходження реакції у чашці Петрі спостерігається обертання електроліту навколо кульки у горизонтальній площині, що нагадує описане у [6] явище, але має певні особливості.

На рисунку 1 показано окремі кадри з відео, зняті за різних видів освітлення. У білому видимому світлі продукти реакції, що обертаються, помітні тільки у безпосередній близькості від кульки. У змішаному світлі добре видно розподіл продуктів реакції, які мають форму спіралі, що розкручується навколо кульки. У чистому лазерному світлі можна побачити ділянки, які відповідають продуктам реакції, але їхню внутрішню структуру видно помітно гірше, ніж у випадку змішаного освітлення. Продукти реакції розчинення заліза у азотній кислоті мають червоно-бурий колір; комбінуючи біле та червоне світло у різних пропорціях, можна одержати чітке зображення розподілу продуктів реакції у чашці Петрі. У даному випадку важлива тільки довжина хвилі лазера; когерентність його випромінювання значення не має.

Для аналізу одержаних відео й одержання характеристик періодичного руху рідини ми використовували алгоритми, розроблені

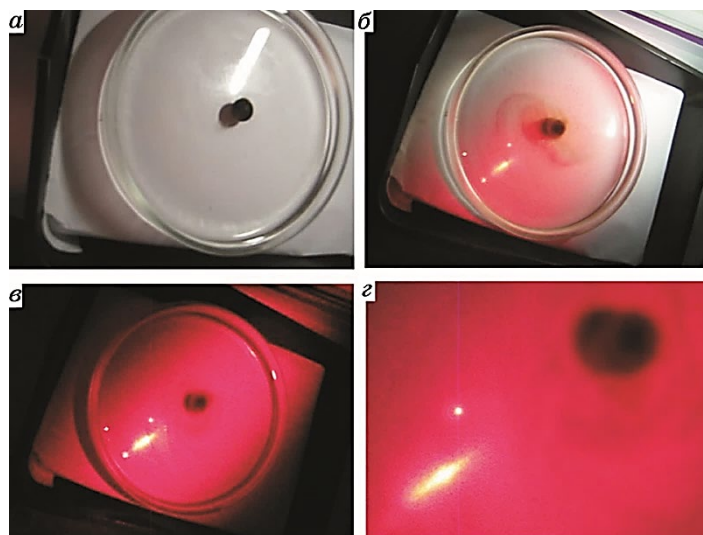


Рис. 1. Зображення електрохімічної реакції за різних варіантів освітлення білими світлодіодами та червоним напівпровідниковим лазером з довжиною хвилі у 650 нм: світлодіоди (а), змішане освітлення (б), лазер (в), лазер та оптичне збільшення (з).

Fig. 1. Image of an electrochemical reaction with different lighting options by white LEDs and a red semiconductor laser with a wavelength of 650 nm: LEDs (a), mixed lighting (б), laser (в), laser and optical magnification (з).

нами раніше [6–9]. За допомогою програми-конвертора FFmpeg [11] відео були розкладені на окремі кадри. З кожної послідовності кадрів за допомогою розробленої нами програми будується залежність яскравості окремих пікселів зображення від часу. Водночас за яскравість береться сума інтенсивностей всіх трьох кольорових компонент; зображення розглядається як градації сірого; окремі кольори не досліджуються. Після цього ми розраховуємо для кожної точки зображення середньоквадратичний відхил яскравості — інтенсивність зміни яскравості пікселя упродовж всього часу зйомки. Чим більша зміна, тим інтенсивніший рух рідини в околі цієї точки. Якщо побудувати зображення розподілу середньоквадратичного відхилення, можна побачити ділянки найбільш швидкого руху електроліту; під час руху змінюється оптична густина рідини, а разом з тим і яскравість пікселя:

$$I_0 = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N I_i, \quad (1)$$

де I_0 — середнє значення яскравості пікселя, N — кількість пікселів у послідовності, I_i — яскравість i -го елемента послідовності;

$$\sigma = \sqrt{\frac{1}{N(N-1)} \sum_{i=1}^N (I_i - I_0)^2}, \quad (2)$$

де σ — середньоквадратичний відхил яскравості пікселя. Кожному пікселю одержаного зображення дисперсії присвоюється значення σ .

Для обробки виділяють частину зображення, де рух електроліту найбільш швидкий. За зображенням середньоквадратичного відхилення виділяють ті пікселі, значення для яких більше заданої величини, та будують карту, на якій вони виділені білим, а всі інші пікселі чорні. Для подальшої обробки використовують тільки білі точки карти, що дає змогу більш чітко побачити особливості руху електроліту. Зображення відхилення та відповідні зображення карти для проведених дослідів показано на рис. 2; на картах білим зображено точки, середньоквадратичний відхил для яких більше за 0,74 від максимального (рис. 2).

Для кожного пікселя на карті було взято відповідну залежність яскравості від часу та проведено дискретний перетвір Фур'є цієї функції [12]. Перетвір Фур'є — різновид інтегрального перетвору, що створює функцію частоти з функції від часових або просторових координат. Перетвір Фур'є уможлиблює виявити характерні частоти досліджуваного процесу. У початкових послідовностях було 1800 елементів, у частотній залежності дискретність — роздільча здатність за частотою, що становила 0,0167 Гц. Фур'є-перетвір функції, визначеної на кінцевому інтервалі, призводить до виникнення спотворень у частотному діапазоні. Для зменшення їх ми застосовували

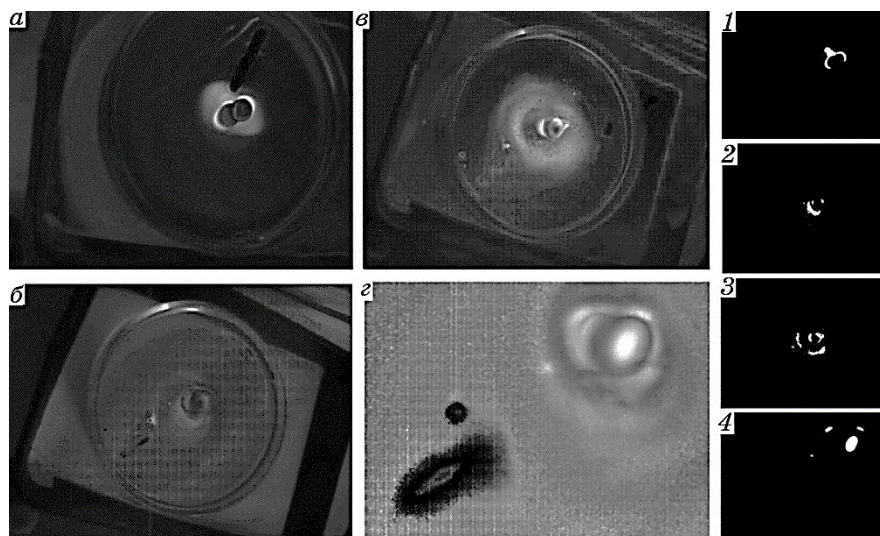


Рис. 2. Зображення середньоквадратичного відхилу відеофрагментів, які відповідають рис. 1. На фрагментах 1–4 показано ділянки з відхилом, більшим за 0,74 від максимуму, які використовувалися для дослідження характерних частот.

Fig. 2. The image of the mean square deviation of the video fragments, which correspond to Fig. 1. Fragments 1–4 show areas with a deviation greater than 0.74 of the maximum, which were used to study the characteristic frequencies.

віконний перетвір Фур'є з вікном Хеммінга. Для кожного відео були знайдені частотні залежності всіх виділених пікселів і проведено усереднення їхніх амплітудних значень. Фазові значення залежностей не аналізувалися, оскільки між осциляціями окремих пікселів спостерігається значний зсув фаз. Одержані частотні залежності показано на рис. 3 (відео для звичайного білого світла, змішаного освітлення, лазерного освітлення) та рис. 4 (відео з лазерним освітленням і додатковим збільшенням, на якому помітні деякі особливості освітлення когерентним випроміненням). Постійну складову частотної залежності відкинуто для ліпшого сприйняття графіків.

Під час спостереження у лазерному когерентному світлі об'єкту, який дифузно відбиває світло, його поверхня буде здаватися зернистою, покритою великою кількістю світлих і темних, хаотично розташованих плям. Ці структури називаються спеклами. Фізично спекли виникають у результаті інтерференції багатьох світлових хвиль, які відбиваються від різних точок об'єкту. Середній розмір спеклу буде залежати від довжини хвилі лазера, розмірів об'єкта, розмірів неоднорідностей і віддалі від об'єкту до площини спостереження [13]. Залежність контрастності спеклів від швидкості руху середо-

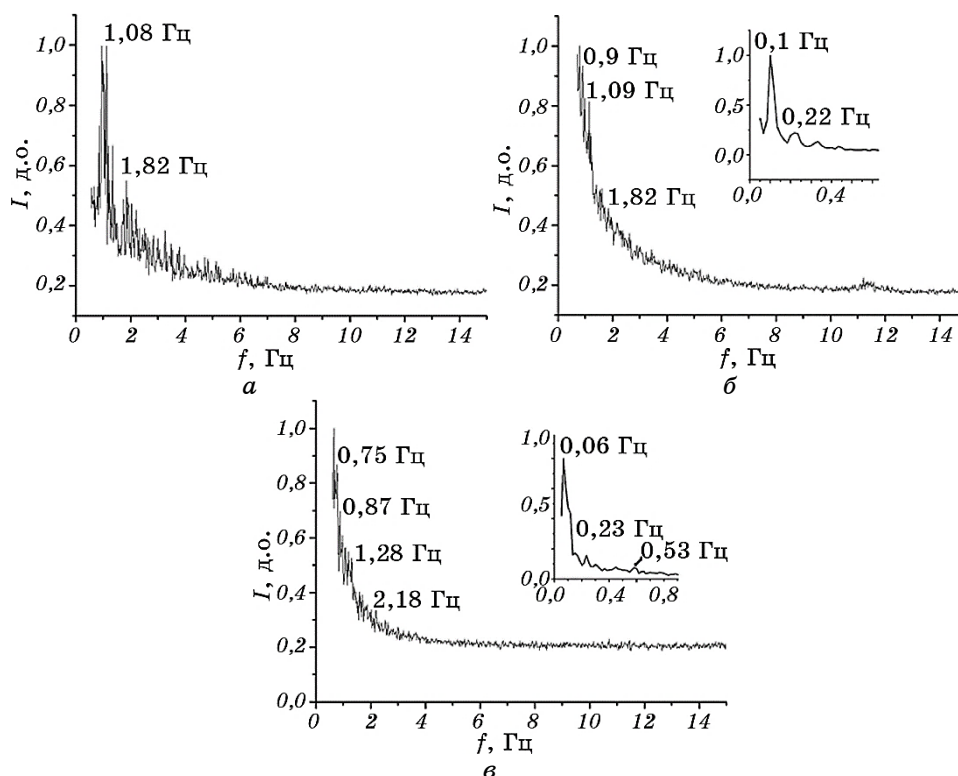


Рис. 3. Спектер частот обертання продуктів реакції, одержаний для випадків *a–в*, показаних на рис. 1. Графіки побудовано для ділянок з максимальною інтенсивністю руху електроліту. На вставках — діапазон наднизьких частот до 1 Гц.

Fig. 3. The spectrum of rotation frequencies of the reaction products obtained for experiments *a–в* shown in Fig. 1. Graphs are plotted for areas with the maximum intensity of electrolyte motion. A range of ultralow frequencies up to 1 Hz is shown on the inserts.

вища використовується у спекл-контрастній візуалізації, наприклад у медицині для дослідження руху крові по судинах [10]. Яскравість кожного спекла змінюється з часом і залежить від швидкості руху неоднорідності, на якій утворюється спекл. Чим більша швидкість, тим менший час кореляції, за який неоднорідність зміщується на віддаль довжини хвилі зондувального лазерного випромінювання. Якщо проводити фотографування зображення, на якому присутні спекли, то спекл-контраст можна описати формулою [10]:

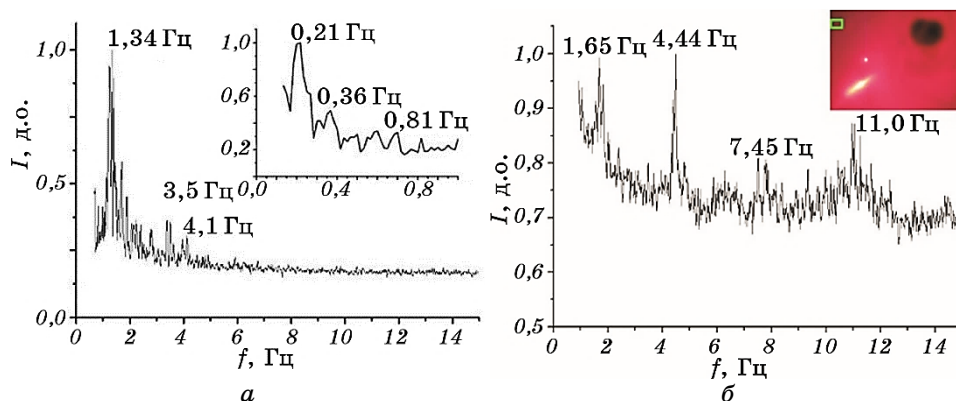


Рис. 4. Спектр частот обертання продуктів реакції, одержаних для досліду, що відповідає рис. 1, з: для ділянки з найбільшою інтенсивністю руху (а), для ділянки з великою густиною спеклів (б). На вставках — діапазон частот до 1 Гц і ділянка зображення, для якої побудовано графік б.

Fig. 4. Spectrum of rotation frequencies of reaction products obtained for experiment corresponding to Fig. 1, z: for the area with the greatest intensity of motion (a), for the area with a high density of speckles (b). The insets show the frequency range up to 1 Hz and the area of the image, for which graph b is plotted.

$$\frac{\sigma_s}{I_0} = \sqrt{\frac{\tau_c}{2T} \left[1 - \exp\left(-\frac{\tau_c}{2T}\right) \right]}, \quad (3)$$

де σ_s — середньоквадратичний відхил яскравості пікселів у вікні, I_0 — середня яскравість пікселів у вікні, τ_c — час кореляції, T — час експозиції кадру. Для обробки зображення можна використати спеціальний фільтер, який буде виділяти ділянки з різним контрастом спеклів. Кожен піксель зображення вважається центром квадрата зі стороною у N пікселів (краї зображення шириною у $N/2$ пікселів відкидаються). Для кожного квадрата знаходиться середня яскравість I та середній квадратичний відхил яскравості σ . Співвідношення σ/I вважається значенням контрасту та задається як значення яскравості цього пікселя у новому зображенні, яке буде показувати інтенсивність спеклів. Значення N залежить від розміру спеклів і підбирається експериментально; одержані значення контрасту нормуються на максимальну яскравість пікселя — у нашому випадку зображення у градаціях сірого на значення 255.

3. РЕЗУЛЬТАТИ Й ОБГОВОРЕННЯ

На рисунку 3, *а* наведено спектер частот обертання продуктів реакції за зйомки у білому світлі. Видно дві характерні частоти: 1,08 Гц і 1,82 Гц, що відповідають характерним частотам обертання електроліту навколо крицевої кулі; схожу картину спектру ми описували у роботах [6–9]. На рисунку 3, *б* наведено спектер частот обертання продуктів реакції за зйомки у змішаному освітленні. Спостерігаються характерні частоти у 0,9 Гц, 1,09 Гц, 1,82 Гц, а також частоти 0,1 Гц і 0,22 Гц у діапазоні частот, менших 1 Гц (показано на окремії вставці). На рисунку 3, *в* наведено спектер частот обертання продуктів реакції за зйомки у когерентному освітленні. Спостерігаються максимуми на частотах у 0,75 Гц, 0,87 Гц, 1,28 Гц, 2,18 Гц, а також 0,06 Гц, 0,23 Гц, 0,53 Гц.

Максимуми за змішаного та лазерного освітлень менш виражені, ніж за освітлення білим світлом. Максимуми з частотами, значно меншими 1 Гц, не спостерігаються за освітлення білим світлом і не спостерігалися нами в попередніх дослідях. Їхня природа потребує подальшого вивчення. Можливо, це пов'язане з самим процесом розчинення крицевого зразка та зміною його поверхні, на що когерентне випромінювання реагує сильніше за некогерентне; можливо, справа просто у деякій нестабільності роботи самого напівпровідникового лазера.

Зйомка останнього відео проводилася за того самого когерентного освітлення, що й у попередньому випадку, але у цьому разі використовувалося 3-кратне оптичне збільшення. Це привело до ліпшої видимості спеклів на кадрах відео і більшого впливу їх на частотні характеристики. Було розраховано частотні характеристики як в ділянці зі значною інтенсивністю руху рідини, так і для ділянки, де цей рух порівняно незначний (ділянка, позначена на вкладці до рис. 4, *б*). У першому випадку видно характерні частоти у 0,21 Гц, 0,36 Гц, 0,81 Гц, 1,34 Гц, які близькі до тих, що спостерігалися раніше, а також порівняно невеликі максимуми на 3,5 та 4,1 Гц (у другому випадку — частоти у 1,65 Гц, 4,44 Гц (найбільш інтенсивна складова), 7,45 Гц, 11 Гц). Можна припустити, що частоти від 3,5 Гц і вище пов'язані не з особливостями руху рідини, а з формуванням спеклів. Відносна інтенсивність складових, пов'язаних зі спеклами, збільшується зі зменшенням швидкості руху рідини.

Для дослідження відносної швидкості руху продуктів реакції методом спекл-контрасту нами було знято зображення розміром 3072 на 2304 пікселі за освітлення червоним лазером, на якому були ділянки з різною швидкістю руху рідини. Саме зображення та результати його обробки наведено на рис. 5. Зі збільшенням на ньому можна розрізнити окремі спекли, контраст яких є різним на різних ділянках зображення. Рисунок 5, *б* відповідає ділянці з повільним рухом рідини, рис. 5, *в* — з більш швидким. Було проведено фільтрацію зображення описаним вище фільтром для різних зна-

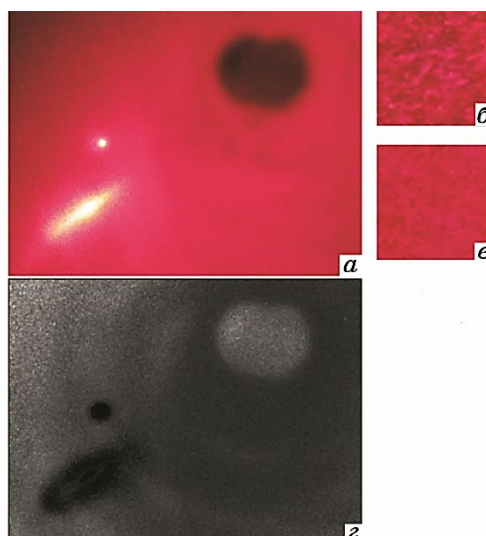


Рис. 5. Зображення рідини у лазерному випромінненні з довжиною хвилі у 650 нм: початкове зображення (*a*), збільшене зображення спеклів (*б*, *в*) (*б* — нерухома частина електроліту, *в* — ділянка з інтенсивним вихровим рухом), зображення після фільтрації (*з*).

Fig. 5. Image of a liquid in laser radiation with a wavelength of 650 nm: initial image (*a*), enlarged image of speckles (*б*, *в*) (*б*—immobile part of the electrolyte, *в*—area with intense vortex motion), image after filtering (*з*).

чень розміру вікна N ; експериментально встановлено, що найліпше виділення спекл-контрасту для нашого досліджу досягається для $N = 15$. Профільтроване зображення наведено на рис. 5, *з*. Яскравість цього зображення залежить від швидкості руху рідини: більш швидкі ділянки темніші, більш повільні — яскравіші.

4. ВИСНОВКИ

Проведені нами дослідження показали наявність вихрового руху електроліту під час розчинення крицевої кульки у азотній кислоті під дією магнетного поля. Обертальний рух електроліту багато в чому аналогічний тому, що спостерігався у роботах [5–9], але має особливості, зумовлені відмінностями в умовах експерименту. Було встановлено характерні частоти обертання продуктів реакції. Для визначення динамічних характеристик були використані як методика обробки відео з використанням перетвору Фур'є, розроблена нами раніше [6–9], так і додаткові алгоритми, пов'язані з особливостями когерентного випроміннення. Характерні частоти найбільш чітко проявляються за спостереження у некогерентному білому сві-

тлі. Суміш білого світла та червоного лазерного випромінення дає можливість більш докладно побачити просторовий розподіл продуктів реакції. Знімки у чистому когерентному лазерному випроміненні доцільно обробляти фільтром, який виділяє інтенсивність спеклів, що дає змогу знайти розподіл швидкостей руху продуктів реакції. Ця методика не вносить спотворень у перебіг реакції та може бути адаптованою для дослідження частотних характеристик руху рідин, газів і дрібних об'єктів без прямого впливу на досліджуване середовище.

ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА

1. О. Ю. Горобець, *Металлофиз. новейшие технол.*, **29**, № 5: 611 (2007).
2. О. Ю. Горобець, Д. А. Дереча, *Металлофиз. новейшие технол.*, **27**, № 9: 1179 (2005).
3. O. Yu. Gorobets, A. K. Zvezdin, and O. N. Bylo, *Bulletin of the Lebedev Physics Institute*, **36**, No. 3: 79 (2009).
4. M. Yu. Ilchenko, O. Yu. Gorobets, I. A. Bondar, and A. M. Gaponov, *J. Magn. Magn. Mater.*, **322**: 2075 (2010).
5. О. Ю. Горобець, Д. А. Дереча, *Металлофиз. новейшие технол.*, **32**, № 10: 1429 (2010).
6. D. O. Derecha, Yu. B. Skirta, and I. V. Gerasimchuk, *J. Phys. Chem. B*, **118**, Iss. 50: 14648 (2014).
7. D. O. Derecha, Yu. B. Skirta, and I. V. Gerasimchuk, *Nanoscale Res. Lett.*, **10**: 440 (2015).
8. Yu. I. Gorobets, O. Yu. Gorobets, D. O. Derecha, Yu. B. Skirta, I. V. Gerasimchuk, V. V. Konovalova, and A. A. Kyba, *Appl. Nanosci.*, **9**, Iss. 5: 859 (2019).
9. D. O. Derecha, Y. B. Skirta, I. V. Gerasimchuk, and A. V. Hruzevych, *J. Electroanal. Chem.*, **873**: 114399 (2020).
10. M. A. Vilensky, O. V. Semyachkina-Glushkovskaya, P. A. Timoshina, J. V. Kuznetsova, I. A. Semyachkin-Glushkovskii, D. N. Agafonov, and V. V. Tuchin, *Quantum Electron.*, **42**, No. 6: 489 (2012).
11. <https://www.ffmpeg.org>
12. R. C. Gonzalez, R. E. Woods, and S. L. Eddins, *Digital Image Processing Using MATLAB* (Gatesmark Publishing: 2009).
13. М. Франсон, *Оптика спеклов* (Москва: Мир: 1980) (пер. з англ.).

REFERENCES

1. O. Yu. Gorobets, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **29**, No. 5: 611 (2007) (in Ukrainian).
2. O. Yu. Gorobets and D. O. Derecha, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **27**, No. 9: 1179 (2005) (in Russian).
3. O. Yu. Gorobets, A. K. Zvezdin, and O. N. Bylo, *Bulletin of the Lebedev Physics Institute*, **36**, No. 3: 79 (2009).
4. M. Yu. Ilchenko, O. Yu. Gorobets, I. A. Bondar, and A. M. Gaponov, *J. Magn.*

- Magn. Mater.*, **322**: 2075 (2010).
5. O. Yu. Gorobets and D. O. Derecha, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **32**, No. 10: 1429 (2010) (in Russian).
 6. D. O. Derecha, Yu. B. Skirta, and I. V. Gerasimchuk, *J. Phys. Chem. B*, **118**, Iss. 50: 14648 (2014).
 7. D. O. Derecha, Yu. B. Skirta, and I. V. Gerasimchuk, *Nanoscale Res. Lett.*, **10**: 440 (2015).
 8. Yu. I. Gorobets, O. Yu. Gorobets, D. O. Derecha, Yu. B. Skirta, I. V. Gerasimchuk, V. V. Konovalova, and A. A. Kyba, *Appl. Nanosci.*, **9**, Iss. 5: 859 (2019).
 9. D. O. Derecha, Y. B. Skirta, I. V. Gerasimchuk, and A. V. Hruzevych, *J. Electroanal. Chem.*, **873**: 114399 (2020).
 10. M. A. Vilensky, O. V. Semyachkina-Glushkovskaya, P. A. Timoshina, J. V. Kuznetsova, I. A. Semyachkin-Glushkovskii, D. N. Agafonov, and V. V. Tuchin, *Quantum Electron.*, **42**, No. 6: 489 (2012).
 11. <https://www ffmpeg.org>
 12. R. C. Gonzalez, R. E. Woods, and S. L. Eddins, *Digital Image Processing Using MATLAB* (Gatesmark Publishing: 2009).
 13. M. Françon, *Optika Spekllov* [Speckle Optics] (Moskva: Mir: 1980) (Russian translation).

PACS numbers: 64.75.Nx, 75.30.Kz, 75.50.Bb, 75.50.Ee, 75.80.+q, 81.30.Hd, 81.30.Kf

Про особливості магнетного стану стопів γ -Fe–Ni

I. В. Золотаревський, В. Ю. Ольшанецький

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

Проаналізовано магнетну структуру, нерівноважний і рівноважний стани та магнетні неоднорідності аустеніту в інварних Fe–Ni-стопках з метою обґрунтування можливості наявності концентраційних неоднорідностей з дезорієнтованою магнетною структурою, які можуть бути центрами магнетного $\gamma \leftrightarrow \alpha$ -переходу першого роду. Узагальнено результати розглянутих експериментальних і теоретичних досліджень цієї системи. Показано, що самі по собі магнетна структура та нерівноважний стан аустеніту не можуть привести до появи концентраційних (магнетних) неоднорідностей в інварних стопках. Припускається, що наявні концентраційні неоднорідності мають флюктуаційне походження. Запропоновано модель, який пояснює основні інварні властивості стопів Fe–Ni наявністю оригінальної магнетної структури аустеніту та його неоднорідним і нерівноважним станом відносно α -фази. Вона передбачає, що концентраційні неоднорідності з дезорієнтованою магнетною структурою в аустеніті інварних стопів Fe–Ni у широкому температурному інтервалі, — від точки Кюрі до мартенситної точки, — можуть відігравати роль стиснутих пружних елементів усередині феромагнетної γ -фази. Фактично вони являють собою докритичні зародки α -мартенситу магнетного фазового переходу першого роду. Аномально великі зміни об'єму інварних стопів Fe–Ni відбуваються внаслідок спільної дії термодинамічного стимулу в γ -фазі, об'єм якої «підштовхують» до зростання численні ділянки неоднорідностей (докритичні зародки α -фази), і зміни її намагнетованості в сильному магнетному полі та/або через охоло-

Corresponding author: Ivan Volodymyrovych Zolotarevs'kyi
E-mail: zolotarevsky.i@gmail.com

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

Citation: I. V. Zolotarevs'kyi and V. Yu. Ol'shanets'kyi, On the Features of the Magnetic State of γ -Fe–Ni Alloys, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **45**, No. 11: 1281–1292 (2023) (in Ukrainian). DOI: [10.15407/mfint.45.11.1281](https://doi.org/10.15407/mfint.45.11.1281)

дження внаслідок упорядкування атомових магнетних моментів.

Ключові слова: інварні стопи, концентраційні магнетні неоднорідності, обмінний інтеграл, точки Кюрі та Неєлева, рівноважний і нерівноважний стани, γ -фази Fe_3Ni і FeNi , звичайний і магнетний мартенситні $\gamma \rightarrow \alpha$ -переходи.

The magnetic structure, nonequilibrium and equilibrium states, and magnetic inhomogeneities of austenite in invar Fe–Ni alloys are analysed to substantiate the possibility of the existence of concentration inhomogeneities with a disoriented magnetic structure, which can be the centres of the magnetic $\gamma \leftrightarrow \alpha$ -transition of the first kind. The results of the considered experimental and theoretical studies of this system are summarised. As shown, the magnetic structure and non-equilibrium state of austenite alone cannot lead to the appearance of concentration (magnetic) inhomogeneities in invar alloys. As assumed, the existing concentration inhomogeneities are of fluctuation origin. A model is proposed that explains the basic invar properties of Fe–Ni alloys by the existence of the original magnetic structure of austenite and its inhomogeneous and non-equilibrium state relative to the α -phase. It assumes that concentration inhomogeneities with a disoriented magnetic structure in the austenite of invar Fe–Ni alloys in a wide temperature range, from the Curie point to the martensitic point, can play the role of compressed elastic elements in the interior of the ferromagnetic γ -phase. In fact, they are the subcritical nuclei of α -martensite of the first kind magnetic phase transition. Abnormally large changes in the volume of invar Fe–Ni alloys occur as a result of the combined action of a thermodynamic stimulus in the γ -phase, whose volume is ‘pushed’ to grow by numerous areas of inhomogeneities (subcritical nuclei of the α phase), and changes in its magnetisation in a strong magnetic field and/or during cooling due to the ordering of atomic magnetic moments.

Key words: invar alloys, concentration magnetic inhomogeneities, exchange integral, Curie and Neel points, equilibrium and non-equilibrium states, Fe_3Ni or FeNi γ -phases, ordinary and magnetic martensitic $\gamma \rightarrow \alpha$ -transitions.

(Отримано 14 червня 2023 р.; остаточн. варіант — 1 вересня 2023 р.)

1. ВСТУП

Залізо використовується людством з давніх часів. Зокрема, з давнини знаходять використання феромагнетні властивості звичайної об’ємноцентрованої кубічної модифікації заліза (α -фази). Але основні магнетні властивості гранецентрованої кубічної модифікації заліза (γ -фази) були досліджені порівняно недавно, у другій половині XX століття. Магнетні властивості γ -Fe різко відрізняються від магнетних властивостей α -Fe. За низьких температур воно є антиферомагнетним. Твердий розчин феромагнетного нікелю у γ -залізі має незвичайні властивості, які називають інварними. Аномально велика спонтанна магнетострикція інварних стопів нижче точки

Кюрі практично повністю компенсує звичайні температурні зміни об'єму. В магнетному полі в області парапроцесу теж виникає аномально велика вимушена (об'ємна) магнетострикція. Питання про причини інварних аномалій у літературі відоме як «проблема інвару» [1]. Наразі немає повної закінченої теорії щодо особливостей фізичних властивостей цих стопів.

Крім стопів Fe-Ni, інварні властивості мають також стопи Fe-Pt і Fe-Pd. Всі ці стопи в інварній області концентрацій є феромагнетиками з одним типом ґратниці, подібними фізичними властивостями та розташовані в області великих концентрацій Феруму поблизу фазової границі мартенситного $\gamma \rightarrow \alpha$ -перетворення.

В роботах [2–5] показано, що інварні властивості (спонтанна та вимушена магнетострикції) можуть впливати на характер мартенситного перетворення. За певних критичних міжатомових віддалей у ГЦК-ґратниці змінюється механізм мартенситного переходу зі звичайного на магнетний. Водночас центрами виникнення кристалів мартенситу під час магнетного переходу можуть бути магнетні неоднорідності з дезорієнтованою магнетною структурою типу «спінове скло».

Отже, визначення магнетного стану аустеніту в околі мартенситних точок може стати основою для пояснення особливостей мартенситного перетворення у стопів заліза.

2. АНАЛІЗ ТЕОРЕТИЧНИХ І ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНИХ ДОСЛІДЖЕНЬ

В бінарних системах елементів групи Феруму є такі системи, твердий розчин яких за любых концентрацій має один тип ґратниці, а самі елементи на кривій Бете-Слетера мають протилежні типи магнетного упорядкування. Обмежившись прямолінійною залежністю зміни інтеграла обмінної взаємодії A в цих системах від фактора a/d (відношення міжатомової віддалі до діаметра незаповненої оболонки), одержуємо пряму лінію, що з'єднує точки $+A$ і $-A$. За перетином цієї прямої з віссю концентрації компонентів знаходимо точку (сингулярну), у якій для $A \approx 0$ вектори магнетних моментів атомів втрачають колінеарність. Оцінку такої точки для стопів γ -Fe-Ni даним методом зроблено в роботі [6].

Розглянемо спочатку іншу подібну систему. На рисунку 1 зображено відомі температурні залежності точок Кюрі та Неєлевої для стопів α -Fe-Cr [7]. Відрізок прямої, що з'єднує величини обмінних інтегралів у відносних одиницях для α -Fe і Cr, перетинає вісь концентрації у точці:

$$c_{\text{Fe}} = \frac{A_{\alpha\text{-Fe}}}{A_{\alpha\text{-Fe}} + A_{\text{Cr}}} = \frac{T_{\text{C}}}{T_{\text{C}} + T_{\text{N}}} = \frac{1042}{1042 + 312} = 77 \text{ ат. \%},$$

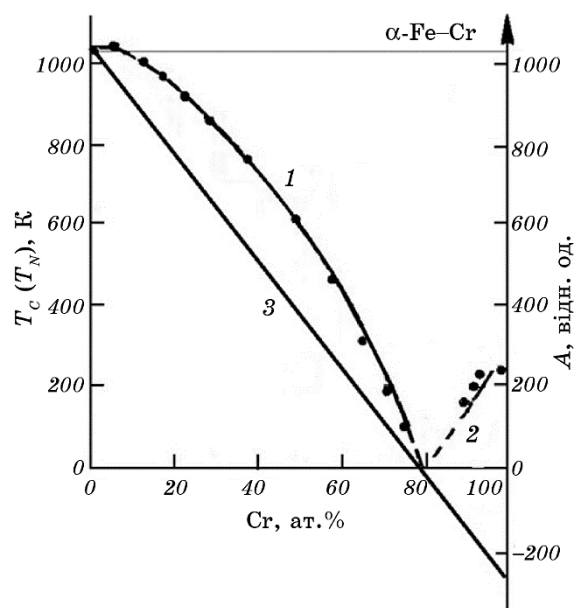


Рис. 1. Експериментальні залежності точок Кюрі (1) і Неєлевих точок (2) [7] та теоретична залежність обмінного інтеграла A в першому наближенні (3) від концентрації Cr в системі α -Fe-Cr.

Fig. 1. Experimental dependences of Curie points (1) and Neel points (2) [7] and the theoretical dependence of the exchange integral A within the first approximation (3) on the Cr concentration in the α -Fe-Cr system.

$$c_{\text{Cr}} = \frac{A_{\text{Cr}}}{A_{\alpha\text{-Fe}} + A_{\text{Cr}}} = \frac{T_{\text{N}}}{T_{\text{C}} + T_{\text{N}}} = \frac{312}{1042 + 312} = 23 \text{ ат.}\%$$

Як видно з рисунку, одержане значення сингулярної точки для системи α -Fe-Cr добре узгоджується з результатами експериментів. Тобто для $A \approx 0$ концентраційні залежності точок Кюрі і Неєлевих точок (криві 1 і 2) фактично сходяться на січному відрізку 3.

Що стосується системи γ -Fe-Ni, то для неї виявлено значні розходження між теорією й експериментом. Це можна спостерігати на рис. 2. Теоретичні оцінки дають величину сингулярної точки:

$$c_{\text{Fe}} = 90,43 \text{ ат.}\%, c_{\text{Ni}} = 9,57 \text{ ат.}\%.$$

Експериментальні міряння точок Кюрі за низьких температур обмежені виникненням ізотермічного мартенситного перетворення, яке до магнетного переходу не має відношення. Екстраполяція тих даних, які є, до температури 0 К ($A \approx 0$) вказує на концентрацію Ni в твердому розчині в межах $c_{\text{Ni}} \approx 20\text{--}25 \text{ ат.}\%$, що переви-

щує теоретичну оцінку по ніклю в 2–2,5 рази (див. рис. 2).

Значне розходження між теоретичною оцінкою й екстрапольованою величиною співвідношення складів Феруму та Ніклю в стопах γ -Fe-Ni для перетворення «феромагнетизм $\leftrightarrow$ антиферомагнетизм» не можна пояснити похибкою методу досліджень.

Для ступів α -Fe-Cr (рис. 1) аналогічні дослідження показують добре узгодження теоретичних і експериментальних значень. Це також не можна пояснити внутрішнім перерозподілом компонентів ступів. Навіть якщо нікель виділиться повністю в окрему фазу, то температура Кюрі зросте, хоча загальний (середній) хімічний склад конкретного ступу лишиться без змін. Тобто порівняльна аналіза свідчить (рис. 2), що експериментальна величина точок Кюрі ступів γ -Fe-Ni в області великих концентрацій Феруму значно менша за очікувану.

