

Vol. 45, **No. 7**
July **2023**

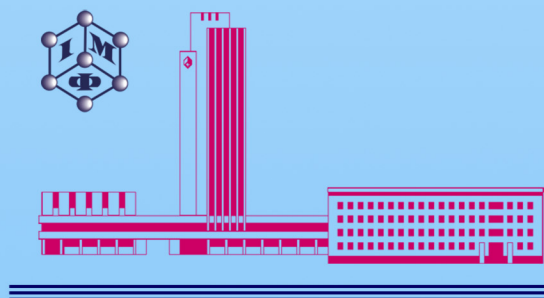
ISSN 1024-1809

METALLOPHYSICS and ADVANCED TECHNOLOGIES

МЕТАЛОФІЗИКА ТА НОВІТНІ ТЕХНОЛОГІЇ

METALLOFIZIKA I NOVEISHIE TEKHNologii

Том 45, № 7 (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. 7; July 2023

CONTENTS

Editorial Announcements	Information for Foreign Subscribers	V
	Information for Contributors	VII
Electronic Structure and Properties	‘Orbital Glass’ Effects. 3. Influence on Band Fermions. Heavy Electrons <i>O. I. MITSEK and V. M. PUSHKAR</i>	813
Structure and Properties of Nanoscale and Mesoscopic Materials	Establishment of the Most Effective Methods of Obtaining Nanosize Magnesium Oxide <i>N. ISMAYILOV, I. XANKISHIYEV, F. ORUCOV, I. ALIYEV, and H. NABIYEV</i>	819
Metallic Surfaces and Films	Effect of Modulation Period on the Thermally-Induced Solid-State Reactions in Ni/Ti Thin Films <i>I. O. KRUHLOV, N. V. FRANCHIK, S. M. VOLOSHKO, and A. K. ORLOV</i>	843
Crystal-Lattice Defects	The Concentration Dependences of Lattice Parameters and Debye Temperature in Multicomponent Solid Solutions <i>I. Yu. PROTSSENKO, M. O. SHUMAKOVA, A. K. RYLOVA, and N. I. SHUMAKOVA</i>	857
Phase Transformations	Thermokinetic Parameters of Solidification and Gradient Structure of Steel Castings <i>S. Ye. KONDRATYUK, V. I. VEIS, Z. V. PARKHOMCHUK, Y. H. KVASNYTSKA, and K. H. KVASNYTSKA</i>	865
	Influence of the Carbon, Manganese, and Silicon Content on Formation of Structural Components During Continuous Casting of Steels <i>N. Yu. FILONENKO, O. I. BABACHENKO, and</i>	

Physics of Strength and Plasticity	<i>G. A. KONONENKO</i>	873
	Influence of Combined Vibration with Cavitation and Electromagnetic Impact on the Cast Aluminium Alloy Grain Refining <i>O. M. SMIRNOV, Yu. P. SKOROBAGATKO, M. S. GORYUK, M. M. VORON, A. Yu. SEMENKO, D. I. HOIDA, and S. V. SEMIRYAGIN</i>	883
	Strengthening of Aluminium Alloys with Zirconium <i>D. V. IVANCHENKO and D. S. LEONOV</i>	901
	Influence of Ultrasonic Impact Treatment on Structure and Properties of 3D-Printed Co–Cr–Mo–W Dental Alloy <i>A. P. BURMAK, S. M. VOLOSHKO, B. M. MORDYUK, M. O. VASYLYEV, V. I. ZAKIEV, M. M. VORON, and P. O. GURYN</i>	909

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; +380 44 4241221. 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.45.07>

МЕТАЛОФІЗИКА
ТА
НОВІТНІ ТЕХНОЛОГІЇ

МІЖНАРОДНИЙ НАУКОВИЙ ЖУРНАЛ
ЗАСНОВАНИЙ У ВЕРЕСНІ 1979 р.

Том 45, № 7; липень, 2023

ЗМІСТ

Редакційні оголошення	Інформація для закордонних передплатників	V
	Інформація для авторів	VII
Електронні структура та властивості	Ефекти «орбітального скла». 3. Вплив на зонні ферміони. Важкі електрони <i>О. І. МІЦЕК, В. М. ПУШКАР</i>	813
Будова та властивості наномасштабних і мезоскопічних матеріалів	Створення найбільш ефективних методів одержання нанорозмірного оксиду Магнію <i>Н. ІСМАЇЛОВ, І. ХАНКІШІЄВ, Ф. ОРУДЖОВ, І. АЛІЄВ, Г. НАБІЄВ</i>	819
Металічні поверхні та плівки	Вплив періоду модуляції на термоіндуковані твердотільні реакції в тонких плівках Ni/Ti <i>І. О. КРУГЛОВ, Н. В. ФРАНЧИК, С. М. ВОЛОШКО, А. К. ОРЛОВ</i>	843
Дефекти кристалічної ґратниці	Концентраційні залежності параметрів ґратниці та Дебайової температури в багатокомпонентних твердих розчинах <i>І. Ю. ПРОЦЕНКО, М. О. ШУМАКОВА, А. К. РИЛОВА, Н. І. ШУМАКОВА</i>	857
Фазові перетворення	Термокінетичні параметри твердіння та ґрадієнтна структура крицевих виливків <i>С. Є. КОНДРАТЮК, В. І. ВЕЙС, З. В. ПАРХОМЧУК, Ю. Г. КВАСНИЦЬКА, К. Г. КВАСНИЦЬКА</i>	865
	Вплив вмісту Карбону, Мангану та Силіцію на утворення структурних складових під час безперервного лиття криць <i>Н. Ю. ФІЛОНЕНКО, О. І. БАБАЧЕНКО, Г. А. КОНОНЕНКО</i>	873
	Вплив комбінованої вібрації з кавітацією та електромагнетним впливом на рафінування зерна	

	литого алюмінійового стопу <i>О. М. СМІРНОВ, Ю. П. СКОРОБАГАТЬКО, М. С. ГОРЮК, М. М. ВОРОН, А. Ю. СЕМЕНКО, Д. І. ГОЙДА, С. В. СЕМИРЯГІН</i>	883
Фізика міцності та пластичності	Зміцнення алюмінієвих стопів Цирконієм <i>Д. В. ІВАНЧЕНКО, Д. С. ЛЕОНОВ</i>	901
	Вплив ультразвукового ударного оброблення на структуру та властивості стоматологічного стопу Co– Cr–Mo–W, одержаного 3D-друком <i>А. П. БУРМАК, С. М. ВОЛОШКО, Б. М. МОРДЮК, М. О. ВАСИЛЬЄВ, В. І. ЗАКІЄВ, М. М. ВОРОН, П. О. ГУРИН</i>	909

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, +380 44 4241221; 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 27.07.2023 р. Формат 70 × 100/16.

Ум. друк. арк. 10,56. Обл.-вид. арк. 9,72.

Тираж 61 пр. Зам. № 7112 від 04.12.2023 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.45.07>

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: '*Metalfizika 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, *Metalfiz. 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**; англійською мовою 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 чергові за першою згадкою джерела. Приклади оформлення посилань наведено нижче (просимо звернути увагу на порядок розташування ініціалів і прізвищ авторів, бібліографічних відомостей і на розділові знаки, а також на необхідність зазначення **всіх** співавторів цитованої роботи та її ідентифікатора **DOI**, якщо він є):

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

Слід використовувати загальноприйняті скорочення назв журналів:

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

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

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

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

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

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

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

Угода про передачу авторського права

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

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

PACS numbers: 71.10.-w, 71.27.+a, 75.10.Dg, 75.10.Nr, 75.30.Et, 75.30.Mb, 75.50.Lk

Ефекти «орбітального скла». 3. Вплив на зонні ферміони. Важкі електрони

О. І. Міцек, В. М. Пушкар

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

Групи Галуа виокремлюють частину $3d$ -електронів в об'ємі, зайнятому «орбітальним склом» (OG). Це перенормовує спектр $\tilde{\varepsilon}_k$ зонних ферміонів. Їхнє обважнення $\Delta\varepsilon_k(\mathbf{L}_r) \cong 0,1$ eV збільшує ефективну масу d -ферміонів на $\Delta m^* \approx (1-10)m^*$ для частини $3d$ -смуги в об'ємі, зайнятому OG. Також зменшується величина орбітального моменту ($L < 1$), що пояснює вимірювані орбітальні моменти $3d$ -йонів (Co, Ni і т.п.).

Ключові слова: групи Галуа, «орбітальне скло», важкі електрони, орбітальні моменти $3d$ -йонів.

Galois groups distinguish the part of $3d$ electrons in a volume of 'orbital glass' (OG). That renormalizes spectrum $\tilde{\varepsilon}_k$ of band fermions. Increasing of their mass $\Delta\varepsilon_k(\mathbf{L}_r) \cong 0.1$ eV increases effective mass of d fermions by $\Delta m^* \approx (1-10)m^*$ for part of $3d$ band in the OG volume. The value of orbital moment decreases ($L < 1$) that explains measured orbital moments of $3d$ ions (Co, Ni, etc.).

Key words: Galois groups, 'orbital glass', heavy electrons, orbital moments of $3d$ ions.

(Отримано 1 лютого 2023 р.; остаточн. варіант — 30 березня 2023 р.)

Corresponding author: Oleksandr Ivanovych Mitsek
E-mail: amitsek@gmail.com

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

Citation: O. I. Mitsek and V. M. Pushkar, 'Orbital Glass' Effects. 3. Influence on Band Fermions. Heavy Electrons, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **45**, No. 7: 813–818 (2023) (in Ukrainian). DOI: [10.15407/mfint.45.07.0813](https://doi.org/10.15407/mfint.45.07.0813)

1. ВСТУП

Ковалентно-зонні зв'язки змінюють орбітальні моменти $\mathbf{L}_r$ і електронні спектри в ґратниці Ґалуа (GG-3) Елементи групи Ґалуа ($\mathbf{L}_{r\uparrow}$, $\mathbf{L}_{r+p\downarrow}$) описуються Гамільтоніаном:

$$H^{\text{OG}} = \sum \Gamma(\mathbf{p})(\mathbf{L}_{r\uparrow}, \mathbf{L}_{r+p\downarrow}) = \Gamma_0 \mathbf{L}_{0\uparrow}, \mathbf{L}_{0\downarrow} + \sum_{\mathbf{k}} \Gamma(\mathbf{k})(L_{r\uparrow}^+ L_{r+p\downarrow}^+ - L_{r\uparrow}^- L_{r+p\downarrow}^-). \quad (1.1)$$

Метод багатеелектронних операторних спінових (БЕОС) дає спектер орбітального скла (OG) [2]:

$$E_{\mathbf{k}} = \Gamma_{\mathbf{k}}; N_{\mathbf{k}} = 1 / (e^{\beta \Gamma_{\mathbf{k}}} + \xi), \beta = 1 / k_B T. \quad (1.2)$$

Це — елемент групи Ґалуа в морі зонних ферміонів; їх Гамільтоніан

$$H^b = \sum_{\mathbf{k}} \tilde{\varepsilon}_{\mathbf{k}} f_{\mathbf{k}}^+ f_{\mathbf{k}}, \tilde{\varepsilon}_{\mathbf{k}} = \varepsilon_{\mathbf{k}} - \varepsilon_F, [f_{\mathbf{k}}^+, f_{\mathbf{q}}] = \delta_{\mathbf{kq}}. \quad (1.3)$$

Вводимо зонно-ковалентні зв'язки через БЕОС:

$$H^{\text{b-cov}} = \sum_{\mathbf{qt}} f_{\mathbf{k}}^+ L_{\mathbf{q}}^{+\uparrow} L_{\mathbf{t}}^{-\downarrow} f_{\mathbf{k+q}} + \text{h.c.} \quad (1.4)$$

Метод БЕОС описує перенормування $\tilde{\varepsilon}_{\mathbf{k}}$.

Ефективна маса ферміонів m^* виводиться з додаткової енергії $\tilde{\varepsilon}_{\mathbf{k}}(\mathbf{L}_{\mathbf{q}})$. Так одержуємо важкі ферміони, які не можна одержати в одноелектронних розрахунках.

Параметер сегрегації з (1.2)

$$L_{\Gamma} = L_z^0 \cong L_0 (\exp(\beta \Gamma) + \xi_m)^{-1} (L \approx 1) \quad (1.5)$$

описує (GG-3) в домені сегрегації (тобто в домені OG).

2. КОВАЛЕНТНО-ЗОННІ ЗВ'ЯЗКИ ПЕРЕХІДНИХ МЕТАЛІВ

Аналогічно атомовому (йонному) порядку [3], сегрегація орбітальних моментів створює орбітальне скло (OG) [1] і деформує спектри металу, зокрема U^{238} і його стопів [2].

Розрахунок методом функцій Ґріна застосуємо до Fe, Co, Ni [4].

Вводимо функції Ґріна для однієї домени U^{238} :

$$G^f = \langle\langle f_{\mathbf{k}} | f_{\mathbf{k}}^+ \rangle\rangle, G^L = \langle\langle L_{\mathbf{k}\uparrow}^+ | L_{\mathbf{k}\uparrow}^- \rangle\rangle. \quad (2.1)$$

Рівняння для функцій Ґріна нульового порядку:

$$(E - \tilde{\varepsilon}_{\mathbf{k}}) G_{\mathbf{k}}^f - \sum_{\mathbf{q}} \gamma_{\mathbf{q}} G_{\mathbf{kq}}^{fL} = 1. \quad (2.2)$$

Поява функцій Гріна першого порядку з (1.1)

$$G_{kq}^{fL} = \langle\langle L_{q\uparrow}^+ L_{t\downarrow}^- f_{k+q} | f_k^+ \rangle\rangle \quad (2.3)$$

потребує рівнянь вищих порядків:

$$(E - \tilde{\varepsilon}_{k+q} - \Gamma_{q\uparrow} + \Gamma_{p\downarrow}) G^{fL} - \sum_p \gamma_p \langle\langle L_{q\uparrow}^+ L_{t\downarrow}^- f_{k-q} L_{p\uparrow}^+ L_{p\downarrow}^- | f_k^+ \rangle\rangle + \dots \quad (2.4)$$

Використовуємо комутатор

$$[f_{k+q}, f_p^+] = \delta_{k+q,p} + \dots \quad (2.5)$$

Апроксимуємо функцію Гріна другого порядку в (2.4):

$$G^{fL(2)} = \langle\langle L_{p\uparrow}^+ L_{t\downarrow}^- L_{q\uparrow}^+ L_{t\downarrow}^- f_{p+k} | f_k^+ \rangle\rangle \quad (2.6)$$

Функція Гріна першого порядку —

$$G^{fL(1)} \approx \sum_t \gamma_t \langle L_{q\uparrow}^+ L_{t\downarrow}^- L_{p\uparrow}^+ L_{t\downarrow}^- \rangle \delta_{p,k-q} G_k^f / (E - \tilde{\varepsilon}_{k+q} - \Gamma_{q\uparrow} + \Gamma_{t\downarrow}). \quad (2.7)$$

Корелятор БЕОС у формулі (2.7) є функціоналом чисел заповнення елементів GG-3. Температурна залежність корелятора визначає функцію G_k^f , тобто спектри важких ферміонів з доданком енергії з (2.7):

$$\Delta\varepsilon_k = \langle L_{q\uparrow}^+ L_{t\downarrow}^- L_{p\uparrow}^+ L_{t\downarrow}^- \rangle \gamma_q^2 / (\varepsilon_k - \varepsilon_{k+q} - \Gamma_{q\uparrow} + \Gamma_{t\downarrow}). \quad (2.8)$$

Цей доданок до енергії залежить від T , точніше від (T/T_{seg}) , де T_{seg} — верхня межа існування ОГ.

Оцінимо величину обважнення зонних ферміонів:

$$\Delta\varepsilon_k = \gamma^2 / \varepsilon_F. \quad (2.9)$$

Припускаючи $\gamma \approx 1$ еВ, $\varepsilon_F \approx 10$ еВ, маємо $\Delta\varepsilon_k \approx 0,1$ еВ.

Ефективну масу ферміона Δm^* оцінюємо за формулою [5]

$$\Delta\varepsilon_k \approx (1 / m^*) k^2 \approx 0,1 \text{ еВ}, \quad m^* \approx 10 m_0^*. \quad (2.10)$$

Ця збільшена «ефективна маса» виділяє важкі ферміони із загальної 3d-смуги, що і спостерігається експериментально на спектрах.

3. СЕГРЕГАЦІЯ І ЗМЕНШЕННЯ ОРБІТАЛЬНИХ МОМЕНТІВ L_r ЙОНІВ

Обмінна енергія йонів дорівнює

$$H^{\text{ex}} = -\sum A_{\text{ex}}(\mathbf{r} - \mathbf{r}')\psi_{\text{r}\sigma\text{l}}^+\psi_{\text{p}\sigma\text{l}} \quad (3.1)$$

та упорядковує спінові моменти (σ , s) як спінову ґратницю. Орбітальні моменти $\mathbf{L}_{\text{r}}$ сусідів $\mathbf{r}$ і $(\mathbf{r} + \mathbf{p})$ з ковалентним зв'язком дають Гамільтоніян

$$H^{\text{cov}} = -\sum \Gamma \psi_{\text{r}}^+ \mathbf{L}_{\text{r}} \psi_{\text{p}} \mathbf{L}_{\text{p}}, \Delta H^{\text{cov}} = -\sum \Gamma(\mathbf{p}) \mathbf{L}_{\text{r}} \mathbf{L}_{\text{r}+\mathbf{p}}. \quad (3.2)$$

Тип сегрегації визначається функціоналом $\Gamma\{\mathbf{L}_{\text{r}}, \mathbf{L}_{\text{r}+\mathbf{p}}\}$.
Хвильова функція $3d$ -ферміонів

$$\psi_{\text{rLs}} = \psi_{\text{rL}}^{3d} \psi(\mathbf{L}_{\text{r}}, \mathbf{s}_{\text{r}}). \quad (3.3)$$

Зонні $3d$ -електрони позначаємо $h(\mathbf{r}, \mathbf{k}, \sigma) = f_{\mathbf{k}\sigma}^+$. Тепер

$$H_0^{3d} = \sum \tilde{\epsilon}_{\mathbf{k}\sigma} f_{\mathbf{k}\sigma}^+ f_{\mathbf{k}\sigma} + \sum_{\mathbf{r}} Q_{\mathbf{r}}(\mathbf{k}) A_{\mathbf{q}}(\mathbf{r}, \sigma) f_{\mathbf{k}\sigma}^+ f_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}. \quad (3.4)$$

Зонний спектр стопу (A , B) локалізує $f_{\text{r}\sigma\text{L}}$ і має вигляд

$$H^{\text{el}} = \sum_{\text{r}\sigma\text{L}} \Gamma f_{\text{r}\sigma\text{L}}^+ f_{\text{p}\sigma\text{L}}. \quad (3.5)$$

Зв'язок зонних і локальних $3d$ -електронів описується виразом

$$H^{\text{in}} = \sum \Gamma(L, K_{3d}) h_{\text{rL}\sigma}^+ f_{\text{p}\sigma} + \dots \quad (3.6)$$

Для розв'язання задачі використовуємо зонно-ковалентний зв'язок:

$$H^{f-\text{L}} = \sum_{\mathbf{q}} \gamma_{\mathbf{q}} a_{\mathbf{k}}^+ (L_{\mathbf{q}\uparrow}^+ L_{\mathbf{t}\downarrow}^+ + L_{\mathbf{q}\uparrow}^- L_{\mathbf{t}\downarrow}^-) a_{\mathbf{k}+\mathbf{q}} \quad (3.7)$$

в сумі з Гамільтоніянами — зонним $H^{\text{b}}(\tilde{\epsilon}_{\mathbf{k}})$ і ковалентним

$$H^{\text{cov}} = \sum_{\mathbf{q}} \Gamma_{\mathbf{q}} (L_{\mathbf{q}\uparrow}^+ L_{\mathbf{q}\downarrow}^+ + L_{\mathbf{q}\downarrow}^- L_{\mathbf{q}\uparrow}^-). \quad (3.8)$$

Вводимо функції Гріна

$$G_{\mathbf{k}}^{\text{L}} = \langle\langle \mathbf{L}_{\uparrow\mathbf{k}}^+ | \mathbf{L}_{\downarrow\mathbf{k}}^- \rangle\rangle \quad (3.9)$$

і рівняння нульового порядку

$$(E - \Gamma_{\mathbf{k}}) G_{\mathbf{k}}^{\text{L}} - \sum_{\mathbf{q}} \gamma_{\mathbf{q}} G_{\mathbf{k}\mathbf{q}}^{(1)} = 2J_{\text{T}} = 1, \quad (3.10)$$

де функція Гріна першого порядку

$$G_{\mathbf{k}\mathbf{q}}^{(1)} = \langle\langle a_{\mathbf{k}}^+ \mathbf{L}_{\downarrow\mathbf{q}}^- a_{\mathbf{k}+\mathbf{q}} | \mathbf{L}_{\uparrow\mathbf{k}}^- \rangle\rangle. \quad (3.11)$$

Рівняння другого порядку —

$$(E + \tilde{\varepsilon}_k - \tilde{\varepsilon}_{k+q} - \Gamma_t)G_{kq}^{(2)} - \sum_g \gamma_g G^{(2)} = 0, \quad (3.12)$$

де

$$G_{kq}^{(2)} = \langle\langle a_k^+ L_{\downarrow g}^- \delta_{k+g, g-k} (L_{\uparrow g}^+ L_{\downarrow g}^+ + \dots) | L_{\uparrow k}^- \rangle\rangle. \quad (3.13)$$

Для функцій Гріна першого порядку одержуємо:

$$G_{kq}^{(1)} \cong (E - \varepsilon_k + \varepsilon_{k+q} - \Gamma_q)^{-1} \sum_p \gamma_p \bar{n}_p \bar{N}_p^m G_p^L. \quad (3.14)$$

Підставляючи (3.14) в (3.10), маємо

$$G_k^L = 2J_T / (E - E_k), \bar{N}_p^m = \langle L_{p\uparrow}^+ L_{p\downarrow}^- \rangle, \quad (3.15)$$

тобто перенормування елементарного збудження групи Галуа ΔE_k :

$$E_k = \Gamma_k + \Delta E_k, \Delta E_k = \sum_q \gamma_q (E - \varepsilon_k + \varepsilon_{k+q} - \Gamma_q)^{-1} \sum_p \gamma_p \bar{n}_p \bar{N}_p^m. \quad (3.16)$$

Для порівняння з експериментом спрощуємо (3.16):

$$\Delta E_k \cong \sum_{q,p} \gamma_q^2 \bar{n}_p \bar{N}_p^m / (E - \Gamma_k + (k_q / m^*)). \quad (3.17)$$

Одержаний доданок до енергії збудження групи Галуа явно залежить від числа ферміонів $\bar{n}_p$ і температури T згідно з виразом

$$\bar{N}_p^m \cong \Theta_p [\exp(\beta \Gamma_p) - \xi]^{-1}, \beta = 1 / k_B T. \quad (3.18)$$

Функція

$$L_T = 1 - \sum_q \bar{N}_p^m = 1 - K[\bar{n}_p, T] = 1 - \Delta \bar{L}_T \quad (3.19)$$

визначає відомий (експериментально) [6] відхил орбітального моменту йона групи Fe від 1.