Враховуючи, що точки Кюрі T_c однозначно пов'язані з обмінним інтегралом A залежністю

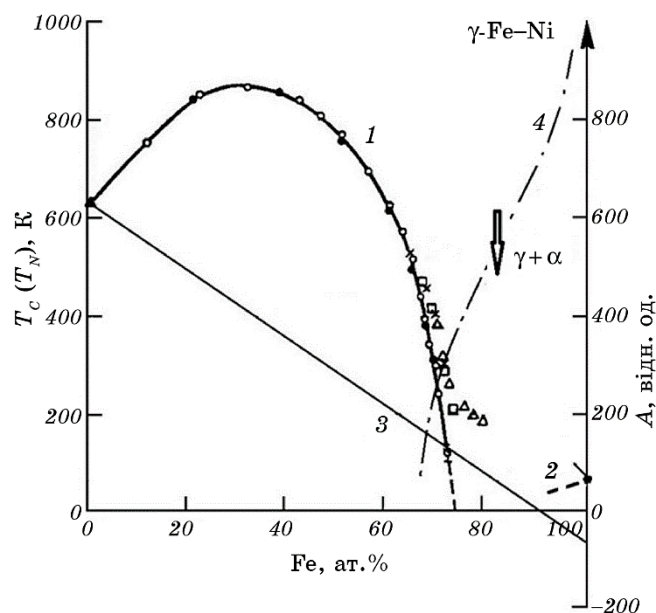


Рис. 2. Експериментальна залежність точок Кюрі (1) [1] і теоретична залежність обмінного інтеграла A в першому наближенні (3) від концентрації Fe в системі γ -Fe-Ni, 2 — Неелева точка γ -Fe, 4 — концентраційна залежність мартенситних точок M_s для охолодження.

Fig. 2. The experimental dependence of Curie points (1) [1] and the theoretical dependence of the exchange integral A within the first approximation (3) on the Fe concentration in the γ -Fe-Ni system, 2—Neel point of γ -Fe, 4—concentration dependence of martensitic points M_s during cooling.

$$T_c = \frac{z}{2k_B} A ,$$

де z — координаційне число, k_B — Больцманнова стала, можна зробити висновок, що в області інварних складів обмінний інтеграл зменшується. Зменшення величини A може бути пов'язане з переходом колінеарної феромагнетної структури стопів γ -Fe-Ni (зокрема, Fe₂₀Ni₈₀-пермалою) у неколінеарну. Це можливе з виникненням магнетних неоднорідностей у стопах. Водночас проєкція атомових магнетних моментів на вибраний напрямок магнетного поля буде менше середнього значення атомових магнетних моментів по стопу.

Неоднорідну магнетну структуру залізоніклевих стопів спостерігали в ряді робіт. Окремі ділянки аустеніту мають різні точки Кюрі [8]. Є також ділянки розміром у 1–2 нм, які ідентифіковано як парамагнетні або антиферомагнетні [9–11]. Неоднорідну магнетну структуру аустеніту виявлено також у системах Fe-Ni-Cr, C-Fe-Ni-Cr [1, 12].

Крім магнетної неоднорідності стопів Fe-Ni, в літературі обговорюється також їхня концентраційна та деформаційна неоднорідності. Вважається, що всі ці неоднорідності є одночасно [1]. Важливим є питання про виникнення неоднорідної структури, оскільки з нею пов'язують наявність інварних властивостей системи γ -Fe-Ni.

Статистичні флюктуації. Одне з можливих пояснень походження концентраційних неоднорідностей у стопах Fe-Ni ґрунтується на визнанні головної ролі статистичних флюктуацій складу аустеніту у виникненні інварних особливостей. Флюктуації складу, які залишаються після гартування, в інварних стопах Fe-Ni приводять до «розмазаности» концентраційного переходу від феромагнетизму до антиферомагнетизму. Це явище може бути пов'язане з виникненням кластерів γ -Fe, магнетні властивості яких відрізняються від однорідного стопу. Висновки щодо конкретних магнетних властивостей цих кластерів робилися на основі двох різних припущень [1, 9, 10].

Один підхід до інтерпретації магнетних властивостей кластерів заліза ґрунтується на врахуванні ролі негативної обмінної взаємодії між атомами Феруму в ГЦК-ґратниці. Передбачається, що ця взаємодія приводить або до розупорядкованості магнетних моментів цих атомів, або до виникнення антиферомагнетного порядку в кластері. Водночас абсолютна величина магнетних моментів атомів Феруму залишається незмінною.

Інше припущення ґрунтується на врахуванні впливу міжатомової взаємодії на абсолютну величину магнетних моментів атомів Феруму, відомого як «ефект локального середовища». В тих випадках, коли атом Феруму має у своєму найближчому оточенні у кристалічній ґратниці γ -Fe-Ni менше дев'яток атомів Феруму, цей вибраний атом має магнетний момент, близький до максимального значення

($\approx 2,8\mu_B$). Якщо ж у числі найближчих сусідів вибраного атому Феруму є дев'ять або більше атомів цього ж сорту (Феруму), то цей вибраний атом Феруму втрачає свій магнетний момент (див. [1], с. 194).

Можливість впливу локального середовища, як на величину, так і на напрямок магнетних моментів атомів Феруму в інварних стопах Fe-Ni, відмічалася зокрема в [11].

Конкуренція феромагнетної й антиферомагнетної взаємодій. Є декілька моделей, що пояснюють інварні властивості стопів заліза, спираючись на складну магнетну взаємодію в них.

За Зінером (див. [1], с. 162–163) магнетні властивості всіх перехідних металів групи Феруму визначаються конкуренцією двох механізмів обміну: феромагнетної взаємодії $3d$ -електронів, локалізованих в різних вузлах кристалічної ґратниці (непрямий обмін через електрони провідності), та прямої антиферомагнетної взаємодії між $3d$ -елекtrонами, що знаходяться у сусідніх вузлах кристалічної ґратниці. Непряма обмінна взаємодія є далекосяжною, тоді як пряма — короткосяжною. Зміна міжатомової віддалі (або розмірів $3d$ -оболонки) сильно впливає на короткосяжну антиферомагнетну взаємодію. Цим можна пояснити наявність феромагнетизму у Ni, Co й α -Fe і антиферомагнетизму у γ -Fe, Mn й Cr, а також велику крутизну залежності обмінного інтеграла A від міжатомової віддалі в системі Fe-Ni інварних складів.

Більш конкретним є модель Кондорського та Седова [1]. В ньому інтерпретація особливостей стопів Fe-Ni ґрунтується на антиферомагнетизмі γ -Fe, експериментально відкритому в роботі [13]. Цей модель передбачає, що параметер обмінної взаємодії між сусідніми атомами Fe-Fe є негативною величиною, тоді як для пар атомів Ni-Ni і Ni-Fe він вважається позитивним. Даний модель допускає можливість виникнення значної додатньої об'ємної магнетострикції у сильному магнетному полі та зі зменшенням температури без поля (спонтанна магнетострикція).

Можна було б допустити, що конкуренція магнетної взаємодії між атомами Fe-Fe і Ni-Ni приводить до сегрегації атомів Феруму та Нікелю і, таким чином, несе відповідальність за утворення концентраційних неоднорідностей у стопах γ -Fe-Ni (див. рис. 2). Разом з тим, подібне явище мало б спостерігатися і в системі α -Fe-Cr, бо магнетна взаємодія пар атомів α -Fe-Fe (феромагнетна) та Cr-Cr (антиферомагнетна) теж утворює конкурентну систему. Але ніяких особливостей щодо концентраційних залежностей точок Кюрі та Неєлевої для системи α -Fe-Cr не спостерігається (див. рис. 1). Отже, магнетна конкуренція атомів у стопах γ -Fe-Ni є необхідною, але не достатньою умовою виникнення інварних особливостей.

Атомової взаємодія в системі Fe-Ni. Є моделі, які передбачають можливість виникнення концентраційних неоднорідностей в результаті хемічної взаємодії атомів у системі Fe-Ni.

Експерименти з опромінювання інварних Fe–Ni-стопів швидкими електронами (3 MeV) привели Шамбро із співробітниками [14] до висновку про те, що стан γ -Fe–Ni-стопів є метастабільним. В рівноважному стані ці стопи мають складатися з двох γ -фаз, що мають різний концентраційний склад. Склад однієї γ -фази відповідає стехіометричному складу Fe_3Ni . Друга γ -фаза має еквіатомовий склад FeNi. Такий двофазний стан виникає в опромінених зразках інварних FeNi-стопів за температур у 250–80°C в результаті дифузії вакансій, які виникають в процесі опромінювання. Цей процес перебігає достатньо швидко за температур, близьких до кімнатної (рис. 3).

Дослідження, виконані в роботі [14] різними методами, показали, що фізичні властивості стопів Fe–Ni в двофазному стані різко відрізняються від властивостей вихідних інварних стопів. Фаза Fe_3Ni є парамагнетиком, тоді як еквіатомова фаза FeNi — феромагнетиком. Ці фази мають близькі міжатомові віддалі. В зв'язку з цим на їхній міжфазній межі зберігається когерентність кристалічної ґратниці. Такому стану можна приписати одне значення параметра кристалічної ґратниці (див. рис. 3).

Важливо, що в двофазному стані у цих стопів відсутній основний

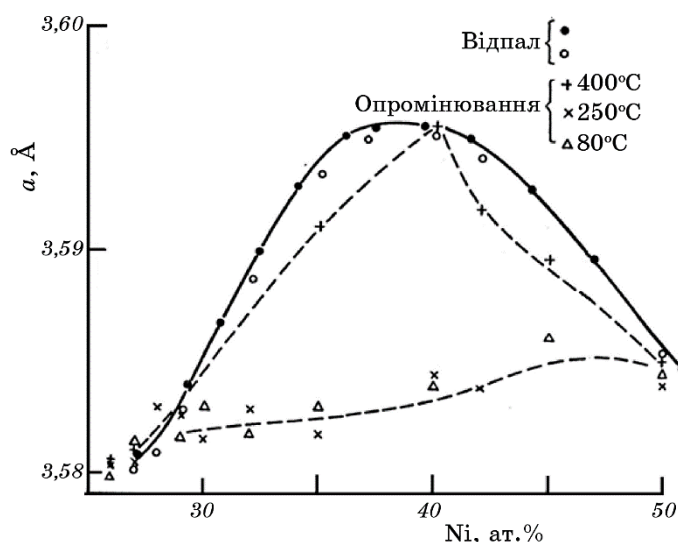


Рис. 3. Залежність параметра кристалічної ґратниці a стопів γ -Fe–Ni від складу за кімнатної температури після відпалу (суцільна лінія) та після опромінювання швидкими електронами за різних температур (штрихові лінії) [14].

Fig. 3. Dependence of the γ -Fe–Ni lattice parameter a on the composition at room temperature after annealing (solid line) and after irradiation with fast electrons at different temperatures (dashed lines) [14].

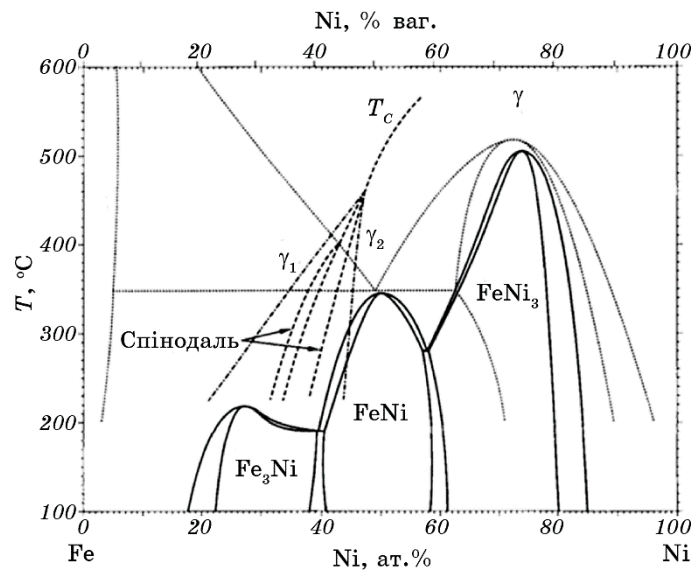


Рис. 4. Рівноважний стан системи Fe-Ni [16].

Fig. 4. Equilibrium state of the Fe-Ni system [16].

інварний ефект. Тобто коефіцієнт теплового розширення має нормальне значення. Крім того, за низьких температур не спостерігалось і мартенситне $\gamma \rightarrow \alpha$ -перетворення [14].

Результати, одержані авторами роботи [14], підтверджено дослідженнями залізоніклевих метеоритів інварних складів [15]. Границі рівноважного стану системи Fe-Ni за даними роботи [16] представлено на рис. 4.

Автори роботи [17] дійшли висновку, що основні інварні особливості стопів γ -Fe-Ni є наслідком їхнього нерівноважного стану.

Метастабільність інварних стопів по відношенню до α -фази. Спроби пояснити аномалії інвару впливом об'ємного ефекту під час $\gamma \leftrightarrow \alpha$ -перетворення робилися давно. Але після уточнення діаграми стану, було встановлено, що воно не спостерігається в стопах Fe-Ni з масовою часткою Нікелю більше 34% ні за яких температур, тоді як у класичному стопі «інвар» Ні становить 36%, а в стопі «платиніт» — 42%. У зв'язку з цим, питання про вплив $\gamma \leftrightarrow \alpha$ -перетворення на основні інварні властивості стопів Fe-Ni було знято з обговорення [18]. Разом з тим, питання про метастабільність інварних стопів по відношенню до α -фази залишається актуальним. Потрібно відмітити, що за довготривалого відпалу стопів Fe-Ni з 30–40% Ni за 400°C спостерігалася змішана структура α - і γ -фаз різних складів [1]. Але за менших температур і генерації вакансій порівняно швидко виникала структура з двома γ -фазами [14].

Проаналізуємо можливу роль цих двох рівноважних станів на формування властивостей нерівноважного аустеніту.

Якщо припустити, що у нерівноважному аустеніті головну роль відіграє тенденція до хемічної атомової взаємодії, то ця взаємодія, як видно з рис. 3, веде до зменшення параметра ґратниці. Максимально можлива зміна об'єму під час переходу від нерівноважного до абсолютно рівноважного стану ($\text{Fe}_3\text{Ni} + \text{FeNi}$) для інвару Fe–36Ni становить $\cong 1\%$. Невідомо, як з температурою може змінюватися характер такої взаємодії. Щоб компенсувати теплове розширення через ангармонічні коливання атомів через нагрівання, хемічні сили мають збільшуватися та стискати тіло. З охолодженням, навпаки, хемічна взаємодія мала б зменшуватися, щоб його розширити.

Щоб відповісти на це питання, треба розглянути можливу дію цих сил на зразок у сильному магнетному полі. Відомо, що вимушена магнетострикція інварних стопів Fe–Ni є аномально великою і має додатній знак. І це треба пояснити. Хемічна ж взаємодія, як видно з досліду (див. рис. 3), має протилежний знак величини зміни об'єму. Це означає, що і зі зміною температури хемічні сили не допомагатимуть реальній зміні об'єму зразка, а можливо, навпаки, будуть протидіяти його змінам.

Припустимо тепер, що у нерівноважному аустеніті важливу роль відіграє тенденція до розширення ґратниці з охолодженням за рахунок виникнення α -фази. Доведено, що за низьких температур у стопів Fe–Ni у магнетному полі можливий магнетний мартенситний $\gamma \rightarrow \alpha$ -перехід [2–5]. В деяких стопах Fe–Ni–C такий магнетний перехід спостерігається і без магнетного поля [4]. Вважається, що центрами росту цих мартенситних кристалів, як в магнетному полі, так і без нього, є магнетні неоднорідності з дезорієнтованою магнетною структурою, розміри яких перевищують критичні [5]. Відомо, що розмір магнетних неоднорідностей у стопах Fe–Ni в своїй більшості становить $\cong 1$ нм, що менше критичного (за нашими оцінками розмір критичного зародку мартенситу може становити $\cong 2$ нм [5]). Магнетні неоднорідності з дезорієнтованою магнетною структурою в оточувальній феромагнетній основі γ -фази нижче точки Кюрі мають підвищену енергію. Ці неоднорідності мають у своєму складі більшу кількість атомів Феруму, ніж сусідні феромагнетні ділянки. Для них енергетично вигідно перейти у феромагнетну колінеарну структуру — ідеально, у феромагнетну α -фазу (ОЦК) з більшою міжатомовою віддаллю [2–4]. Тобто перетворення в них може йти за схемою, яка знаходиться в температурному інтервалі від точки Кюрі T_c до мартенситної точки M_s , за якої мартенситні зародки (магнетні чи то дислокаційні) досягають критичного розміру. В цьому температурному інтервалі для обговорюваних магнетних (концентраційних) неоднорідностей такий процес може бути повністю оборотним. Він стає необоротним тоді, коли зародки мартенситу перет-

ворюються у центри росту мартенситних кристалів.

Отже, магнетні неоднорідності з дезорієнтованою магнетною структурою в аустеніті інварних стопів Fe-Ni в достатньо широкому температурному інтервалі можуть відігравати роль стиснутих пружних елементів усередині феромагнетної γ -фази, яка теж не є ідеальною колінеарною магнетною структурою.

Сильне магнетне поле в області парапроцесу й охолодження нижче точки Кюрі збільшують намагнетованість стопів Fe-Ni завдяки відповідній орієнтації їхніх атомових магнетних моментів і тим самим збільшують об'єм аустеніту. Воднораз зростає ступінь переохолодження γ -фази, об'єм якої «підштовхується» до збільшення численними ділянками неоднорідностей, готових до $\gamma \rightarrow \alpha$ -переходу.

Таким чином, інварні аномалії стопів Fe-Ni можуть бути пояснені нерівноважністю високотемпературної γ -фази по відношенню до α -фази та її складною, неоднорідною магнетною структурою.

ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА

1. В. Л. Седов, *Антиферромагнетизм гамма-железа. Проблема инвара* (Москва: Наука: 1987).
2. И. В. Золотаревский, *Новые материалы и технологии в металлургии и машиностроении*, № 2: 22 (2020).
3. I. V. Zolotarevsky, M. O. Schetinina, and O. I. Zolotarevsky, *Physics of Metals and Metallography*, **122**: 127 (2021).
4. І. В. Золотаревський, *Металлофиз. новейшие технол.*, **44**, № 2: 159 (2022).
5. І. В. Золотаревський, В. Ю. Ольшанецький, М. О. Щетініна, *Металлофиз. новейшие технол.*, **45**, № 5: 699 (2023).
6. В. Ю. Ольшанецький, І. В. Золотаревський, *Нові матеріали і технології в металургії і машинобудуванні*, № 2: 107 (2022).
7. С. В. Вонсовский, *Магнетизм* (Москва: Наука: 1971).
8. С. В. Григорьев, *Исследование критических явлений вблизи точки Кюри в инварных железо-никелевых сплавах поляризованными нейтронами* (Автореф. дис. ... канд. физ.-мат. наук) (Санкт-Петербург: 1998).
9. А. З. Меньшиков, В. А. Шестаков, *Физ. мет. металловед.*, **43**, № 4: 722 (1977).
10. В. И. Гоманьков, Е. В. Козис, Б. Н. Мохов, *Доклады АН СССР*, **225**: 807 (1975).
11. В. А. Макаров, И. М. Пузей, Т. В. Сахарова, О. В. Басаргин, *ЖЭТФ*, **88**, № 4: 1406 (1985).
12. Л. Д. Ворончихин, Э. А. Завадский, И. Г. Факидов, *Физ. мет. металловед.*, **20**, № 5: 793 (1965).
13. Е. И. Кондорский, В. Л. Седов, *ЖЭТФ*, **35**: 1579 (1958).
14. A. Chamberod, J. Laugier, and J. M. Penisson, *J. Magn. Magn. Mater.*, **10**: 139 (1979).
15. K. B. Reuter, D. B. Williams, and J. I. Goldstein, *Metall. Trans. A*, **20**, No. 4: 719 (1989).
16. L. J. Swartzendruber, V. P. Itkin, and C. B. Alcock, *J. Phase Equilibria*, **12**,

- No. 3: 288 (1991).
17. J. R. Guimaraes, J. Danon, R. B. Scorzelli, and I. S. Azevedo, *J. Phys. F: Metal Physics*, **10**: L197 (1980).
 18. К. П. Белов, *Упругие, тепловые и электрические явления в ферромагнитных металлах* (Москва–Ленинград: ГИТТЛ: 1951).

REFERENCES

1. V. L. Sedov, *Antiferromagnetizm Gamma-Zheleza. Problema Invara* [Antiferromagnetism of Gamma Iron. The Invar Problem] (Moskva: Nauka: 1987) (in Russian).
2. I. V. Zolotarevskiy, *Novyye Materialy i Tekhnologii v Metallurgii i Mashinostroenii*, No. 2: 22 (2020) (in Russian).
3. I. V. Zolotarevsky, M. O. Schetinina, and O. I. Zolotarevsky, *Physics of Metals and Metallography*, **122**: 127 (2021).
4. I. V. Zolotarevs'kyy, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **44**, No. 2: 159 (2022) (in Ukrainian).
5. I. V. Zolotarevs'kyy, V. Yu. Ol'shanets'kyy, and M. O. Shchetinina, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **45**, No. 5: 699 (2023) (in Ukrainian).
6. V. Yu. Ol'shanets'kyy and I. V. Zolotarevs'kyy, *Novi Materialy i Tekhnologiyi v Metalurgiyi i Mashynobuduvanni*, No. 2: 107 (2022) (in Ukrainian).
7. S. V. Vonsovskiy, *Magnetizm* [Magnetism] (Moskva: Nauka: 1971) (in Russian).
8. S. V. Grigor'ev, *Issledovanie Kriticheskikh Yavleniy vblizi Tochki Kyuri v Invarnykh Zhelezo-Nikelevykh Splavakh Polyarizovannymi Neitronami* [Investigation of Critical Phenomena near the Curie Point in Invar Iron–Nickel Alloys by Polarized Neutrons] (Thesis of Disser. for Cand. Phys.-Math. Sci.) (Saint Petersburg: 1998) (in Russian).
9. A. Z. Men'shikov and V. A. Shestakov, *Fiz. Met. Metalloved.*, **43**, No. 4: 722 (1977) (in Russian).
10. V. I. Goman'kov, E. V. Kozis, and B. N. Mokhov, *Doklady AN SSSR*, **225**: 807 (1975) (in Russian).
11. V. A. Makarov, I. M. Puzey, T. V. Sakharova, and O. V. Basargin, *ZhETF*, **88**, No. 4: 1406 (1985) (in Russian).
12. L. D. Voronchikhin, E. A. Zavadskiy, and I. G. Fakidov, *Fiz. Met. Metalloved.*, **20**, No. 5: 793 (1965) (in Russian).
13. E. I. Kondorskiy and V. L. Sedov, *ZhETF*, **35**: 1579 (1958) (in Russian).
14. A. Chamberod, J. Laugier, and J. M. Penisson, *J. Magn. Magn. Mater.*, **10**: 139 (1979).
15. K. B. Reuter, D. B. Williams, and J. I. Goldstein, *Metall. Trans. A*, **20**, No. 4: 719 (1989).
16. L. J. Swartzendruber, V. P. Itkin, and C. B. Alcock, *J. Phase Equilibria*, **12**, No. 3: 288 (1991).
17. J. R. Guimaraes, J. Danon, R. B. Scorzelli, and I. S. Azevedo, *J. Phys. F: Metal Physics*, **10**: L197 (1980).
18. К. П. Белов, *Упругие, Тепловые и Электрические Явления в Ферромагнитных Металлах* [Elastic, Thermal and Electrical Phenomena in Ferromagnetic Metals] (Moskva–Leningrad: GITTL: 1951) (in Russian).

PACS numbers: 07.05.Kf, 61.50.Ks, 61.72.Ff, 62.20.fg, 64.70.kd, 64.75.-g, 81.30.Kf

The Relationship between Chemical Composition of the Alloy and the Parameters of the Martensitic Transformation in NiTi Alloys

Yu. M. Koval, V. V. Odnosum, T. G. Sych, G. S. Mogyl'nyy,
V. V. Burtsev, and A. Yu. Sezonenko*

*G. V. Kurdyumov Institute for Metal Physics, N.A.S. of Ukraine,
36 Academician Vernadsky Blvd.,
UA-03142 Kyiv, Ukraine*
*LLC 'Engineering Company — SAS',
13 Myroslav Popovych Str.,
UA-03142 Kyiv, Ukraine

Today, shape-memory alloys have already taken their place in various fields of science and technology. The most used alloy is titanium nickel or nitinol. When manufacturing alloys based on NiTi in order to use them for various products, it is necessary to know the conditions, under which it is possible to obtain alloys with previously known parameters of the phase transformation. In the work, the dependence between the Ni/Ti ratio, preliminary thermomechanical treatment (TMT) and the temperature of the beginning of the martensitic transformation (M_s) is obtained.

Key words: direct and reverse transformations, shape-memory effect, vacuum induction melting, vacuum arc melting, additive methods.

Нині стопи з пам'яттю форми вже зайняли своє місце в різних галузях науки та техніки. Найбільш використовуваним є нікелід титану або нітинол (NiTi). Для виготовлення стопів на основі NiTi потрібно знати умови, за яких можна одержати стопи із заздалегідь відомими параметрами фазового перетворення, чому і присвячено дану статтю. В роботі одержано залежність між співвідношенням Ni/Ti, попереднім термомеханічним обробленням (ТМО) та температурою початку мартенситного перетворення (M_s).

Corresponding author: Yuriy Mykolayovych Koval
E-mail: koval@imp.kiev.ua

Citation: Yu. M. Koval, V. V. Odnosum, T. G. Sych, G. S. Mogyl'nyy, V. V. Burtsev, and A. Yu. Sezonenko, The Relationship between Chemical Composition of the Alloy and the Parameters of the Martensitic Transformation in NiTi Alloys, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, 45, No. 11: 1293–1309 (2023). DOI: [10.15407/mfint.45.11.1293](https://doi.org/10.15407/mfint.45.11.1293)

Ключові слова: пряме й обернене перетворення, ефект пам'яті форми, вакуумна індукційна плавка, вакуумна дугова плавка, адитивні методи.

(Received 13 October, 2023; in final version, 14 November, 2023)

1. INTRODUCTION

Today, the industrial production of nitinol is carried out using two traditional methods of melting, namely vacuum induction melting (VIP) and vacuum arc melting (VAM). The best generalization of the traditional production process is given in [1]. The most modern methods, namely, selective laser melting and production of nitinol using additive manufacturing are described in [2] and [3], respectively. Induction melting allows obtaining homogeneous samples. However, it is necessary to conduct an analysis of both pure components and final castings for oxygen and carbon content [1], since melting is performed in copper water-cooled or graphite crucibles. For example, NiTiMet Company Group [4] in the material posted on the website claims that the optimal conditions for obtaining TH1 and TH1-HK nitinol (which is used in medicine) are the presence of a vacuum with a residual gas pressure of 0.0001 mm Hg, the melting itself should be carried out in vacuum-arc furnaces with a consumable electrode, vacuum-arc crucible furnaces with a non-consumable electrode, vacuum furnaces with induction heating (which provide garnish melting), electron beam furnaces, plasma arc furnaces. According to [1], the most harmful impurities in nitinol castings are carbides and oxides. Samples after VAM are considered cleaner. After smelting, the next step in casting processing is the destruction of the cast structure. Such destruction occurs due to heat treatment using hot deformation at temperatures of 850–950°C, and then, cold deformation is carried out with the aim of obtaining a product or semi-finished product (rolled sheets or wire).

According to [1], the process of processing a cast nitinol sample is as follows: 1) hot deformation process (rolling, extrusion) at a temperature of 850–950°C. After it, the sample is cooled in air; 2) the cold deformation process, which consists of two parts: the first is the cold deformation itself (cold rolling or obtaining the wire by drawing through the dies, and the degree of deformation can reach 45%), and the second is a specific heat treatment after the cold deformation process.

Thus, the first stage is the production of the casting; the next step is the thermomechanical processing of the casting in order to obtain rolled steel, wire, and tubes. In addition, powders for the production of various products can be produced from castings in various ways using powder metallurgy methods. It should also be noted that nitinol powder is used for 3D printing [5].

Schematically, the technology for the production of nitinol semi-

finished products can be represented according to the scheme: melting + thermomechanical treatment (rolling + heat treatment).

An important position for controlling the acquisition of the required properties is the maintenance of the given ratio between nickel and titanium (Ni/Ti). According to the considerations presented by the authors [1], a deviation of 0.1 at.% in the Ni/Ti ratio causes a deviation in the transformation temperatures by 5–10°C. In order to use a nitinol product for the needs of the human body, it is sometimes necessary to ensure the accuracy of the transformation temperatures up to 2°C.

In electrical engineering and cybernetics, the 'black box' method is used [6]. The production of nitinol, or another alloy with shape memory, can be imagined as a black 'box system'. Such systems have an 'input' for inputting information and an 'output' for displaying work results. The state of the outputs usually functionally depends on the state of the inputs. If the working mechanism is not important, then, the dependence of the results on the input data is usually known; the concept of a 'black box' is used in order not to be distracted by the internal structure. We are going to assume that the ratio between the components is an input parameter, and the characteristic temperature of the beginning of the direct transformation, respectively, is the output. Thus, the task of obtaining a semi-finished product with predetermined values of functional properties is reduced to establishing a relationship between input and output parameters. The semi-finished product production scheme, based on the 'black box', will look like in Fig. 1. Analysis of the behaviour of the connection between the input of the 'black box' and the output is the 'model of nitinol production'. Moreover, a mathematical model are described such a relationship between input and output parameters. This model reflects the production process. According to [6], the equation can be considered as such a model:

$$y = \varphi(x), \quad (1)$$

where y is the output parameter: the temperature of the beginning of the martensitic transformation of M_s [°C], and x is the input parameter: the ratio between Ni/Ti.



Fig. 1. Scheme of the 'black box' for the production of nitinol.

The main goal of this work is to establish the appearance of a mathematical model of the connection between input and output, or a model that describes the influence of the ratio between alloy elements and the temperature parameter of the martensitic transformation.

The issue of predicting phase transformation parameters taking into account changes in chemical composition and various thermomechanical developments is described in [7].

In [7], the authors used an interpreted boosting surrogate model of machine learning (ML) to predict the characteristic transformation temperatures in alloys that exhibit the shape-memory effect, and the prediction accuracy is 95%. The authors of this work also take into account the influence of heat treatment of the rolled samples of alloys, extrusion parameters on the transformation parameters in the alloy. With the help of Shapley values, the influence of the importance of these parameters on the transformation temperature has a certain quantitative assessment. The value of the article [7] is that the authors carried out a quantitative assessment of the influence of various parameters on the transformation temperature, and determined the 'weighted importance' of each factor in relation to the transformation temperature. In this way, the authors predict alloys that demonstrate the ability to restore shape. It should also be noted the analysis of the problem of 'discovery of new alloys that are able to restore shape', conducted by the authors of this work. They argue that when studying alloys, the 'traditional discovery' consists in working within a system of compromises, namely, to obtain some characteristics, we degrade others. When creating an alloy, the optimal composition is sought according to the principle: we select the elements to provide the property that we consider the main one, but greatly suppress others. A brief illustration of the development of alloy design is given in [8]. At first, one matrix base element is used, striking examples are alloys based on copper or iron. The second element was added to improve certain properties of the main one. According to the reasoning of the authors [8], metal-matrix composites and intermetallic compounds began to develop more intensively from the 1970s of the last century. In the form of a matrix, traditional aluminium alloys were used, then alloys based on Ti-Al, Ni-Al, Fe-Al and others, and third and fourth elements were added to them. The use of rapid solidification technologies has led to the creation of alloys with many components. The principle of selection of elements to certain base elements for rapid solidification technologies was the selection of elements that contribute to the creation of a fine-grained structure, or contribute to the appearance of an amorphous phase. Having cited all the above considerations, the authors proposed a new concept of creating multicomponent alloys, the constituent elements of which are introduced into the alloy in equal molar fractions. It was expected that the alloys would be brittle due to the

formation of many intermetallic compounds, but the result turned out to be different. The obtained compounds turned out to be more stable due to the large entropy of mixing. The theoretical basis for the creation of multicomponent alloys is Boltzmann's hypothesis about the relationship between the entropy of a system and the number of its possible microstates or the complexity of the system. The result of using this approach was the creation of high-entropy multicomponent alloys using the concept of configurational entropy. Examples of such alloys are given in work [8]. High-entropy alloys demonstrate [9] martensitic transformation and the ability to restore shape. In [7], the authors rightly noted that changes in the chemical composition and/or microstructure parameters (*i.e.*, parameters of thermomechanical processing and the alloy production method) affect the parameters of the martensitic transformation. The task of creating multicomponent alloys requires the creation of work in a multidimensional, nonlinear, highly singular mathematical space. Moreover, in such a space, it is necessary to carry out point studies, which is quite expensive. The authors [7] also analyse the change of the chemical component of the alloy design and come to the conclusion that by changing the 'chemistry' it is possible to achieve undesirable properties. They also analyse the use of combinatorial approaches, but find a drawback there, which consists in the complexity of processing the multidimensional and multielement space of multielement multifunctional alloys. They also indicate the complexity of first-principle calculations. In general, according to them, today's models allow analysing models for the creation of alloys only within the framework of some alloy systems. The surrogate model created by them will make it possible to make such a 'design' for many systems, while separately taking into account the weight of the chemical factor and factors of thermomechanical processing. Consider a surrogate CatBoost model for predicting recovery temperatures.

Selection of data: step 1 is the formation of data on chemical composition (the data of binary NiTi alloyed NiTi were used for the analysis, resolution of chemical composition 0.1 at.%; step 2 is taking into account the parameters of thermomechanical processing: heat treatment, rolling, extrusion; step 3 is the data processing: the results of both steps are entered into the list of primary parameters for ML of the surrogate model (actually, the result of the model was the phase transformation temperatures); step 4 is sifting out clearly unsuitable data and forming a 'reliable set'.

Training and Building a Strong Algorithm. As a result of the analysis, the authors established that the CatBoost model is optimal for ML, and the previous history of the ML algorithm, evolutionary methods, and Bayesian optimization hyper parameters were used. Thus, this model can be used to design alloys with given MT (martensitic transformation) parameters.

With the help of Shapley values, the importance of the influence of various factors of thermomechanical processing is taken into account. The authors of this paper really successfully predicted the phase transformation parameters for a number of nitinol-based alloys. Thus, ML is a promising direction for forecasting transformation parameters. However, there are a number of issues related to the optimal formation of the input data set, the creation of the error function, and other issues that are quite difficult. It is difficult to select data, since they must be taken from a large number of works, the authors of which studied various issues, and therefore there will be a difference in the methods of manufacturing alloys, types of thermomechanical processing, which will complicate the process of learning the model

In our work, we tried to simplify the forecasting process and simply process the existing data using a linear polynomial. Such work will allow us to see the simplest picture of alloy production and the creation of the necessary phase transformation parameters by changing the chemical composition and TMT parameters. The values of the coefficients of the polynomial will indicate the 'weight' of the TMT parameters and chemical composition.

2. EXPERIMENTAL DETAILS

Alloys for research were produced using arc melting in an argon atmosphere. The weight of the casting was 30 g, pure Ni, Ti components with a purity of 99.99% were used as filler materials. Analysis of the chemical composition after melting was carried out with the help of x-ray spectral analysis (x-ray fluorescence spectrometer VRA 20 method of x-ray analysis, ГОСТ 28033-89). After production, the alloys were examined in the cast state and after a series of thermomechanical treatments (TMT): 1) holding at 500°C for 5 hours and quenching in water at the temperature of 20°C; 2) hot rolling at the temperature of 900°C, then, holding at 500°C for 5 hours, and quenching in water at the temperature of 20°C. The parameters of the phase transformation were estimated by measuring the dependence between the deformation caused by the action of the external load and the change in temperature, and the load is carried out using the three-point bending technique [10]. This one was done in a similar way in works [10, 11].

3. RESULTS AND DISCUSSION

3.1. As-Cast Conditions

The first series of studies was carried out with samples in the cast state. Table 1 shows the results of determining the parameters of di-

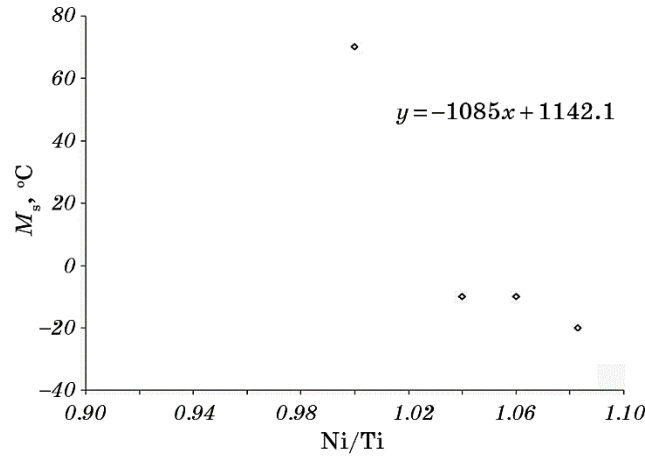
TABLE 1. Values of characteristic transformation temperatures for the studied alloys in the as-cast state of the NiTi system.