Залежність ΔL_T від числа зонних $3d$ -ферміонів $\bar{n}_p$ сильно змінюється від Fe до Ni.

4. ВИСНОВКИ

1. Методом боголюбівських функцій Гріна в термінах БЕОС (багатоелектронних операторних спінорів) розраховано зв'язок «орбітального скла» із зонними $3d$ -ферміонами.

2. Зростання ефективної маси m^* важких електронів виражається через температуру T_{seg} сегрегації орбітальних моментів L_r (тобто

ОГ).

3. Дефекти ($L < 1$) орбітальних моментів $3d$ -йонів (Co, Ni, ...) виражаються через густину $3d$ -ферміонів.

ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА

1. О. І. Міцек, В. М. Пушкар, *Металофіз. новітні технол.*, **44**, № 2: 141 (2022).
2. О. І. Мицек, В. М. Пушкар, *Металофіз. новітні технол.*, **42**, № 9: 1315 (2020).
3. А. А. Смирнов, *Теория сплавов внедрения* (Москва: Наука: 1979).
4. С. В. Вонсовский, *Магнетизм* (Москва: Наука: 1971).
5. Дж. Займан, *Электроны и фононы* (Москва: Издательство иностранной литературы: 1962) (пер. з англ.).
6. *Magnetic Properties of Metals* (Ed. H. P. J. Wijn) (Berlin: Springer-Verlag: 1991).

REFERENCES

1. O. I. Mitsek and V. M. Pushkar, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **44**, No. 2: 141 (2022) (in Ukrainian).
2. O. I. Mitsek and V. M. Pushkar, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **42**, No. 9: 1315 (2020) (in Ukrainian).
3. A. A. Smirnov, *Teoriya Splavov Vnedreniya* [Theory of Interstitial Alloys] (Moskva: Nauka: 1979) (in Russian).
4. S. V. Vonsovskiy, *Magnetizm* [Magnetism] (Moskva: Nauka: 1971) (in Russian).
5. J. M. Ziman, *Elektrony i Fonony* [Electrons and Phonons] (Moskva: Izdatel'stvo Inostrannoy Literatury: 1962) (Russian translation).
6. *Magnetic Properties of Metals* (Ed. H. P. J. Wijn) (Berlin: Springer-Verlag: 1991).

PACS numbers: 62.23.Pq, 63.22.Kn, 78.67.Sc, 81.07.Wx, 81.16.Pr, 81.20.Ev, 81.20.Fw

Establishment of the Most Effective Methods of Obtaining Nanosize Magnesium Oxide

N. Ismayilov*, I. Xankishiyev*, F. Orucov*, I. Aliyev**,
and H. Nabiyeu*

**Azerbaijan State Marine Academy,
Zarif Aliyev Str., 18,
AZ-1000, Baku, Azerbaijan*

***Azerbaijan Technical University,
H. Cavid Ave., 25
AZ-1073, Baku, Azerbaijan*

The relevance of the research is based on the development of nanometallurgy, which is an adequate response to the growing demand and expansion of the fields of application of nanoparticles of metallic oxides. Scientific and engineering thought is constantly searching for solutions to optimise and modernise the production of target nanosize metallic oxides that leads to the establishment of a significant scientific and informational landscape, which currently does not provide an unambiguous answer regarding the single methodology for obtaining the target product (in this case, nanosize magnesium oxide) that requires additional research and appropriate analytical conclusions. Therefore, the purpose of this study is to determine the technological method of manufacturing nanosize magnesium oxide, which has the most effective and competitive indicators, as well as to check the possibility of using digital modelling tools to optimise production processes in nanometallurgy. To achieve the formulated goal, the methods of digital modelling of the magnesium-oxide nanolattice and corresponding analytical conclusions and proposals are used in the current research. The study establishes that, among the seven typical methods of obtaining nanosize magnesium oxide (combustion in solution, co-precipitation, sol-gel, hydrothermal synthesis, solvothermal synthesis, sol-gel using microwaves, green synthesis), the most effective for the industrial production of the target nanomaterial are sol-gel and coprecipitation. The technological method of green synthesis of nanopar-

Corresponding author: Nizami Ismayilov
E-mail: ismayilov_ni@tkut.in.net

Citation: N. Ismayilov, I. Xankishiyev, F. Orucov, I. Aliyev, and H. Nabiyeu, Establishment of the Most Effective Methods of Obtaining Nanosize Magnesium Oxide, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **45**, No. 7: 819–841 (2023).
DOI: [10.15407/mfint.45.07.819](https://doi.org/10.15407/mfint.45.07.819)

ticles of metallic oxides (including nano-MgO) is also relevant, which is more ecological with competitive industrial and technological indicators of the production process. The conclusions obtained during the analysis of chronotaxometric schemes, which are the result of a bibliometric analysis of scientific studies and publications on the leading scientometric resources, indicate an increase in the variability of possible areas of use and production of metallic oxides in nanoforms, which indicates the dynamic and extensive stage of development of nanometallurgy. Digital modelling of the desired magnesium-oxide nanolattice helps to optimise the technological process and can be involved in the industrial field of nanometallurgy as a design stage. The practical value of the study is to obtain a correlative systematisation of various technologies for obtaining magnesium-oxide nanoparticles and to assess the impact of the design and modelling stage on the development of nanometallurgy in general.

Key words: nanometallurgy, sol–gel, hydrothermal synthesis, manufacturing, microwaves.

Актуальність дослідження ґрунтується на розвитку нанометалургії, яка є адекватною відповіддю на зростаючий попит і розширення сфер застосування наночастинок оксидів металів. Наукова й інженерна думка здійснює постійний пошук рішень для оптимізації та модернізації виробництва цільових нанорозмірних оксидів металів, що приводить до створення значного науково-інформаційного ландшафту, який наразі не дає однозначної відповіді щодо єдиної методології одержання цільового продукту (в даному випадку нанорозмірного оксиду Магнію), що потребує додаткових досліджень і відповідних аналітичних висновків. Тому метою даного дослідження є визначення технологічного методу виготовлення нанорозмірного оксиду Магнію, який має найбільш ефективні та конкурентоспроможні показники, а також перевірка можливості використання інструментів чисельного моделювання для оптимізації виробничих процесів у нанометалургії. Для досягнення сформульованої мети в даному дослідженні використано методи чисельного моделювання магнійово-оксидної наногратниці та відповідні аналітичні висновки та пропозиції. У результаті дослідження встановлено, що серед сімох типових методів одержання нанорозмірного оксиду Магнію (спалювання в розчині, співосадження, золь–гель, гідротермальна синтеза, сольвотермічна синтеза, золь–гель за допомогою мікрохвиль, зелена синтеза) найбільш ефективними для промислового виробництва цільового наноматеріалу є золь–гель і копреципітація. Актуальним є також технологічний метод зеленої синтези наночастинок оксидів металів (у тому числі nano-MgO), який є більш екологічним за конкурентоспроможних промислово-технологічних показників виробничого процесу. Висновки, одержані під час аналізу хронотаксометричних схем, які є результатом бібліометричної аналізи наукових досліджень і публікацій на провідних наукометричних ресурсах, свідчать про збільшення варіативності можливих сфер використання й одержання оксидів металів у наноформах, що свідчить про динамічний та екстенсивний етап розвитку нанометалургії. Чисельне моделювання бажаної магнійово-оксидної наногратниці допомагає оптимізувати технологічний процес і може бути задіяне в промисловій сфері наномета-

лургії як етап проектування. Практична цінність дослідження полягає в одержанні кореляційної систематизації різних технологій одержання магнієво-оксидних наночастинок та оцінці впливу етапу проектування та моделювання на розвиток нанометалургії в цілому.

Ключові слова: нанометалургія, золь-гель, гідротермальна синтеза, виробництво, мікрохвилі.

(Received 29 March, 2023; in final version, 13 April, 2023)

1. INTRODUCTION

The research vector for determining effective technologies for producing metal nanooxides is updated by the trend dynamic growth of the field of nanometallurgy, as evidenced by the relevant industry statistics: according to Custom Market Insight, the volume of global demand for consumption of nanomaterials in the form of metal oxides according to the results of 2022 is estimated at 1.11 billion USD [1]. The same indicator is expected to increase by 2 billion USD by 2030. The total compound annual growth rate (CAGR) is 7.53%. Similar, but somewhat more optimistic indicators of the CAGR are provided by specialised organisations (for marketing assessment of markets) Reports and data [2], Industry ARC [3], and Data Intelo [4], which estimate the growth dynamics of the global nanometallurgy market at the level of 9.2–9.4% of the CAGR. Estimates of Custom Market Insight [1] and Data Intelo [4] regarding the qualitative structure of demand for metal oxide nanometres coincide:

- proportion of aluminium oxide is the highest – 35%;
- proportion of titanium dioxide – 22%;
- proportion of copper oxide – 16%;
- proportion of magnesium oxide – 14%;
- proportion of zinc oxide – 9%;
- proportion of other metal oxides – 4%.

Similarly, the estimates of these marketing and analytical companies regarding the global industry structure of the consumer market coincide: the share of electronics and optics is the largest – 38%, the share of medicine and hygiene products – 26%, the share of the paint and varnish industry – 14%, the share of the energy industry – 12%, other industries – 10%. Custom Market Insight provides a wider and more detailed range of consumer structures for nanometallurgy products, which, in addition to the above categories, includes the automotive, ceramic and glass industries [1].

The target product of the current study is nano-MgO; so, the marketing dynamics of this nanomaterial will be considered in detail. As noted in Mordor Intelligence, according to the results of 2022, the global consumption market for nanoscale magnesium oxide is estimat-

ed at 155.4 million USD (which correlates with Custom Market Insight [1] and Data Intelo [4] estimates), and the CAGR is expected to reach 7% by 2028-2030 (which is a somewhat restrained estimate compared to Reports and Data [2] and Data Intelo [4], but correlates with industry-wide nanometallurgy statistics provided in the marketing research at Custom Market Insight [1]) [5]. Mordor Intelligence also notes the industry structure of magnesium-nanooxide consumers, which differs from the above for the general field of nanometallurgy by including such consumers as the production of refractory materials, the aerospace industry, and the oil refining industry [5]. Thus, market and marketing dynamics and corresponding specific indicators indicate the unconditional development of the nanometallurgy industry, in particular, the sector of nanoscale magnesium oxide, which actually proves the relevance and expediency of research to find solutions to optimise, modernise, and increase the economic attractiveness of the target nanomaterial production system.

Recent studies, the results of which are reported by F. Nisa *et al.* [6] (on the use of nano-MgO biosynthesis technology), M. Kotresh *et al.* [7] (on the temperature regimes of production of nanosize magnesium oxide), Z. Rajabimashhadi *et al.* [8] (on the use of hydrothermal methods for the production of magnesium oxide nanoparticles) in the review parts contain generalisations about the existence of a fairly wide range of technological methods for the production and synthesis of the target nanomaterial, which mostly bear signs of laboratory-scale production and do not form ideas about the generalised optimised technology for the production of nanosize magnesium oxide for industry (except for individual proposals in the form of publications by F. Mirza and H. Makwana [9], in which the co-precipitation method is preferred). Also noteworthy are the studies by J. Veronica *et al.* [10] (which favours the sol-gel method), S. Abinaya *et al.* [11] (which favours the green synthesis method), which in general do not form a stable and consistent vector of commitment to any one prevailing method of producing the target nanoproduct).

Therefore, the appropriate basis of scientific problems is formed, according to which it is necessary to perform a correlative and systematic comparison of existing technologies for the production and synthesis of nano-MgO and determine the most optimised and adaptive production and technological method for industrial and economically attractive applications. Therefore, the purpose of the current study is to establish, based on the results of comparative analysis, the most adapted method for the production of magnesium oxide nanoparticles within the framework of the nanometallurgy paradigm, followed by the proposals and recommendations for the potential development of the latter, and to test in detail the hypothesis of the potential applicability of modern digital software tools for optimising technological

processes in the production of metal oxide nanoparticles.

2. MATERIALS AND METHODS

Firstly, the method of median analysis was used to form the basis of scientific problems. This method facilitated the development an appropriate factual background, conceptual and taxonomic structure, and allowed establishing the latest achievements of the nanometallurgy sector under study. In particular, it was possible to obtain up-to-date data on the characteristics of the studied nanomaterial (in comparison with the full-size (macrosized) equivalent), data on the areas of application of the target nanoparticle with an appropriate assessment of the industry impact, and data on the establishment of the classification of laboratory methods for the production of nanoscale magnesium oxide, which became the basis for the latest iteration of the study – an analytical solution to the goal.

Secondly, as the next iteration, the method of generalising the relevant scientometric landscape in the current chronometric horizon (over the past five years) was applied, which determined the general trends and vectors of interest in the dynamics of scientific and engineering thought in the development of technology for the production of nanoscale magnesium oxide and confirm (or refute) the results of the first iteration of the study. The logical conclusion of the previous iterations of the search and generalisation of the existing scientometric landscape and the basis of scientific problems was the correlation and systematic analysis of the classification of laboratory and production methods for the production of magnesium nanooxide with the definition of the most effective technological methods adapted to the industrial scale.

The empirical part of the study consisted of testing the influence of digital programme modelling methods of nanostructures on the technological sequence of production of the target product. That is, in this case, the nano-MgO modelling method was used. Among the software tools used for modelling and forecasting design nanomaterials are BIOVIA Materials Studio [12], Integrated Scientific Computing and Information Technologies [13], Synopsys 14, Informer Technologies [15], Furious Atoms [16], CoNTub [17], Atelgraphics SL [18], Exabyte Inc. [19], JCMwave [20], LAMMPS [21], which allow for full-fledged modelling of nanostructures of various chemical elements, which are subsequently subjected to the corresponding calculated spectrum with a wide range of variability, which leads to an optimal resulting nanogrid, both individual metal oxides (including nano-MgO) and composite structures.

Most of these software products were designed for nanotube design, but BIOVIA Materials Studio [12] has the greatest variability in com-

positing various structures and chemical compositions, so this software is used as the basis for creating a digital programme model of nanoscale magnesium oxide. The resulting model allows including design stages in the production technology of nanometallurgy, which can potentially reduce the load on laboratory research and diagnostic stages, thereby increasing the economic attractiveness of the industry under study.

Thus, based on analytical iterations No. 1 and No. 2, the most adapted nano-MgO production method for industrial applications was established, and with the help of empirical iteration No. 3, the potential possibility of using modern digital software tools to optimise the technology of metal nanoparticle production was tested.

3. RESULTS

The characteristics of magnesium oxide in the nanoform were investigated by M. Rajab *et al.* [22], J. Hornak *et al.* [23, 24], J. Chen [25], S. Vijayakumar *et al.* [26]. J. Hornak *et al.* [23, 24]. The researchers put forward the idea that nanoscale magnesium oxide does not differ in chemical composition and molecular structure from natural full-size magnesium metal oxide, namely, the MgO lattice with the lattice parameter 4.21, and consists of Mg^{2+} and O^{2-} ions, which are connected by an ionic bond by configuration $1s^2 2s^2 p^6 3s^2$ (Mg) and $1s^2 2s^2 p^4$ (O) (without filling the *d*-orbital) and consist of two crossed lattices (grids) that are shifted relative to each other by 0.5 diagonals of the body. These data are confirmed empirically in the study by F. Mirza and H. Makwana using energy-dispersive x-ray spectroscopy [9]. Similar results are provided by S. Vijayakumar *et al.* [26]. According to the results of energy-dispersive x-ray spectroscopy, the percentage of magnesium and oxygen is close to the stoichiometric ratio, and the chemical purity of the nanoscale oxide under study is confirmed.

F. Mirza and H. Makwana [9] and M. Rajab *et al.* [22] also note other differences between nano-MgO and full-size MgO, including, in particular, a high value of the band gap parameter (7.3–7.8 eV); a high value of the volume resistance parameter of 1.017 Ohm·m (which is the maximum value for nanoscale metal oxides that are currently widely used); high thermodynamic stability due to low heat capacity and high melting point (2850°C), that obtained a response in the use of the studied material in the production of refractories; low permittivity (9.8) used for creating insulation materials; low distortion of the refractive index.

These advantages of nanoscale magnesium oxide distinguish it not only from the full-size form of MgO oxide, but also from other widely used metal nanooxides. For example, nano-MgO is an excellent transition layer for growing thin-film materials for various purposes [26].

F. Mirza and H. Makwana [9], M. Rajab *et al.* [22], J. Hornak *et al.* [23, 24], J. Chen [25], S. Vijayakumar *et al.* [26] note that nano-MgO is characterised by peaks of the 2 θ angle values on the crystal lattice diffraction pattern (obtained by x-ray diffraction method): 36.8°, 42.9°, 62.2°, 74.6°, and 78.6°, which are identified as the corresponding values of the lattice areas of nanoscale magnesium oxide (111), (200), (220), (311), and (222). In addition, F. Mirza and H. Makwana [9] and J. Hornak [24] highlight the possibility of identifying the structure of magnesium nanooxide using the Fourier transform infrared spectroscopy method, the image of which is characterised by corresponding peaks with physicochemical decoding of the constituent elements and their interaction at the molecular level.

As noted by J. Hornak [23, 24] and S. Vijayakumar *et al.* [26], to determine the characteristics of nano-MgO, it is also advisable to use the method of ultraviolet-visible spectroscopy, in particular, to establish a quantitative characteristic of the band gap energy parameter, and similar results can be obtained using the photoluminescence method. Temperature–frequency graphs are also used to interpret the thermal stability and relative permittivity of nanoscale magnesium oxide, illustrating the effect of the temperature regime on the dielectric properties of the metallic magnesium oxide nanoform, which is a consequence of the influence of weakly bound water molecules on the surface of the material.

Visualisation of magnesium oxide nanoformations is obtained by F. Mirza and H. Makwana using scanning electron microscopy [9]. According to the results of scanning electron microscopy, nanoscale formations are synthesised with a minimum size of 14 nm, while structuring into agglomeration clusters. Data obtained by the researchers and the frequency of formation of classes of magnesium oxide nanoparticles by size characteristic were confirmed by J. Chen [25]. However, one of the main features of MgO nanoparticles (NPs) is its high antibacterial activity, which is confirmed by numerous studies, among which the papers by A. Khan *et al.* [27], J. Maji *et al.* [28], N. Baniasadi *et al.* [29], B. Das *et al.* [30], L. Cai *et al.* [31]. However, this property is more clearly confirmed and illustrated in the study by N. Y. Nguyen *et al.* [32]. The researcher was able to record the alleged destruction of the membrane of bacterial microorganisms.

Thus, considering the relatively and objectively distinguishing characteristics of the magnesium oxide nanoform among other metal nanooxides, industries and sectors have now been formed where the use of the nanomaterial under study is a priority, and sometimes there is no alternative.

Based on the obtained data of multilocal information search against the background of the scientometric landscape in relation to the areas of application of nanoscale magnesium oxide, it was found that the

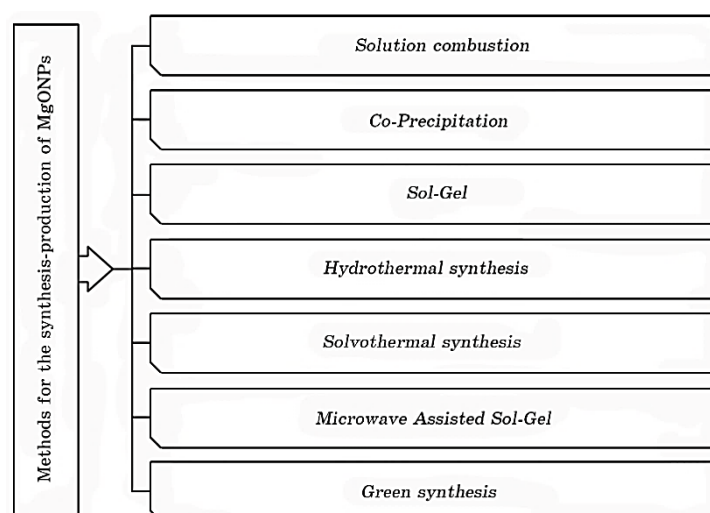


Fig. 1. System of existing methods of synthesis and production of MgO NPs [22–26].

range of use of the nanomaterial under study is quite wide: from medical applications to nanometallurgy, which correlates with the data of marketing studies by Custom Market Insight [1], Data Intelo [4], and Mordor Intelligence [5]. Currently, there are about seven methods of MgO NPs synthesis and production, which have a fairly wide range of technological features (Fig. 1).

The characteristics of each method of synthesis and production of magnesium nanooxide are given in order to establish the characteristic technological features of the implementation of the process under study. Using the results of review and empirical studies by F. Mirza and H. Makwana [9], M. Rajab *et al.* [22], J. Hornak *et al.* [23, 24], J. Chen [25], S. Vijayakumar *et al.* [26], in order to establish an optimal and economically feasible method for the synthesis and production of magnesium oxide nanoparticles (among the methods described in Fig. 1), the median (due to the existence of a significant number of relevant studies, the results of which vary slightly) technological, and operational parameters will be compared (Tables 1 and 2).