Composition	Ni/Ti	M_s , °C	M_f , °C	A_s , °C	A_f , °C
Ni ₅₀ Ti ₅₀	1	70	40	73	100
Ni ₅₁ Ti ₄₉	1.04	-10	-90	-50	15
Ni _{51.5} Ti _{49.5}	1.06	-10	-160	-160	20
Ni ₅₂ Ti ₄₈	1.083	-20	-150	-150	35

rect (martensitic) and reverse (austenitic) transformation in the cast state, and Fig. 2 shows the dependence between the temperature of the beginning of the direct transformation of M_s and the ratio between nickel and titanium $M_s = f(\text{Ni/Ti})$, where Ni/Ti is the ratio between nickel and titanium, M_s is temperature of the beginning of direct transformation, M_f is temperature of the end of direct transformation, A_s is temperature of the beginning of reverse transformation, A_f is temperature of the end of reverse transformation. The analysis of these data with the help of linear approximation led to the creation of equation (2), which, in our opinion, most likely has a linear character and reflects the melting process. In further consideration, we will try to confirm this assumption.

Analysing the data, we can suggest that in the as-cast state the polynomial has the following form:

$$y = -1085x + 1141.2. \quad (2)$$

**Fig. 2.** Dependence between the temperature of the beginning of martensitic transformation (M_s) and the ratio between nickel and titanium (Ni/Ti): $M_s = f(\text{Ni/Ti})$. Samples in the as-cast state without TMT.

3.2. After Thermomechanical Treatment

Based on our results, taking into account thermomechanical processing, polynomials of the dependences between the Ni/Ti ratio and the temperature of the beginning of the martensitic transformation were constructed, taking into account TMT (Fig. 3). The following heat treatments were carried out hot rolling of as-cast samples from a temperature of 900°C.

The following dependence was obtained:

$$y = -1217.1x + 1248. \quad (3)$$

Exposure of as-cast samples at 500°C for 5 hours with subsequent quenching in water:

$$y = 240x - 242.45. \quad (4)$$

Another series of TMT consisted of a combination of rolling and heat treatment, namely, as-cast samples were rolled from 900°C, and then the rolled samples were kept for 5 hours at a temperature of 500°C, followed by quenching in water at room temperature (RT):

$$y = 465.6x - 474.4. \quad (5)$$

To simplify the analysis, we summarize all polynomials in Table 2.

The most complete overview of NiTi alloys is given in the paper [11],

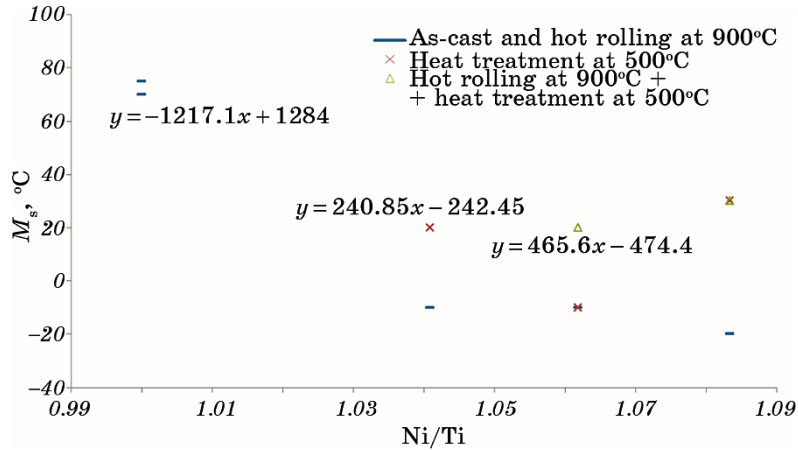


Fig. 3. Dependence between the temperature of the beginning of direct transformation (M_s) and the ratio between nickel and titanium (Ni/Ti): $M_s = f(\text{Ni/Ti})$. Samples after various thermal and thermomechanical treatments.

TABLE 2. Polynomials for the studied NiTi alloys after a series of thermomechanical and thermal treatments.

Thermomechanical or heat treatment	Connection polynomial	Reference
As cast condition	$y = -1085x + 1142.2$	
Rolling of as-cast samples from a temperature of 900°C	$y = -1217.1x + 1248$	
Exposure at 500°C for 5 hours with subsequent quenching in water	$y = 240x + 242.45$	
Rolling of cast samples from 900°C, rolled samples were kept for 5 hours at a temperature of 500°C, followed by quenching in room temperature water	$y = 465.6x - 474.4$	
Samples were hardened from 1000°C (linear part-on)	$y = -4088.6x + 4135.8$	Data for constructing the polynomial are taken from work [11]

and its authors used quenching from 1000°C in water at 20°C as heat treatment. Based on the data of this work, we also constructed a polynomial (6) of the dependence of the temperature of the beginning of the martensitic transformation on the ratio between Ni/Ti (the polynomial was constructed under the condition that the samples were quenched from 1000°C). It should be noted: if the polynomial is constructed according to all the data of the work [11], then, it is a polynomial of the second order (Fig. 4, Table 3):

$$y = -20031x^2 + 37891x - 17843. \quad (6)$$

As can be seen in Fig. 4, up to the ratio Ni/Ti ≈ 1 , the temperature M_s almost does not change, when going from 1 to 1.07, the dependence $M_s = f(\text{Ni/Ti})$ is linear. Since our studies were conducted in the same ‘linear range’ and the data we obtained are described by a linear polynomial using the data of work [11] in the range 1 to 1.07, such a section can be described by a linear polynomial (Table 2):

$$y = -4088.6x + 4135.8. \quad (7)$$

Thus, it can be concluded that when constructing the approximate dependence of $M_s = f(\text{Ni/Ti})$ as a linear function:

$$y = kx + b; \quad (8)$$

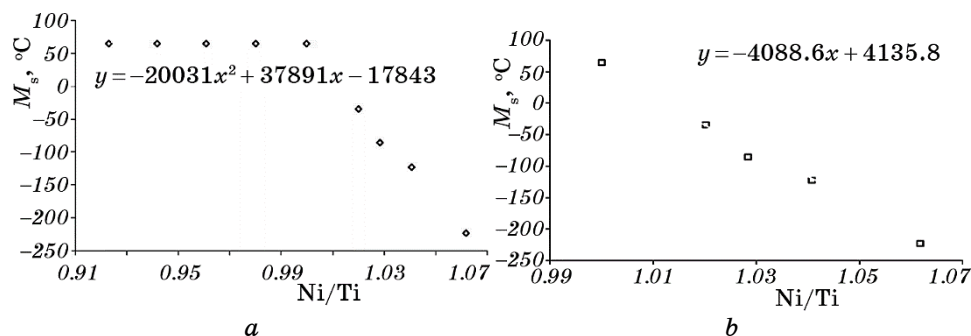


Fig. 4. The dependence between the temperature of the beginning of the direct transformation M_s and the ratio between nickel and titanium $M_s = f(\text{Ni/Ti})$ is constructed according to the data of [11]: entire ratio range Ni/Ti (a), only Ni/Ti = 0.99–1.07 (b).

in the latter, the coefficients k and b change depending on the previous history of the samples.

We also note that the coefficient k varies depending on the history of the sample's production. As can be seen from Tables 1 and 2, in the case of as-cast samples, $k = -1085$, and for hot rolled samples, changes it to -1217.1 ; hot rolled samples with additional annealing leads to a value of 465.6 .

The conducted microstructural studies revealed a change in the microstructure after rolling in relation to the as-cast state (Fig. 5). A change in grain shape is observed in the rolled sample. The average grain size changes slightly from the order of $30\text{--}55\text{ }\mu\text{m}$ in the as-cast

TABLE 3. Polynomials for the NiTi system alloys studied in the entire range of the Ni/Ti ratio and only its linear part.

Thermomechanical or heat treatment	Connection polynomial	Reference
Not specified by the author traditional production method	$y = -29104x^2 + 56201x - 27047$, entire range	[15]
Not specified by the author traditional production method	$y = -3471.7x + 3534.3$, linear part	[15]
10 hours of annealing at 1050°C and quenching in water, 30 hours of annealing at 600°C and quenching in water	$y = -3361.4x^2 + 6571.4x - 3145.2$, entire range	[16]
Additive manufacturing method	$y = -761.26x + 848.55$, linear part	
Quenching from 1000°C traditional production method	$y = -20031x^2 + 37891x - 17843$	[11]

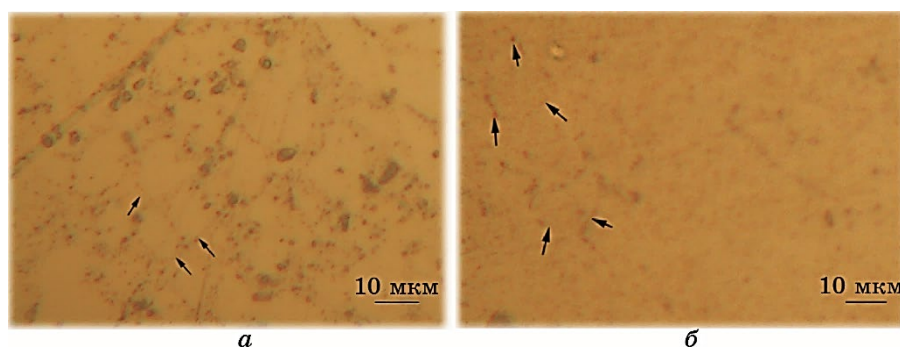


Fig. 5. Microstructure of as-cast alloy and after hot-rolling $\text{Ni}_{50}\text{Ti}_{50}$: in the as-cast state (a), after transverse hot-rolling (b).

state to the order of 25–35 μm after hot rolling, and there is an elongation of the grains in the rolling direction.

Therefore, it can be assumed that the change in the coefficient k is related to the change in the microstructure, and probably to the release of Ti_3Ni_4 particles due to the presence of the R phase, which is released during the annealing process, and the appearance of internal stresses that arise during the annealing process.

Let us consider the results of the authors of the work [12], where the alloy $\text{Ti}_{49.1}\text{Ni}_{50.9}$ was studied 1) in the as-cast state, 2) the samples in the as-cast state were subjected to hot rolling in the temperature range of 845–955°C, 3) the cast samples were rolled on hot and then subjected to a cold draft. It should be noted that the cast samples did not demonstrate the presence of texture, and the samples after hot deformation and cold deformation by broaching revealed the presence of texture in the direction of the deformation axis.

The authors of the work [12] pointed out another important application of nitinol castings of large sizes, namely as limiters of the movement of bridges, and such parts of bridges represent a massive casting after thermomechanical processing. Production of this casting consists of two parts: melting and heat treatment. The process of obtaining such a part of this production can be described with the help of our polynomial casting (2) and polynomial (5) a combination of rolling and thermomechanical processing. Let us consider them more carefully. Thus, the value of $k = -1085$, and $b = 1141.2$ in polynomial (2) describes 'obtaining a cast state', and after thermomechanical processing, these coefficients are $k = 465.6$, $b = -474.4$. Using both our results and the data of [12], it can be assumed that the change in the value of k and b reflects a change in the samples. Thus, according to our data, the appearance of texture was established, and this fact was also established in the work [12]. In addition, the release of Ti_3Ni_4 particles in the cast

samples is random, and rolling and additional annealing led to the coherence of the release of these particles and the appearance of a texture, $M_s = 40^\circ\text{C}$ after rolling and annealing and $M_s = 20^\circ\text{C}$ in the as-cast state (although it is difficult to determine due to the blurring of the peak on the presented results of dynamic mechanical analysis) [12]. The closest to this is our $\text{Ni}_{51.5}\text{Ti}_{49.5}$ alloy, which showed similar properties; it can also be assumed that the separation of particles in our case is also coherent. When comparing the data, it should also be considered that the crystallization in the authors of this work took place in a crucible with cooling with a furnace, and in our work, the crystallization took place in a copper water-cooled basin, so the comparison of the data is somewhat complicated, although overall, they correspond to situations.

It was found that a polynomial of linear form allows describing both the process of melting and obtaining a casting as well as the process of thermomechanical processing. The scheme of ‘polynomial operation’ is shown in Fig. 6.

A comparison of all the above dependences shows that the change in the values of k and b testifies to the influence of the particle release processes in different TMT regimes. In addition, the influence of internal stresses arising from rolling, as well as the presence of the R phase, which is probably released during the annealing process, should be taken into account.

It is necessary to mention the methods of additive technology, which were mentioned above. With the help of three-dimensional printing, you can get an almost ready-made product, when hiring, such a general opinion exists in the world today. The work [13] gives eight general steps that are included in the stages of production of a part using additive technologies: 1) creation of a 3D CAD model of the product, 2) converting the model into STL format, 3) transfer of the file to the equipment, on which the detail will be created using the method of additive technology, 4) machine settings, 5) production, 6) opening the machine and removing the part, 7) treatment to which the part is subjected after producing.

The authors of this work analyse the possibilities offered by additive technology for obtaining finished nitinol products that demonstrate the ability to restore shape at specified temperatures and have arbitrary mechanical characteristics. The work [13] also states that meth-

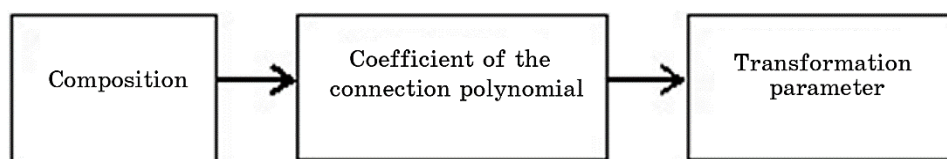


Fig. 6. Scheme of ‘work of the black box’.

ods based on laser melting are quite attractive for use. There are two main approaches: a) electron-beam melting (EBM); b) laser-beam melting (LBM). The main difference in the methods is that photons are used in LB instead of electrons in EBM as energy sources for powder melting. It is difficult to say which of the methods is more suitable, since they are quite similar in result. In work [14], a $\text{Ni}_{50.2}\text{Ti}_{49.8}$ test sample was studied, which turned out to be suitable for creating actuator. This sample demonstrated the presence of the shape-recovery effect and good functional properties.

Disadvantages include a lower fracture strain than a sample obtained by the traditional method. Moreover, the authors used binary nitinol powder for production. The authors of this work note that the production of NiTi is a rather complex process due to the high reactivity of the alloy and the formation of impurities enriched in oxygen Ti_2Ni and TiC .

Photographs of the microstructure of the alloy given in [14] show that it has the character of longitudinally applied layers. In a certain sense, the microstructure of nitinol in the VIM produced by the traditional method (Fig. 5, *a*) or VIM has grains conventionally, looking like 'balls', while the microstructure of the 'printed' material looks like 'bricks' [14], which have quite significant longitudinal dimensions (about 250 μm) and much smaller transverse ones (50–100 μm). Of course, these are very approximate estimates.

The authors of the work [15] believe that minimal changes in the chemical composition of nitinol create a significant impact on the properties. We slightly changed the data given by them by replacing the Ni content in the temperature dependence of M_s with the ratio between Ni and Ti. In Figure 7, it can be seen that when the ratio between Ni and Ti is of the order of 1, the dependence changes approximately to 1, the M_s temperature is practically independent of the ratio between

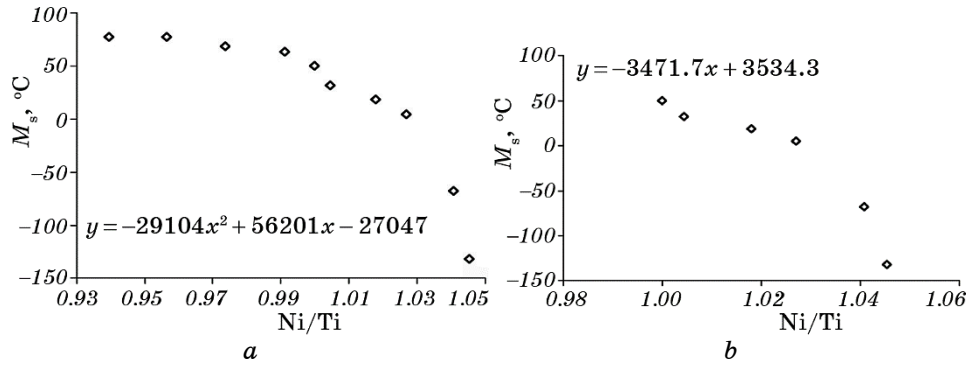


Fig. 7. Dependence between the temperature of the beginning of the direct transformation and the ratio between Ni/Ti [15]: the entire range of the Ni/Ti ratio (*a*), only Ni/Ti = 1–1.05 (*b*).

Ni and Ti and has an almost constant character (Fig. 7, *a*), and when $\text{Ni/Ti} = 1\text{--}1.05$, a fairly close to linear dependence is observed.

The authors of this work used nitinol powder from a pre-made casting as a material for printing. After the production of the samples, the following heat treatment was applied, annealing at 850°C for 15 minutes, followed by quenching in water. Then, in order to increase the temperature at the end of the reverse transformation, heat treatment was carried out at 350°C and 450°C for an hour, followed by quenching in water.

The authors believe that thermomechanical treatment allows controlling the transformation temperatures, the size of the powders affects the final concentration of oxygen in the powders and thus the transformation temperatures.

In work [16], the authors created 3D samples using the so-called (LENS = formation of a mesh using a laser) laser mesh method. In their work, the authors created a large number of samples from 48 at.% Ni-Ti to 51.6 at.% NiTi.

In this work ([16] in Fig. 4), the dependence of the characteristic transformation temperatures on the Ni content is shown, we slightly changed the form of the dependence and created the dependence of the M_s temperature on the change in the ratio between Ni and Ti (Fig. 8).

It should be noted that the authors of [16] printed the samples, and Ni powders and Ti powders were first mixed, and then they were exposed to the laser beam. Powders of pure elements served as raw materials in this case, while in previous works powders obtained from binary NiTi were used. The obtained samples were subjected to homogenizing annealing at 1050°C for 10 hours followed by quenching in water. After that, the samples were again kept at 650°C for 30 hours and quenched in water, and such heat treatment was required to lower the phase transformation temperature by forming the Ti_3Ni_4 phase. Ana-

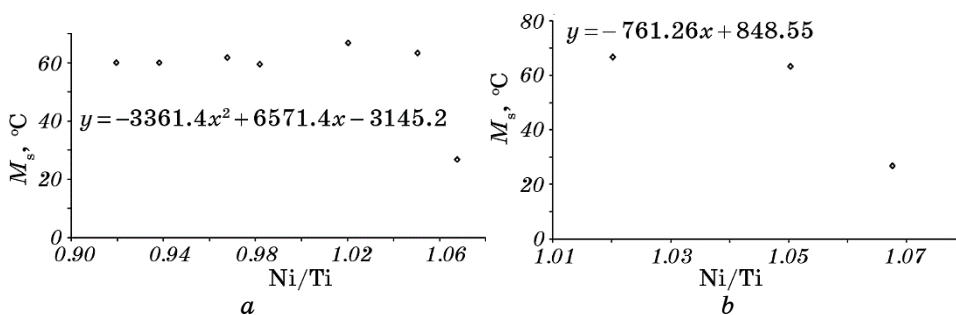


Fig. 8. Dependence between the temperature of the beginning of the direct transformation M_s and the Ni/Ti ratio $M_s = f(\text{Ni/Ti})$ [16]: the entire Ni/Ti ratio range (*a*), only $\text{Ni/Ti} = 1.01\text{--}1.07$ (*b*).

lysing Figure 8, it can be said that the dependence $M_s = f(\text{Ni/Ti})$ behaves in the same way as for samples obtained by the traditional method, that is, up to the ratio $\text{Ni/Ti} \approx 1$, the temperature of M_s can be considered conditionally constant, and after a linear section of temperature decrease is observed.

With the help of 'Excel' capabilities, we built a description of the data dependencies of the entire range of ratios with a second-order polynomial and separately for the linear part with an ordinary linear polynomial (Fig. 7). An examination of Fig. 7 shows that the behaviour of alloys obtained by additive methods is similar to alloys obtained by traditional methods.

In work [3], a review of works devoted to NiTi with shape memory obtained using additive methods was carried out. They believe that selective laser methods are promising for obtaining ready-made parts at once, especially parts of complex shape. They found that during the application of such methods for the manufacture of samples, evaporation of Ni is observed, which contributes to the formation of secondary phases containing Ni in their composition, and therefore changes the composition of the matrix and the temperature of the phase transformation. Conducting heat treatment after the additive method of obtaining does not completely solve this problem. It needs additional research. The use of polynomials to describe the production process and subsequent heat treatment is one of the ways to overcome such a shortcoming, since the analysis of polynomials will allow us to get closer to their optimal coefficients and, thus, adjust the parameters of technological processes.

In our work, alloys were studied in the cast state and the dependence $M_s = f(\text{Ni/Ti})$ was constructed (Table 1, Fig. 1), and the same alloys were studied after thermomechanical treatments (Table 2, Fig. 3). The analysis of these dependences allows us to note that an increase in the Ni/Ti ratio lowers the temperature of the beginning of the transformation, and the dependence $M_s = f(\text{Ni/Ti})$ is close to linear in nature, so a linear polynomial (2) was used for the description. We carried out the deviation of the chemical composition of the alloy from the specified (that is, what we wanted to get) using the x-ray fluorescence analysis method.

The casting was cut along the edges and samples were taken for analysis from two opposite extreme points of the casting, after which the average value was calculated, which was considered the real chemical composition. Our data indicate that, in this series of alloys, we lost Ti, and the maximum error in determining the chemical composition reached 0.57% wt. When analysing the error, all possible sources of its occurrence are taken into account, namely, error when weighing the charge, operator error, error in determining the chemical composition, and others. When determining the chemical composition, we determined the average value and operated with it as a real composition, although there is usually a certain dispersion of the chemical composi-

tion on the casting. It is difficult to compare such data, because the authors of other works do not fully cover this issue.

Analysis of Table 3 and Figs. 4, 7, 8 allows us to do the following considerations. Practically, consideration of the entire range of the ratio between Ni and Ti allows us to single out a certain point where $\text{Ni/Ti} \approx 1$, which is characterized by a break and the beginning of the linear dependence $M_s = f(\text{Ni/Ti})$ for both traditional and additive production methods. The question to which there is no answer yet is which polynomial is better to use to describe the process in the ‘black box’: power polynomial of at least the second order, which allows working in the entire range of compositions where MT occurs, or linear, which describes the data in the range interesting for production. As said above, when using ML methods, the authors [7] managed to predict the temperatures of phase transformations in a wide range of alloys using the surrogate CatBoost model using ML, taking into account the chemical composition and parameters of TMT. However, it is not entirely clear from this work what data the authors used, although this does not diminish the importance of the results of the work: the authors managed to predict the parameters of the transformation taking into account the chemical composition and TMT. This approach is quite complex and the question arises as to how much it can be applied in real production. We offer a simpler way of describing the production process using a linear polynomial in the range of Ni/Ti ratios ≈ 1 . It should be added that our approach could be applied when training algorithms in order to create strong algorithms in ML.

4. CONCLUSION

Based on our own research, a ‘black box’ model was proposed, with the help of which we obtained an empirical law of change in the temperature of the beginning of the martensitic transformation (M_s) from a change in the ratio between the Ni/Ti components in the form of a linear polynomial: $y = kx + b$. It is shown that when constructing the approximate dependence $M_s = f(\text{Ni/Ti})$ as a linear function, the coefficients k and b change depending on the previous history of the samples.

The analysis of literature data and the results obtained by us allows us to identify an inflection point in the dependence of $M_s = f(\text{Ni/Ti})$, which is located in the vicinity of the ratio $\text{Ni/Ti} \approx 1$.

The temperature of MT does not change in the $\text{Ni/Ti} \approx 0.9\text{--}1$ dependence interval and decreases linearly, when $\text{Ni/Ti} \approx 1\text{--}1.07$.

The analysis of literature data showed the similarity of the behaviour of the function $M_s = f(\text{Ni/Ti})$ for alloys obtained by traditional methods and additive methods.

The polynomials proposed in the paper can be used for the purpose of creating a strong machine-learning algorithm, and for adjusting the

processes of manufacturing and thermomechanical processing of alloys.

REFERENCES

1. L. Vahia, *Shape Memory Implants* (Springer: 2000).
2. X. Chen, K. Liu, W. Guo, N. Gangil, A. Siddiquee, and S. Kononov, *Rapid Prototyping J.*, **25**, No. 8: 1421 (2019).
3. E. Farber, J. Zhu, A. Popovich, and V. Popovich, *Materials Today: Proceedings*, **30**, Pt. 3: 761 (2020).
4. <http://www.niti-met.ru/niti.php>.
5. https://hwnanomaterial.com/memory-metal-nickel-titanium-niti-alloy-nanopowder_p75.html.
6. *Ehntsyklopediya Kibernetiky* [Encyclopaedia of Cybernetics] (Ed. V. Glushkov) (Kyiv: Holovna Redaktsiya Ukrayins'koyi Radyans'koyi Ehntsyklopediyi: 1973) (in Ukrainian).
7. S. Hossei Zadeh, A. Behbahanian, J. Brousek, M. Fan, G. Vazquez Tovar, M. Noroozi, W. Trehern, X. Qian, I. Karaman, and R. Arroyave, *Preprints.org. Computer Science and Mathematics. Artificial Intelligence and Machine Learning* (2023).
8. J. Yeh, S. Chen, S. Lin, J. Gan, T. Chin, T. Shun, C. Tsau, and S. Chang, *Adv. Eng. Mater.*, **6**, No. 5: 299 (2004).
9. G. Firstov, T. Kosorukova, Y. Koval, and V. Odnosum, *Materials Today: Proceedings*, **2**: S499 (2015).
10. L. V. Tikhonov, V. A. Kononenko, G. I. Prokopenko, and V. A. Rafalovsky, *Struktura i Svoistva Metallov i Splavov* [Structure and Properties of Metals and Alloys] (Kiev: Naukova Dumka: 1986) (in Russian).
11. K. Otsuka and X. Ren, *Prog. Mater. Sci.*, **50**: 511 (2005).
12. C. P. Frick, A. M. Ortega, J. Tyber, K. Gall, and H. J. Maier, *Metall. Mater. Trans. A*, **35**: 2013 (2004).
13. G. S. A. Peduk, S. Didibal, O. Harrysson, and S. Özbek, *International Symposium '3D Printing (Additive Manufacturing)' (April 3–4, 2017)* (Istanbul: Istanbul Technical University: 2017), p. 1.
14. H. Meier and C. Haberland, *Proc. of 5th Int. Conf. on Advanced Research in Virtual and Rapid Prototyping (Sept. 28–Oct. 1, 2012, Portugal)*, p. 291.
15. K. M. Horvay and C. T. Schable, *Mater. Sci. Technol. 2018 (Oct. 14–18, 2018, Columbus)*, p. 63.
16. J. Lee and Y. Shin, *Lasers Manuf. Mater. Process*, **6**, Iss. 1: 41 (2019).

PACS numbers: 62.20.F-, 62.23.St, 62.40.+i, 81.20.Hy, 81.20.Wk, 81.40.Lm, 83.50.Uv

Mechanisms of Structure Formation under Severe Plastic Deformation: A Review

A. V. Volokitin, E. A. Panin, and D. N. Lavrinyuk

*Karaganda Industrial University,
30 Republic Ave.,
101400 Temirtau, Republic of Kazakhstan*

Modern materials often have multicomponent alloys, whose properties are determined by their phase and structural composition formed as a result of previous thermomechanical processing. Therefore, the problem of managing the structural state occupies an important place in the overall strategy of developing new materials. Particular attention is drawn to phase transformations in ultrafine systems, in particular, in alloys subjected to severe plastic deformation. In this case, the sample size becomes an important parameter determining the physical properties of the substance and, in particular, its structural and phase compositions. Despite the considerable interest of researchers, until recently, it was not possible to achieve significant theoretical results in this area. Therefore, the development of modern models for describing structural transformations in heterogeneous systems and their application to ultrafine-grained materials seem promising and relevant.

Key words: severe plastic deformation, nanostructure, fragmentation mechanism, ultrafine-grained structure.

Сучасні матеріали часто являють собою багатокомпонентні стопи, властивості яких визначаються їхньою фазовою і структурною будовами, сформованими в результаті попереднього термомеханічного оброблення. Тому проблема управління структурним станом посідає важливе місце в загальній стратегії розроблення нових матеріалів. Особливу увагу привертають фазові перетворення в ультрадисперсних системах, зокрема, у стопах, що зазнали інтенсивної пластичної деформації. У цьому випадку розмір зразка стає важливим параметром, що визначає фізичні властивості

Corresponding author: Volokitin Andrey Valerievich
E-mail: a.volokitin@ttu.edu.kz

Citation: A. V. Volokitin, E. A. Panin, and D. N. Lavrinyuk, Mechanisms of Structure Formation under Severe Plastic Deformation: A Review, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, 45, No. 11: 1311–1335 (2023). DOI: [10.15407/mfint.45.11.1311](https://doi.org/10.15407/mfint.45.11.1311)

речовини і, зокрема, її структурно-фазову будову. Незважаючи на значний інтерес дослідників, до останнього часу не вдавалося домогтися значущих теоретичних результатів у цій галузі. Тому розвиток сучасних моделей для опису структурних перетворень у неоднорідних системах і застосування їх до ультрадрібнозернистих матеріалів видається перспективним і актуальним.

Ключові слова: інтенсивна пластична деформація, наноструктура, механізм фрагментації, ультрадрібнозерниста структура.

(Received 9 June, 2023; in final version, 10 September, 2023)

1. INTRODUCTION

The development of methods of severe plastic deformation (SPD) in recent years has expanded the process of evolution of metal systems up to the formation of nanostructured state. Many review papers [1–3], experimental [4–15] and theoretical papers [16–18] have appeared in this direction, including those using computer modelling, the authors of which, systematizing the results obtained, complementing and enriching each other, create a general picture of severe deformation of solids. Nevertheless, it should be recognized that today there is still no general physical model of matter evolution under plastic deformation.

Under the evolutionary model of a deformable solid, it is necessary to understand a set of laws and a description of the mechanisms that occur during plastic deformation. Such a model should make it possible to understand how a substance changes its structure under the influence of external mechanical influences at all stages of deformation and at all scale levels as well as how it degrades subsequently. However, in addition, such a model can become the basis for solving specific technological problems, in particular, the formation of nanoscale structures.

The evolutionary path of metal systems under deformation conditions largely depends on the nature of the material, the degree of interatomic bonding, elastic modules, the energy of packaging defects, the degree of alloying, the presence of second phases, the degree of metastability of the initial phases, temperature, the deformation degree and the stress state scheme.

At the same time, methods for obtaining materials with ultrafine-grained (UFG) and especially with nanocrystalline (NC) structure both in the past and now are characterized by high labour intensity and low productivity. Therefore, for their improvement, it is important to understand the process of formation of ultrafine grains during plastic deformation. Currently, there are many scientific ideas and corresponding models [19–21] devoted to this issue. In them, the formation of ultrafine grains is described at micro- or macrolevel. In the first case, grinding occurs due to the passage of the so-called ‘low tempera-

ture' dynamic recrystallization and/or phase transformations. In the second case, the grinding does not depend on the crystal structure of the workpiece but is the result of continuous shifts in the workpiece toward tangential stresses determined by the simple shear scheme. Note that there is no faultless evidence of the implementation of processes corresponding to the noted representations in these works and other works developing these representations.

In this paper, based on the analysis of literature data and own results, it is proposed to present, indicating the main points, the structure evolution of metallic materials under severe plastic deformation.

2. STRUCTURE FRAGMENTATION DURING DEFORMATION

The active development of methods of severe plastic deformation in recent years has been dictated primarily by the need to obtain a nanostructured state due to fragmentation of the initial grains. Most works in this direction discuss the fragmentation phenomenon as a process of discretionary boundary formation because of the dislocation interaction [22–24]. The fragmentation phenomenon is characterized for the first time as the dominant mode of defective structure evolution at the stage of advanced plastic deformation, leading to the organization of discretionary boundaries. To date, several models have been put forward to determine possible ways of fragment formation.

The fragmentation process begins with strain $\varepsilon \approx 0.2\text{--}0.3$. Further, as the strain increases, the transverse dimensions of the strips and cells in them decrease with respect to the direction of extraction. The longitudinal dimensions of the strip increase but not adequately to the elongation of the sample due to their splitting into parts due to local curvatures. Such curvatures are characteristic for many lamellar-type formations because of the influence of transverse disturbances on them [25]. The uneven distribution of strain over the cross-section of the material already at an early stage of deformation leads to the formation of various modifications of strip structures: deformation, transition and microstrips, differing in transverse dimensions. The largest transverse dimensions are deformation strips filled with several rows of enlarged cells; the smallest dimensions are microstrip in which there is one row of cells of minimal size. At the same time, the transverse dimensions of the microstrip coincide with the transverse dimensions of the cells contained in them; as a result, the longitudinal boundaries of the cells that coincide with the boundaries of the strips acquire, in contrast to the transverse boundaries of the cells, increased angular misorientation.

In Ref. [26], a slightly different view of the development of fragmentation is proposed, which is based on the regularities of the formation of band structures. The mechanisms of shear band formation,

the orientation of the boundaries of which differs from the orientations of the planes of light sliding, have not yet been fully elucidated. The fact of alternately changing the sign of the angle of disorientation of the crystal planes of neighbouring bands has not received a scientific explanation. The authors of [26] proposed a model for the formation of a nanostructure during deformation by equal-channel angular pressing (Fig. 1). However, the question of the mechanism of the reorientation band formation was not discussed in this work.

An interesting interpretation of the shear bands is given in [27], where, based on the consideration of the joint action of two sliding systems, the shear band begins at the intersection of the two sliding systems, *i.e.*, a stress mesoconcentrator arises, called ‘christon’, the carrier of lattice displacement quanta during shear deformation. Such a concentrator is able to polarize actively the medium at the mesoscale, creating an excessive dislocation charge of the opposite sign in the vicinity of the initial concentrator forming a dipole pair with the initial charge.

The conclusions made in [28] are largely consistent with the ideas about the formation of boundaries with discrete misorientation of mating regions in terms of the formation of dipole dislocation charges. When the dislocation dipole has a configuration of two flat dislocation clusters of different signs, the displacement field around such a charge represents a cylindrical bend (similar to the curvature of a tile).

Consequently, it can be imagined that during deformation, a periodic elastic displacement field arises which, under certain conditions, can

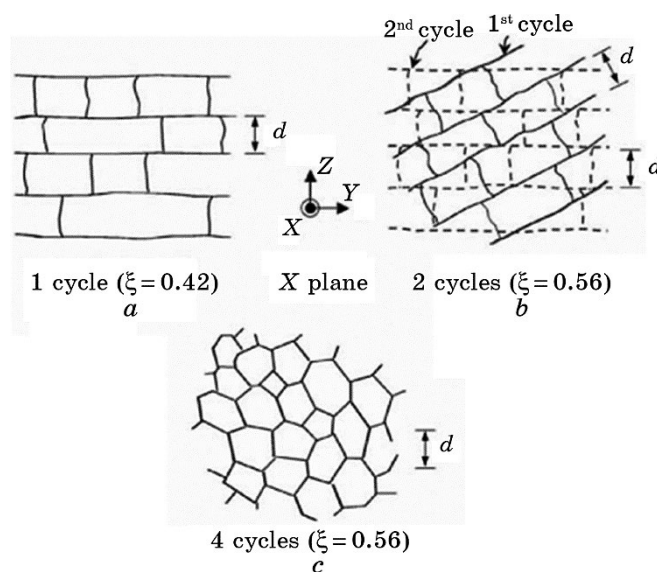


Fig. 1. Microstructural model showing grain refinement after: 1 (a), 2 (b) and 4 pressing cycles (c) [26].

relax into shear bands with alternating changes in orientation and non-crystallographic direction of the boundaries.

When the sample enters the matrix, it appears in the field of increasing gradient stresses. However, in addition, additional stresses arise in the material associated with the need to reorient the lattice to a favourable location of the planes of light sliding relative to the direction of external influence. This process causes the formation of dipole dislocation charges and the subsequent wave field of atom displacement, forming the bending of crystal planes.

In the new methods of severe plastic deformation, the stress state scheme assumes a change in the direction of external action and, in particular, the introduction of shear components. Changing the orientation of the planes of maximum shear stresses requires a new reorientation of the planes of light sliding in the material, thereby contributing to the grinding of grains.

The nature of fragmentation consists of the deformation grinding of the structure, which consists of splitting the initial grains into smaller disoriented areas separated by small- and medium-angle boundaries. At the same time, the misorientation angles θ increase with the growth of strain according to the linear law. In the works of V. V. Rybin and his followers determined that at temperatures below the recrystallization temperature, fragmentation patterns are universal and persist under any deformation methods for structural metals of any chemical composition, crystal structure and initial structure [29]. During fragmentation, the dislocation structure evolves during plastic deformation: increasing the density of uniformly distributed dislocations to 10^{12} m^{-2} ; the redistribution of dislocations (tangles, plexuses) and their annihilation and the density increases to 10^{14} m^{-2} ; the formation of a poorly oriented cellular structure separated by imperfect dislocation boundaries; the emergence of collective forms of movement of strong dislocations, the appearance of plastic reversals of one part of the crystal relative to the other.

In a deformed metal, with an increase in the degree of deformation, the density of defect increases. When the possibility of uncorrelated movement of individual dislocations is exhausted, the collective movement of interacting dislocations occurs due to the occurrence of rotational plasticity modes. At the first stages of fragmentation, fragments are formed in the structure, disoriented at small angles, with a developed substructure inside, as the deformation continues, the disorientation angles increase. The final stage of fragmentation is the formation of isotropic fragments, disoriented by large-angle boundaries and practically free from dislocations.

In essence, fragmentation is the result of plastic accommodation, the heterogeneity of structural defects evolves into a fragmented substructure consisting of dislocation subboundaries of deformation origin and

an internal space containing or not containing dislocations. To date, fragmentation processes have been well studied in austenitic steels, titanium, aluminium, and ferritic steels during cold deformation.

The article [30] is devoted to the theoretical and experimental study of grinding for various SPD processes (equal-channel angular pressing, high-pressure torsion, orthogonal cutting). The experimental results show that in the processes studied, there are some limits to grain grinding. An energy approach was used for theoretical research. It is assumed that the applied mechanical work is spent on increasing the energy of the defective microstructure (dislocations, vacancies; when constructing the model, this contribution is neglected), a change in the surface energy of the grains and an increase in temperature. It is assumed that grain sizes change because of two competing processes: grinding due to deformation (possible at room temperature) and growth due to thermally activated diffusion, a simple evolutionary relation is proposed to describe the change in grain size (an ordinary differential equation). When determining the temperature change, both adiabatic conditions and the possibility of heat energy runoff due to heat transfer to the environment are considered. The results of calculations of the change in the average grain size for aluminium, copper and nickel samples subjected to the specified SPD processes are presented.

Particular attention when considering grain-grinding processes is paid to the consideration of disclination and their interaction with dislocation ensembles [29]. The research results indicate the emergence of 'new' structures in the depths of the 'old' and the gradual absorption of the latter by the former. In particular, the grinding of the grain structure begins with the formation of dislocation and disclination walls, which cause the turns of parts of the crystallites relative to each other; the ongoing plastic deformation leads to an increase in the disorientation of crystallites, the formation of subgrains and new grains smaller than the original sizes. On the basis of the obtained data on the evolving microstructure, numerous so-called 'physically oriented' models are based, a significant part of which operates with continuous variables to describe the interacting dislocation and disclination substructures changing during deformation [31–34] of the process is the presence of a certain effect of metal hardening under the combined influence of plastic deformation and temperature. The changes in the structure of steel caused by riveting are usually stable and persist after double phase recrystallization $\alpha \rightarrow \gamma \rightarrow \alpha$, therefore, preliminary plastic deformation can play a significant role in the formation of the austenite structure during subsequent heat treatment. The acquisition of properties is influenced by the hereditary transmission of structural defects: the density of imperfections, fragmentation of the structure, as well as the grinding of austenitic grains.

The nature of the physical processes occurring at the high-pressure

torsion (HPT) in AA7075 alloy varies depending on the deformation mode. The predominant mechanism of relaxation of internal stresses in various true strains $e \leq 6.4$ is fragmentation, while the structure is crushed to nanoscale. The average grain size at $e = 6.4$ is 55 nm. At $e \geq 6.9$, another channel of elastic energy dissipation begins to operate in the alloy—low-temperature dynamic recrystallization. Unlike static recrystallization, in dynamic recrystallization, the nucleation and growth of new grains occurs during deformation and not after it as part of a separate heat treatment. Reducing the grain size increases the risk of grain boundary sliding at elevated temperature and reduces the mobility of dislocations in the material. The new grains are less deformed, which reduces the hardness of the material. Dynamic recrystallization allows obtaining new grain sizes and orientations, which can prevent the spread of cracks. Instead of deformation causing the destruction of the material, the deformation can initiate the growth of a new grain by absorbing atoms from neighbouring pre-existing grains. In this case, less defective grains with clear boundaries appear in a mixed structure consisting mainly of fragmented grains [35].

As described before, applying high levels of equivalent plastic strains at low temperatures via various SPD routes can drastically increase the density of statically stored and geometrically necessary dislocations. At first, during primary SPD passes caused by low strain levels, the structure of these dislocations is in the form of a tangle. However, by continuously repeating the SPD process and increasing the strain level, dislocations can interact and rearrange to form cellular structures in ultrafine or nanoscale ranges. In the following, more generations of dislocations *via* further straining can increase the density of dislocations through the cellular walls. This can increase the misorientation angle between the cells by gliding dislocations from the cells inside toward the relating walls and accordingly shifts these cellular structures from low-angle grain boundaries (LABs) toward more high-angle grain boundaries (HABs) [36]. In this case, the structural restorations for the severely plastic-deformed structures before and after post-annealing treatment are schematically demonstrated in Fig. 2, *a* and *b*, respectively.

3. GRAIN STRUCTURE REFINEMENT MODELS

In the article [37], it is assumed that the process of grain refinement in a polycrystal can be conditionally divided into three stages. At the first stage, the boundaries of the disoriented regions of the crystal lattice or blocks are formed. At the second stage, these boundaries turn into small-angle subboundaries of fragments. At the third stage, subboundaries develop into large-angle boundaries. With further deformation of the formed grains, the process is repeated until the for-

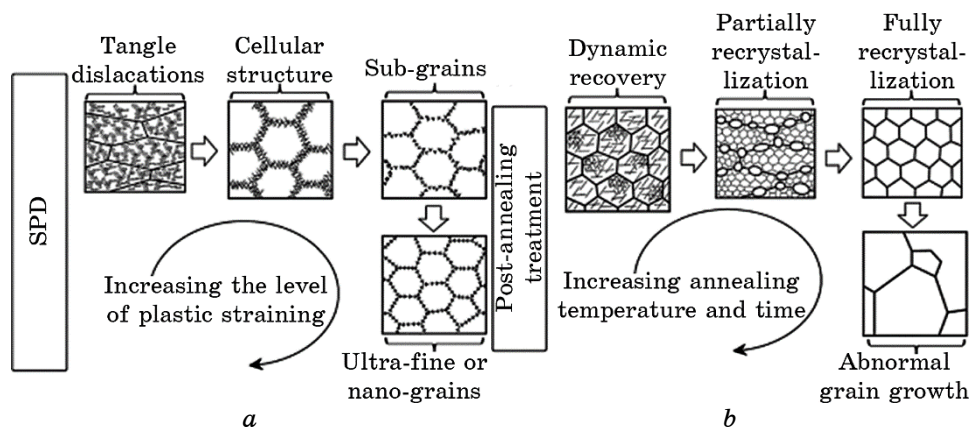


Fig. 2. Schematic plots illustrating the mechanisms for grain structural modification during: SPD treatment (a), post-annealing modification (b) [36].

mation of a nanostructured state with equiaxed grains. To describe the first two stages of grain fragmentation, the authors suggest the use of dislocation and declination models. Regarding the third stage, the development of large-angle boundaries, the authors propose the following analogy for consideration. The large-angle grain boundaries consist of regions with a structure characteristic of the crystal lattice and regions with a disordered structure characteristic of a supercooled liquid. The origin and development of large-angle grain boundaries in SPD is considered as a structural transformation, in which the volume fraction of the structure characteristic of a supercooled liquid becomes significant at the macrolevel. The distribution of atoms in the inter-grain space is described by two order parameters. In the local approximation of nonequilibrium thermodynamics, the evolution equations for the order parameters are obtained. Solutions describing the stratification of a homogeneous state with the formation of a spatially inhomogeneous distribution of order parameters at the grain boundary characteristic of fragmentation are considered.

The description of the above mechanisms, it seems, must necessarily be included in multilevel models for studying the deformation of polycrystalline metals and alloys. Of course, depending on the experimental data for a particular material and the SPD process, the set of grinding mechanisms considered can be supplemented.

The article [38] presents the results of a study of the SPD process of samples from materials with a lattice of b.c.c. and h.c.p. by equal channel angular pressing (ECAP) method and describes the optimal processing schemes for obtaining a fine-grained structure. The relationship between the change in the deformation trajectory and the grain-grinding process is investigated. It is concluded that it is neces-

sary to analyse the deformation at different levels to determine the most effective loading scheme.

The paper [39] analyses the results of a series of experiments to study the efficiency of the process of obtaining an ultrafine-grained structure in steel wire by the method of deformation nanostructuring according to the ‘drawing–torsion’ scheme. Because of metallographic analysis of the microstructure of the wire after the application of this method, a change in the main structural components (crushing, *i.e.*, grinding due to brittle destruction of cementite plates, reduction of the interplate distance in perlite) indicates the development of grinding processes of structural components of steel with an increase in the degree of deformation by torsion and the formation of an ultrafine-grained structure.

The articles [40–43] systematize experimental data on the properties of ultrafine-grained and nanostructured materials and discuss the current state of the problem of the theoretical description of the processes of obtaining a fine-grained structure. The authors emphasize that a comprehensive theory of this process has yet to be developed, since various modifications of traditional SPD methods can lead to effects that cannot be predicted within the framework of classical theories of plasticity.

The results of an experimental study and determination of the optimal (from the point of view of grain grinding) mode of ECAP of annealed copper samples are presented in [44]. It is based on the requirement to preserve in each passage the equality of the angle between the shear plane and the grain elongation plane to the angle between adjacent sliding planes of the h.c.p. lattice {111}. The angle of the channel break is set to 120°. The angles of rotation of the workpiece between 8 consecutive approaches are determined. As a result, a polycrystal with an average grain size of 55.5 nm, a high tensile strength and a large elongation to fracture was obtained.

A significant part of researchers considers the accumulation of excess internal energy in the material due to the generation of crystal lattice defects as the main reason for the change in the grain structure. In the mechanics of a deformable solid, accumulated inelastic deformations are usually used to assess the level of ‘defect’, the measure of which is the integral over the process time of the intensity of the plastic (viscoplastic) component of the velocity strain tensor. It should be noted that this measure does not have a clear physical meaning (expressed through the characteristics of the main mechanisms of inelastic deformation at the meso- and microlevels) [94]; the ‘transparent’ mechanical (geometric) meaning of this measure is only for the simplest loading of a macroform by uniaxial tension—compression, in this case it is equal to the longitudinal logarithmic deformation.

In addition, it is known that the behaviour of mono- and polycrystal-

line metals and alloys, the evolution of their defective structure at both macro- and meso- and microlevels is significantly influenced by the type of stress-strain state and the complexity of the loading process.

The internal energy accumulated during inelastic deformation relaxes because of activation of physical mechanisms of various structural-scale levels, the intensity of which depends on the ranges of parameter values describing the thermomechanical effects acting on the material under study. The relaxation of internal energy is accompanied, as a rule, by a significant restructuring of the micro- and mesostructure (including grain and dislocation structures). At relatively low deformation temperatures, the restructuring of the structure is carried out mainly due to mechanical influences. Under these conditions, intensive multiplication of dislocations, their interaction with each other, and self-organization lead to the formation of cellular, block-cellular, fragmented structures, reversals of fragments and subgrains relative to each other [45, 46] and eventually to a crushed 'new' grain structure.

From a geometric (kinematic) point of view, the change in the grain structure is associated with the reversals of individual parts of the grains relative to each other; when a certain value (usually 15°) is reached, the disorientation of the grain subdomains relative to the orientation of the 'mother' phase and neighbouring parts, these subdomains are considered separate grains. Models, in which along with translational degrees of freedom for material particles, rotational modes of motion are also introduced, appeared in continuum mechanics (primarily for elastic materials) in the early twentieth century [47].

Two different scenarios of the evolution of the grain structure in the SPD processes, which can be superimposed on the mechanism of crystallite refinement, are considered from the energy standpoint in [48, 49]. A common feature of the considered scenarios is their cyclicity. According to the first of them, the process of crushing (primary fragmentation) is replaced by primary recrystallization followed by secondary fragmentation, after which comes the stage of dynamic recrystallization. In the second scenario, after the primary fragmentation stage, alternating processes of amorphization and nanocrystallization follow. The authors note that the 'trajectory' of structural rearrangements is determined by factors such as temperature, the size of the dislocation Peierls barrier and their ability to diffuse rearrangements, and the energy difference of the crystalline and amorphous states. The evolution of the defect structure (point defects, dislocations), their interaction, restructuring, and the formation of new boundaries are considered as the driving force of the processes of crystallite change.

The transition to fragmentation and amorphization (and for some materials and/or deformation modes—to a solid-state phase transition) occurs after the possibility of relaxation of the supplied mechani-

cal energy is exhausted due to dislocation mechanisms and point defect flows. Grain sizes do not explicitly appear in the proposed model; another characteristic is introduced to describe the grinding process: the density of the boundaries.

To describe these mechanisms within the framework of phenomenological theories, models developed in terms of mechanical variables (stresses, inelastic deformations, strain gradients) are used, sometimes with the introduction of internal variables. With an increase in the processing temperature, the mechanisms caused by diffusion (atoms, vacancies, etc.) are activated, due to which return and recrystallization are realized, also leading to a change in the subgrain and grain structure.

A brief overview of the results of experimental studies and the main physical mechanisms of grinding is given in [50], which mainly considers studies of SPD at low temperatures, obviously lower temperatures, at which the recrystallization process becomes significant and solid-state phase transitions can be realized. Our article is devoted to the review of existing continuum models focused mainly on the description of changes in the grain structure under these conditions [51].

At the same time, the mentioned transformations can occur in metals and alloys in the SPD processes even at temperatures significantly different from the characteristic ranges of their realization under the action of only thermal factors. Due to the complexity of separating the various mechanisms, changes in the grain structure of the work, in which the latter are the result of the implementation of several mechanisms, will also be reflected in the review.

It is proposed to use a qualitative model based on the application of the first principle of thermodynamics (the law of conservation of energy) and the Landau theory of phase transitions to describe the SPD processes. In accordance with this, the terms responsible for the energy of various types of defects are introduced into the expression of internal energy along with elastic energy dissipated on plastic deformations and thermal (coming from outside the system) energies. At the same time, the main type of defects is considered high-angle grain boundaries, the formation of which determines the grinding of grains; the density of boundaries is taken as a quantitative measure of this type of defects.

The article [52] presents the viewpoint of Yu. M. Weinblat on the processes occurring in the alloys of the Al–Mg system. The formation of deformation textures in aluminium alloys is described as follows. At both high and low temperatures, the elementary mechanism of deformation of aluminium and its alloys is a shift along the plane $\{111\}$ in the direction $\langle 110 \rangle$. Sliding begins in the most favourably oriented grains, and then, as the stress increases, it spreads to all other grains. Shear deformation is accompanied by a regular rotation of the crystal lattice relative to external forces. In addition, each grain is affected by neighbouring grains, forcing it to change its shape in accordance with

the deformation scheme of the entire product or part of it. Because of coordinated turns with a degree of deformation of 30–50%, the grains acquire final orientations that do not change or change slightly with further deformation. The nature of the final orientations depends on the deformation scheme. Due to the symmetry of the deformation process, grains can take with equal probability one of several orientations symmetrical with respect to the main directions of deformation. The texture is usually described using these preferential orientations, otherwise called texture components.

Further in the article [53], mainly devoted to the review of the results of experimental studies of the mechanical behaviour of single-phase polycrystals at creep at elevated (in the vicinity of 0.5 homologous) temperatures, the issues of the formation and evolution of the subgrain structure are also considered. The subgrains begin to form at a transitional stage, and at the stage of steady creep, they form a stable and homogeneous structure. It is pointed out that the determining role for the formation of the subgrain structure of reproduction and self-organization of dislocations forming flat clusters and walls, which are further transformed into the boundaries of the subgrains, the latter have high mobility, which determines the growth processes of the characteristic sizes of the subgrains.

The microstructure of the deformed semi-finished product is formed by means of two processes: the gradual transformation of the original microstructure and the creation of new microstructure elements of deformation origin. The first process consists of changing the shape of the grains in accordance with the deformation scheme in a given cross-section zone and the second consists of the formation of new grain boundaries. There is a definition of grain as an area surrounded by a high-angle boundary (*i.e.*, a boundary with a misorientation angle of more than 10–15°) and containing no such boundaries within itself. In cast metal, dendrites meet this definition. The proof that new boundaries arise during deformation is the experiments on pressing and rolling single crystals, because of which they turned into polycrystals. The degree of hereditary influence of the original structure is the weaker, the more the process of formation of new boundaries is developed. New boundaries are formed in cases, where it is difficult to transform the initial shape of the grains into the final one and when there is a distinct texture in the workpiece that is very different from the texture of semi-finished products. The intensive formation of new boundaries is observed, for example, during the deformation of cast grains having a complex shape and with longitudinal sedimentation of the pressed workpiece. In the latter case, both factors are at work, since the texture of the pressing is very different from the texture of the precipitation.

If the grain elongation directions coincide during the first and second deformation (double pressing, rolling without edging), then, new

boundaries almost do not arise and new grain sizes are easy to calculate, knowing the old dimensions, scheme and degree of deformation. The formation of new boundaries is also unlikely when the grains in the workpiece are equiaxed, and there is no distinct texture [54].

4. MECHANISMS OF GRAIN REFINEMENT AT SPD

It is possible to distinguish several main features of structures obtained using SPD methods, which have a significant impact on the strength characteristics of the material.

The first feature is an increase in the density of defects in the structure and a decrease in the size of structural elements because of SPD. At the first stages of the formation of the UFG structure, with an increase in the density of dislocations in metals, a cellular structure is formed and fragmentation of the structure is observed. The structure formation occurs in the same way in other single-phase h.c.p. materials [55].

At low degrees of deformation, dislocations accumulate and tangles and plexuses of dislocations form; fragmentation of the structure is observed. The angles of misorientation of grain boundaries between fragments are less than 1° . As the degree of deformation increases, the size of the fragments decreases and a cellular structure is formed. With a further increase in the degree of deformation, dislocations are built into dislocation 'walls' and the formation of 'knife boundaries'. These boundaries have disorientations of the order of several degrees and are very long. Against the background of the developing cellular structure, microstrips and shear bands are formed, which contribute to the formation of the grain structure. Shear bands, as a rule, are formed inside clearly defined mesofields. The formation of microstrips leads to the fact that the initial grains are divided into separate sections where various sliding systems operate [56–58]. With an increase in the degree of deformation, the angles of misorientation of grain boundaries increase and an UFG structure with a smaller grain size and predominantly high-angle misorientation of grain boundaries is formed in the material (Fig. 3).

The second feature of the UFG structure of h.c.p. materials with low energy of packaging defects, which in particular include austenitic steels when deformed at relatively low temperatures or to high degrees of deformation, is the presence of deformation twins [58]. As the authors show [59], the presence of twins, their shape and size can also influence the hardening of the material. The size of the twins depends on the energy of the packaging defects, with its decrease, the size of the twins also decreases, reaching several nanometers [58]. As shown in [60], deformation twinning is also accompanied by the appearance of multiple secondary twins, which also contributes to the formation of UFG structures.

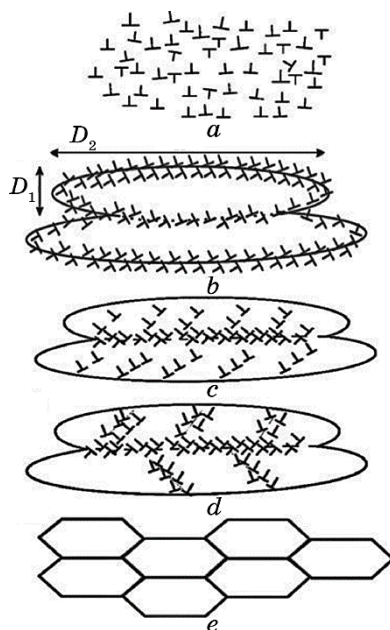


Fig. 3. Schematic illustration of microstructural evolution during severe plastic deformation: uniform distribution of dislocations (*a*), formation of elongated cells (*b*), blocking dislocations by subgrain boundaries (*c*), destruction of elongated subgrains (*d*), reorientation of subgrain boundaries and formation of ultrasmall grains (*e*) [57].

In Ref. [61], the effect of grain size on the process of deformation twinning was investigated. It is shown that, with a decrease in the size of the initial grains, deformation twinning can be suppressed. Accordingly, deformation twinning may be absent or present to a lesser extent in UFG states [62, 63].

During the formation of UFG structures, the dislocation density increases significantly, and dislocation hardening undergoes significant changes too. When the dislocation density in the metal exceeds 10^6 – 10^8 cm^{-2} , their elastic interaction with each other begins to affect, causing braking of sliding dislocations and, as a consequence, an increase in shear stresses. The main process of inhibition of mobile dislocations is considered to be their intersection with dislocations of the ‘forest’, *i.e.*, with dislocations that do not lie in the primary sliding plane of the moving dislocation. As a result, dislocation clusters are formed, creating elastic stress fields that gradually lock up the sources of dislocations.

Potential barriers caused by the interaction of dislocations can be divided into long- and short-range stresses. Long-range stresses are caused by elastic stress fields of dislocations and their groups. Short-

range stresses are associated with short-range forces acting at a distance of several lattice periods and arising at the intersection of dislocations, their splitting, the formation of thresholds, kinks, dislocation dipoles.

Adjacent to the theory of hardening by short-range stress fields are theories linking deformation hardening with braking of screw or mixed dislocations with the formation of thresholds on them as a result of mutual intersection. According to Gilman's theory, dislocation dipoles are formed when dislocations with thresholds move—stable pairs of closely spaced dislocations of the opposite sign, chains of vacancies and interstitial atoms that hinder the movement of other dislocations.

In Ref. [64], the main mechanisms of meso- and microstructure changes during hot deformation of samples from AA5052 and AA7050 alloys are considered, which include: generation of dislocations; formation of subgrains due to the formation of dislocation walls; migration of small-angle boundaries, accompanied by rotation of subgrains and transformation of boundaries into large-angle boundaries; migration of large-angle boundaries with absorption of dislocations, small-angle and parts of the large-angle boundaries, the formation of new grains (continuous dynamic recrystallization). A system of equations is given to describe the action of these mechanisms, most of which are modifications of previously known phenomenological relations. To identify and verify the model as a whole, the results of macroexperiments (for torsion and precipitation at different temperatures and deformation rates) were used. A comparison of theoretical and experimental data on several parameters (the dependence of the flow stress on deformation, the proportion of large-angle boundaries, the evolution of the average grain size) demonstrates a satisfactory correspondence.

Figure 4 shows the above mechanisms contributing to the evolution of the microstructure and viscoplastic flow of aluminium alloy during hot stamping: 1—accumulation of dislocations during moulding (Fig. 4, *a*), which lead to the formation of new subgrains with low-angle grain boundaries (Fig. 4, *b*); 2—migration and accumulation of dislocations of the same sign in the grains with low-angle boundaries and subsequent shifting of grain boundaries, which leads to rotation of the subgrains, for example, subgrains 1, 2, 4, 11 and 14 in Fig. 4, *c*; 3—rotation of the subgrains leads to an increase in the misorientation angle and eventually transforms part of the low-angle boundaries into high-angle ones, for example, subgrain 11 in Fig. 4, *b, c, d*; 4—migration of low-angle boundaries absorbs dislocations of grains and leads to an increase in misorientation, gradually turning part of the low-angle boundaries into high-angle ones, for example, low-angle subgrains 21 in Fig. 4, *b, c* in high-angle grains 21 in Fig. 4, *d*; 5—migration of high-angle boundaries sweeps away part of the higher and low-angle boundaries, which leads to a decrease in the corresponding ar-

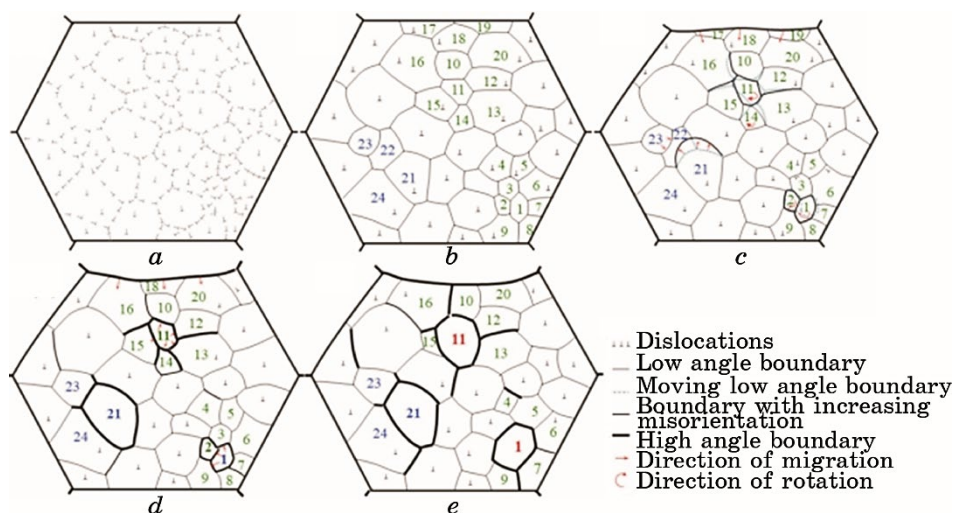


Fig. 4. Schematic illustration of microstructural evolution during deformation: accumulation of dislocations (*a*), formation of LABs and subgrains (*b*), increase in disorientation of LABs due to rotation of subgrains and migration of LABs and decrease of LABs due to migration of HABs and LABs (*c*), formation of HABs from LABs; *e*—decrease of LABs and HABs due to HABs migration (*d*) [64].

eas. For example, migration of the initial high-angle grain boundary leads to annihilation of the low-angle boundary surrounding the subgrains 17 and 19 from Fig. 4, *c* to Fig. 4, *d*; migration of newly formed high-angle boundaries leads to annihilation of the low-angle ones surrounding the subgrain 3 from Fig. 4, *d* to Fig. 4, *e*. Migration of grains with high-angle boundaries sweeps away part of the grains with low and high-angle boundaries that surround grain 11 from Fig. 4, *d* to Fig. 4, *e* [64].

The conclusions made in [65] are largely consonant with the ideas about the formation of boundaries with discrete misorientation of mating regions in terms of the formation of dipole dislocation charges (described earlier in this section, when discussing the bending mode of deformation). When the dislocation dipole has a configuration of two flat dislocation clusters of different signs, the displacement field around such a charge represents a cylindrical bend (similar to the curvature of a tile).

Consequently, it can be imagined that during deformation, a periodic elastic displacement field arises, which, under certain conditions, can relax into shear bands with alternating changes in orientation and non-crystallographic direction of the boundaries.

When the sample enters the matrix, it appears in the field of increasing gradient stresses. However, in addition, additional stresses

arise in the material associated with the need to reorient the lattice to a favourable location of the planes of light sliding relative to the direction of external influence. This process causes the formation of dipole dislocation charges and the subsequent wave field of displacements of atoms, forming the bending of crystal planes.

There are two main models explaining the effect of grain size on the polycrystal flow stress. The classical theory of Hall and Petch is based on the formation of dislocation clusters at the grain boundaries. This concept explains the increase in the strength of metals with a fine-grained structure by an increased concentration of dislocations in clusters and the activation of several sources of dislocations. The strain-hardening model relates an increase in the flow stress during grain grinding to an increase in the dislocation density generated by the boundaries, which is inversely proportional to the grain diameter in accordance with a decrease in the free path of the dislocation. Both models give a qualitatively identical dependence of the polycrystal yield strength gain on the grain diameter, expressed by the Hall–Petch ratio [66, 67].

It is shown in Ref. [68] that three stages of structure formation can be clearly distinguished depending on the interval of realized degrees of deformation, which are shown in Fig. 5. The first stage of structure

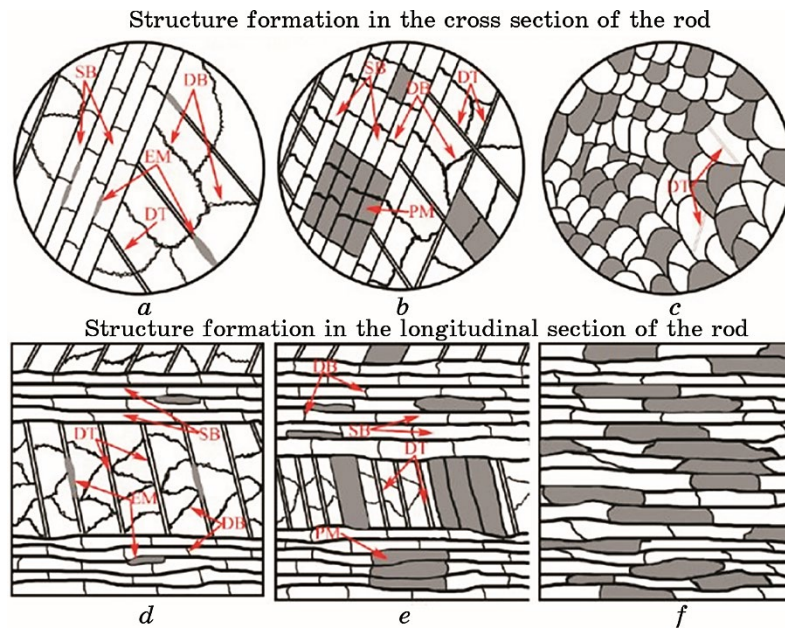


Fig. 5. The scheme of forming the rod structure: the first stage (*a, d*), the second stage (*b, e*), the third stage (*c, f*). Note, that white colour—*austenite*, grey colour—*martensite*, DB—*dislocation boundary*, DT—*deformation twin*, SB—*shear band*, EM—*martensite embryo*, PM—*martensite packages* [68].

formation (Fig. 5, *a*) is characterized by deformation (with degrees up to $e=0.56$) in accordance with the twinning mechanism—the TWIP effect, which forms a barrier for sliding dislocations with the formation of dislocation cells. Deformation twins cross the boundaries of previously formed dislocation cells and further act as barriers to dislocation movement, which causes the formation of cells inside microvolumes bounded by deformation twins. Inside austenitic grains, twinning occurs mainly in one system. Twins in steels with a face-centred cubic lattice are formed as a result of radiation from a partial Shockley dislocation in a system of planes $\{111\}$. In addition to the deformation twins, the structure includes formed shear bands that split austenitic grains into microvolumes of austenite with a lamellar structure oriented in a predictable way along the axis of the rod (Fig. 5, *d*). In addition, at such degrees of deformation, martensitic nuclei are formed in the structure caused by deformation. Thus, at the first stage of deformation, a lamellar austenitic structure with deformation twins and shear bands is formed.

At the second stage of structure formation (the degree of deformation in the range from $e=1.00$ – 1.71), the process of deformation-induced twinning on secondary systems increases, which leads to the transformation of the lamellar structure obtained at the first stage into a block trapezoidal structure in cross-section. However, this provides the basis for martensitic transformation caused by deformation because of the formation and growth of embryos with further formation of martensitic packages.

Thus, at this stage, a block trapezoidal austenitic-martensitic structure is mainly formed (Fig. 5, *b*) in the transverse direction along with obtaining a ribbon structure in the longitudinal section (Fig. 5, *e*).

At the third stage, in most of the studied fields of the microstructure of the cross-section of the rod, the block trapezoidal structure is transformed into an equiaxially granular one (Fig. 5, *c*), which is probably caused by the rotation of each part until an equilibrium orientation is reached. In addition, deformation twins are not found in most grains, for the largest grains, which is due to the so-called restriction effect. In the longitudinal section at this stage, a ribbon austenitic-martensitic structure is formed (Fig. 5, *f*), which is further fragmented by dislocation and interfacial boundaries in the transverse direction.

In Ref. [69], experimental data are presented on the significant effect on the process of changing the microstructure (grain size, texture, grain disorientation) of the processes of dynamic return and dynamic recrystallization in samples from the intermetallic Ni–Al compound obtained by thermostatic pressing from a powder composition. Experiments on the compression of samples were carried out in the temperature ranges of 1100 – 1300°C and strain rates of 10^{-3} – 10^{-1} s^{-1} . At high temperatures and medium strain rate, intermittent dynamic recrystal-

lization prevails, whereas at medium temperatures and high strain rate the role of continuous dynamic recrystallization increases. It is shown that, with an increase in temperature and deformation rate, the proportion of large-angle boundaries increases; a decrease in temperature and an increase in the deformation rate in these ranges lead to greater grain refinement.

The methodology and results of an experimental study of the effect of heat treatment (annealing) of pre-subjected plastic deformation of nickel superalloy samples are presented in [19, 70]. After pressure treatment, the samples have an inhomogeneous grain structure, which can be significantly changed due to annealing. In the first article [19], various variants of single-stage annealing at different temperatures (from 900 to 1100°C) and holding times (from 5 to 180 min) are considered. Because of static recrystallization, grinding and homogenization by grain size occurs, while the δ -phase falling out along their boundaries plays an important role in restraining grain growth; with increasing temperature and annealing time, the proportion of large-angle boundaries increases sharply. The annealing mode at a temperature of 980°C for 10 min is considered optimal from the viewpoint of grinding the grain structure. However, with the increase of temperature, a certain number of large grains remain in the microstructure, which reduces the strength characteristics of the material. In this regard, a two-stage mode was proposed [70]: at the first stage, annealing at a temperature of 900°C for 9–12 hours, and at the second stage, annealing at a temperature of 980°C for 60 min. This mode makes it possible to obtain a homogeneous fine-grained structure with high strength characteristics.

Severe plastic deformations accompanied by a significant change in the grain structure, are also inherent in many (especially high-speed) machining processes. [71] presents the methodology and results of a thorough experimental study of the formation of a nickel (containing 12.3% Cr and several percent Co, Nb, Ta, Al, Ti, Fe) superalloy of the so-called white layer—a surface layer 2–4 microns' thick with a nanocrystalline grain (average size 200 nm) in a milled sample. The grinding of grains, according to the authors, is due to both mechanical influences proper and intensive recrystallization and return occurring in the near-surface layer due to its strong heating (up to 1000–1200°C). An important effect on the inhibition of grain growth during the recrystallization process of particles of γ' inclusions is noted.

The microstructural mechanism of grain grinding during SPD can be schematically depicted in five stages, formed sequentially during microstructural evolution (Fig. 6). In this Figure, the symbol 'T' indicates dislocations. The boundaries of large-angle grains and dense dislocation walls are represented by solid lines. At the first stage, large dislocation cells are formed, which contain numerous dislocations. In the second stage, microstrips are formed and some early dislocation

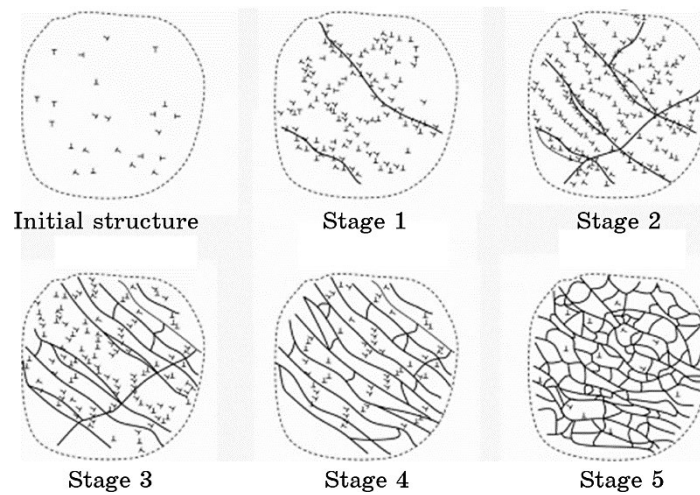


Fig. 6. Diagram of the microstructural mechanism of grain refinement during SPD [72].

cells are transformed into cell blocks. At the third stage, the formation of subgrains occurs, which contain numerous dislocations. At the fourth stage, well developed deformed and equiaxed subgrains are formed. At the fifth stage, there is a homogeneous distribution of equiaxial ultrafine grains or nanograins.