According to the above comparison, the smallest particles of magnesium nanooxide can be obtained by combustion in solution, co-precipitation, and green synthesis.

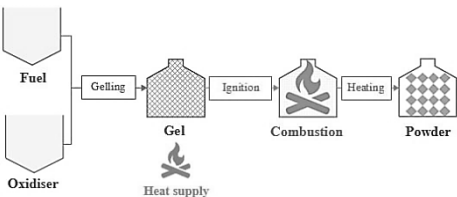
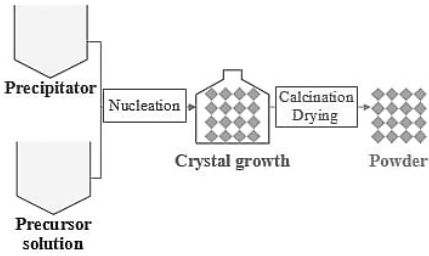
Other technological and operational parameters for the compared methods of synthesis of nanoscale magnesium oxide in comparison (with the exception of the composition of reagents and the reagent medium) correlate. Therefore, using the data from Table 2, it is possible to establish the necessary synthesis technology depending on the tar-

get product: for medical purposes, it is advisable to use smaller nanoparticles, and for industry, larger ones.

The current study focuses on efficient and cost-effective methods for synthesising MgO NPs, which have a high level of adaptation to production on an industrial scale. According to the nano-MgO production technology (Table 1), for the industrial production of nanoscale magnesium oxide, it is advisable to use sol-gel synthesis technology. Moreover, the study by J. Veronica *et al.* provides an economic substantiation for the industrial use of the MgO NPs sol-gel synthesis method, which uses Arabian gum as a raw material [10]. The performance of the industrial plant for the production of nanoscale magnesium oxide using sol-gel technology:

- cycle capacity – 1.425 kg of nano-MgO;
- monthly capacity – 35.625 kg of nano-MgO;

TABLE 1. Characteristics of methods for synthesis and production of nanoscale magnesium oxide [22–26].

Graphical representation of the process	Brief description of the technology
	Burning in solution. Low-cost widely used method. Two technological approaches are used: self-propagating synthesis and volumetric combustion synthesis. The methodology of the first one provides for the mechanism of spontaneous redox endothermic reactions between the oxidiser and the fuel, which are mixed at the molecular level in the corresponding solution with the gradual establishment of the target product in the solid aggregate state [33]. The second technological approach involves external heat supply to the entire volume of the reagent solution.
	Co-deposition. This method is based on the precipitation phenomenon, and also involves the technology of liquid-phase synthesis or steam-phase synthesis. Sodium hydroxide is mainly used as a precipitator. The method is based on the principles of homogenisation of precipitation reactions, which includes two consecutive processes: nucleation and growth of nanoparticle crystals [34].

Continuation of TABLE 1.

Graphical representation of the process	Brief description of the technology
	Sol-gel and sol-gel using microwave exposure. This method is based on the use of an inorganic precursor and an organic solvent: metal alkoxides combine with a solvent and reagents to form a homogeneous solution [35]. This solution is gradually converted to a colloidal suspension (sol) and eventually polycondensated into integrated structures (gel), which is converted later to aerogel and xerogel (which is established by a certain drying method).
	Hydrothermal synthesis and solvothermal synthesis. This method involves the use of an autoclave in the technological process, where the precursor and solvent are mixed under the influence of high temperature and pressure, forming the target product as a result. Due to the physical conditions of conducting a set of reactions, nanomaterials with high crystallinity are obtained, significantly higher than other methods for obtaining nanoparticles [36]. In the case of non-aqueous solvents, the method is considered solvothermal, and in the case of using water as a solvent, it is considered hydrothermal.
	Green synthesis. This method does not require the creation of critical parameters of the reaction medium and the involvement of toxic substances [37]. Various organic materials (plant extracts, bacterial cultures, enzymes, vitamins) can be used as non-toxic synthesis reagents. Distilled (twice) water is used as the extraction medium.

- annual capacity – 427.5 kg of nano-MgO.

These indicators are quite competitive. In addition, the economic substantiation indicates a reasonable payback period for the installation of an industrial sol-gel synthesis plant (up to 3 years) and poten-

TABLE 2. Comparison of median technological and operational parameters of methods for synthesis and production of nanoscale magnesium oxide [38].

Synthesis-production method	Reagent	Reagent medium	Reaction nature and parameters, °C	Temperature exposure (calcination) parameters, °C	Duration of temperature exposure (calcination) hours	Size of obtained MgO NPs nanoparticles
Burning in solution	Oxidiser: $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$	Fuel: NH_2CONH_2	Burning at 100°C	500	2	22
Co-depositio	Precursor: $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$	Precipitator: NaOH	Reaction at 20°C	550	4	16
Sol-gel and sol-gel using microwave exposure	Precursor: $\text{Mg}(\text{OCH}_3)_2$, $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$	Solvent: CH_3OH , C_7H_8	Gel drying at 200°C	600	5	50
Hydro-thermal synthesis and solvo-thermal synthesis	Precursor: $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$	Solvent: NaOH	Autoclave mixing at a temperature of 180°C	400	2	50
Green synthesis	Precursor solution: $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$	Reagent extract: plant extracts, bacterial cultures, enzymes, vitamins	Crystal growth reaction at 90 °C	400	4	22

tial high profitability.

The next step in the study of synthesis technology is an empirical test of the hypothesis about the possibility of optimising the target industrial algorithm by means of digital programme modelling. When establishing the methodological basis of the current study, it is noted that now there is a fairly wide range of digital software tools for modelling nanogrids of various materials, including metal oxides, but the most optimal nanomodelling is performed by BIOVIA Materials Studio [12].

Using the internal repository of chemical structures, BIOVIA Materials Studio identified a prototype model of nanoscale magnesium oxide with MgO [12]. Next, the corresponding model molecular structure was obtained, consisting of 27 magnesium and oxygen atoms, which are stirred at an angle of 90° (2·45°) with a bond size of 4.2112 (2·2.1056) and with the corresponding symmetry ($Fm-3m$ group (OH-5)), which actually proves the crystallinity of the structure and corre-

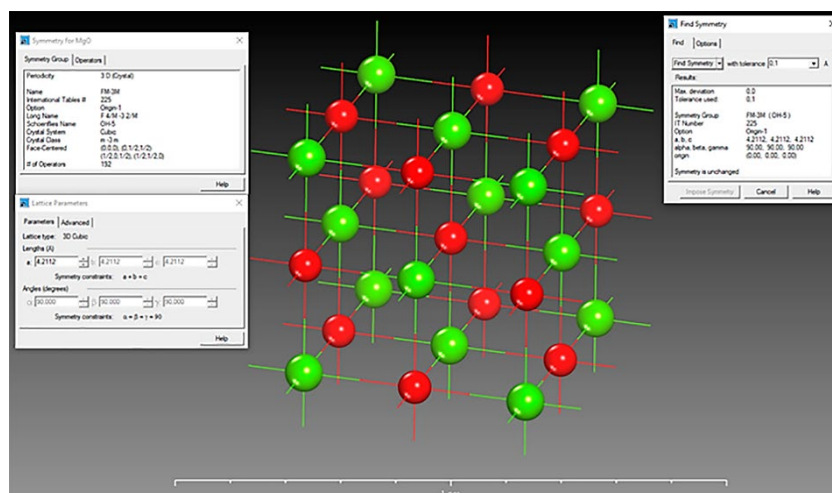


Fig. 2. Magnesium-oxide nanogrid model.

lates with empirical observations.

Using the CASTEP Tools in BIOVIA Materials Studio [12], the energy structure of the MgO NPs model nanogrid was obtained: a discrete energy structure, a nanogrid bond density structure, and a simulation of energy-molecular dynamics. CASTEP Tools also allows obtaining the values of elastic constants for the simulated magnesium oxide nanostructure with correlation using the Voigt, Royce, and Hill methods. According to the calculated data for nano-MgO, the universal anisotropy index is 0.11021, the median speed of sound in the nanostructure is 6547.20857 m/s, the Debye elastic temperature is 925.75893 K, the compressibility is 0.0068 1/hPA, and the generalised volume mod-

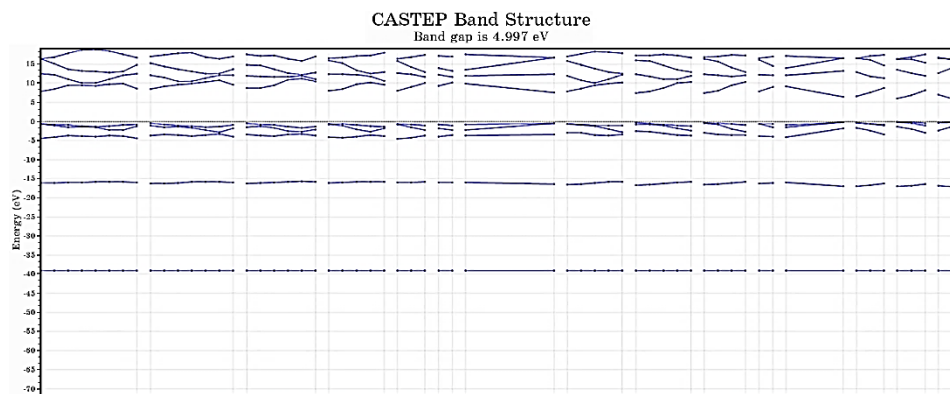


Fig. 3. Discrete energy structure of the magnesium-nanooxide model [12].

ulus is 147.01725 ± 2.01 hPa (Figs. 2–4, Table 3).

The simulation results allow visualising the actual dimensions of the

TABLE 3. Elastic constants for polycrystalline material (hPa) [12].

Parameter	Methods		
	Voigt	Royce	Hill
Volume module	147.01725	147.01725	147.01725
Shear modulus (<i>Lame Mu</i>)	129.05727	126.27386	127.66556
<i>Lame lambda</i>	60.97907	62.83468	61.90687
Young's modulus	299.52658	294.50445	297.02166
Poisson's ratio	0.16044	0.16613	0.16328
Hardness (relative to titanium 2012)	23.76759	2379104	24.27706

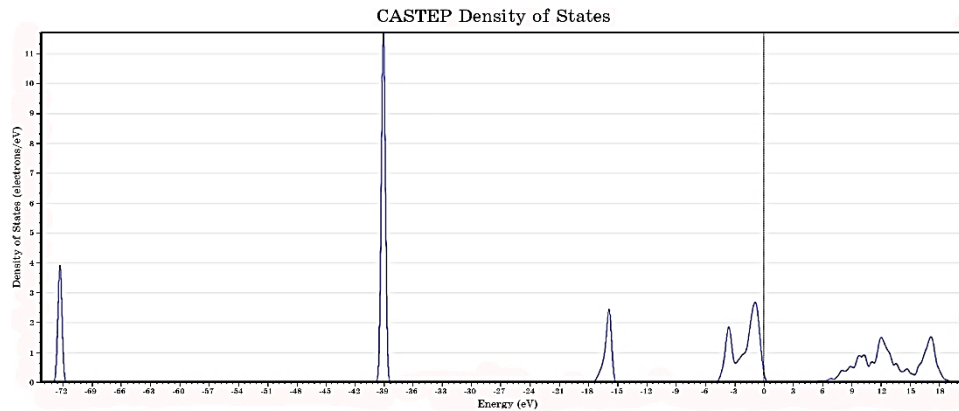


Fig. 4. Structure of the energy-bond density of MgO nanoformations [12].