For example, in Ref. [73], the process of grinding grain from ultrafine-grained to nanocrystalline state in Cu–30% Zn alloy during deformation by the HPT method is also schematically described in five stages (Fig. 7). At stage 1, equiaxed ultrafine-grained grains are divided into double lamellae. With an increase in the degree of defor-

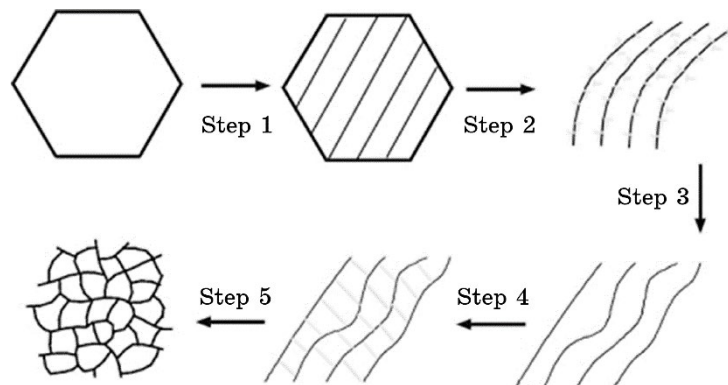


Fig. 7. The mechanism of grain refinement from ultrafine-grained to nanocrystalline state [73].

mation, the density of dislocations, packaging defects and twins increases. Some of these dislocations accumulate in the twins because the twins are obstacles for dislocations to slip [74–76]. At stage 2, there is a continuous accumulation of dislocations on the double, which leads to a gradual bending of the double and turns it into a semi-coherent double. At stage 3, with further deformation, the semi-coherent twins completely lose coherence and turn into a large-angle boundary. As a result, long parallel lamellar grains are formed. At stage 4, secondary grain boundaries and twins divide lamellar grains into rhombic domains. At stage 5, the twin boundaries are transformed into incoherent large-angle boundaries. Such a mechanism is characteristic of metals with low EPD.

In the article [77], the austenite grain refinement process in stainless steel at HPT is described in four stages (Fig. 8). The initial austenite had a coarse-grained structure with a low density of randomly distributed dislocations (Fig. 8, *a*).

At stage 1, deformation twins are formed in coarse-grained austenite. Twinning systems are activated in each grain depending on the relative orientation of the individual grains (Fig. 8, *b*). At stage 2 (this stage covers the deformation stages 2 and 3), a detwisting process occurs, which increases the distance between the twin boundaries. Also at this stage, the remaining twins turn into ordinary large-angle boundaries due to the interaction of dislocations with the twins (Fig. 8, *c*). During the deformation at stage 3, the resulting high-double ultrafine-grained structure goes through a second detwisting process. The decrease in the density of twins caused by the second de-twisting

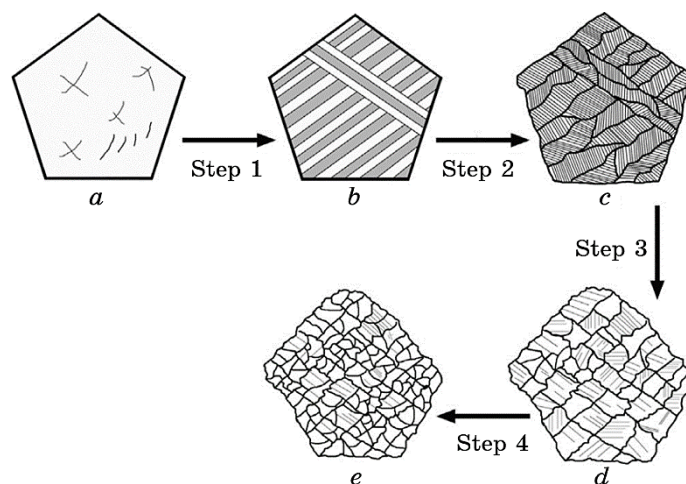


Fig. 8. The scheme of the grain regeneration process in austenite caused by HPT [77].

process increases dislocation activity in the planes $\{111\}$, which leads to a significant interaction of dislocations with twins and consequently to the transformation of the remaining twins into large-angle boundaries for further grain separation (Fig. 8, *d*). Further deformation occurs through the interaction between the newly formed dislocations and nanoparticles, which leads to further refinement of the grains (Fig. 8, *e*).

The microstructural evolution of austenite is rich in interesting features; so, it is worth studying the details of the austenite microstructure at each stage of deformation in order to clarify the deformation mechanisms involved at different stages and how these mechanisms affect the microstructure and properties of the material.

There is still a large amount of work on the evolution of the microstructure and mechanical properties of various metals and alloys in SPD, but the mechanisms of structure formation themselves are very rarely painted and at the moment there is no consensus on the mechanism of formation of UFG and nanostructure.

5. CONCLUSION

The review given in this article showed that the most important factor responsible for the formation of unusual physical and mechanical properties in materials with UFG and NC structure are the features of their highly non-equilibrium structure, in particular the defective substructure of grain boundaries, characterized by high defect density, structural and thermodynamic disequilibrium, the presence of significant fields of local internal stresses, changes in atomic density in border zones, *etc.*

To date, a fairly large amount of experimental papers on the structural features of UFG and NC materials obtained using SPD methods has been published. However, it is not yet possible to link fully these features with the formation of special physical and mechanical properties. In addition, the mechanisms of the formation of UFG and NC states under various SPD conditions have not yet been identified. The latter is largely due to the extremely complex (cooperative) nature of the plastic flow and the reorientation of the crystal lattice under conditions of large plastic deformations.

This research was funded by the Science Committee of the Ministry of Science and Higher Education of the Republic of Kazakhstan (Grant No. AP19576369).

REFERENCES

1. R. Z. Valiev, *Investigations and Applications of Severe Plastic Deformation* (Eds. T. C. Lowe and R. Z. Valiev) (Springer: 2000), p. 221.

2. A. I. Denissova, A. V. Volokitin, and I. E. Volokitina, *Prog. Phys. Met.*, **23**, No. 2: 268 (2022).
3. A. Volokitin, A. Naizabekov, I. Volokitina, and A. Kolesnikov, *J. Chem. Technol. Metall.*, **57**, Iss. 4: 809 (2022).
4. I. E. Volokitina, *Metal Sci. Heat Treat.*, **63**: 163 (2021).
5. A. B. Naizabekov, S. N. Lezhnev, and I. E. Volokitina, *Metal Sci. Heat Treat.*, **57**: 254 (2015).
6. A. Naizabekov, A. Arbuz, S. Lezhnev, and E. Panin, *Phys. Scripta*, **94**: 105702 (2019).
7. S. Dobatkin, J. Zrnik, and I. Mamuzi, *Metallurgija*, **49**: 343 (2010).
8. G. Raab, A. Raab, R. Asfandiyarov, and E. Fakhretdinova, *Non-Equilibrium Phase Transformations*, **1**: 10 (2017).
9. S. Lezhnev and T. Koinov, *J. Chem. Technol. Metall.*, **49**, Iss. 6: 621 (2014).
10. I. Volokitina, *J. Chem. Technol. Metall.*, **55**, Iss. 2: 479 (2020).
11. A. Naizabekov, S. Lezhnev, E. Panin, I. Volokitina, A. Arbuz, T. Koinov, and I. Mazur, *J. Mater. Eng. Perform.*, **28**: 200 (2019).
12. E. Mostaed, A. Fabrizi, F. Bonollo, and M. Vedani, *Metallurgia Italiana*, **107**, Nos. 11–12: 5 (2016).
13. X. Yun, W. You, Y. Zhao, B. Li, and Z. Fan, *Trans. Nonferrous Metals Society of China*, **23**, Iss. 4: 1108 (2013).
14. C. Banjongprasert, A. Jak-Ra, C. Domrong, U. Patakhham, W. Pongsaksawad, and T. Chairuangsi, *Archives of Metallurgy and Materials*, **60**: 887 (2015).
15. I. Volokitina, N. Vasilyeva, R. Fediuk, and A. Kolesnikov, *Materials*, **15**, Iss. 11: 3975 (2022).
16. I. E. Volokitina, A. V. Volokitin, M. Latypova, V. Chigirinsky, and A. Kolesnikov, *Prog. Phys. Met.*, **24**, No. 1: 132 (2023).
17. G. Faraji and H. Torabzadeh, *Mater. Trans.*, **60**, Iss. 7: 1316 (2019).
18. A. Javaid and F. Czerwinski, *J. Magn. Alloys*, **9**, Iss. 2: 362 (2021).
19. M.-S. Chen, Z.-H. Zou, Y. C. Lin, H.-B. Li, and W.-Q. Yuan, *Mater. Characterization*, **141**: 212 (2018).
20. Y. B. Chun, S. H. Ahn, D. H. Shin, and S. K. Hwang, *Mater. Sci. Eng. A*, **508**, Iss. 1–2: 253 (2009).
21. M. Horstemeyer and D. McDowell, *Mechanics of Materials*, **27**, Iss. 3: 145 (1998).
22. A. N. Tyumentsev, A. D. Korotaev, Yu. P. Pinzhin, I. A. Ditenberg, I. Yu. Litovchenko, N. S. Surikova, S. V. Ovchinnikov, N. V. Shevchenko, and R. Z. Valiev, *Nanomaterials by Severe Plastic Deformation* (Eds. M. Zehetbauer and R. Z. Valiev), p. 381 (2004).
23. R. Z. Valiev, Y. V. Ivanisenko, E. F. Rauch, and B. Baudelet, *Acta Mater.*, **44**, Iss. 12: 4705 (1997).
24. Y. Ito, Y. Harai, T. Fujioka, K. Edaloti, and Z. Horita, *Mater. Sci. Forum*, **584–586**: 191 (2008).
25. A. Nayzabekov and I. Volokitina, *Physics of Metals and Metallography*, **120**: 177 (2019).
26. C. Xu, M. Furukawa, Z. Horita, and T. G. Langdon, *Nanostructured Materials by High-Pressure Severe Plastic Deformation* (Eds. Y. T. Zhu and V. Varyukhin) (Springer: 2006), p. 201.
27. M. P. Kashchenko, V. V. Letuchev, L. A. Teplyakova, and T. N. Yablonskaya, *Fiz. Met. Metalloved.*, **82**: 10 (1996) (in Russian).

28. T. E. Konstantinova and V. V. Tokiy, *Voprosy Materialovedeniya*, No. 4: 205 (2007) (in Russian).
29. V. V. Rybin, *Bol'shie Plasticheskie Deformatsii i Razrushenie Metallov* [Large Plastic Deformations and Fracture of Metals] (Moskva: Metallurgiya: 1986) (in Russian).
30. A. P. Zhilyaev, S. Swaminathan, A. I. Pshenichnyuk, T. G. Langdon, and T. R. McNelley, *J. Mater. Sci.*, **48**: 4626 (2013).
31. V. Taupin, K. Gbemou, C. Fressengeas, and L. Capolungo, *J. Mech. Phys. Solids*, **100**: 62 (2017).
32. S. Lezhnev, E. Panin, and I. Volokitina, *Adv. Mater. Research*, **814**: 68 (2013).
33. I. E. Volokitina and G. G. Kurapov, *Metal Sci. Heat Treat.*, **59**: 786 (2018).
34. O. Kolesnikova, S. Syrlybekkyzy, R. Fediuk, A. Yerzhanov, R. Nadirov, A. Utelbayeva, A. Agabekova, M. Latypova, L. Chepelyan, I. Volokitina, N. I. Vatin, A. Kolesnikov, and M. Amran, *Materials*, **15**, Iss. 19: 6980 (2022).
35. I. G. Brodova, V. I. Zel'dovich, and I. V. Khomskaya, *Physics of Metals and Metallography*, **121**: 631 (2020).
36. T. Sakai, A. Belyakov, R. Kaibyshev, H. Miura, and J. Jonas, *Prog. Mater. Sci.*, **60**: 130 (2014).
37. P. P. Kaminskiy and Yu. A. Khon, *Fizicheskaya Mezomekhanika*, **12**: 23 (2009) (in Russian).
38. S. Li, *Comp. Mater. Sci.*, **46**, Iss. 4: 1044 (2009).
39. A. G. Korchunov, M. A. Polyakova, and A. E. Gulin, *Vestnik YuUrGU*, **13**: 122 (2013) (in Russian).
40. Y. Estrin and A. Vinogradov, *Acta Mater.*, **61**, Iss. 3: 782 (2013).
41. G. Wilde, *Physical Metallurgy* (Eds. D. E. Laughlin and K. Hono) (Elsevier: 2014), p. 2707.
42. S. N. Lezhnev, I. E. Volokitina, and A. V. Volokitin, *Physics of Metals and Metallography*, **118**: 1167 (2017).
43. S. Lezhnev, A. Naizabekov, and I. Volokitina, *J. Chem. Technol. Metall.*, **52**, Iss. 4: 626 (2017).
44. H. Wang, C. Ban, N. Zhao, Q. Zhu, and J. Cui, *Mater. Sci. Eng. A*, **751**: 246 (2019).
45. D. Kuhlman-Wilsdorf, J. T. Moore, E. A. Starke Jr., and S. S. Kulkarni, *Metall. Mater. Trans. A*, **30**: 2491 (1999).
46. S. Lezhnev, A. Naizabekov, E. Panin, and I. Volokitina, *Proc. Eng.*, **81**: 1499 (2014).
47. E. Cosserat and F. Cosserat, *Nature*, **81**: 67 (1909).
48. L. S. Metlov, *Visnyk Donets'koho Universytetu, Ser. A, Pryrodnychi Nauky*, No. 1: 250 (2008) (in Ukrainian).
49. R. Z. Valiev, I. V. Alexandrov, Y. T. Zhu, and T. C. Lowe, *J. Mater. Research*, **17**: 5 (2002).
50. I. Volokitina, B. Sapargaliyeva, A. Agabekova, A. Volokitin, S. Syrlybekkyzy, A. Kolesnikov, G. Ulyeva, A. Yerzhanov, and P. Kozlov, *Case Studies in Construction Materials*, **18**: e02162 (2023).
51. P. V. Trusov, T. V. Ostanina, and A. I. Shveykin, *PNRPU Mechanics Bulletin*, No. 1: 123 (2022) (in Russian).
52. Yu. M. Vaynblat, N. A. Sharshagin, and E. A. Varfolomeeva, *Tekhnologiya Legkikh Splavov*, No. 3: 14 (1981) (in Russian).
53. S. Takeuchi and A. S. Argon, *J. Mater. Sci.*, **11**: 1542 (1976).

54. A. Volokitin, I. Volokitina, and E. Panin, *Metallography, Microstructure, and Analysis*, **11**: 673 (2022).
55. R. Z. Valiev, Yu. V. Ivanisenko, E. F. Rauch, and B. Baudelet, *Acta Mater.*, **44**, Iss. 12: 4705 (1997).
56. I. Volokitina, *J. Chem. Technol. Metall.*, **57**: 631 (2022).
57. A. Mishra, B. K. Kad, F. Gregori, and M. A. Meyers, *Acta Mater.*, **55**, Iss. 1: 13 (2007).
58. Y. Cao, Y. B. Wang, Z. B. Chen, X. Z. Liao, M. Kawasaki, S. P. Ringer, T. G. Langdon, and Y. T. Zhu, *Mater. Sci. Eng. A*, **578**: 110 (2013).
59. N. Nakada, H. Ito, Y. Matsuoka, T. Tsuchiyama, and S. Takaki, *Acta Mater.*, **58**: 895 (2010).
60. Y. Zhang, N. R. Tao, and K. Lu, *Scripta Mater.*, **60**, Iss. 4: 211 (2009).
61. D. Gutierrez-Urrutia and D. Raabe, *Acta Mater.*, **59**, Iss. 16: 6449 (2011).
62. S. Lezhnev, A. Naizabekov, I. Volokitina, and A. Volokitin, *Proc. Eng.*, **81**: 1505 (2014).
63. I. Volokitina, A. Bychkov, A. Volokitin, and A. Kolesnikov, *Metallography, Microstructure, and Analysis*, **12**: 564 (2023).
64. Y. Li, B. Gu, S. Jiang, Y. Liu, Z. Shi, and J. Lin, *Int. J. Plasticity*, **134**: 102844 (2020).
65. T. E. Konstantinova and V. V. Tokiy, *Voprosy Materialovedeniya*, No. 4: 205 (2007) (in Russian).
66. I. E. Volokitina, *Metal Sci. Heat Treat.*, **61**: 234 (2019).
67. I. E. Volokitina, *Metal Sci. Heat Treat.*, **62**: 253 (2019).
68. D. Panov, A. Pertsev, A. Smirnov, V. Khotinov, and Y. Simonov, *Materials*, **12**, Iss. 13: 2058 (2019).
69. Z. Huang, Z. Lu, S. Jiang, C. Wang, and K. Zhang, *J. Mater. Eng. Perform.*, **26**: 2377 (2017).
70. M. Chen, Z. Zou, Y. Lin, H. Li, G. Wang, and Y. Ma, *Mater. Characterization*, **151**: 445 (2019).
71. Z. Liao, M. Polyakov, O. Diaz, D. Axinte, G. Mohanty, X. Maeder, J. Michler, and M. Hardy, *Acta Mater.*, **180**: 2 (2019).
72. Y. Cao, S. Ni, X. Liao, M. Song, and Y. Zhu, *Mater. Sci. Eng. R: Reports*, **133**: 1 (2018).
73. Y. Wang, X. Liao, Y. Zhao, E. Lavernia, S. Ringer, Z. Horita, T. Langdon, and Y. Zhu, *Mater. Sci. Eng. A*, **527**, Iss. 18–19: 4959 (2010).
74. N. Zhangabay, B. Sapargaliyeva, A. Utebayeva, Z. Aldiyarov, S. Dossybekov, E. Esimov, B. Duissenbekov, R. Fediuk, N. Vatin, M. Yermakhanov, and S. Mussayeva, *Materials*, **15**, Iss. 14: 4996 (2022).
75. A. Naizabekov, I. Volokitina, A. Volokitin, and E. Panin, *J. Mater. Eng. Perform.*, **28**: 1762 (2019).
76. A. Kolesnikov, *Russ. J. Non-Ferrous Metals*, **55**: 513 (2014).
77. Y. Cao, Y. Wang, X. An, X. Liao, M. S. Kawasaki, P. Ringer, T. Langdon, and Y. Zhu, *Acta Mater.*, **63**: 16 (2014).

PACS numbers: 06.60.Vz, 61.72.Ff, 62.20.Qp, 68.08.De, 68.35.Ct, 81.20.Vj, 81.40.Pq

Вплив структури та швидкості охолодження стопів Fe–B–C на механічні властивості та зносостійкість

О. В. Сухова

*Інститут транспортних систем і технологій НАН України,
вул. Писаржевського, 5,
49005 Дніпро, Україна*

В роботі вивчено структурний стан і фазовий склад стопів Fe–B–C у концентраційному діапазоні 2,0–9,0% ваг. B, 0,1–0,2% ваг. C (Fe — решта), охолоджених зі швидкостями $10\text{--}10^3$ К/с. Використано методи мікроструктурної, кількісної металографічної та рентгеноструктурної аналіз. Виміряно мікротвердість, міцність на стиск, коефіцієнти відносної абразивної та газо-абразивної зносостійкості. Заевтектичні стопи Fe–B–C відрізняються підвищеною мікротвердістю, що забезпечує їхній більший опір абразивному зношенню. Доевтектичні стопи характеризуються підвищеною міцністю на стиск, що визначає їхню більшу стійкість в умовах газо-абразивного зношування за кімнатної температури. Найбільшу газо-абразивну зносостійкість за температури у 473 К мають заевтектичні стопи завдяки більш високій окалинотійкості їхніх структурних складових. Зі збільшенням швидкості охолодження від 10 до 10^3 К/с структура стопів Fe–B–C змінюється внаслідок зсуву ліній на діаграмі стану в бік залізного кута. В доевтектичних стопах збільшується вміст первинної аустенітної фази, а в заевтектичних стопах зменшується вміст первинної фази $\text{Fe}_2(\text{B,C})$. За цього мікротвердість стопів підвищується, а міцність на стиск спочатку в інтервалі швидкостей охолодження $10\text{--}300$ К/с збільшується, а за більших швидкостей охолодження починає зменшуватися. Найліпші експлуатаційні характеристики показують заевтектичні стопи Fe–B–C, охолоджені в інтервалі $8\cdot 10^2\text{--}10^3$ К/с, в структурі яких вміст евтектики Fe– $\text{Fe}_2(\text{B,C})$ не перевищує 10–20% об. Ці стопи можна рекомен-

Corresponding author: Olena Viktorivna Sukhova
E-mail: sukhovaya@ukr.net

*Institute of Transport Systems and Technologies, N.A.S. of Ukraine,
5 Pysarzhevs'kyi Str., 49005, Dnipro, Ukraine*

Citation: O. V. Sukhova, Influence of the Structure and Cooling Rate of Fe–B–C Alloys on Mechanical Properties and Wear Resistance, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **45**, No. 11: 1337–1348 (2023) (in Ukrainian). DOI: [10.15407/mfint.45.11.1337](https://doi.org/10.15407/mfint.45.11.1337)

дувати як наповнювачі композиційних покриттів, що експлуатують в умовах дії абразивних і газо-абразивних середовищ, в тому числі за температур до 473 К.

Ключові слова: стопи Fe–B–C, структура, швидкість охолодження, мікротвердість, міцність на стиск, абразивна і газо-абразивна зносостійкості.

The structural state and phase composition of Fe–B–C alloys containing 2.0–9.0% wt. B, 0.1–0.2% wt. C, Fe—balance cooled at $10\text{--}10^3$ K/s are studied in this work. The methods of microscopy, quantitative metallography, and x-ray analysis are applied. Microhardness, compressive strength, coefficients of relative abrasive, and gas–abrasive wear resistance are measured. Hyper-eutectic Fe–B–C alloys exhibit elevated microhardness, which ensures higher resistance to abrasive wear. Hypoeutectic alloys possess enhanced compressive strength, which ascertains their higher gas–abrasive wear resistance at room temperature. The highest resistance to gas–abrasive wear at 473 K show hypereutectic alloys due to higher oxidation resistance of their structural constituents. As cooling rate increases from 10 to 10^3 K/s, structure of Fe–B–C alloys changes since lines of phase diagram are shifted towards the iron corner. A content of primary austenite increases in the hypoeutectic alloy, and a content of primary $\text{Fe}_2(\text{B,C})$ phase decreases in the hypereutectic alloys. Meanwhile, microhardness of the alloys increases, but compressive strength increases firstly in the range of cooling rates from 10 to 300 K/s and, then, decreases at higher rates. The hypereutectic Fe–B–C alloys containing 10–20% vol. of Fe– $\text{Fe}_2(\text{B,C})$ eutectics in the structure cooled at $8\cdot 10^2\text{--}10^3$ K/s exhibit the best performance properties. These alloys can be applied as filler materials for composite coatings working under abrasive and gas–abrasive wear conditions, even at temperatures up to 473 K.

Key words: Fe–B–C alloys, structure, cooling rate, microhardness, compressive strength, abrasive and gas–abrasive wear resistances.

(Отримано 4 березня 2023 р.; остаточн. варіант — 13 травня 2023 р.)

1. ВСТУП

Розвиток промислового виробництва (як в Україні, так і за її межами) постійно потребує використання стопів на основі заліза з підвищеними властивостями. Ключовим чинником формування необхідного комплексу характеристик є структурний фактор [1–5]. Морфологія та будова структурних складових ефективно впливають на механічні й експлуатаційні властивості [6–10]. Одним із елементів, який широко використовують для легування залізобуглецевих стопів, є Бор [11–16]. Стопи Fe–B–C знаходять застосування практично в усіх галузях сучасного виробництва для виготовлення деталей різноманітного обладнання й одержання захисних покриттів [17–21]. Вони забезпечують високу твердість, жароміцність, окислостійкість, корозійну стійкість в агресивних середо-

вищах тощо [22–27].

Відмінна особливість стопів Fe–B–C полягає в тому, що вони характеризуються багатостадійним процесом твердіння та послідовною реалізацією низки фазових перетворень [28–30]. Визначальний вплив на формування структури та властивостей цих стопів мають евтектичні перетворення [31–34]. Використання закономірностей цих перетворень уможливило визначати шляхи спрямованого впливу на їхню структуру, зокрема шляхом вибору оптимального діапазону швидкостей охолодження під час твердіння [35–37].

Однак у літературі знайдено лише обмежені відомості стосовно впливу швидкості охолодження до 10^3 К/с на структуру та властивості стопів Fe–B–C. Тому в роботі з метою розробки складу наповнювачів і технології одержання композиційних покриттів досліджували структуру, механічні властивості, абразивну та газоабразивну зносостійкість стопів Fe–B–C, охолоджених зі швидкістю у 10 – 10^3 К/с, склад яких знаходився в концентраційному трикутнику Fe–Fe₂B–Fe₃C.

2. ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА МЕТОДИКА

Стопи Fe–B–C, що містили 2,0–9,0% ваг. B, 0,1–0,2% ваг. C (Fe — решта), одержували стопленням хемічно чистих елементів (99,95–99,97%) в алундових тиглях у Таммановій печі. Швидкість охолодження стопів складала 10 – 10^3 К/с. Мікроструктуру стопів вивчали на оптичному мікроскопі «Neophot». Кількісні металографічні дослідження виконували на структурному аналізаторі «Epiquant». Ідентифікацію фаз проводили методом рентгеноструктурної аналізи на ДРОН-УМ1 з використанням відфільтрованого випромінювання $\text{CuK}\alpha$.

Мікротвердість фаз вимірювали на приборі ПМТ-3 за навантажень у 0,2 та 0,5 Н і тривалості витримки під навантаженням не менше 10 секунд. На кожному зразку виконували 10–5 вимірів. Загальну мікротвердість (H_μ) визначали, виходячи з властивості адитивності гетерогенних стопів. Міцність на стиск (σ) оцінювали на спеціальному пресі шляхом статичного навантаження до руйнування зразків. За показник руйнівного навантаження брали середнє арифметичне 10 мірянь.

Під час випробувань на опір абразивному зношенню оцінювали зменшення маси зразків розмірами $16 \times 6 \times 16$ мм після стирання шліфувальною шкуркою на шляху у 413 м. Опір газо-абразивному зношенню визначали на установці, яка давала змогу одночасно випробувати 6 зразків розмірами $50 \times 50 \times 15$ мм. Абразивом слугував кварцовий пісок. Кут атаки абразиву становив 45° . Дозована витрата абразиву за один цикл випробувань — 6 кг, кількість циклів тривалістю 35 хвилин — не менше чотирьох. Коефіцієнти відносної абразивної (ε_A) та газо-абразивної ($\varepsilon_{Г-А}$) зносостійкості обчислювали

як відношення втрати маси еталона (стоп Fe–3,8% В–0,1% С) до втрати маси зразка. Експерименти проводили за температур у 293 і 473 К та відносної вологості повітря у $60 \pm 5\%$. Точність визначення втрати маси на аналітичних терезах ВЛА-200М дорівнювала $\pm 0,0002$ г.

Окалиностійкість оцінювали в умовах природньої циркуляції повітря термогравіметричним методом з періодичною фіксацією маси на дериватографі МОМ-1500. Температура процесу дорівнювала 1073 ± 10 К, тривалість ізотермічної витримки — 2 години. Коефіцієнт відносної жужелицетривкості ($K_{\text{ок}}$) обчислювали за результатами 3–5 вимірів як відношення питомої зміни маси еталона (стоп Fe–3,8% В–0,1% С) до зміни маси досліджуваного зразка з точністю до другого десяткового знаку.

3. РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

Структура доевтектичних стопів Fe–В–С, охолоджених зі швидкістю у 10 К/с, характеризується присутністю первинних дендритів аустеніту на фоні евтектики Fe–Fe₂(В,С) (табл. 1, рис. 1, а). Евтектичні колонії успадковують призматичну форму базової фази Fe₂(В,С), яка веде кристалізацію [38]. З підвищенням швидкості охолодження до 10² К/с і вище структура доевтектичних стопів подрібнюється (рис. 2, а). Крім того, збільшується вміст первинної аустенітної фази (табл. 1), що свідчить про зсув ліній на діаграмі стану в бік залізного кута.

Морфологія евтектики Fe–Fe₂(В,С) у стопі Fe–В–С, склад якого відповідає складу евтектичної точки, залежить від швидкості охолодження. Її складна зональна будова характеризується наявністю ділянок, що мають платівчасту, стільникову та стрижневу морфологію (рис. 1, б). Підвищення швидкості охолодження викликає зміну об'ємного вмісту ділянок евтектики з різною морфологією [38], появу включень аустенітної фази, а також подрібнення фаз в евтектичних колоніях (рис. 2, б).

В структурі заевтектичних стопів спостерігаються первинні кристали борокарбіду Fe₂(В,С) і евтектика Fe–Fe₂(В,С) (рис. 1, в). Формою росту первинної фази є прямокутна чотиригранна призма з квадратом в основі. Збільшення швидкості охолодження викликає появу дендритних пласкогранних відгалужень (рис. 2, в). Водночас вміст первинних кристалів борокарбіду зменшується (табл. 1), що підтверджує зсув ліній на діаграмі стану в бік залізного кута.

За вмісту Бору у 9,0% ваг. в структурі стопів Fe–В–С, охолоджених зі швидкістю у 10 К/с, евтектичні складові відсутні (рис. 1, г). Першою з рідини кристалізується фаза Fe(В,С), яка під час охолодження розчиняється в рідині з утворенням перитектичної фази Fe₂(В,С). Крім того, борокарбід Fe₂(В,С) кристалізується безпосере-

ТАБЛИЦЯ 1. Хемічний і структурний склад досліджених стопів Fe–B–C.**TABLE 1.** Chemical and structural composition of investigated Fe–B–C alloys.

№ зразка	Вміст, % ваг.		Структурний склад	Тип структури	Частка евтектики, % об.	
	B	C			10 К/с	10 ³ К/с
1	2,0	0,2	γ -Fe, легований B, евтектика Fe–Fe ₂ (B,C)	доевтектична	45 ± 2	30 ± 1
2	3,0	0,1	γ -Fe, легований B, евтектика Fe–Fe ₂ (B,C)	доевтектична	70 ± 3	55 ± 2
3	3,8	0,1	евтектика Fe–Fe ₂ (B,C)	евтектична	100	85 ± 3
4	4,5	0,1	Fe ₂ (B,C), евтектика Fe–Fe ₂ (B,C)	заевтектична	65 ± 2	75 ± 3
5	5,0	0,2	Fe ₂ (B,C), евтектика Fe–Fe ₂ (B,C)	заевтектична	30 ± 1	50 ± 2
6	9,0	0,2	Fe ₂ (B,C), Fe(B,C), евтектика Fe–Fe ₂ (B,C)	заевтектична	–	20 ± 3

дньо з рідини внаслідок близькості складу стопу до складу перитектичної точки. У разі підвищення швидкості охолодження стопів Fe–B–C до 10³ К/с у структурі додатково з'являється евтектика Fe–Fe₂(B,C), яка кристалізується за метастабільною діаграмою стану (рис. 1, з) [32].

Загальна мікротвердість H_{μ} стопів Fe–B–C зростає з пониженням об'ємного вмісту первинної аустенітної фази і з підвищенням вмісту первинних кристалів Fe₂(B,C), досягаючи найбільших значень

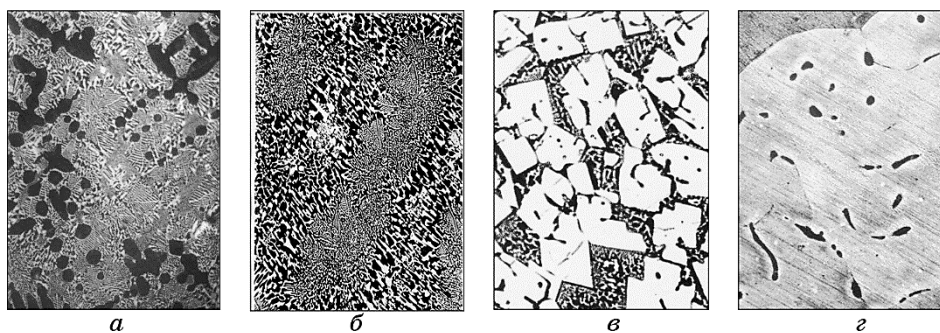


Рис. 1. Мікроструктура стопів Fe–B–C, охолоджених зі швидкістю у 10 К/с (×200): зразок 2 (а), зразок 3 (б), зразок 5 (в), зразок 6 (з).

Fig. 1. Microstructure of Fe–B–C alloys cooled at 10 K/s (×200): sample 2 (a), sample 3 (b), sample 5 (v), sample 6 (z).



Рис. 2. Мікроструктура сплавів Fe–B–C, охолоджених зі швидкістю у 10^3 К/с ($\times 1000$): зразок 2 (а), зразок 3 (б), зразок 5 (в), зразок 6 (з).

Fig. 2. Microstructure of Fe–B–C alloys cooled at 10^3 K/s ($\times 1000$): sample 2 (a), sample 3 (b), sample 5 (v), sample 6 (z).

ТАБЛИЦЯ 2. Властивості сплавів Fe–B–C, охолоджених зі швидкістю у 10 К/с.

TABLE 2. The properties of the Fe–B–C alloys cooled at 10 K/s.

№ зразка	H_μ , ГПа	σ , МПа	ε_A	$\varepsilon_{Г-А}$		$K_{ок}$
				293 К	473 К	
1	$6,5 \pm 0,3$	2210 ± 10	$0,6 \pm 0,1$	$1,6 \pm 0,2$	$1,1 \pm 0,2$	$0,90 \pm 0,08$
2	$6,8 \pm 0,2$	2080 ± 10	$0,8 \pm 0,1$	$1,8 \pm 0,1$	$1,2 \pm 0,1$	$0,95 \pm 0,04$
3	$7,1 \pm 0,1$	1920 ± 20	1	1	1	1
4	$7,4 \pm 0,2$	1760 ± 30	$1,4 \pm 0,2$	$0,9 \pm 0,1$	$1,3 \pm 0,1$	$1,22 \pm 0,11$
5	$7,6 \pm 0,1$	1600 ± 20	$1,7 \pm 0,2$	$0,8 \pm 0,1$	$1,6 \pm 0,1$	$1,32 \pm 0,09$
6	$8,0 \pm 0,1$	1350 ± 10	$1,9 \pm 0,1$	$0,7 \pm 0,2$	$1,6 \pm 0,2$	$1,44 \pm 0,07$

для заевтектичних сплавів (табл. 2). Зі зростанням швидкості охолодження сплавів загальна мікротвердість збільшується внаслідок утворення пересичених твердих розчинів, зміни об'ємного вмісту структурних складових, подрібнення їх тощо (рис. 3, а).

Зміна значень міцності на стиск σ корелює з результатами мірювання мікротвердості сплавів Fe–B–C. Зі збільшенням мікротвердості міцність на стиск зменшується (табл. 2). Найбільше значення цієї характеристики має зразок 1 з доевтектичною структурою, вміст первинної аустенітної фази в якому найбільший, а евтектики Fe–Fe₂(B,C) — найменший. Для заевтектичних сплавів збільшення об'ємного вмісту первинної фази Fe₂(B,C) і зменшення вмісту евтектики Fe–Fe₂(B,C) супроводжується пониженням міцності на стиск.

Зростання швидкості охолодження в інтервалі 10–300 К/с спо-

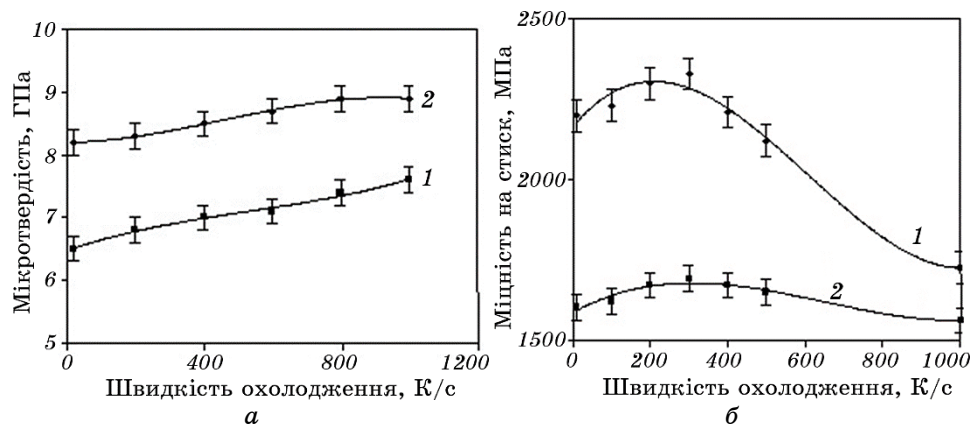


Рис. 3. Вплив швидкості охолодження на мікротвердість (а) і міцність на стиск (б) зразків 1 (крива 1) та 6 (крива 2) стопів Fe-B-C.

Fig. 3. Microhardness (a) and compressive strength (б) vs. cooling rate of sample 1 (curve 1) and sample 6 (curve 2) of Fe-B-C alloys.

чатку викликає підвищення міцності на стиск за рахунок подрібнення фаз, збільшення кількості дефектів кристалічної ґратки тощо (рис. 3, б). Подальше зростання швидкості охолодження стопу Fe-2% B-0,2% C (зразок 1) до 10^3 К/с викликає пониження міцності на стиск до значення, набагато меншого, ніж вихідне значення за швидкості охолодження у 10 К/с (рис. 3, б, крива 1). Цей результат може бути пов'язаний із сегрегацією надлишкового Бору по межах зерен стопу. Міцність на стиск стопу Fe-9% B-0,2% C (зразок 6) з підвищенням швидкості охолодження в інтервалі $3 \cdot 10^2$ – 10^3 К/с знижується значно меншою мірою завдяки утворенню по межах зерен $\text{Fe}_2(\text{B,C})$ метастабільної евтектики Fe- $\text{Fe}_2(\text{B,C})$ (рис. 3, б, крива 2).

На рисунку 4 показано зміну мікротвердості та міцності на стиск заевтектичних стопів Fe-B-C залежно від швидкості охолодження й об'ємного вмісту евтектики Fe- $\text{Fe}_2(\text{B,C})$. Як видно, оптимальне поєднання цих характеристик досягається для стопів, охолоджених в інтервалі $8 \cdot 10^2$ – 10^3 К/с, вміст евтектики Fe- $\text{Fe}_2(\text{B,C})$ в яких дорівнює 10–20% об.

Опір стопів Fe-B-C абразивному та газо-абразивному зношенню також залежить від їхньої структури. Результати визначення коефіцієнтів відносної абразивної зносостійкості ε_A показують на наявність прямого зв'язку між зростанням мікротвердості та збільшенням ε_A стопів (табл. 2). Підвищеним опором руйнуванню в абразивному середовищі характеризуються зразки, що мають заевтектичну структуру. Зі збільшенням швидкості охолодження стопів визначальний вплив на зміну коефіцієнта відносної абразивної зносостійкості має підвищення мікротвердості, а не пониження міц-

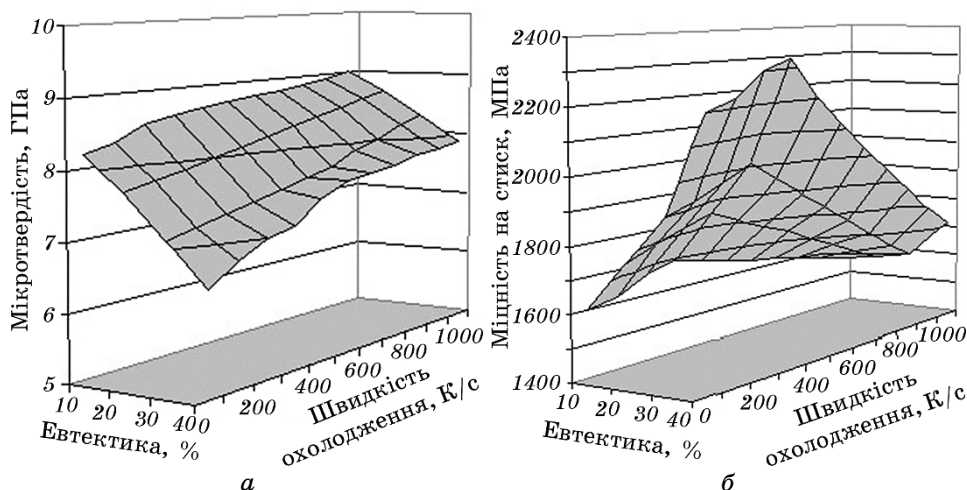


Рис. 4. Залежності мікротвердості (а) та міцності на стиск (б) заевтектичних стопів Fe–B–C від швидкості охолодження й об'ємного вмісту евтектики Fe–Fe₂(B,C).

Fig. 4. Microhardness (a) and compressive strength (б) of Fe–B–C alloys vs. cooling rate and volume fraction of Fe–Fe₂(B,C) eutectics.

ності на стиск, оскільки в інтервалі швидкостей охолодження 300–500 К/с σ стопу Fe–9% В–0,2% С (зразок 6) зменшується (рис. 3, б, крива 2), а ε_A продовжує зростати зі збільшенням мікротвердості (рис. 5, а). Як видно, абразивна зносостійкість швидкоохолодженого стопу Fe–B–C, в структурі якого присутня метастабільна евтектика Fe–Fe₂(B,C), сягає найбільшого рівня.

Одержані результати визначення абразивної зносостійкості можна пояснити тим, що зношення відбувається переважно внаслідок різання зразків абразивом. Про це свідчать численні подряпини на їхній поверхні. В першу чергу руйнується первинна аустенітна фаза в доевтектичних стопах Fe–B–C, мікротвердість якої менша, ніж мікротвердість первинної фази Fe₂(B,C) у заевтектичних стопах. Підвищення ε_A також спостерігається зі збільшенням швидкості охолодження стопів завдяки зростанню мікротвердості зразків і утрудненню різання їхньої поверхні абразивом.

Найбільші значення коефіцієнтів відносної зносостійкості під час випробувань у газо-абразивному середовищі ε_{GA} за кімнатної температури мають стопи Fe–B–C, які характеризуються підвищеною міцністю на стиск (табл. 2). Зразки, що мають доевтектичну структуру, показують більшу зносостійкість завдяки присутності в структурі первинної аустенітної фази. Пониження опору газо-абразивному руйнуванню заевтектичних стопів Fe–B–C викликане

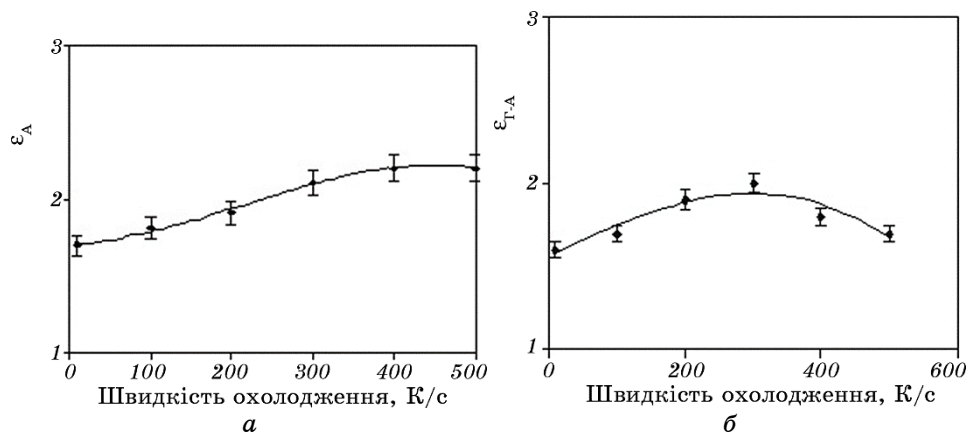


Рис. 5. Вплив швидкості охолодження на абразивну зносостійкість зразка 6 (а) і газо-абразивну зносостійкість зразка 1 за 293 К (б).

Fig. 5. Influence of cooling rate on abrasive wear resistance of sample 6 (a) and gas–abrasive wear resistance of sample 1 at 293 K (b).

крихкістю первинної фази $\text{Fe}_2(\text{B,C})$. Висновок про визначальний вплив міцності на стиск на газо-абразивну зносостійкість також підтверджують результати вивчення впливу швидкості охолодження стопу $\text{Fe}-2\% \text{ B}-0,2\% \text{ C}$ (зразок 1) на його зносостійкість (рис. 5, б). Як видно, збільшення коефіцієнта відносної газо-абразивної зносостійкості корелює зі зміною міцності на стиск зі зростанням швидкості охолодження (рис. 3, б). Спочатку в інтервалі 10–300 К/с $\varepsilon_{\text{Г.А}}$ підвищується, а потім за швидкостей, більших ніж 300 К/с, — знижується.

Із збільшенням температури випробувань до 473 К спостерігається підвищення відносної газо-абразивної зносостійкості заевтектичних зразків і пониження доевтектичних зразків (табл. 2). Це пов'язане з відносно низькою окалиностійкістю первинного аустеніту порівняно з окалиностійкістю первинної борокарбідної фази, що підтверджують результати визначення коефіцієнта відносної жужелицетривкості $K_{\text{ок}}$ (табл. 2).

Вплив міцності на стиск на опір газо-абразивному зношенню можна пояснити, послуговуючись результатами металографічних досліджень зношених поверхонь стопів $\text{Fe}-\text{B}-\text{C}$. На поверхні зразків, крім численних подряпин, спостерігаються мікротріщини, розташовані паралельно та перпендикулярно поверхні зношення. Поява їх пов'язана з процесами пластичного передоформування та плинності металу під дією газо-абразивного середовища. Тому газо-абразивну зносостійкість стопів $\text{Fe}-\text{B}-\text{C}$, насамперед, визначає міцність на стиск, яка характеризує пластичність матеріалу. Зі

зростанням температури випробувань до 473 К на зношеній поверхні досліджених стопів додатково з'являються продукти окиснення. В цих умовах найбільшу зносостійкість мають зразки зі структурними складовими, які характеризуються підвищеною окалиностійкістю.

4. ВИСНОВКИ

Підвищення швидкості охолодження стопів Fe–B–C, що містять 2,0–9,0% ваг. В, 0,1–0,2% ваг. С, а Fe — решта, від 10 до 10^3 К/с викликає структурні зміни, пов'язані зі зсувом ліній на діаграмі стану в бік залізного кута. Як наслідок, вміст первинної аустенітної фази в доевтектичних стопах збільшується, а борокарбиду $\text{Fe}_2(\text{B},\text{C})$ в заевтектичних стопах зменшується. Стопи з більшим вмістом аустенітної фази характеризуються підвищеною міцністю на стиск, а з більшим вмістом фази $\text{Fe}_2(\text{B},\text{C})$ — мікротвердістю. Зі зростанням швидкості охолодження стопів Fe–B–C від 10 до 10^3 К/с їхня мікротвердість збільшується, а міцність на стиск спочатку в інтервалі 10–300 К/с підвищується, а потім знижується.

Найбільшу абразивну зносостійкість мають стопи Fe–B–C із заевтектичною структурою. Підвищеною газо-абразивною зносостійкістю за кімнатної температури вирізняються доевтектичні стопи Fe–B–C, охолоджені зі швидкістю у 10–300 К/с, а за температури 473 К — заевтектичні стопи Fe–B–C. Визначальний вплив на показники абразивної зносостійкості має мікротвердість стопів, а газо-абразивної зносостійкості — їхня міцність на стиск. Оптимальне поєднання цих характеристик досягається для заевтектичних стопів Fe–B–C, охолоджених в інтервалі $8 \cdot 10^2$ – 10^3 К/с, в структурі яких вміст евтектики Fe– $\text{Fe}_2(\text{B},\text{C})$ не перевищує 10–20% об. Таким чином, шляхом правильного вибору фазового складу та структурного стану стопів Fe–B–C, які експлуатуються в умовах абразивного і газо-абразивного зношувань, можна забезпечити сполучення оптимальної мікротвердості та пластичності матеріалу.

ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА—REFERENCES

1. B. O. Trembach, M. G. Sukov, V. A. Vynar, I. O. Trembach, V. V. Subbotina, O. Yu. Rebrov, O. M. Rebrova, and V. I. Zakiev, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **44**, No. 4: 493 (2022).
2. S. I. Ryabtsev, V. A. Polonsky, and O. V. Sukhova, *Mater. Sci.*, **56**, No. 2: 263 (2020).
3. O. V. Sukhova and V. A. Polonsky, *East Eur. J. Phys.*, No. 3: 5 (2020).
4. P. A. Belonozhko, M. M. Zhechev, and S. V. Tarasov, *Sov. Appl. Mech.*, No. 7: 683 (1986).
5. O. V. Sukhova, V. A. Polonsky, and K. V. Ustinova, *Vopr. Khimii*

- [Khimicheskoi Technol., No. 3: 46 \(2019\)](#) (in Ukrainian).
6. I. M. Spiridonova, E. V. Sukhovaya, and V. P. Balakin, *Metallurgia*, **35**, No. 2: 65 (1996).
7. O. V. Sukhova, V. A. Polonsky, and K. V. Ustinova, *Vopr. Khimii Khimicheskoi Technol., No. 6: 77 (2018)* (in Ukrainian).
8. O. V. Sukhova, V. A. Polonsky, and K. V. Ustinova, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **40**, No. 11: 1475 (2018) (in Ukrainian).
9. A. P. Vashchenko, I. M. Spiridonova, and E. V. Sukhovaya, *Metallurgia*, **39**, No. 2: 89 (2000).
10. O. Sukhova and Yu. Syrovatko, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **41**, No. 9: 1171 (2019) (in Russian).
11. M. P. Braun, *Mikrolegirovanie Stali* [Microalloying of Steel] (Kiev: Naukova Dumka: 1982) (in Russian).
12. X. Ren, H. Fu, J. Xing, Y. Yang, and S. Tang, *J. Mater. Res.*, **32**, No. 16: 3078 (2017).
13. A. Sudo, T. Nishi, N. Shirasu, M. Takano, and M. Kurata, *J. Nuclear Sci. Technol.*, **52**, No. 10: 1308 (2015).
14. P. Sang, H. Fu, Y. Qu, C. Wang, and Y. Lei, *Materialwissenschaft und Werkstofftechnik*, **46**, No. 9: 962 (2015).
15. Z. F. Huang, J. D. Xing, S. Q. Ma, Y. M. Gao, M. Zheng, and L. Q. Sun, *Key Eng. Mater.*, **732**, No. 1: 59 (2017).
16. L. Yu. Nazyuta, L. S. Tikhonyuk, I. N. Kostyrya, and Yu. V. Khavalits, *Metal ta Lyttya Ukrayiny*, Nos. 3–4: 18 (2018) (in Russian).
17. I. M. Spiridonova, O. V. Sukhova, and A. P. Vashchenko, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **21**, No. 2: 122 (1999) (in Russian).
18. S. Ma and J. Zhang, *Mater. Test.*, **58**, No. 2: 127 (2016).
19. I. M. Spiridonova, E. V. Sukhovaya, S. B. Pilyaeva, and O. G. Bezrukavaya, *Metall. Min. Ind.*, No. 3: 58 (2002) (in Russian).
20. E. Sigolo, J. Soyama, G. Zepon, C. S. Kiminami, W. J. Botta, and C. Bolfarini, *Surf. Coat. Technol.*, **302**, No. 1: 255 (2016).
21. I. M. Spyrydonova, O. V. Sukhova, and G. V. Zinkovskij, *Metall. Min. Ind.*, **4**, No. 4: 2 (2012) (in Russian).
22. J. Kim, K. Ko, S. Noh, G. Kim, and S. Kim, *Wear*, **267**, Nos. 9–10: 1415 (2009).
23. J. Soyama, G. Zepon, T. P. Lopes, L. Beraldo, C. S. Kiminami, W. J. Botta, and C. Bolfarini, *J. Mater. Res.*, **31**, No. 19: 2987 (2016).
24. F. Li and L. Zhenhua, *J. Alloy Compd.*, **587**, No. 2: 267 (2014).
25. H. G. Fu, Y. P. Lei, J. D. Xing, and L. M. Huang, *Ironmak. Steelmak.*, **35**, No. 5: 371 (2008).
26. Z. Pala, J. Fojtikova, T. Koubsky, R. Musalek, J. Strasky, J. Capek, J. Kyncl, L. Beranek, and K. Kolarik, *Powder Diffraction*, **30**, No. S1: S83 (2015).
27. J. Zhang, J. Liu, H. Liao, M. Zeng, and S. Ma, *J. Mater. Res. Technol.*, **8**, No. 6: 6308 (2019).
28. V. Homolova, L. Ciripova, and A. Vyrostkova, *J. Phase Equilibria Diff.*, **36**, No. 6: 599 (2015).
29. O. V. Sukhova, *Phys. Chem. Solid State*, **22**, No. 1: 110 (2021).
30. Z. Lv, H. Fu, J. Xing, and S. Ma, *J. Alloys Comp.*, **662**, No. 1: 54 (2016).
31. H. Fu and Z. Jiang, *Acta Metall. Sin.*, **42**, No. 5: 545 (2006).
32. O. V. Sukhova, *Phys. Chem. Solid State*, **21**, No. 2: 355 (2020).
33. J. Zhang, Y. Gao, J. Xing, X. Wei, S. Ma, and B. Che, *Tribol. Trans.*, **56**, No. 3:

- 461 (2013).
34. O. Culha, S. Sahin, I. Ozdemir, and M. Toparli, *Experimental Techniques*, No. 3: 43 (2011).
 35. O. V. Sukhova, *PAST*, 128, No. 4: 77 (2020).
 36. J. Zhang, Y. Gao, J. Xing, S. Ma, D. Yi, and L. Liu, *J. Mater. Eng. Perform.*, 20, No. 9: 1658 (2011).
 37. O. V. Sukhova and K. V. Ustinova, *Funct. Mater.*, 26, No. 3: 495 (2019).
 38. I. M. Spyrydonova, S. B. Pilyaeva, E. V. Sukhovaya, and G. V. Zinkovskyy, *Visnyk Dniprovs'kogo Universytetu. Fizyka. Radioelektronika*, No. 8: 32 (2002) (in Russian).

PACS numbers: 42.60.Jf, 47.40.Rs, 62.50.Ef, 81.20.Ka, 82.33.Vx, 82.40.Fp, 89.20.Bb

Profiled Detonation Waves in the Technologies of Explosion Treatment of Metals

V. V. Sobolev, O. V. Skobenko, M. M. Kononenko, V. V. Kulivar, and
A. V. Kurlyak*

Dnipro University of Technology,
19 Academician Dmytro Yavornytsky Ave.,
UA-49005 Dnipro, Ukraine

**State Enterprise “Scientific and Production Association ‘Pavlohrad Chemical Plant’”,*
44 Zavodska Str.,
UA-51402 Pavlohrad, Ukraine

A short review is represented concerning physico-technical features of current technologies, plane-wave, converging cylindrical and spherical detonation waves used in physics and chemistry of high energy densities, physics of metals, materials science, machine building, and mining and metallurgical industry. The main drawbacks of existing technologies are shown, and attention is focused on the technical nature of the reasons limiting their application. Attention is paid to solving the problem of simultaneous initiation of detonation of the entire surface layer of a light-sensitive explosive, regardless of the shape of the surface. A physical and mathematical methodology for estimating shock-wave parameters of an explosive during initiation of detonation in it by explosion of the initiation layer of the charge of a light-sensitive explosive composite is proposed. Prospects of practical application of detonation (shock) waves of the specified profile formed by laser ignition of the surface of a light-sensitive explosive composite are discussed. Physico-chemical potential of the system of laser initiation of detonation makes it possible to form any wave profiles and get pulses of the intensity from 0.1 to 1.0 kPa·s on the surfaces being more than 1 m². Precision and safe system of laser initiation can be used during any types of blasting operations including the ones that cannot be implemented principally, while applying standard systems for initiating explosives and means of explosion.

Corresponding author: Valery Viktorovych Sobolev
E-mail: velo1947@ukr.net

Citation: V. V. Sobolev, O. V. Skobenko, M. M. Kononenko, V. V. Kulivar, and A. V. Kurlyak, Profiled Detonation Waves in the Technologies of Explosion Treatment of Metals, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **45**, No. 11: 1349–1384 (2019).
DOI: [10.15407/mfint.45.11.1349](https://doi.org/10.15407/mfint.45.11.1349)

Key words: light-sensitive explosion composite, laser, radiation, chemical reactions, detonation, wave fronts, shockwaves, super-short pulse.

Подано короткий огляд фізико-технічних особливостей сучасних технологій пласкохвильової, збіжної циліндричної та сферичної детонаційних хвиль, що використовуються у фізиці та хемії високих густин енергії, фізиці металів, матеріалознавстві, машинобудуванні, гірничо-металургійній промисловості. Показано основні недоліки наявних технологій і зосереджено увагу на технічному характері причин, що обмежують застосування їх. Приділено увагу вирішенню проблеми одночасного ініціювання детонації всього поверхневого шару світлочутливої вибухової речовини, незалежно від форми поверхні. Запропоновано фізико-математичну методику оцінки ударно-хвильових параметрів вибухової речовини під час ініціювання в ній детонації вибухом ініціального шару заряду світлочутливого вибухового композиту. Обговорено перспективи практичного застосування детонаційних (ударних) хвиль заданого профілю, що утворюються під час лазерного запалення поверхні світлочутливого вибухового композиту. Фізико-хемічний потенціал системи лазерного ініціювання детонації уможливорює формувати будь-які профілі хвиль і одержувати імпульси інтенсивністю від 0,1 до 1,0 кПа·с на поверхнях більше 1 м². Прецизійна та безпечна система лазерного ініціювання може бути використана під час будь-яких видів вибухових робіт, у тому числі тих, які принципово не можуть бути реалізовані за застосування стандартних систем ініціювання вибухових речовин і засобів вибуху.

Ключові слова: світлочутливий вибуховий композит, лазер, випромінювання, хемічні реакції, детонація, хвильові фронти, ударні хвилі, надкороткий імпульс.

(Received 8 June, 2023; in final version, 15 July, 2023)

1. INTRODUCTION

Studies of the regularities of changes in physicochemical properties of substances and phenomena occurring in the materials under shock-wave action are aimed at solving scientific problems of mostly fundamental nature along with creating new technologies and materials. Currently, being independent scientific and technical areas, shock wave technologies are uncontested and cost-effective, having no competitors in many respects. The most well-known technologies are various methods for the production of detonation nanosize diamond crystals [1–3], synthetic diamond micropowders [4–6], monocrystals [7, 8], superhard modifications of boron nitride [9, 10], cubic silicon nitride [11], chaoite [12, 13] and its transformations [14] into carbon phases as well as other superhard materials. The technologies of explosion stamping [15], hardening and explosion welding [16, 17], powder compaction [18], *etc.* are being developed successfully. Shock action is applied to change shape and density of materials, their conductivity, strength, crystal-

line structure, defectiveness, chemical activity, refractive index, valence of chemical elements and even isotopic composition, absorption spectra, and other physical and chemical properties of substances.

A significant contribution to the development of shock-wave studies was made by the research carried out especially intensively during the Second World War and the following years after its completion. According to the programme of works in the frameworks of the USSR nuclear project, there were investigations concerning the method of initiating a chain reaction using chemical explosives along with the planned studies of the shock-wave parameters of minerals, rocks, metals, and other materials at high temperatures and pressures [19–21]. Scientists and engineers from Germany, the USA, the USSR, and Great Britain were the first researchers and world leaders. In the early 1960s, reports on the results of scientific studies of the shock wave effect on substances began to appear regularly in open sources of information in Poland, France, Japan, and some other countries. During the recent three decades, the list of countries has expanded significantly; each of the country has a growing number of research and production organizations specializing in the development and application of explosive technologies.

In the process of shock wave processing of materials, regular industrial explosives (ammonites, octogen, hexogen, heating elements, plastic explosives, *etc.*) and various methods of priming are used. The selection of methods depends on the operating conditions, safety requirements, technical and economic feasibility. A method of non-electric priming using a detonating cap (DC) and an electrical priming system, which main element is an electric detonator (ED), are the most widely used techniques. From the viewpoint of any of the selected explosive treatment technologies using ED, DC, and any priming system, the explosive is a point source of excitation. In this regard, all known material processing schemes were developed taking into account technological capabilities of ED and a blasting method. When detonation is initiated in explosive charges by an electric detonator explosion, a front of a diverging detonation wave propagates from the point of initiation. It is obvious that the sliding front of a detonation wave (and of a shock wave, respectively) limits the possibility of expanding a range of products with complex relief and large surface area. Problems arise especially when a very short pulse action (up to 1 μ s) is required in terms of simultaneous excitation of detonation over the whole explosive surface.

2. METHODS AND FOCUS AREAS OF THE SHOCK-WAVE COMPRESSION TECHNOLOGY

In the context of experimental studies and technological processes, materials are processed using following main varieties of shock-wave

profiles: 1—by a linear wave front sliding at an angle of inclination α to the material surface ($0^\circ < \alpha \leq 90^\circ$); 2—by a plane-wave front, impact angle with the material surface as well as impact angle of the shock wave fronts or detonation waves is at 0° ; 3—by an axisymmetric (cylindrical) wave front converging to the axis of symmetry; 4—by a symmetrical front with respect to a point (spherical), as a rule, the action of a spherical converging front on the material is studied; 5—by a Mach wave front (the result of irregular impact of oblique waves to the axis of symmetry or collision of two plane fronts of detonation or shock waves); and 6—self-organization of the detonation wave profile in the explosive charge initiated by the explosion of an electric detonator or a detonating cap.

Most methods indicate the formation of detonation waves of a specified profile using two different explosives: an initiating high-velocity explosive with a detonation velocity $D1$ and the main explosive charge with a detonation velocity $D2$ ($D1 > D2$) [22–24] using systems (or methods) of electric or non-electric initiation.

Some of the most common schemes of shock wave processing of materials are shown in Fig. 1. a linear front of a detonation wave sliding over a flat surface can be created in several ways, one of which is represented in Fig. 1, *a* (1—detonator; 2—direction of the detonation wave front motion; 3—linear-wave generator of the explosive charge; 4—origination of the detonation front in the main explosive charge 5; 6—front of the plane detonation wave and its direction 7). One type of explosive is used in a device of that kind.

A scheme of a plane-wave generator is demonstrated in Fig. 1, *b* (1—detonator; 2 and 3—plane-wave generator consisting of charges of explosive 1 with $D1$ and explosive 2 with $D2 < D1$, respectively; 3, *a*—main explosive charge; 4—thrown striker plate; 5—test sample; 6—metal matrix to preserve the sample after its shock compression). This figure shows the most well-known scheme of an explosive plane wave front generator used in the SHM synthesis technology, studies of the matter properties at high pressures, and solution of many other problems in shock wave physics.

A converging cylindrical front of a detonation or shock wave is obtained using generators of various designs. One of their diagrams is shown in Fig. 1, *c*. Shock waves converging to the axis are used mainly in experimental physics, *i.e.*, for creating high-power lasers, studying cumulative flows, analysing fundamental possibility of obtaining thermonuclear temperatures, *etc.* Following designations are taken for the diagram in Fig. 1, *c*: 1—generator of a converging circular front of a detonation wave; 2—main explosive charge; 3—cylindrical work-piece; 4—detonator; 5—arrows indicating direction of the detonation front motion; 6—lens made from an inert substance. Devices with axisymmetric arrangement of elements (cylindrical ampoules) (Fig. 1, *d*),

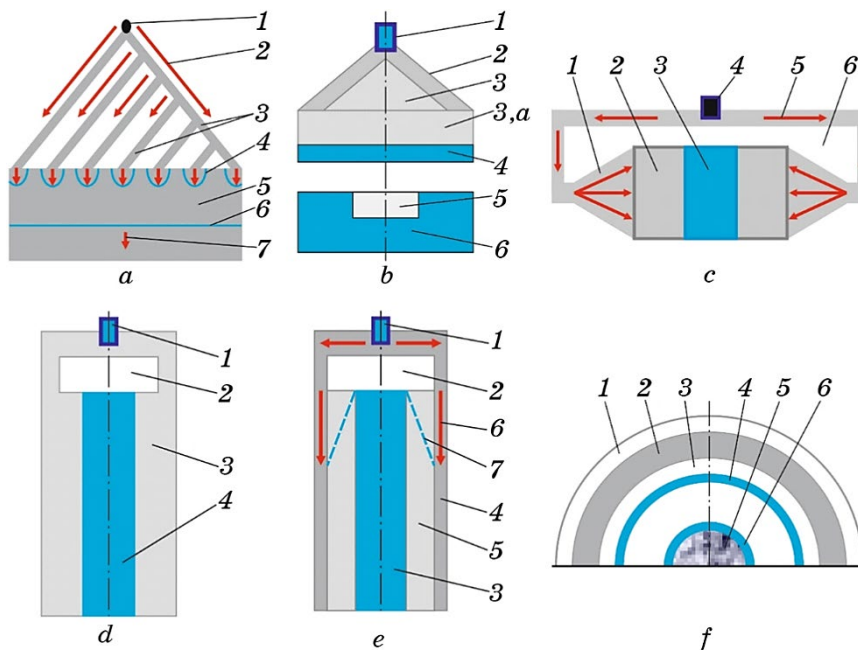


Fig. 1. Simplified diagrams of some generators of profiled detonation waves: linear-wave (*a*), plane-wave (*b*), cylindrical front of a converging detonation wave (*c*), sliding wave front along the generatrix of a cylinder at an angle of 90° (*d*), sliding wave front along the generatrix of a cylinder at a given angle being less than 90° (*e*), scheme of an explosive generator with throwing of a hemispherical shell (*f*).

are used in the technology of synthesis of dense modifications of boron nitride, diamond, chaoite, many chemical compounds, crushing of superhard materials, welding and hardening of metals. It is also used in studies of regularities of changes in the properties of shock-treated substances, hydrodynamic flows of matter behind the shock front, *i.e.*, analysis of specific features in the development of vortices and turbulent supersonic flows is an urgent task of modern gas dynamics and physics of high energy concentrations. Such problems arise when studying the entry of space objects into the dense layers of the Earth's atmosphere, *etc.* It is possible to change a shock wave profile in the processed material in cylindrical ampoules by changing the geometric ratios of structural elements and characteristics of explosive charges.

Thus, incident shock waves in a porous material can have following profiles: they do not reach the axis (weak); meet near the axis (medium); collide near the axis, representing a cone in space (strong); and are very strong when the Mach (head) wave front is formed near the axis. In the first three examples, the material is processed relatively

evenly across the cross section. In the latter case, the wave front is called a three-wave shock configuration, representing a truncated cone in space, which smaller base is called the Mach front. The pressure and temperature in the Mach wave front are several times higher than the pressure and temperature of the incident shock waves. The main elements of the device are as follows: 1—detonator; 2—lens; 3—explosive charge; 4—workpiece of a cylindrical shape (a striker pipe, inside which there is a container with the material under study and other variants of elements).

A similar cylindrical device is demonstrated in the diagram in Fig. 1, *e*. The main designations of structural elements are as follows: 1—detonator; 2—lens; 3—cylindrical workpiece; 4—layer of high-velocity (active) charge with a detonation velocity $D1$; 5—main explosive charge (passive) with a detonation velocity $D2$ ($D2 < D1$); 6—arrow indicating direction of the detonation front motion in the active explosive; 7—incident front of a detonation wave in the passive explosive charge. Unlike the design in Fig. 1, *d*, the front inclination in a device with a generator of a given detonation wave profile Fig. 1, *e* can vary depending on the $D2/D1$ ratio.

First, the issue of technical implementation of the spherical cumulation of detonation waves (implosive explosion) was studied in secrecy during the development of the first samples of nuclear weapons. The idea was implemented by blasting the explosive charge in the form of a ball with electric detonators installed on its surface, equidistant from each other. Creation of a spherical converging profile of a detonation wave is not a simple process, requiring long-term preparation. To develop extremely high pressures in the materials under study, a method for exploding hemispheres was proposed. Figure 1, *f* shows a diagram of an explosive generator with the explosion products that throw a metal hemispherical shell [25]. The figure numbers indicate following elements of the device: 1—generator of a spherical converging detonation wave; 2—hemispherical propellant explosive charge; 3—air gap; 4—hemispherical steel shell (striker); 5—test material; 6—hemispherical metal shell.

The experience of the authors of the above-cited works indicates that creation of detonation waves (shock waves) with the specified front profile does not require necessarily the use of a special device with charges of two explosive types. Sometimes, when using explosive charges weighing up to 1 kg, it is possible to apply multipoint initiation or a blasting method using metal foils or wires (a current pulse with a duration of 10^{-5} – 10^{-7} s and a density of 10^4 – 10^6 A·mm⁻²) as well as other designs, which description can be found in [20, 22–26].

Practical implementation of any design of an explosive generator requires additional mass of explosives to the main charge, which sometimes amounts to at least half the mass of the main charge. However,

use of such generators is expedient for blasting small explosive charges, limited to two or three dozen kilograms, applied in experimental physical studies or under industrial conditions in the SHM synthesis or pressure treatment of small-size metal structures. Pressure treatment of complex-relief surfaces often results in insurmountable technical difficulties associated with the shortcomings of modern means of initiation and properties of explosives. For example, to create a plane wave using the scheme in Fig. 1, *b*, a plane wave generator will require 1.3–1.7 times more explosive than for the main charge. When using small masses of explosives, the problem is solved without any difficulties. However, with an increasing area of the treated surface, the task becomes rather demanding and inexpedient both technically and economically.

The disadvantage of using blasting tools (detonating cap, electric detonator, igniter cord, waveguide of a non-electric initiation system, *etc.*) is that detonation in the explosive charge starts at the points of contact of the corresponding means of initiation. Simultaneous excitation of a detonation wave (hence, a shock wave in a material) over large areas and complex-shape surfaces is currently either not feasible or, at best, is associated with great practical difficulties.

Testing the strength of samples of multifunctional coatings of aircraft bodies (missiles) and stability of structures, where it is necessary to create low-power pulses with the duration of less than 1 μ s, is one of the features of simulation modelling of the effects of pulse radiation of x-ray combat lasers [27, 28]. The problem here is that it is impossible to achieve short pulses when testing real structures with the area of more than 1 m² by any method of shock-wave action using standard explosives and initiation devices. It is possible to expend a large amount of light pulse energy to excite detonation simultaneously on a large area surface; however, there have been no reports of the results of such experiments so far.

An issue of standardization of experimental studies using explosives, methods, and means of priming remains topical. A problem of standardization and methodological support of the experimental works as well as testing of light-sensitive compounds and blasting means is one of the urgent problems of experimental physics of explosion.

3. EXPERIMENTAL AND THEORETICAL STUDIES

A system of laser initiation of explosives is selected as the basis for the proposed method of shock-wave processing of materials by profiled waves. The method specifics is in simultaneous ignition of the entire surface of the light-sensitive explosive composite (LSEC) by an expanded beam of laser pulse radiation. LSEC is ignited over the entire surface exposed to radiation. LSEC is applied to the surface of the explosive

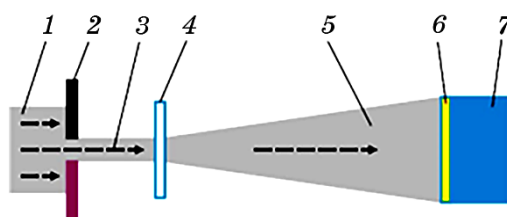


Fig. 2. Scheme of initiating a light-sensitive explosive composite by laser radiation: laser beam (1), diaphragm (2), laser beam after diaphragm (3), diverging lens (4), scattered laser beam (5), LSEC layer (6), explosive charge or the processed material (7).

charge 7 (Fig. 2) or immediately on the surface of the processed material 7. The surface, on which the light-sensitive layer of the explosive composite is applied, and except for the plane, may have other profiles.

As it is seen from a simple diagram, a laser beam passes through a diaphragm that transmits the central part of the beam, which is characterized by maximum energy. After that, the beam is expanded by a diverging lens and irradiates the surface of the light-sensitive composite. This method of initiation is convenient since detonation is excited simultaneously on the entire surface exposed to laser radiation. Solid-state lasers on neodymium-activated glass were used as a radiation source (Table 1). Wavelength of radiation is $\lambda = 1.06 \mu\text{m}$; pulse duration at half-maximum is $\tau_q = 11 \text{ ns}$.

When studying LSEC sensitivity, various types of polymers were used, and their concentration varied too. As a result, composites were obtained, which critical initiation energy densities were within the range of $2.3\text{--}40.0 \text{ mJ/cm}^2$ [29–31]. According to [30, 32], the sensitivity level of such energy-saturated explosive compounds as EC2, EC7, EC16, EC17, and LSEC-1 (*Ukr.* BC2 (VS2), BC7, BC16, BC17, and CBK-1 (SVK-1)) (Table 2) is 1–2 orders of magnitude higher than the sensitivity of standard primary explosives, *e.g.*, lead azide, lead trinitroresorcinate, and fulminate of mercury. It should be noted that it would be impossible to conduct research without synthesized explosive com-

TABLE 1. Operating characteristics of lasers.

Characteristics	Laser number			
	1	2	3	4
Threshold voltage $U_{\text{threshold}}$, V	1400	1450	1400	1400
Threshold pump energy $E_{\text{threshold}}$, J	98	105	101	98
Output energy of pulse generation E_{hp} , J	0.18	0.17	0.18	0.19

TABLE 2. Explosive characteristics of some light-sensitive composites [29, 30, 34, 35].