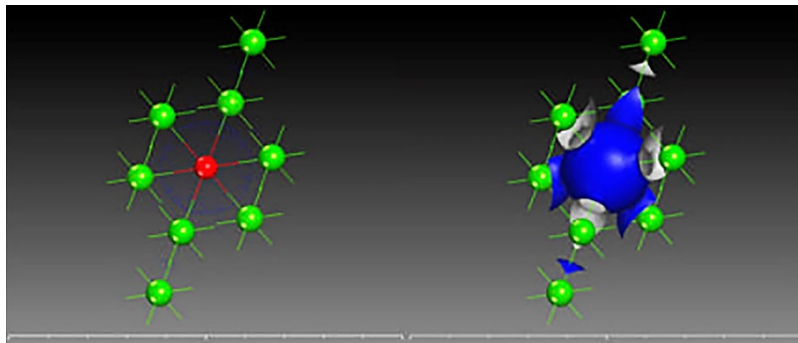


Fig. 5. Creation of a dimensional model of a MgO nanostructure [12].

magnesium oxide nanostructure (Fig. 5).

The Forcite module integrated into BIOVIA Materials Studio also provides analysis of the radial-distribution function (RDF), concentration distribution, x-ray intensity distribution (and scattering), velocity-distribution profile, pressure-distribution profile, density-field distribution in the form of model visualisation (Figs. 6–11).

The GULP Tools module integrated in BIOVIA Materials Studio allows obtaining the optical characteristic of the nanomaterial under study, the phonon dispersion characteristic, and the powder distribution of magnesium-oxide nanoparticles (Figs. 12–15).

BIOVIA Materials Studio also allows modelling (and corresponding calculations) for hybrid composites doped with magnesium oxide na-

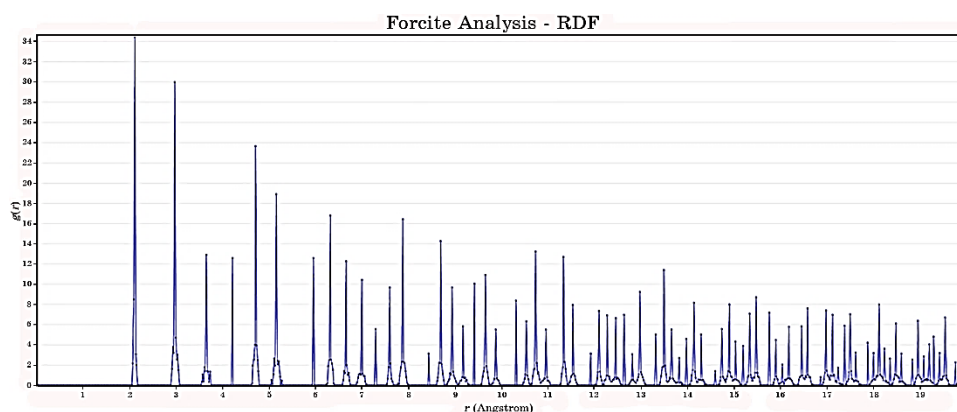


Fig. 6. Analysis of the radial-distribution function of the nanogrid of the MgO NPs model [12].

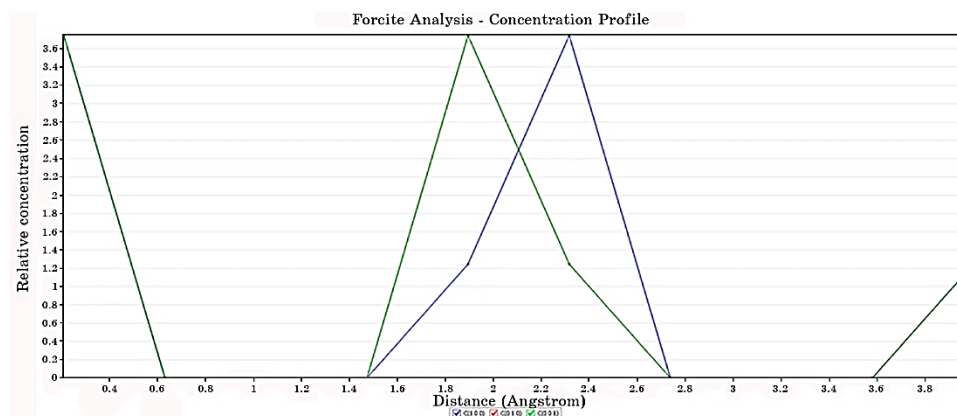


Fig. 7. Analysis of the concentration distribution of nano-MgO [12].

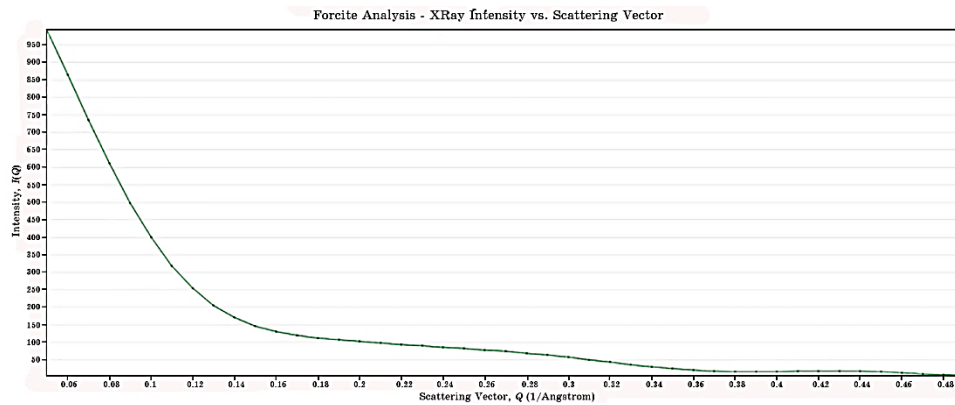


Fig. 8. Analysis of the results of modelling the x-ray intensity distribution (and scattering) in a magnesium-oxide nanostructure [12].

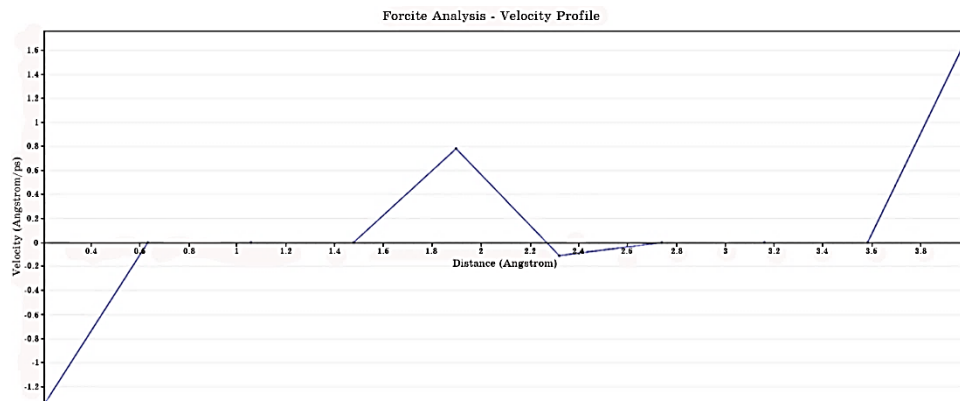


Fig. 9. Velocity distribution profile in magnesium-oxide nanogrid [12].

noparticles.

Thus, considering the facts of correlation of digital model characteristics of magnesium nanocomposites and corresponding empirical observations (obtained in laboratory conditions with the involvement of appropriate specialised equipment), the hypothesis about the feasibility of using BIOVIA Materials Studio as a solution to the design stage of creating various nanocomposites within the framework of the concept of nanometallurgy is confirmed [12].

4. DISCUSSION

This paper contains the results of studies of methods of synthesis and

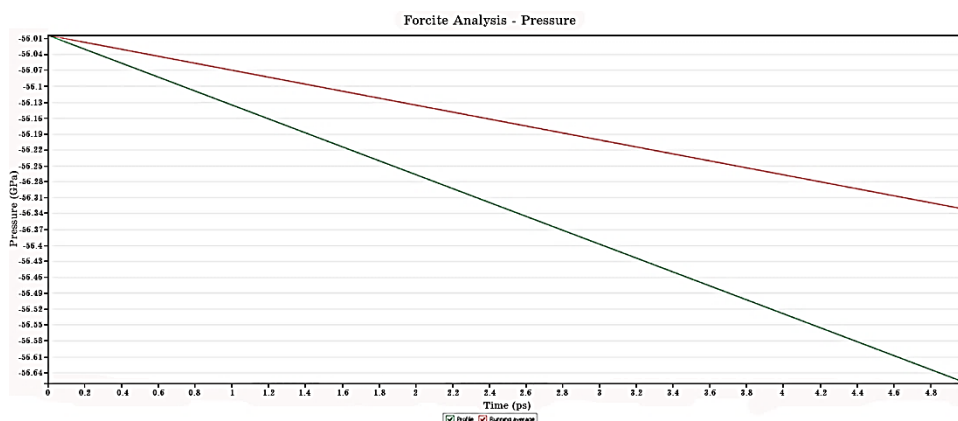


Fig. 10. Pressure distribution profile in magnesium-oxide nanostructure [12].

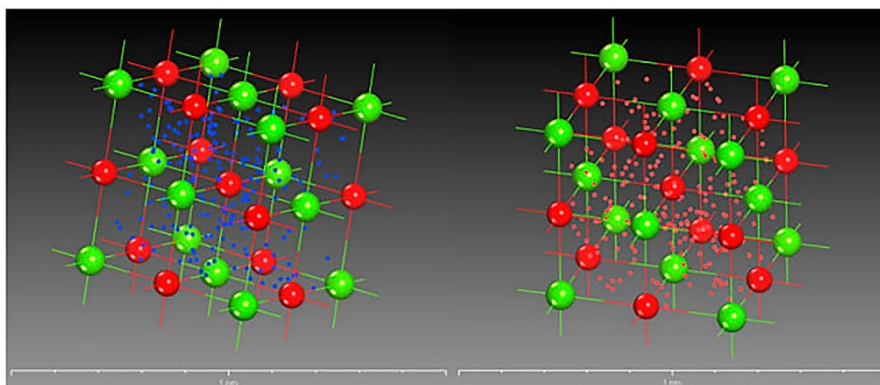


Fig. 11. Visualisation of the density-field distribution (shown as dots) obtained by modelling magnesium nanooxide [12].

production of nanoscale magnesium oxide, provided by several iterations (multilocal information search, bibliometric analysis and modelling using appropriate digital software tools) and contains more in-depth data on similar studies given in publications by F. Mirza and H. Makwana [9], M. Rajab *et al.* [22], J. Hornak *et al.* [23, 24], J. Chen [25], S. Vijayakumar *et al.* [26].