LSEC	Density ρ , kg/m ³	Detonation velocity D , m/s	Critical density of ignition energy E , J/cm ²	Critical energy E , J
EC2	3000	6500	2.3×10^{-3}	1.1×10^{-5}
EC7	4600	—	5×10^{-3}	50.3×10^{-5}
EC16	1100	5100	12×10^{-3}	57.5×10^{-5}
EC17	1800	6700	40×10^{-3}	136×10^{-5}
LSEC-1	2100	4850	24×10^{-3}	76×10^{-5}

posites, being anomalously sensitive to laser radiation.

Pulse laser initiation of regular explosives with different sensitivities was studied in a number of theoretical and experimental works by A. A. Brish, I. A. Galeev, and V. N. Zaitsev, 1966; E. I. Aleksandrov and A. G. Vozniuk, 1978; Yu. F. Karabanov and V. K. Bobolev, 1981; V. N. Viliunov, 1984, and others. While analysing the results obtained in the listed works, it was found that there is no unified measurement technique. This circumstance was the basis for the development of a new technique for measuring the pulse of explosion products and sensitivity of explosives to laser initiation. Compared with the known studies, the new technique has made it possible to improve significantly the measurement accuracy [33].

Following LSECs were used in the experiments: EC2, LSEC-1 based on lead azide, and EC17. The attractiveness of using the EC2 composite is in its extremely high sensitivity to laser pulse radiation—its initiation threshold is lower than that of pressed lead azide [29, 32]. We used EC2 in a limited amount (for the samples with a surface of no more than 100 cm²), mainly because of the relatively complex synthesis technology. Production of the LSEC-1 composite was technologically convenient, since the chemical plant, where the experimental work was carried out, produced lead azide. However, the content of lead azide in LSEC-1 is the main disadvantage of this composite. Use of composite EC17 on an area of up to 0.5 m² is stipulated by the fact that it satisfies almost all requirements of technical and environmental safety; moreover, it is characterized by the available initial components and a relatively simple production technology. EC17 is based on such explosive substance as urotropine peroxide. Its characteristics are as follows [36, 37]: oxygen balance is of -92.2% ; explosion heat is of 5080 kJ/kg; explosion temperature is of 2370°C; and gas volume is of 813 l/kg. It detonates from the impact, from the flame of an igniter cord. The minimum charge for tetryl is of 0.05 g; the TNT equivalent is 1.

To obtain a light-sensitive explosive composite and apply it as a coating on an explosive charge or on a material being processed, the technology of preparing a viscous base, being a suspension of explosive powder in a polymer solution, was used [38]. Explosive composites of the EC, LSEC-1 grades and new blasting tools based on them make it possible to expand considerably a range of types of blasting operations and areas of application of explosion energy. Light-sensitive explosive composites of abnormally high sensitivity to pulsed laser action form a new class of primary initiating explosives. Depending on the tasks set and the conditions for carrying out blasting, detonation in explosive charges can be excited either by transmitting a laser pulse through a light-fibre cable or through an air atmosphere by direct action of a narrow or expanded radiation beam on the surface of a light-sensitive composite (Fig. 2).

A method of forming profiled detonation waves using LSEC charges was tested taking into account dependences of the energy and density of ignition energy on the binder component concentration [29, 30] as well as dependence of the irradiation spot diameter [39] and ignition delay time on the radiation energy density [31, 40, 41]. It was established [40] that lead azide sensitivity in a composite (phlegmatized lead azide) to mechanical impacts is at the level of secondary initiating explosives. The results of studies obtained during LSEC initiation by plane detonation waves were also taken into account [42–44].

The explosives were manufactured and experimental studies were carried out at the State Enterprise “Scientific and Production Association ‘Pavlohrad Chemical Plant’”. Trial explosions of small-mass single explosive charges were performed both in the explosive section and in a special experimental drift.

3.1. Estimation of Shock-Wave Parameters in the Explosive Charge When Initiated by a Plane Detonation Front

Detonation in the explosive charge (passive explosive charge, PE) is excited by the plane front of a detonation wave of the active explosive charge (AE), which role is played by the LSEC layer (Fig. 2). Detonation characteristics and dynamic compressibility for PE (hexogen charge) are taken from [22]. The calculations were carried out taking into account following assumptions about the state behind the front of a refracted wave: 1—refracted wave—shock wave. There is no chemical reaction behind the wave front. The shock compressibility of PE is linear and is described by linear equation $D = a + bu$ (where D , u are wave and mass velocities, respectively; a is speed of sound; b is constant); 2—refracted wave—detonation wave. Behind its front, a state of detonation products (DP) is described by a polytropic equation of maximum heat release; 3—refraction of the detonation wave from the AE and PE

occurs according to the shock wave mechanism; 4—shock adiabat and isentrope of AE detonation products coincide. The initial densities of AE (ρ_{01}) and PE (ρ_{02}) are related by the ratio $\rho_{01} > \rho_{02}$.

The front of a plane detonation wave in the AE layer propagates to the interface, whose initial parameters are described by the equations [45]

$$U_{H1} = D_{H1} (K_1 + 1)^{-1}, \quad C_{H1} = D_{H1} (K_1 + 1)^{-1}, \quad (1)$$

$$\rho_{H1} = \rho_{01} (K_1 + 1) (K_1)^{-1}, \quad P_{H1} = \rho_{01} (D_{H1})^2 (K_1 + 1)^{-1}, \quad (1)$$

where U_{H1} is mass velocity of particles behind the detonation front; C_{H1} is speed of sound; D_{H1} is detonation velocity; ρ_{H1} is density; P_{H1} is pressure; K is adiabatic index of the detonation products at the Chapman–Jouguet point for the AE layer.

When a detonation wave passes the interface, reflection occurs, as a result of which either a shock wave or a rarefaction wave appears in DP; in the second explosive (PE), there is a shock wave. Obviously, if DP shock compressibility of the AE layer is less than DP shock compressibility of the PE layer, a rarefaction wave will go through the explosion products of AE and following condition will be satisfied at the interface between the layers with different densities

$$U_{x1} = U_{H1} m + \Delta U_1, \quad (2)$$

where U_{x1} is speed of the surface motion; ΔU_1 is velocity increment of the detonation products in the rarefaction wave propagating along DP of the AE layer. Increment ΔU_1 is determined by the Riemann integral [45]:

$$\Delta U_1 = \int_{P_{x1}}^{P_{H1}} \frac{dP}{C_1 \rho_1} = \int_{U_{H1}}^{U_{x1}} \sqrt{-dP dU_1}. \quad (3)$$

The integration limits are taken from the final pressure P_{x1} to the initial pressure P_{H1} . The integrand includes density ρ_1 and speed of sound C_1 in DP of the AE layer. For DP of the AE layer, we will consider the isentropic law that relates pressure and density in the expanding detonation products to be valid, *i.e.*,

$$P_1 = A_1 \rho_1^{K_1}, \quad (4)$$

where A_1 is AE constant; $A_1 = P_0 v = P/\rho$, $v_{H1} = 1/\rho_{H1}$ are specific volume of PD. Then,

$$C_1^2 = \frac{dP}{d\rho} A_1 K_1 \rho_1^{K_1-1},$$

$$\frac{C_1}{C_{H1}} = \left(\frac{\rho_1}{\rho_{H1}} \right)^{K_1-1} = \left(\frac{P_{x1}}{P_{H1}} \right)^{\frac{K_1-1}{2K_1}}, \quad (5)$$

$$\frac{\rho_1}{\rho_{H1}} = \left(\frac{P_{x1}}{P_{H1}} \right)^{\frac{1}{K_1}}.$$

Having substituted the literal values for ρ_1 and C_1 from (5) into equation (3), after simple transformations, we obtain

$$\Delta U_1 = \frac{2K_1 P_{H1}}{(K_1 - 1)\rho_{H1} C_{H1}} \left[1 - \left(\frac{P_{x1}}{P_{H1}} \right)^{\frac{K_1-1}{2K_1}} \right]. \quad (6)$$

However, since $C^2 = K_1 P_{H1} / \rho_{H1}$ and $C_{H1} = D_{H1} K_1 / (K_1 + 1)$,

$$\Delta U_1 = \frac{2K_1 D_{H1}}{K_1^2 - 1} \left[1 - \left(\frac{P_{x1}}{P_{H1}} \right)^{\frac{K_1-1}{K_1}} \right]. \quad (7)$$

Then, condition (2) will be as follows:

$$U_{x1} = U_{H1} + \frac{2K_1 D_{H1}}{K_1^2 - 1} \left[1 - \left(\frac{P_{x1}}{P_{H1}} \right)^{\frac{K_1-1}{2K_1}} \right]. \quad (8)$$

Taking into consideration (1), we can express

$$U_{x1} = \frac{D_{H1}}{K_1 + 1} \left\{ 1 + \frac{2K_1}{K_1 - 1} \left[1 - \left(\frac{P_{x1}}{P_{H1}} \right)^{\frac{K_1-1}{2K_1}} \right] \right\}; \quad (9)$$

from here,

$$P_{x1} = P_{H1} \left[\frac{3K_1 - 1}{2K_1} - \frac{K_1^2 - 1}{2K_1} \cdot \frac{U_{x1}}{D_{H1}} \right]^{\frac{2K_1}{K_1-1}}. \quad (10)$$

By relating the pressure in a rarefaction wave to the magnitude of a mass velocity, we will have

$$P_{x1} = P_{H1} \left[\frac{3K_1 - 1}{2K_1} - \frac{K_1^2 - 1}{2K_1} \cdot \frac{U_{x1}}{U_{H1}} \right]^{\frac{2K_1}{K_1-1}}. \quad (11)$$

At the moment of exit of the initiating detonation wave, a mode is established at the interface between two explosive layers. In terms of this mode, pressure P_{x2} and corresponding mass velocity U_{x2} of particles in the layer of explosives behind the front of the excited shock or detonation wave will be equal to the pressure and mass velocity of the expanding detonation products of the PE layer, *i.e.*,

$$P_{z1} = P_{x2}, \quad U_{x1} = U_{x2}. \quad (12)$$

Consider the case when a refracted wave is a shock wave, there is no chemical reaction behind its front, and a state of the shock-compressed medium is approximated by the equation

$$D = a + bu. \quad (13)$$

Shock adiabats of many explosives can be constructed basing on the techniques described in [46]. Thus, shock compressibility of explosives (TNT, RDX, nitroglycerin, *etc.*) is of following form [47]

$$D = C_0 + 2U - 0.1U^2 / C_0, \quad (14)$$

and for salts of various acids,

$$D = C_0 + 1.5U - 0.05U^2 / C_0. \quad (15)$$

Based on Eq. (13), the relation between pressure and density for explosives is approximated using following equation

$$P = \frac{\rho_0 a^2 (1 - \rho_0 / \rho)}{[1 - B(1 - \rho_0 / \rho)]^2}, \quad (16)$$

equations in Theta form

$$P = A \left[(\rho / \rho_0)^n - 1 \right], \quad (17)$$

or equations

$$P = B (\rho / \sigma_0)^m + c, \quad (18)$$

where A , B , n , m , C are compressibility parameters of the PE. The procedure for transition from equation (16) to equations (17) and (18) is described in detail in [48].

Taking into account the laws of conservation of mass, pulse, and energy described by the gas dynamics equations [49] and one of the shock adiabatic equations (16)–(18), we obtain the dependence of pressure on

the velocity of medium flow behind the shock wave front. For the shock adiabat of form (16), the dependence will be as follows:

$$U_{x2} = \frac{\sqrt{(4bP_{x2}U_{02})^2 + a^2 - a}}{2b}; \quad (19)$$

for the shock adiabats of forms (17) and (18), respectively, we obtain

$$U_{x2} = \sqrt{P_{x2}U_{02} \left[1 - (1 + P_{x2} / A)^{\frac{1}{n}} \right]}, \quad (20)$$

$$U_{x2} = \sqrt{P_{x2}U_{02} \left[1 - \left(\frac{P_{x2} - C}{B} \right)^{\frac{1}{n}} \right]}. \quad (21)$$

Thus, for the case when a plane detonation wave of the initiating AE excites a shock wave in PE, the parameters of the latter are determined by joint solution of one of the equations (19)–(21) and equation (9) using condition (12) on the contact interface between the AE and PE layers. Equating U_{x1} of mass velocity from (9), *i.e.*, $U_{x1} = U_{x2}$, depending on the accepted form of the shock adiabatic equation, we will have

$$\begin{aligned} U_{x1} &= \frac{D_{H1}}{K_1 + 1} \left\{ 1 + \frac{2K_1}{K_1 - 1} \left[1 - \left(\frac{P_{x1}}{P_{H1}} \right)^{\frac{K_1-1}{2K_1}} \right] \right\} = \\ &= U_{x2} = \frac{\sqrt{(4bP_{x2}U_{02})^2 + a^2 - a}}{2b}, \end{aligned} \quad (22)$$

$$\begin{aligned} U_{x1} &= \frac{D_{H1}}{K_1 + 1} \left\{ 1 + \frac{2K_1}{K_1 - 1} \left[1 - \left(\frac{P_{x1}}{P_{H1}} \right)^{\frac{K_1-1}{2K_1}} \right] \right\} = \\ &= U_{x2} = \sqrt{P_{x2}U_{02} \left[1 - (1 + P_{x2} / A)^{\frac{1}{n}} \right]}, \end{aligned} \quad (23)$$

$$\begin{aligned} U_{x1} &= \frac{D_{H1}}{K_1 + 1} \left\{ 1 + \frac{2K_1}{K_1 - 1} \left[1 - \left(\frac{P_{x1}}{P_{H1}} \right)^{\frac{K_1-1}{2K_1}} \right] \right\} = \\ &= U_{x2} = \sqrt{P_{x2}U_{02} \left[1 - \left(\frac{P_{x2} - C}{B} \right)^{\frac{1}{n}} \right]}. \end{aligned} \quad (24)$$

Obviously, solution of any of Eqs. (22)–(24) will be such a value of P_x , P_{x1} , P_{x2} , when the right and left parts of these equations will be equal. This problem is most simply solved graphically by plotting in the P - u coordinates an isentrope of DP expansion of the AE layer from the Chapman–Jouguet state and a shock adiabat of the analysed explosive.

When organizing a numerical solution with the preset degree of accuracy, it is convenient to use an iteration method, taking the value $P_{x1} = P_{H1}$ as a zero approximation.

The performed studies have shown that transition of a detonation wave from AE to PE is accompanied by the formation of an overcompressed detonation in the latter, provided that the characteristic dimensions of the PE charge exceed the critical ones. An ‘undercompressed’ detonation wave is possible in case when the transition is carried out from a less powerful AE to a more powerful PE; in this context, a detonation mode in the calculations was estimated not from the ideal detonation velocities of two explosives but from the pressures in the incident and refracted waves. The issue of mutual influence of the finite dimensions of the charges of two explosives on the occurrence and propagation of incident and refracted detonation waves was not considered in this study.

The proposed method for estimating and predicting the initial parameters of the ‘imposed’ detonation is used in gas-dynamic calculations when selecting the types of explosives in the designs of plane-wave generators and bilayer explosive charges.

3.2. Results of the Measurement of LSEC Flash Delay

When determining the explosion delay time from the beginning of the laser pulse action, the dependence of time on the polymer binder content (Fig. 3) and radiation energy was determined experimentally (Fig. 4). Figure 3 represents the dependences of ignition time delay of the samples of photosensitive explosive composites on the density of laser energy at mass polymer concentration (%).

It has been defined experimentally [29] that EC2 samples containing 15% of polymer demonstrate a longer ignition time delay than the ones containing 20%. At first glance, everything should be *vice versa*. First, the area of laser energy release in EC2 samples, containing 15% of polymer, is smaller than in EC2 with 20%; thus, heating of the subsurface layer of the substance in such explosive composites should be carried out more efficiently. Secondly, the higher the explosive content in LSEC is, the shorter the flash delay time should be.

However, according to the results of studies [30], the regularity is fundamentally different. In our opinion, the emphasized fact indicates that the induction time of LSEC ignition is determined by the time of the ignition source formation, and the time of transition from combus-

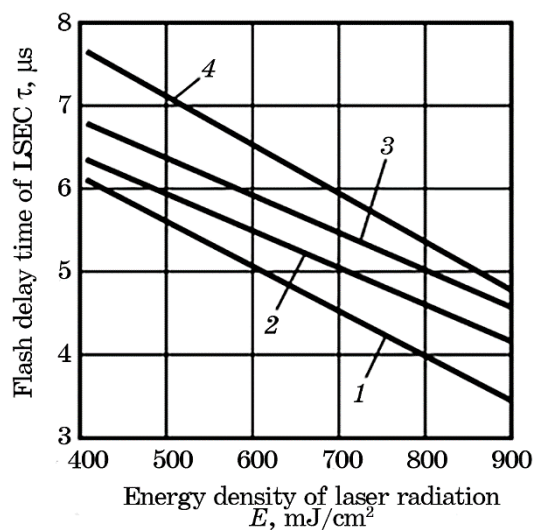


Fig. 3. Dependence of the delay time of LSEC initiation on the energy of laser radiation density: EC2 (30%) (1), EC1 (15%) (2), LSEC-1 (30%) (3), LSEC-1 (20%) (4).

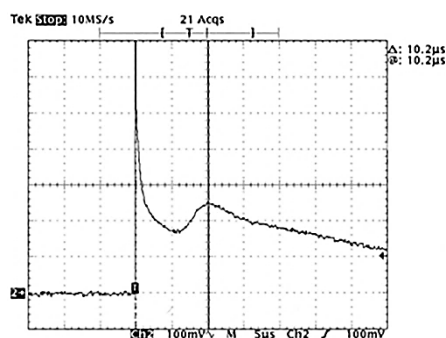


Fig. 4. Oscillogram of the records of LSEC delay time relative to laser pulse (in terms of EC17).

tion to detonation is a small part of the total recorded ignition delay time. Therefore, laser detonation of LSEC is determined primarily by deformation unloading of the substance in the ignition source.

Figure 4 shows that the first peak corresponds to the laser pulse, and the second one corresponds to the maximum of light radiation emanating from the explosion products. When LSEC detonation is initiated by wide beams ($d = 3\text{--}4$ mm) with a critical laser energy density, no changes are observed on the surface of LSEC sample. When initiated by narrow laser beams ($d < 1$ mm), in case of failure, slight colour changes of

LSEC occurred; however, no failure of the composite was observed. We consider that the nature of the changes indicates that the laser ignition process occurs at a low average surface temperature of LSEC.

To confirm this conclusion, spectrophotometric measurements of the reflection coefficient and absorption index of LSEC were carried out. The methods and recommendations given in [38] were applied. From practical, economic, and environmental-safety considerations, LSEC of EC17 grade (20% of binder) was selected. To measure optical properties, the EC17 sample was exposed to radiation from a low-power laser with a radiation wavelength of $1.06\text{ }\mu\text{m}$. The angle of radiation incidence did not exceed 5° relative to the normal. It has been found that the diffuse reflection coefficient of LSEC samples is $\cong 80\%$. The intensity peaks of the reflected light in front of LSEC sample correspond to the reflection from the lacquer that was used when coating LSEC on glass. A large value of the diffuse reflection coefficient is not unique; most likely it confirms the fact that explosives have high reflectivity at the laser wavelength, $\lambda = 1.06\text{ }\mu\text{m}$. The absorption index is at the level of about 100 cm^{-1} . Unfortunately, the exact value of the index could not be determined due to practical difficulties in fabricating thin and translucent LSEC samples.

The nature of energy density distribution in the laser beam in the horizontal and vertical profiles corresponds to the normal distribution law (Fig. 5).

In terms of EC2 with a binder concentration of 20% (as a composite with anomalous sensitivity to laser radiation), having heat capacity $C_p \cong 0.4\text{ J/g}\cdot\text{K}$, density $\rho = 4.0\text{ g/cm}^3$ at the critical impact energy densi-

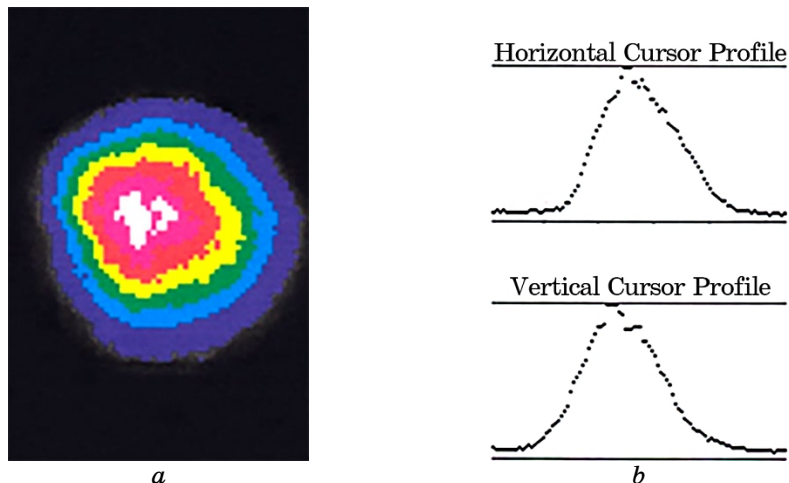


Fig. 5. Distribution of energy density in a laser beam: in a print (a), horizontal and vertical profile (b).

ty $E_{kp} \cong 0.5 \text{ J/cm}^2$, the heating temperature is approximately equal to:

$$\Delta T \cong E_{kp} (1 + R) k / (C_p \rho) = 56 \text{ K}.$$

Naturally, such a heating temperature cannot be the reason for LSEC ignition and a stimulus for phase transformations.

On the other hand, a heating temperature of optical absorbing microinhomogeneities (in our case, copper inclusions) can reach a much higher value. However, dependences of the ignition delay time on the energy density of laser radiation and sensitivity of EC on the binder concentration contradict the hypothesis of a 'purely thermal mechanism of the EC ignition', which occurs because of heating of optical microinhomogeneities.

The entire complex of experimental data indicates that LSEC ignition by short laser pulses depends largely on the material unloading by rarefaction waves. In our opinion, initiation is carried out according to the following mechanism. As a result of rapid heating of optical inhomogeneities ($\cong 10 \text{ ns}$), due to thermoelastic stresses, shear deformations of a crystalline lattice occur in the microvolumes of the explosive adjacent to the inhomogeneities, being the cause of elementary chemical transformations; consequently, certain conditions arise for the formation of ignition centres. This statement is consistent with the results of quantum-mechanical calculations [50], in which, using the example of the simplest initiating explosive (silver azide), it was shown that crystalline structure decomposition (the interaction of N_3^- groups) can occur during shear deformation of the crystalline lattice (Fig. 6). Therefore, the substance unloading due to rarefaction waves, leads to the deformation relaxation of the material; consequently, it is the reason for 'quenching' of the reaction of blasting transformation

of explosives. In the linear structure, $\text{N} \equiv \overset{e}{\text{N}} \equiv \text{N}$, the outermost N atoms are trivalent; their bound electrons are in the $1s^2 2s^2$ states; and the central atom is pentavalent, containing electrons in the $1s^2$ states. Thus, nitrogen atoms donate 5 electrons to the formation of a chemical bond, and the sixth electron is external, 'acquired' in the process of substance synthesis from the Ag atom. In general, AgN_3 is an ionic crystal [51].

When calculating the electronic therm of an ion N_3^- , it was assumed that valence electrons occupy the states of $(1/2, 0, 0)$, $(3/2, 0, 0)$, and $(5/2, 0, 0)$. Angle α in the normal lattice state is 45° . The calculations assumed the change in angle α within the range of 45° – 75° . This corresponds to shear deformations of the lattice within the range of angles 0° – 30° . As we can see from the results shown in Fig. 6, an increase in lattice deformation results in a decreasing minimum energy therm

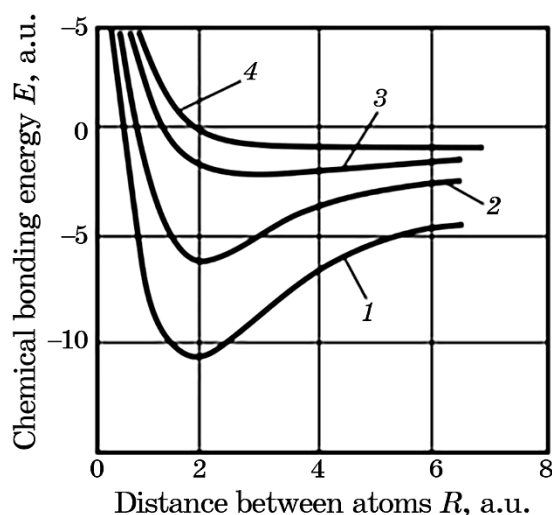


Fig. 6. Calculation of the AgN_3 structure stability during its deformation (angle α): 45° (1), 55° (2), 65° (3), 75° (4).

as well as in an increasing internuclear distance. Thus, deformation of the silver crystalline lattice is the cause of violation of group stability N_3^- , resulting in its decomposition (ionization) and, consequently, in the formation of chemically active radicals N_3 , which interaction causes explosion blasting in terms of dense packing of atoms of a solid. Along with these calculations, the lattice stability was calculated under conditions of available interstitial defects by Ag ions in it. It is shown that in this case, when the lattice is deformed, its stability is reduced significantly.

3.3. Measurement of the LSEC Explosion Pulses

One of the most complicated problems in mechanics is study of the stability of structures that take the shock-wave loads. Rapid change in process parameters over time, available wave fronts, and formation of plastic zones in the material of construction—all the factors complicates significantly the study and makes us resort to a number of simplifying assumptions and hypotheses, being subject to experimental verification. In this regard, the role of experimental studies increases; they make it possible to obtain the necessary data on the material and structure behaviour under conditions of pulse action.

Particularly great difficulties arise in the studies dealing with the impact experienced by the structures from submicrosecond pulses of moderate intensity—0.1–1.0 kPa·s as there are no experimental methods for generating pulses of the specified range over large areas (more

than 1 m^2). For instance, such well-known shock-wave methods as hydraulic impact [27], air [52] and underwater explosion [53], and electric foil explosion [54] cannot implement fundamentally such an impact.

The interest in simultaneous initiation of the entire surface of an explosive layer coated over a large area is stipulated by the need for experimental modelling to simulate structural response of a material under the action of high-power pulsed x-ray radiation [55]. When the product surface is exposed to x-rays, the material evaporates as a result of rapid heating and generates a shock wave in the structure of the material, causing external and internal failures. While understanding the causes and mechanisms of destabilization of the system functioning to counteract them, various measures are taken at the design stage [56].

To implement a method of shock-wave treatment with a plane front of a detonation wave, a method of point initiation was excluded; a method was required for initiating a corresponding very sensitive explosive to a light pulse by a flash of light [57]. Paper [58] used a thin coating of silver–acetylene–nitrate silver explosive covering a relatively large area (up to 70 cm^2). The total duration of the light pulse exposure was about $6 \text{ }\mu\text{s}$. However, an impact with the duration of less than one microsecond can be satisfactory, which was not achieved by the authors of [59]. To simulate subshort pulses, it is necessary to search for new explosives being anomalously sensitive to the initiating action of a pulse light source. In this context, laser initiation of plane charges (diameter is 4.0 cm ; thickness is 0.5 cm) made from a mixture of highly dispersed RDX and aluminium powders was studied in [60]. The energy density of laser radiation was 10 J/cm^2 , more than two orders of magnitude higher than the values given in Table 2 for explosive composites [38]. To ignite by low-energy laser initiation, active research is being carried out to find safe primary explosives with low sensitivity to other initiating sources [61, 62].

To assess the possibility of achieving the required loading parameters, following conditions were accepted. A layer of explosives of thickness l is coated on the flat surface of the barrier under study. Depending on the type of explosive used, thickness of its layer, amount of the binder polymer, and wavelength of the initiating radiation, volumetric or surface ignition of the explosive is possible. In case of volumetric ignition, the explosive transformation covers simultaneously the entire explosive layer, since the pressure duration of the explosion products will depend on the propagation time of a rarefaction wave through the explosion products. The pressure on the barrier begins to drop when the wave is reflected from the barrier surface.

A satisfactory approximation for determining the transferred pulse magnitude can be the well-known solution of the problem of expansion of instantaneous detonation products [45]. A value of the pulse density is calculated by the formula

$$J_s = \xi (2m_s E_s)^{1/2}, \quad (25)$$

where m_s is mass of explosives per unit surface; E_s is internal energy of the detonation products; ξ is coefficient of proportionality, depending on the exponent of the adiabatic of the explosion products.

We can assume approximately that the value of E_s is proportional to the energy of chemical transformation at a constant volume Q . We consider that the adiabatic index of the explosion products is $\gamma = 3$. For this γ value, the proportionality coefficient is $\xi = 0.865$. Considering that $m_s = \rho l$, $E_s = Q\rho l$, we find from equation (25) that

$$l = J_s / (\xi Q \rho), \quad (26)$$

where ρ is density of the explosive.

Take lead azide as an example ($\rho = 4200 \text{ kg/m}^3$, $Q = 1667 \text{ kJ/kg}$) and determine the thickness of an explosive layer, which explosion generates a specific pulse of $0.1\text{--}1.0 \text{ kPa}\cdot\text{s}$. It follows from (26) that $l \approx 0.02\text{--}0.2 \text{ mm}$. The time of pressure action on the barrier can be estimated as follows:

$$t_+ \geq 1 / C_H. \quad (27)$$

C_H is speed of sound in the explosion products. This estimate is valid since the barrier pressure after arrival of a rarefaction wave changes inversely proportionally to t^3 [45]

$$(P + /P_H) \geq (1 / C_H)^3. \quad (28)$$

Having substituted $C_H = 3700 \text{ m/s}$, $l \approx 0.02\text{--}0.2 \text{ mm}$ in (28), we get $t \geq 10^{-8}\text{--}10^{-7} \text{ s}$. Taking into account that the action of a detonation wave starts at the moment of its arrival to the wall and continues during the expansion time of the products in a rarefaction wave following a detonation wave, we can assume that the loading time will not exceed the values given above.

When the explosive surface is initiated, the plane front of a detonation wave propagates along the normal to the surface. The impact of the detonation product pressure begins at the moment a detonation wave arrives at the barrier surface ($t = l/D$, where D is detonation velocity of the explosive charge) and corresponds to the propagation time of a rarefaction wave through the explosion products.

The density of pulse transmitted to the barrier (rigid wall) is determined by the expression

$$J_s = 8\rho l D / 27. \quad (29)$$

Estimation of the explosive layer thickness according to expression

(29) ($D = 5500$ m/s for $\rho = 4200$ kg/m³ [63]) results in $l \approx 0.015\text{--}0.15$ cm. Thus, to implement the pulse density $0.1\text{--}1.0$ kPa·s, the coating thickness is obtained, if lead azide is used. Both considered schemes of explosive transformation of explosives give practically the same results. In real conditions, when using standard explosives, blasting devices, and initiation systems, it is fundamentally impossible to apply a layer of lead azide and initiate its entire surface. However, despite this, there is a way to achieve the required parameters of pressure pulses; it is based on laser initiation of detonation in coatings of light-sensitive explosive composites [64, 65]. Four LSECs that meet the requirements are represented in the following order: EC2— $4 \cdot 10^{-3}$ J/cm² (2.5 m²), EC7— $5 \cdot 10^{-3}$ J/cm² (2.0 m²), EC16— $8 \cdot 10^{-3}$ J/cm² (1.25 m²), EC17— $40 \cdot 10^{-3}$ J/cm² (0.25 m²).

The information in parentheses indicates the maximum possible areas of initiation by a laser pulse with the energy of 100 J. Figure 7 and Figure 8 show the dependences $J_s(m_s)$ for some LSECs. Experimental data were processed by the least squares method. As we can see from the figure, in terms of the same EC mass density, the maximum pulse of the explosion products is implemented upon laser initiation of VS17, which is smaller when VS2 is blasted; it is the lowest one when EC7 is blasted. On the other hand, extrapolation of the dependence $I_s(m_s)$ at $m_s \rightarrow 0$ (dashed lines) shows that $I_s(m_s)$ does not tend to zero, as it follows from the theory [49]. This means that a part of EC mass does not make a significant contribution to the recorded load pulse. Undoubtedly, this

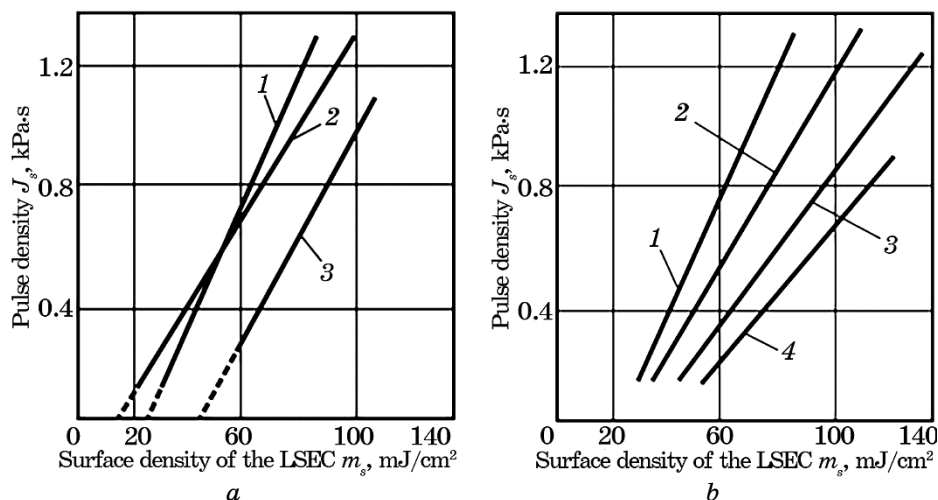


Fig. 7. Changes in the pressure pulse density depending on: LSEC grade [43] (1—EC2, 2—EC17, 3—EC7) (a); surface density of the mass at different concentration of binder material in composite EC2 (1—10%, 2—20%, 3—30%, 4—40%) (b).

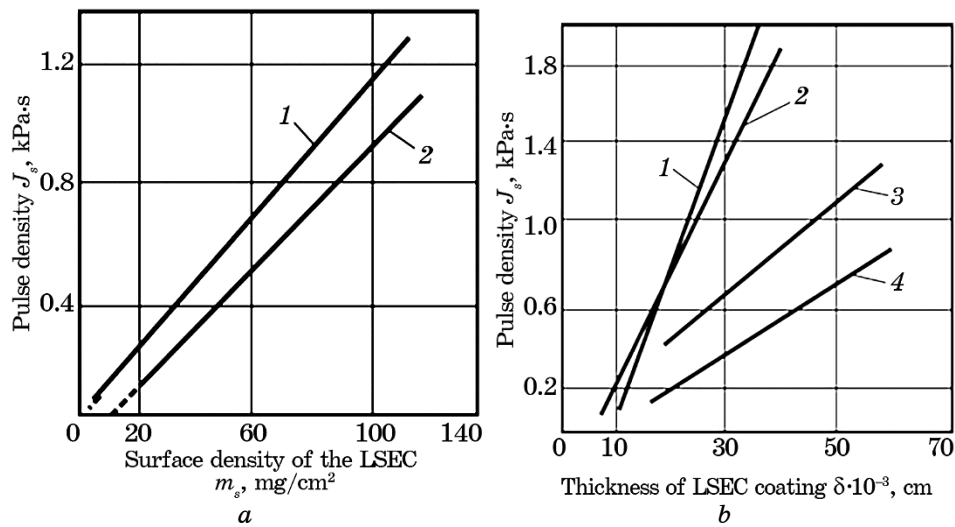


Fig. 8. Dependence of the pressure pulse density on the LSEC surface density: *a*—lead azide; *b*—lead azide + 20% of polymer (*a*); dependence of pulse density on the LSEC coating thickness: 1—EC7; 2—EC2; 3—EC16, 4—EC17 (*b*).

mass is consumed during the transition from combustion to detonation.

Figure 7 shows that along with the decreasing LSEC coating thickness, the pulse density goes down linearly. However, there are physico-chemical limitations that do not allow obtaining arbitrarily small pulses. There is a certain coating thickness for each LSEC, at which detonation cannot be initiated even at such laser radiation energy densities that correspond to critical values of undermining massive (thick) samples at an increasing energy density of the initiating laser pulse. A further decrease in J_s is possible, but this reduces the possibilities of a loading method as a whole since the LSEC ignition area decreases. When undermining EC2 coating with a surface density of $m_s = 30$ mg/cm² (Fig. 7, *a*), the minimum value $J_s = 0.08$ kPa·s was obtained. During the experiments, J_s does not tend to zero at $m_s \rightarrow 0$, since it is due to the fact that the products of chemical reaction of some part of LSEC mass are consumed during the transition from combustion to detonation and do not contribute to the recorded pulse.