In the first iteration (multilocal information search), data on the properties of magnesium nanooxide are systematised, which contain a complete set of empirical data obtained in various studies to date and contain more generalisations, in particular, due to the correlated analysis of the results obtained by F. Mirza and H. Makwana [9] and J. Hornak *et al.* [23, 24] on the results of the FTIR study of target nanostructures, the results of the XRD study of nanocrystals of the

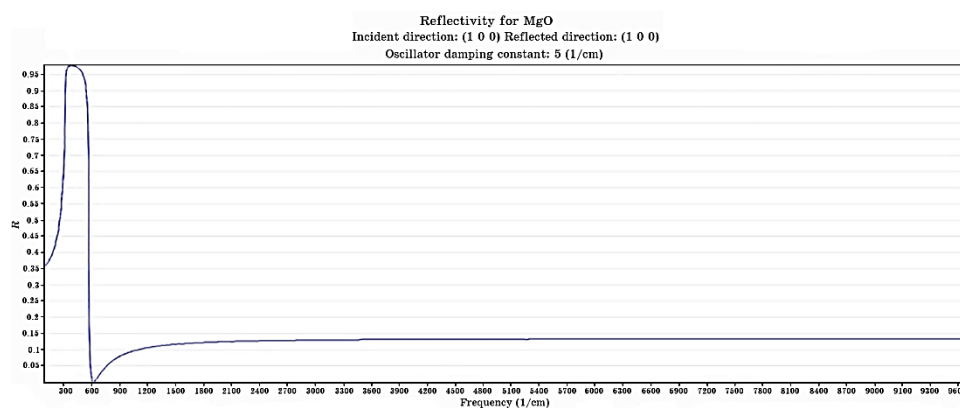


Fig. 12. Analysis of optical properties of MgO nanostructure [12].

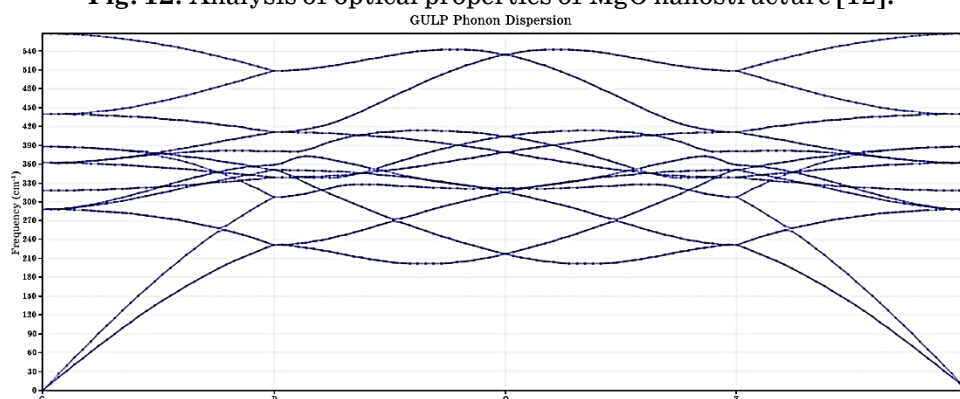


Fig. 13. Phonon dispersion of nano-MgO [12].

magnesium oxide and the physical and electronic structure of nano-magnesium oxide.

Moreover, expanding the range of the research vector with the papers by A. Khan *et al.* [27], J. Maji *et al.* [28], N. Baniasadi *et al.* [29], B. Das *et al.* [30], L. Cai *et al.* [31] and, in particular, N.Y. Nguyen *et al.* [32] allowed creating a more complete picture of the properties of the target nanostructure, forming cross-branch bonds and transitions for the latter (due to the detected antibacterial activity). The applied approach established the median physicochemical and specific properties of the nanostructure under study, which allows creating appropriate verification information array of values that can be referenced when applying subsequent iterations in the current study.

Furthermore, using multilocal information search, the systematisation of the areas of application of the studied nanomaterial was performed, which revealed the following characteristic areas and areas of

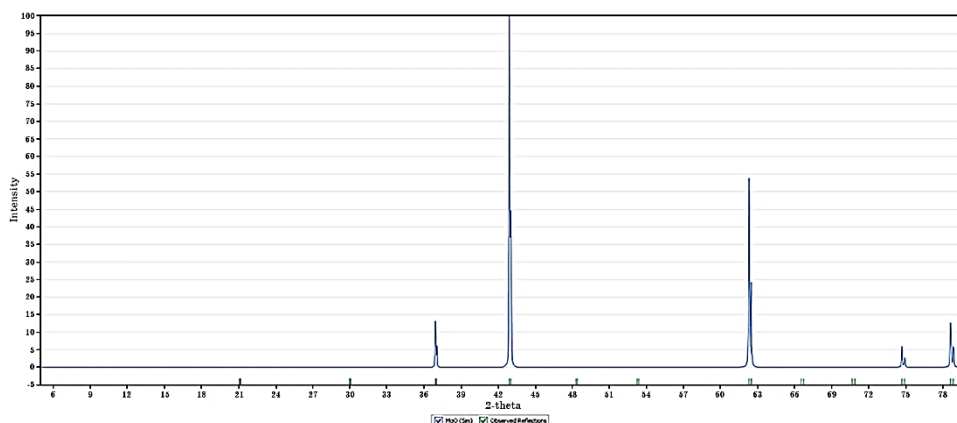


Fig. 14. Distribution of magnesium-oxide nanoparticle powder [12].

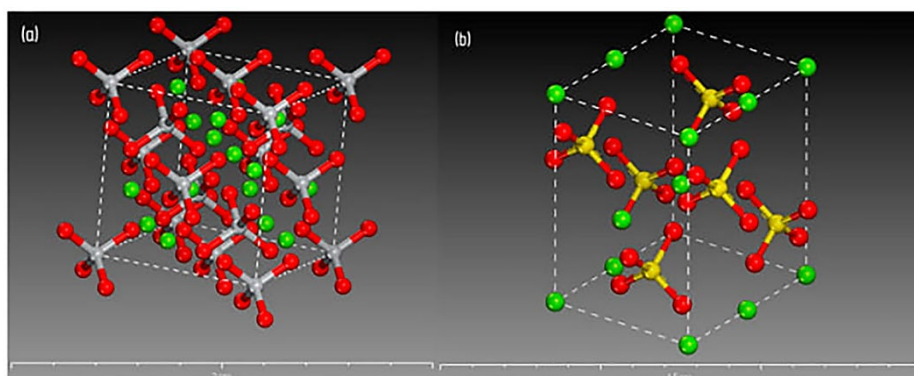


Fig. 15. Examples of hybrid nanocomposites based on titanium (a) and silicon (b) doped with magnesium-oxide nanoparticles [12].

application:

- prosthetics;
- medicines;
- oil and gas production;
- electronics;
- communication tools;
- engineering life support systems;
- food industry;
- construction;
- agronomy and powder metallurgy, in particular, nanometallurgy.

The obtained data correlate with marketing studies by Custom Market Insights [1], Data Intelo [4], and Mordor Intelligence [5]; however,

it provides an appropriate scientific basis for the mechanism of application of magnesium nanooxide for selected industries by bringing relevant scientific papers from the profile scientometric landscape.

Similarly, multilocal information search tools established existing methods of MgO NPs synthesis and production, and updated relevant empirical data by forming a median information technology array, which was not used by F. Mirza and H. Makwana [9], M. Rajab *et al.* [22], J. Hornak *et al.* [23].

Based on the generalisation of technological and empirical data obtained in the analysis of relevant studies, an assumption is made about the possibility of obtaining an optimised for industrial use and economically substantiated technological method of synthesis and production in the form of sol–gel synthesis, which was not only observed in papers by A. Nandiyanto *et al.* [39], J. Zhao *et al.* [40], S. Liu *et al.* [41], but also received an implementation with a corresponding feasibility study by J. Veronica *et al.* [10] (the obtained competitive productivity of the nano-MgO synthesis plant for sol–gel technology was 427.5 kg per year, with a probable economic payback of three years, which gives reason to consider this method economically justified and profitable).

The hypotheses of the first iteration (multilocal information search) were confirmed by means of bibliometric analysis (the second iteration of the study).

In particular, when analysing chronotaxonomic schemes built on the basis of relevant scientometric information (relevant publications in the current search scope), it was found that the sol–gel synthesis method has the greatest weight of scientific opinion on the assessment and study of methods for synthesising the nanomaterial under study. It was also found that the green synthesis method is a promising method for the production of magnesium oxide nanoparticles, which is expected to implement fully the eco-friendly concept in the field of nanometallurgy. A special feature of this method of synthesis of metal oxide nanoparticles (including magnesium oxide) is the use of various organic materials (plant extracts, bacterial cultures, enzymes, and vitamins) as a reagent medium, without involving toxic compounds in the technological process. Thus, compliance with the main goal of the study, namely, obtaining data on the optimal technology for obtaining nanoscale magnesium oxide, was confirmed, while in two iterations (information and search, bibliometric) it was established that the sol–gel method is appropriate and economically substantiated for industrial applications, which should later be replaced by green synthesis, which has the advantage of using environmental organic reagents for the production of magnesium nanooxide.

The next iteration of the study, namely, its empirical part, is presented by the results of testing the hypothesis about the possibility of

optimising and modernising technical and technological solutions of nanometallurgy by means of appropriate digital software. In the current scientometric landscape, a similar hypothesis regarding magnesium oxide nanometallurgy has not been investigated at the time of the creation of the current paper. It was found that BIOVIA Materials Studio is the most appropriate for the established goal of testing the above hypothesis, which correlates with the results of research on modelling other nanomaterials, which are presented in papers by S. Merezko *et al.* [42], K. Kunene *et al.* [43], B. R. Abhiram and D. Ghosh [44].

The use of BIOVIA materials Studio significantly expands the range of obtained characteristics for the target nanoparticle—nanoscale magnesium oxide. In particular, it was possible to obtain data on the physical and mechanical structure of the nanomaterial under study (correlated with the results of empirical observations), data on the energy structure of magnesium nanooxide (discrete energy structure, density of energy bonds of nanoscale, parameters of energy-molecular dynamics), data on the elastic and mechanical characteristics of the simulated nano-MgO with correlation by the methods of Voigt, Royce, and Hill (universal anisotropy index, median speed of sound in the nanostructure, Debye elastic temperature, generalised volume modulus, shear modulus (*Lame Mu*), *Lame lambda*, Young's modulus, Poisson's ratio, hardness (relative to titanium 2012)). Based on the results of modelling in BIOVIA Materials Studio, it was possible to obtain a model of the magnesium oxide nanostructure in a comparable scale form [12].

Moreover, based on the results of modelling nanoscale magnesium oxide in the PC BIOVIA Materials Studio software environment, data were obtained on the radial distribution function, concentration distribution, x-ray intensity distribution, velocity distribution, temperature fluctuations distribution, density field distribution in the form of model visualisation, optical characteristics, and phonon dispersion characteristics. Most of all, the fact of correlation of the model representation of the distribution of magnesium oxide nanoparticle powder with empirical observations of XRD studies proves the correspondence of the formed hypothesis to the real state of affairs [9, 24, 25].

Thus, the grounds for confirming the hypothesis about the possibility of using digital software tools as an optimisation solution in nanometallurgy technology are obtained.

5. CONCLUSIONS

As a result of the current study, the results are obtained, consisting of a part of the systematised data of relevant scientific studies integrated into the profile scientometric landscape and an empirical part, with the help of which the hypothesis of the potential possibility of optimising

nanometallurgy technologies by digital software means is tested.