Figure 7, *b* demonstrates the results of measurements of pulse density as a function of the polymer mass concentration C_m for EC2 within the range from 10% to 40%. It can be seen that the increasing binder concentration results in the decreasing tangent of the slope of straight lines to m_s axis. This means that the EC detonation velocity decreases with the increasing polymer concentration. In addition, the material consumption for transition from combustion to detonation increases along with growing C_m . A pulse of a specified density can be imple-

mented using any of the represented explosive composites. For the same values of surface density m_s , the pulse durations of each of the composites will be different. To obtain the same pulse density, coatings of different thicknesses are required, *i.e.*, using composites of different formulations, it is possible to change the exposure duration in a certain range.

The pulse was determined using a pendulum [66, 67] on the samples with a surface mass density (10–100 mg/cm²) of the composite. The voltage oscillograms show that the plane front of a shock wave degenerates into the spherical one [68]. This is indicated by the presence of a rarefaction region following the compression region. The compression pulse duration grows along with an increasing thickness of the composite coating. Within the specified range of the composite surface density (EC2, LSEC-1, EC17), the pulse duration did not exceed 0.7 μ s.

A composite based on lead azide (LSEC-1), along with the composites of EC grade, can be used in studies of the resistance of structures to short (less than 1 μ s) loads. However, only composite EC2 manages to receive loads within the range of pulse densities being 0.08–1 kPa.s.

Thus, the proposed method of loading, based on laser detonation of explosive compounds, makes it possible to obtain submicrosecond pulses with the intensity of 0.1–1.0 kPa.s. Taking into consideration the peculiarities of laser initiation, this method can be used when testing materials for strength.

The measurement error did not exceed 7%. The pendulum disks were made from those materials, for which it was necessary to obtain the characteristic dependences of the pulse density J_s on the LSEC surface density m_s . The dependences $J_s(m_s)$ represented below correspond to the loading of steel specimens. When measuring pulses, the same samples were used as in the study of sensitivity. The laser beam expanded, and the energy density at the centre of the beam exceeded by no more than 20% the energy density at the sample periphery. In addition, the average radiation energy density on the sample was twice the critical value. In this case, there was plane blasting of EC specimens, which was confirmed by the failure pattern of the materials loaded during the blasting of coatings made from EC grade composites with the area of 1 and 20 cm².

3.4. Plane and Linear Shock Waves

The method was tested by exposing a sample consisting of a three-layer material (Table 3) to a plane-wave front formed by a profiled detonation wave in the LSEC layer (Fig. 2). The first and second layers of the package were composite materials (CM). A polymer adhesive with a polymerization temperature of $\cong 250^\circ\text{C}$ was used to connect firmly the layers. Experimental samples were made in the form of $\varnothing$ 50 mm circle.

TABLE 3. Characteristics of coatings.

Coating material	Material composition	Thickness, mm	Speed of sound, m/s
MFP-1	Carbolon	3	1250
	TTP-KS	3	800
	AMG-6	2.5	1900
MFP-2	UP-E	3	950
	TTP-KS	3	80
	AMG-6	2.5	1900

A LSEC coating of EC2 with a thickness of 1.2–1.5 mm was applied to the CM surface. The laser beam diameter was 70 mm; the average energy density in the beam was 1.5–2 times higher than the EC2 sensitivity. The features of impact of various-profile shock waves on the material were studied by a comparative analysis of the pattern of three-layer material failure (Fig. 7).

When a plane detonation wave front was formed by the action of a laser pulse on LSEC or a plane shock wave in a target consisting of several layers of different materials, simple estimate was made concerning the minimum loading area size. It was assumed that the maximum tensile stresses in the material arise at the moment of the reverse rarefaction wave arrival on the sample surface. This time can be estimated from the formula

$$t_p = (r / D_{sh}) + (r / C_{\min}),$$

where r is sample thickness, D_{sh} is shock wave velocity, $C_{\min}$ is minimum value of the speed of sound of the materials included in the sample. Obviously, such an estimate gives an overestimated value of t_p .

The maximum distance, to which a lateral rarefaction wave will propagate during this time, will not exceed the value of $d = C_{\max} t_p$, where $C_{\max}$ is maximum value of the speed of sound.

Thus, to ensure the impact of the shock wave plane front on MFP, it is necessary that the size of area loaded by a plane wave exceeds the d value. Basing on this condition, it follows that the plane loading condition is ensured on a site, which diameter is not less than

$$d = 2C_{\max} \{(r / D_{sh}) + (r / C_{\min})\} = 50 \text{ mm}.$$

Here, the shock wave velocity was taken equal to the detonation velocity of the light-sensitive explosive composite used in the experiment ($D_{sh} = 6500 \text{ m/s}$).

To obtain a plane shock wave front, the sample was mounted in such

a way that, under the action of a light pulse, detonation was excited simultaneously on the entire LSEC irradiated surface (Fig. 2). In this way, a plane detonation wave was formed, propagating along the normal to the surface of a three-layer coating sample (MFP). Interaction of a direct rarefaction wave following a shock wave and a backward wave that occurs, when a shock wave reaches the rear surface of the sample led to delamination of the central part of the three-layer package along the boundary of the first (I) and second (II) composite material. At the periphery of the sample, delamination was observed along the boundary of the second and aluminium layers (III); it is explained by the influence of a lateral unloading wave on the material deformation process. Thus, as a result of the plane-wave action of a shock wave, the aluminium plate delaminates (Fig. 9, *a*).

To obtain sliding detonation waves, a part of the surface of film charges was covered with a screen. In this context, an annular detonation wave, converging to the sample centre, impacted as follows. The central sample part was covered with an opaque screen (black paper) in the form of a circle; its diameter was 2 mm smaller than the diameter of LSEC coating and, accordingly, the sample. Thus, the LSEC initiation occurred along a ring of 1 mm thick. The failure pattern differs from the one of the entire sample surface by a plane wave front. Along with the package delamination along the boundary (I)–(II), one can observe a rupture of the upper material along a circle with the diameter

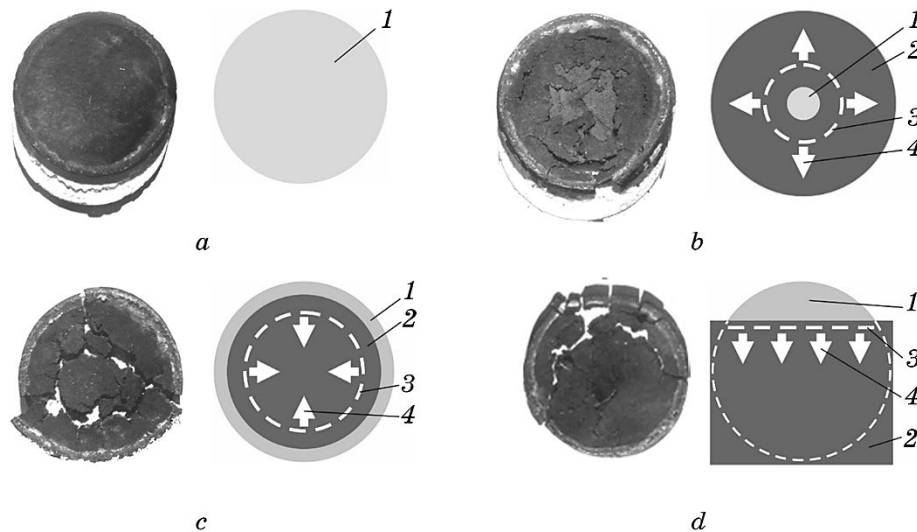


Fig. 9. Failure pattern of a three-layer material sample influenced by a shock wave: plane wave (*a*), wave converging to the centre (*b*), wave diverging from the centre (*c*), linear wave (*d*), open LSEC surface (1), screen (2), detonation front (dashed line) (3), direction of the front movement (arrows) (4).

of ≈ 40 mm. This discontinuity is stipulated by the action of a lateral rarefaction wave following the material behind an oblique shock wave moving towards the sample centre. The failure pattern is shown in (Fig. 9, *b*).

A detonation wave front diverging from the sample centre to its periphery (an annular wave front) was formed by laser initiation of the LSEC layer in the sample centre, which was covered preliminarily with paper with a central hole of 4 mm in diameter. Interaction of a rarefaction wave following an oblique shock wave and a rarefaction wave generated by the reflection of an oblique shock wave from the rear side of the packet leads to the sample delamination along the boundary (I)–(II). The output of a shock wave on the lateral surface of the three-layer package generates an unloading wave, which interaction with a rarefaction wave results in breaking of the outer material of the package. Typical failure pattern is shown in Fig. 9, *c*.

A sliding linear detonation wave was obtained by laser illumination of an open segment being 12.5 mm high (Fig. 9, *d*). Obviously, the failure pattern is determined by the profile of a sliding detonation wave. As we can see in Fig. 9, the failure pattern depends on the initiation conditions. The results of the experiments indicate that use of screens makes it possible to form a sliding detonation wave front from a linear shape to any configuration that is necessary to solve the problems of shock wave processing of materials.

The methodology for studying the effect of a plane detonation front on the stability of materials (especially the multilayer ones) was complemented by certain changes in the values of pulses affecting the materials. The pulses were changed by altering the mass of a photosensitive explosive composite.

An analysis of the obtained experimental results showed that the pattern of shock-wave failure of the outer layer of the MFP sample depends on the pulse magnitude of the acting shock wave [69, 70]. Thus, failure of carbolone (MFP-1) is observed when loading with a pulse of 1.42 kPa·s, and failure of UP-E is observed at 0.58 and 1.42 kPa·s. Regardless of the pulse magnitude, a plate from AMG-6 is detached from the middle layer of the MFP—TTP-KS. When loaded with pulses of 0.3 and 0.58 kPa·s, detachment occurs at the place of gluing; at 1.42 kPa·s, the AMG-6 plate detaches from MFP as a result of failure of the middle layer—TTP-KS.

Different pattern of the plate detachment from AMG-6 is explained by different magnitude of a load pulse. At low pulse values, as a result of interacting incident and reflected rarefaction waves, the maximum tensile stresses arise in a plane located near the rear side of MFP, leading to AMG plate delamination from TTP-CS within the gluing area. At high values of pulses, the plane of maximum tensile stresses is closer to the middle layer of CM, resulting in its failure.

Failure pattern of the second layer of the substance indicates that laser initiation of a large-area of LSEC surface results actually in plane-wave loading of materials. Rupture of the second layer of MFP material at maximum loads as well as its plane geometry indicates that plane rarefaction waves—incident and reflected ones—play a decisive role in the destruction process. The results of the experiments specify the decisive role of the interaction of rarefaction waves in the process of material failure under mechanical pulse loads [71]. The main idea of these experiments was to change the place where rarefaction waves meet by using a liquid as a damper, which linear size towards normal to the sample surface exceeded significantly the sample thickness. The wave impedance of the damper had to correspond to the wave impedance of AMG-6 to exclude the formation of a reflected shock wave.

While performing studies with laser initiation by light-sensitive composites, it should be noted that an increase in the binder material concentration is accompanied by growing transparency of the LSEC samples along with the increasing area of radiation exposure to the material, being similar to an increase in the sample thicknesses. The process of laser ignition is determined largely by radiation scattering in the LSEC samples. A dependence of LSEC sensitivity on the thickness was identified, indicating a significant role of an unloading wave in the initiation and development of a chemical reaction in the bulk explosive composite.

3.5. Converging Cylindrical Shock Waves

Scientific interest in converging cylindrical detonation and shock waves was initiated by the results of studies published within the period of 1940s–1950s. Thus, for the first time, G. Guderley proposed a physical and mathematical model of a converging cylindrical front of a shock wave [72]. L. D. Landau and K. P. Staniukovich established an asymptotic law of pressure growth as the axis of a cylindrical detonation wave front is approached; the law is described in Ref. [45]. Ya. B. Zeldovich proposed a scenario for the onset of the convergence process and a mechanism for amplification of the cylindrical detonation wave front [73].

The relevance of studies concerning the problem of stability of converging cylindrical and spherical shock and detonation waves is evidenced by the results of studies analysing stability of cylindrical converging detonation waves in a gaseous explosive [74], in air [75] as well as studies of the patterns of motion and causes of instability, which affects principally the energy concentration behind the front of a converging shock wave [76] with the allowance for nonlinear heat conduction [77]. In this context, studies of cumulation, pulse, and energy in converging shock waves were especially actively developed; attention

was paid to flows in the vicinity of the transition point of an overcompressed cylindrical and spherical detonation wave to the Chapman–Jouguet regime [78–80].

A converging cylindrical detonation wave is formed according to the principle of the formation of a plane-wave front in the LSEC charge. The experiment was distinguished by the fact that the outer lateral surface of a cylindrical steel pipe with the applied LSEC layer was covered with laser radiation (Fig. 10). If a similar scheme of the experiment described in [71] provides for adjustment of the laser beam path using 12 interdependent elements (mirrors, diaphragms, diverging lenses, dividing plates), the device in Fig. 10 has only two elements of that kind: a diaphragm and a lens; however, four (or three) lasers are used.

The studies dealing with the formation of a converging front of a cylindrical shock wave [81] used the idea of initiating detonation of the entire LSEC surface exposed to laser radiation [64]. The following positive results were obtained in studies [81]. The excitation of detonation occurred simultaneously on the lateral surface of a cylindrical container. Evidence of strictly symmetrical compression is the position of the container after the explosion—at the site of its installation before explosion. The shocked material was preserved, and the container was not damaged. The calculated values of the shock wave parameters were achieved; they corresponded to the p , T -conditions for the transition of

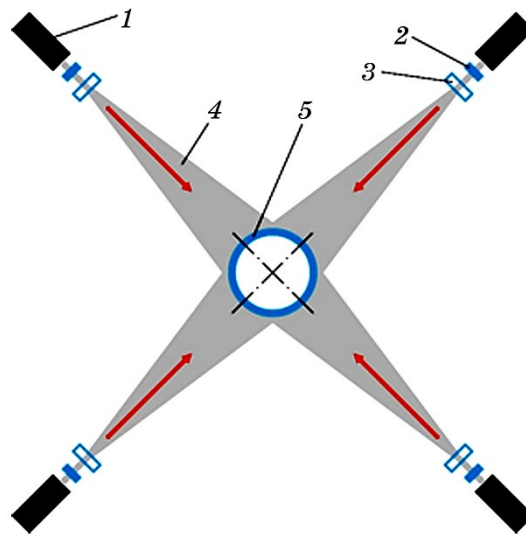


Fig. 10. Scheme of a device for forming a converging front of a cylindrical detonation (shock) wave: laser (1), diaphragm (installation level—0.3) (2), diverging lens (3), expanded laser beam (4), LSEC layer covering a lateral surface of a cylindrical pipe (diameter is 30 cm; wall thickness is 0.7 cm; height is 30 cm) (5).

graphite into diamond. One laser and 13 interdependent elements (5 mirrors, 1 diaphragm, 4 lenses, 3 dividing plates, and 1 diaphragm) were used in the cylindrical wave formation scheme, which complicated significantly the adjustment of the laser path.

A device diagram shown in Fig. 10 distinguishes with a simpler set-up of the laser path, which runs separately from each of the four lasers. The beams of four lasers included in a single electronic network with almost identical energy characteristics (Table 1) irradiate synchronously the lateral surface of a cylindrical pipe, on which the LSEC layer, being 1.7–2.2 mm thick, is applied. If EC17 is used, the exposure time is 0.25–0.3 μ s. As a result of laser pulse radiation, the LSEC lateral surface detonates simultaneously. After the LSEC explosion, the cylindrical pipe remained at the place of its installation, which indicates a uniform shock-wave compression of the lateral surface of the pipe. Maximum duration of impact pressure is about 0.1 μ s.

Since the energy distribution in the beam is consistent with the Gaussian distribution (Fig. 5), when the beam is expanded by a lens, the distribution will also be Gaussian but extended along with the increasing area. The energy density distribution in a Gaussian beam with radial symmetry can be specified as [82]:

$$E(r) = \frac{W}{2\pi\sigma^2} \exp\left(-\frac{r^2}{2\sigma^2}\right). \quad (30)$$

Function (30) is normalized to the total laser pulse energy $W2\pi\int_0^\infty E(r)rdr = W$. Parameter σ determines the Gaussian curve shape; there is a specific value for each laser installation.

As a rule, the experiments on LSEC laser initiation involve Gaussian beams limited by a diaphragm in terms of the radiation intensity level p . The diaphragm radius is determined from the condition:

$$p = \frac{E(r)}{E(0)} = \exp\left(-\frac{r_0^2}{2\sigma^2}\right), \quad (31)$$

where $E(0) = W/(2\pi\sigma^2)$ is energy density at the beam centre.

Since the unexpanded beam passes through the diaphragm, the beam radius, at the intensity level p , is determined by the expression

$$r_0 = \sqrt{2\sigma^2 \ln(1-p)}. \quad (32)$$

From (32), express the Gaussian parameter σ in terms of radius r_p of the expanded beam at level p in some section of the beam

$$\sigma = r \left[2 \ln(p-1) \right]^{-0.5}.$$

The expanded beam radius at distance R from the focus of the lens is expressed as follows

$$r_p = \frac{d}{2F} R, \quad (33)$$

where d is diaphragm diameter, F is focal length of the lens, R is distance from the lens focus to the pipe axis.

We select r_p so that the expanded beam illuminates the entire surface of a cylinder, visible from the laser installation site. In addition, its beam radius must be more than half the diagonal of the axial section of the cylindrical pipe (according to the practice, by 10–15%):

$$r_p > \frac{1}{2} \sqrt{H^2 + (2r)^2}, \quad (34)$$

where H is height of the pipe, r is radius of the cylinder.

The distribution function of the laser energy density was calculated using the initial geometric characteristics of the pipe, the distance from the lens focus to the pipe axis being 1000 cm, the height being $z = H/2$, and the energy characteristics of laser radiation.

The minimum value of the distribution function E is $2.162 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-2}$, the maximum one is $2.516 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-2}$.

Let us estimate the energy value of the laser pulse. Energy density distribution is

$$E(\theta, z) = EW, \quad (35)$$

where W is total energy per pulse.

We select a value of the critical energy density for LSEC; moreover, we select the maximum of the given values in Table 2:

$$E(\theta, z) = 40 \text{ mJ} / \text{cm}^2.$$

Energy W falls on each of the four sides; we will find the energy from (35)

$$W = 4E(\theta, z) / E.$$

While substituting the numerical values, we determine $W = 40 \text{ mJ/cm}^2 / 2.162 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-2} \approx 183 \text{ J}$. Such a pulse energy value is quite achievable by stationary laser installations, which can be used during industrial application of the laser initiation method for dynamic pressure processing.

Explosive composites, being photosensitive to a laser pulse, and new means of blasting and detonation initiation developed on their basis

make it possible to perform shock-wave processing of materials in terms of cylindrical cumulation of shock waves and, at the same time, preserve reliably the material after its shock compression.

4. CONCLUSIONS

Formation of detonation and shock waves of a specified profile makes it possible to increase significantly the dimensions and, accordingly, the workpiece surface, reduce the mass of explosives consumed, automate the process of explosion preparation and conduct, increase a degree of personnel safety, improve significantly the accuracy of blasting, and enhance environmentally positive effect when using 'green' light-sensitive composites. A laser method of detonation excitation helps standardize future physical experiments on the material processing by shock waves.

The effect of laser initiation of a converging cylindrical front of a detonation wave in a thin layer of a cylindrical LSEC charge is advisable to use for developing a methodology to test strength of materials of various airframes, stability of cylindrical shells (structures). The use of unique explosive characteristics of light-sensitive explosive composites and a laser method of detonation excitation of the whole surface coated with the composite can simulate quite satisfactorily the pulse effects (less than 1 μ s) of x-ray and ultraviolet radiation from the combat laser systems on the area (up to 4 m²). This technique is the only one that allows loading simultaneously the structure surface and implementing the required parameters of pulse loading. The research was tested during strength tests of multifunctional coatings of missile bodies.

Studies of the ignition process of light-sensitive explosive composites with wide laser beams have made it possible to develop a method for influencing materials with profiled shock waves for throwing plates and shells, and strengthening the complex-surface materials. Metal shells were tested for strength under the action of pulse mechanical loads of microsecond duration and moderate intensity of 0.1–1.0 kPa·s.

The uniqueness of the technique for initiating detonation in explosive charges with a specified wave front profile makes it possible to simulate fully the real action of an x-ray laser on a test sample, being one of the important means of modelling the structural response of high-power pulsed x-ray radiation; in addition, it is possible while using an experimental laser with the power of about 1000 less than the combat one. That also helps widen a range of products in the field of metal hardening by explosion, especially in terms of large-sized products.

The authors express their gratitude to General Director of the State Enterprise "Scientific and Production Association 'Pavlohrad Chemical Plant'", Corresponding Member of the N.A.S. of Ukraine, Dr.

Tech. Sciences Leonid Shyman, Director of the Research Institute of High-Energy Materials, Dr. Tech. Sciences, Prof. Yevhenii Ustymenko, and Technologist, Ph.D. in Tech. Sciences Oleksii Kyrychenko for the assistance in organizing and conducting the experimental studies.

REFERENCES

1. V. V. Danilenko, *Solid State Phys.*, **46**, No. 4: 581 (2004) (in Russian).
2. E. A. Petrov, *Detonation Synthesis of Nanomaterials. Nanodiamonds and Nanotechnologies* (Biysk: Altai STU: 2015) (in Russian).
3. N. Roy. Greiner, D. S. Phillips, J. D. Johnson, and F. Volk, *Nature*, No. 333: 440 (1988).
4. P. S. De Carly and I. L. Jamieson, *Science*, **133**, Iss. 3467: 1821 (1961).
5. G. A. Adadurov, A. V. Baluev, O. N. Breusov, V. N. Drobyshev, A. I. Rogacheva, A. M. Sapegin, and V. F. Tatsiy, *Bulletin of AS USSR. Inorganic Materials*, **4**: 649 (1977) (in Russian).
6. V. V. Sobolev, S. I. Gubenko, D. V. Rudakov., O. L. Kyrychenko, and O. O. Balakin, *Naukovyi Visnyk Natsionalnoho Hirnychoho Universytetu*, **4**: 53 (2020).
7. V. V. Sobolev, R. P. Didik, V. Ya. Slobodskoi, Y. I. Merezko, and A. I. Skidanenko, *Combustion, Explosion, and Shock Waves*, **19**, No. 5: 658 (1983).
8. V. V. Sobolev, O. S. Kovrov, M. M. Nalisko, N. V. Bilan, and O. A. Tereshkova, *Naukovyi Visnyk Natsionalnoho Hirnychoho Universytetu*, **4**: 47 (2021).
9. A. V. Kurdyumov and A. N. Pilyankevich, *Phase Transformations in Carbon and Boron Nitride* (Kiev: Naukova Dumka: 1979) (in Russian).
10. V. V. Yakushev, A. N. Zhukov, A. V. Utkin, A. I. Rogacheva, and V. A. Kudakina, *Combustion and Explosion Physics*, **51**, No. 5: 104 (2015).
11. A. N. Zhukov, S. E. Zakiev, and V. V. Yakushev, *High Temperature Thermophysics*, **54**, No. 1: 51 (2016) (in Russian).
12. V. V. Sobolev, R. P. Didyk, V. Ya. Slobodskoy, V. P. Baraban, S. N. Selyukov, A. I. Skidanenko, and A. A. Udov, *Mineralogical Collection of Lvov University*, **39**, No. 2: 75 (1985) (in Russian).
13. Z. Wang, Y. Zhao, K. Tait, X. Liao, D. Schiferl, C. Zha, T. Downs, J. Qian, Y. Zhu, and T. Shen, *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.*, **101**, No. 38: 13699 (2004).
14. V. V. Sobolev, V. Ya. Slobodskoi, S. N. Selyukov, and A. A. Udov, *Int. Geol. Rev.*, **28**, No. 6: 680 (1986).
15. R. V. Eliseev, *Bulletin of the KrNU named after Mikhail Ostrogradsky*, **2**, Iss. 73: 74 (2021) (in Ukraine).
16. A. A. Deribas, *Physics of Hardening and Explosive Welding* (Novosibirsk: Nauka: 1980) (in Russian).
17. A. V. Krupin, V. Ya. Soloviev, N. I. Sheftel, and A. G. Kobelev, *Deformation of Metals by Explosions* (Moskva: Metallurgiya, 1975) (in Russian).
18. E. A. Kozlov, M. A. Lebedev, and B. V. Litvinov, *Combustion and Explosion Physics*, **2**: 118 (1993) (in Russian).
19. L. V. Altshuler, *Advances of Physical Sciences*, **65**, No. 5: 197 (1965) (in Russian).
20. R. F. Trunin, *Properties of Condensed Substances at High Pressures and Tem-*

- peratures (Sarov: RFNC FNIEF: 1992) (in Russian).
21. M. V. Zhernokletov, *Methods for Studying the Properties of Materials under Intense Dynamic Loads* (Sarov: RFNC VNIIEF: 2005) (in Russian).
 22. V. V. Danilenko, *Explosion: Physics, Techniques, Technology* (Moscow: Ehnergoatomizdat: 2010) (in Russian).
 23. G. I. Kanel, V. E. Fortov, and S. V. Razorenov, *Advances of Physical Sciences*, **177**, No. 8: 809 (2007) (in Russian).
 24. P. Caldirola and H. Knoepfel, *Physics of High Energy Densities* (Moskva: Mir: 1974) (Russian translation).
 25. S. G. Andreev, M. M. Boyko, and V. V. Selivanov, *Experimental Methods of Explosion and Impact Physics* (Moskva: Fizmatlit: 2013) (in Russian).
 26. G. Ben-Dor, O. Igra and T. Elperin, *Handbook of Shock Waves. Vol. 2* (San Diego: Academic Press: 2001).
 27. V. E. Mineev, *Research on the Theory of Plates and Shells. Kazan: KGU*, Nos. 6–7: 596 (1970) (in Russian).
 28. A. V. Karmishin, E. D. Skurlatov, and V. G. Startsev, *Nonstationary Aeroelasticity of Thin-Walled Structures* (Moskva: Mashinostroyenie: 1982) (in Russian).
 29. A. V. Chernai, V. V. Sobolev, V. A. Chernai, M. A. Ilyushin, and A. Dlugashek, *Combustion and Explosion Physics*, **39**, No. 3: 105 (2003).
 30. V. V. Sobolev, A. V. Chernai, and M. A. Ilyushin, *Chemical Physics of Combustion and Explosion Processes*, **1**, No. 1: 80 (Chernogolovka: CHIF RAN: 1996) (in Russian).
 31. A. V. Chernai, V. V. Sobolev, M. A. Ilyushin, V. A. Chernai, and A. D. Sharabura, *High Pressure Physics and Technology*, **11**, No. 3: 94 (2001) (in Russian).
 32. M. A. Ilyushin, I. V. Tselinskii, and A. M. Sudarikov, *Development of Components for High-Energy Compositions* (St. Petersburg: Leningrad State University named after A. S. Pushkin: 2006) (in Russian).
 33. V. V. Sobolev, A. V. Chernai, and N. M. Studinskii, *High-Energy Processing of Materials*, **1**: 136 (Dnepropetrovsk: SMAU: 1995) (in Russian).
 34. M. A. Ilyushin, I. V. Tselinsky, and I. V. Shugalei, *Cent. Eur. J. Energ. Mater.*, **9**, No. 4: 293 (2012).
 35. M. A. Ilyushin, I. V. Tselinskii, I. A. Ugryumov, A. Yu. Zhilin, and A. V. Chernai, *Collection of Scientific Papers. NMAU*, **18**: 8 (2003) (in Russian).
 36. M. A. Ilyushin, I. V. Tselinskii, I. V. Shugalei, and A. V. Chernai, *Pulse Processing of Materials* (Dnepropetrovsk: NMU: 2005) (in Russian).
 37. M. A. Ilyushin, I. V. Tselinskii, A. A. Kotomin, and Yu. A. Danilov, *Energy Saturated Substances of Initiation Means* (St. Petersburg: Leningrad State University named after A. S. Pushkin: 2013) (in Russian).
 38. M. A. Ilyushin, A. V. Smirnov, and A. M. Sudarikov, *Metal Complexes in High-Energy Compositions* (St. Petersburg: Leningrad State University named after A. S. Pushkin: 2010) (in Russian).
 39. A. V. Chernai, V. V. Sobolev, V. A. Chernaj, M. A. Ilyushin, and A. Dlugashek, *Combustion, Explosion and Shock Waves*, **39**, No. 3: 335 (2003).
 40. A. L. Kirichenko, V. V. Kulivar, and V. V. Sobolev, *Bulletin of Donetsk Mining Institute*, **2**: 141 (2017) (in Russian).
 41. V. V. Sobolev and V. V. Kulivar, *III International Scientific and Practical Con-*

- ference 'Society and Science. Problems and Prospects' (January 25–28, 2022, London, England).
42. V. V. Sobolev, L. N. Shiman, N. N. Nalisko, and A. L. Kirichenko, *Naukovyi Visnyk Natsionalnoho Hirnychoho Universytetu*, **6**: 53 (2017) (in Russian).
 43. A. V. Chernaj, V. V. Sobolev, M. A. Ilyushin, N. E. Zhitnik, *Fizika Gorennya i Vzryva*, **30**, No. 2: 106 (1994) (in Russian).
 44. A. V. Chernai, V. V. Sobolev, V. A. Chernai, A. Dlugasek, D. Berezovsky, and M. A. Ilyushin, *Collection of Scientific Papers. NMAU, High-Energy Processing of Materials*, **8**: 214 (Dnepropetrovsk: Sich: 1999) (in Russian).
 45. K. P. Stanyukovich, *Unsteady Motions of a Continuous Medium* (Moskva: Nauka: 1971) (in Russian).
 46. Ya. B. Zeldovich and Yu. P. Raiser, *Physics of Shock Waves and High-Temperature Hydrodynamic Phenomena* (Moskva: Nauka: 1966) (in Russian).
 47. A. N. Afanasenkov, *Blasting Work*, 75/32 (Moskva: Nedra: 1975) (in Russian).
 48. A. N. Dryomin, S. D. Savrov, V. S. Trofimov, and K. K. Shvedov, *Detonation Waves in Condensed Media* (Moskva: Nauka: 1970) (in Russian).
 49. F. A. Baum, A. P. Orlenko, K. P. Stanyukovich, V. P. Chelyshev, and B. I. Shekhter, *Physics of Explosion* (Moskva: Nauka: 1975) (in Russian).
 50. A. V. Chernai, V. V. Sobolev, V. A. Chernai, M. A. Ilyushin, and Yu. P. Bunchuk, *Physics of Pulse Processing of Materials* (Dnipropetrovsk: ART-PRESS: 2003) (in Russian).
 51. F. Bowden and A. Ioffe, *Fast Reactions in Solids* (Moskva: Foreign Literature: 1962) (in Russian).
 52. L. T. Sedov, *Similarity and Dimension Methods in Mechanics* (Moskva: Nauka: 1987) (in Russian).
 53. R. Cole, *Underwater Explosions* (Moskva: Foreign Literature: 1950) (in Russian).
 54. D. Keller and J. Penning, *Synthesis Microstructure and Explosive Properties of Spray-Deposited Silver Acetylide-Silver Nitrate Composite Light Initiated High Explosives* (Albuquerque, NM, USA: Sandia National Laboratories: 1965).
 55. D. V. Keller and J. R. Penning, *Exploding Wires*, **2**: 263 (1962).
 56. T. T. Covert and M. A. Chavez, *Synthesis Microstructure and Explosive Properties of Spray-Deposited Silver Acetylide-Silver Nitrate Composite Light Initiated High Explosives* (Albuquerque, NM, USA: Sandia National Laboratories: 2013).
 57. S. Silverman, *Tech. Report*, No. 1, Project No. 02-1770 (IR) (San Antonio, Texas: Southwest Research Institute: December 1965).
 58. F. O. Hoese, C. G. Angner, and W. E. Baker, *Exp. Mech.*, **8**: 392 (1968).
 59. D. Wang, J. Li, Yu. Zhang, H. Li, and S. Wang, *Materials*, **15**, No. 12: 4100 (2022).
 60. N. P. Khokhlov, N. A. Ponkin, I. A. Lukyanenko, A. V. Rudnev, O. M. Lukovkin, Y. V. Sheikov, and S. M. Batyanov, *Combust. Explos. Shock Waves*, **57**, No. 3: 364 (2021).
 61. T. W. Myers, K. E. Brown, D. E. Chavez, R. J. Schaarff, and J. M. Veauthier, *Inorg. Chem.*, **56**, No. 4: 2297 (2017).
 62. V. Y. Wurzenberger, M. S. Gruhne, M. Lommel, and J. Stierstorfer, *Propellants Explos. Pyrotech.*, **46**: 207 (2021).
 63. A. F. Chumak, A. D. Vlasov, and L. I. Muravina, *Combustion and Explosion Physics*, **13**, No. 4: 650 (1977).

64. A. V. Chernai and V. V. Sobolev, *Fizika i Khimiya Obrabotki Materialov*, No. 5: [120 \(1995\)](#) (in Russian).
65. A. V. Chernai, V. V. Sobolev, N. M. Studinskii, and I. L. Gumenik, *Metallurgical and Mining Industry*, No. 1: 47 (1995) (in Russian).
66. A. Chernai, V. Sobolev, and N. Nalisko, *J. Scientific Israel-Technological Advantages*, **18**, No. 3: 98 (2016).
67. M. Nalisko, V. Sobolev, D. Rudakov, and N. Bilan, *E3S Web of Conferences* [123, 01008 \(Ukrainian School of Mining Engineering: 2019\)](#).
68. L. D. Landau and E. M. Lifshitz, *Continuum Mechanics* (Moskva: Gostekhizdat: 1954) (in Russian).
69. A. V. Chernai, V. V. Sobolev, M. A. Ilyushin, and N. E. Zhitnik, *Combustion, Explosion, and Shock Waves*, **30**, No. 2: 239 (1994).
70. A. V. Chernai, V. V. Sobolev, V. A. Chernai, M. I. Ilyushin, and A. Dlugashek, *Collection of Scientific Papers. NMAU High-Energy Processing of Materials*, No. 8: 221 (Dnepropetrovsk: Sich: 1999) (in Russian).
71. A. V. Chernai, V. V. Sobolev, M. I. Ilyushin, and V. A. Mazarchenkov, *Industrial Explosives and Means of their Initiation (Shostka, Sumy Region: Gos-NIIKhP)*, Iss. 1: 56 (1995) (in Russian).
72. G. Guderley, *Zylinderachse, Luftfahrtforschung*, **19**, No. 9: 302 (1942).
73. Ya. B. Zeldovich, *J. Exp. Theor. Phys.*, **36**, No. 3: 783 (1959) (in Russian).
74. R. Knystautas and J. H. Lee, *Combust. Flame*, **1**, No. 1: 61 (1971).
75. K. Takayama, H. Kleine, and H. Grönig, *Exp. Fluids*, **5**: 315 (1987).
76. A. N. Golubyatnikov, S. I. Zonenko, and G. G. Cherny, *Applied Mathematics and Mechanics*, **71**, No. 5: 727 (2007).
77. A. A. Makhmudov and S. P. Popov, *Fluid and Gas Mechanics*, **2**: 167 (1980) (in Russian).
78. E. I. Zababakhin and V. A. Simonenko, *Applied Mathematics and Mechanics*, **29**, No. 2: 334 (1965) (in Russian).
79. A. N. Golubyatnikov, S. I. Zonenko, and G. G. Cherny, *Adv. Mech.*, **3**, No. 1: 31 (2005) (in Russian).
80. S. I. Zonenko and G. G. Cherny, *Reports of the Academy of Sciences*, **390**, No. 1: 46 (2003) (in Russian).
81. V. V. Sobolev, O. V. Skobenko, I. I. Usyk, V. V. Kulivar, and A. V. Kurliak, *Naukovyi Visnyk Natsionalnoho Hirnychoho Universytetu*, **6**: 49 (2021).
82. V. V. Sobolev, D. V. Rudakov, A. S. Baskevich, and A. L. Kirichenko, *Physical and Mathematical Models in Problems of Laser Initiation of Explosives* (Kyiv: SP Burya E. D.: 2020) (in Russian).

Засновник: НАЦІОНАЛЬНА АКАДЕМІЯ НАУК УКРАЇНИ, ІНСТИТУТ МЕТАЛОФІЗИКИ ІМ. Г. В. КУРДЮМОВА НАН УКРАЇНИ
Видавець: ВД «Академперіодика» НАН України
Передплатний індекс/Subscription index: 74312 ISSN 1024-1809

**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 (ЕДРПОУ): 05417331

Для «ПОСТАЧАЛЬНИКА» — Інституту металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України

Свідцтво 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^а 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.