Based on the results of a multilocal information search, which is the first iteration of the current study, the concept of recognising sol-gel synthesis as an optimal and economically viable method of synthesis and production has been preliminarily established. It is established that this method is the most adaptive for industrial production of the target nanoparticle. However, according to the results of the second iteration of the study (bibliometric analysis), not only the previous concept was confirmed, but also the next one was developed, namely, the most likely method for producing magnesium oxide nanoparticles (and other metal nanooxides) is green synthesis, which forms the eco-friendly nanometallurgy paradigm. At the same time, using the first iteration of the study, a factual array of data was obtained, which allowed approaching the third iteration of the study.

As the next step of the study, the concept of modelling is defined, which follows from the hypothesis about the probability of optimising nanometallurgy technology using digital programmes. It is established that the use of specialised software provided not only more specific characteristics of the nanomaterial but also the results that have a significant level of correlation with empirical observations recorded in the relevant profile studies. Moreover, this software product allows full use of the concept of molecular and atomic engineering, namely, to generate, modernise, adapt various physicochemical nanostructures in mono- and polysyllables and carry out their rapid (software) calculation to identify the most appropriate and adapted to implementation. That is, the hypothesis about the possibility of optimising nanometallurgy technology by integrating the design and model link into production chains is clearly confirmed, which has far-reaching results with direct economic consequences, in particular, it will significantly reduce the load on specialised laboratory equipment.

REFERENCES

1. <https://www.globenewswire.com/news-release/2023/01/30/2597326/0/en/Latest-Global-Nano-metal-Oxides-Market-Size-Share-Worth-USD-2-0-Billion-by-2030-at-a-7-53-CAGR-Custom-Market-Insights-Analysis-Outlook-Leaders-Report-Trends-Forecast-Segmentation-G.html>
2. <https://www.reportsanddata.com/report-detail/nano-metal-oxide-market/toc>
3. <https://www.industryarc.com/Research/Nano-Metal-Oxides-Market-Research-502989>
4. <https://dataintel.com/report/global-nano-metal-oxides-market/>
5. <https://www.mordorintelligence.com/industry-reports/magnesium-oxide-nanoparticle-market>
6. F. Y. Nisa, A. Rahman, K. J., Rafi, A. N. Khan, F. Sultana, M. Majid, A. Hossain, J. I. Deen, Mannan, S. Saha, J. Tangpong, and T. R. Choudhury,

- Biomaterials Advances*, **146**: 213291 (2023).
7. M. G. Kotresh, M. K. Patil, A. Sunilkumar, A. Sushilabai, and S. R. Inamdar, *Results in Optics*, **10**: 100336 (2023).
8. Z. Rajabimashhadi, R. Naghizadeh, A. Zolriasatein, C. E. Corcione, *Nanomater.*, **13**, No. 3: 454 (2023).
9. F. Mirza and H. Makwana, *Int. J. Innov. Res. Technol.*, **8**, No. 6: 436-441 (2021).
10. J. Veronica, L.I. Febriani, C. Nurhashiva, R. Ragadhita, A. B. D. Nandiyanto, and T. Kurniawan, *INJIISCOM*, **2**, No. 2: 1 (2021).
11. S. Abinaya, H. P. Kavitha, M. Prakash, and A. Muthukrishnaraj, *Sustainable Chemistry and Pharmacy*, **19**: 100368 (2021).
12. *BIOVIA Materials Studio* (2023). <https://www.3ds.com/products-services/biovia/products/molecular-modeling-simulation/biovia-materials-studio/>
13. *Atomistix ToolKit* (2023). <https://www.iscitech.com/atomistixToolKit.htm>
14. *QuantumATK* (2023). <https://www.synopsys.com/silicon/quantumatk.html>
15. *NanoEngineer-1* (2023). <https://nanoengineer-1.software.informer.com/>
16. *Furious Atoms* (2023). <https://furiousatoms.com/#download>
17. *CoNTub* (2023). <https://www.ugr.es/~gmdm/contub.htm>
18. *DENEb: The Nanotechnology Software by Atelgraphics* (2023) <https://www.atelgraphics.com/>
19. *Materials Modeling 2.0* (2023). <https://exabyte.io/>
20. *Simulation Suite for Nano-Optics* (2023). <https://jcmwave.com/jcmsuite>
21. *LAMMPS Molecular Dynamics Simulator* (2023). <https://www.lammps.org/#gsc.tab=0>
22. M. A. Rajab, S. A. Salman, and M. N. Abdullah, *Int. J. Nanoelectron. Mater.*, **13**, No. 1: 91 (2020).
23. J. Hornak, P. Trnka, P. Kadlec, O. Michal, V. Mentlik, P. Sutta, G. M. Csanyi, and Z. A. Tamus, *Nanomater.*, **8**, No. 6: 381 (2018).
24. J. Hornak, *Int. J. Mol. Sci.*, **22**, No. 23: 12752 (2021).
25. J. Chen, *Front. Microbiol.*, **11**: 67 (2020).
26. S. Vijayakumar, V. N. Punitha, and N. Parameswari, *Arab. J. Sci. Eng.*, **47**, No. 6: 6729 (2022).
27. A. U. Khan, M. Khan, A. A. Khan, A. Parveen, S. Ansari, and M. Alam, *Bioinorg. Chem. Appl.*, **2022**: 3973841 (2022).
28. J. Maji, S. Pandey, and S. Basu, *Bull. Mater. Sci.*, **43**: 25 (2020).
29. N. Baniasadi, A. Kariminik, and S. M. R. Khoshroo, *Iran. J. Microbiol.*, **13**, No. 5: 380 (2019).
30. B. Das, S. Moumita, S. Ghosh, I. Khan, D. Indira, R. Jaybalan, S. K. Tripathy, A. Mishra, and P. Balasubramanian, *Mater. Sci. Eng. C*, **91**: 436 (2018).
31. L. Cai, J. Chen, Zh. Liu, H. Wang, H. Yang, and W. Ding, *Ralstonia solanacearum. Frontiers in Microbiology*, **9** (2018).
32. N. Y. T. Nguyen, N. Grelling, C. L. Wetteland, R. Rosario, and H. Liu, *Sci. Rep.*, **8**: 16260 (2018).
33. W. Dachraoui, and R. Erni, *Chem. Mater.*, **35**, No. 3: 1201 (2023).
34. Z. Long, M. Liu, X.G. Wu, K. Gu, G. Yang, Z. Chen, Y. Liu, R. Liu, and H. Zhong, *Nat. Synth.*, **2**: 296 (2023).
35. R. Alarcon, M. Walter, M. Paez, M. I. Azocar, *Nanomater.*, **13**, No. 3: 428 (2023).
36. M. V. Lopez-Ramon, C. Moreno-Castilla, and M. A. Fontecha-Camara, *Appl.*

- Surf. Sci.*, **612**: 155796 (2023).
37. Z. Li, P. Wang, C. Ao, Z. Meng, and L. Zhang, *Therm. Sci. Eng. Prog.*, **37**: 101593 (2023).
 38. A. Bo, T. Kraus, and N. de Jonge, *ACS Appl. Nano Mater.*, **6**, No. 2: 1146 (2023).
 39. A. Nandiyanto, R. Ragadhita, C. Narhashiva, and T. Kurniawan, *Science Midwifery*, **10**, No. 1: 41-54 (2021).
 40. J. Zhao, P. Wang, J. Wang, X. Ma, L. Shi, G. Xu, A. Abudula, and G. Guan, *JCIS Open*, **9**: 100076 (2023).
 41. S. Liu, X. Wei, S. Lin, and M. Guo, *J. Solgel Sci. Technol.*, **99**: 122 (2021).
 42. S. F. Muthwa, N. S. Zulu, M. Kistan, S. C. Onwubu, N. P. Shumbula, N. Moloto, S. Mpelane, T. Hlatshwayo, M. Mlambo, and P. S. Mdluli, *J. Mol. Struct.*, **1274**, No. 2: 134394 (2023).
 43. K. Kunene, S. Sayegh, M. Weber, M. Sabela, D. Voiry, I. Iatsunskui, E. Coy, S. Kanchi, K. Bisetty, and M. Bechelany, *Talanta*, **253**: 124000 (2023).
 44. B.R. Abhiram and D. Ghosh, *AIAA SCITECH 2023 Forum* (Reston: American Institute of Aeronautics and Astronautics: 2023).

PACS numbers: 66.30.Lw, 68.35.Fx, 68.55.Ln, 72.15.-v, 81.15.Cd, 81.40.Cd, 82.80.Ms

Effect of Modulation Period on the Thermally-Induced Solid-State Reactions in Ni/Ti Thin Films

I. O. Kruhlov, N. V. Franchik, S. M. Voloshko, and A. K. Orlov

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

In this work, we have studied the structure evolution of Ni/Ti layered stacks with a modulation period of 30 nm and 15 nm (total thickness of the stack is of 60 nm) deposited by RF magnetron sputtering onto *p*-Si (001) substrate upon vacuum annealing up to 700°C. As found based on the XRD, SIMS and four-point probe resistivity measurements’ data, the diffusion-induced reactions in both stacks occur through the stages of metals’ intermixing, amorphization and formation of intermetallic Ni_xTi phases. The application of a smaller modulation period leads to the more intense metals’ intermixing, which results in the shift of the structural transitions onset to the lower temperatures. However, the modulation period does not influence the temperature range of amorphization, which is of $\approx 38^\circ\text{C}$ for both stacks.

Key words: thin films, solid-state reactions, diffusion, crystal structure, amorphization.

В роботі досліджено зміну структури шаруватих плівкових композицій Ni/Ti з періодами модуляції у 30 нм і 15 нм (загальна товщина становить 60 нм), одержаних методом магнетронного осадження на підкладинки *p*-Si (001), в процесі відпалу у вакуумі до температури у 700°C. За результатами досліджень методами РСФА, МСВІ та чотирозондової резистометрії встановлено, що дифузійно-індуковані реакції в обох плівках перебігають через стадії перемішування металів, аморфізації та формування інтерметалідних фаз Ni_xTi. Зменшення періоду модуляції зумовлює інтенсифіка-

Corresponding author: Ivan O. Kruhlov, Andriy K. Orlov
E-mail: ivankruhlov@gmail.com, orlovandrii89@gmail.com

Citation: I. O. Kruhlov, N. V. Franchik, S. M. Voloshko, and A. K. Orlov, Effect of Modulation Period on the Thermally-Induced Solid-State Reactions in Ni/Ti Thin Films, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, 45, No. 7: 843–856 (2023).
DOI: [10.15407/mfint.45.07.0843](https://doi.org/10.15407/mfint.45.07.0843)

цію дифузійних процесів між матеріялами шарів, що спричинює зменшення температур початку структурних перетворень. Водночас період модуляції не впливає на температурний інтервал аморфізації, який для обох плівок складає $\cong 38^\circ\text{C}$.

Ключові слова: тонкі плівки, твердотільні реакції, дифузія, кристалічна структура, аморфізація.

(Received 6 June, 2023; in final version, 24 June, 2023)

1. INTRODUCTION

NiTi alloy is the well-acknowledged material that has a pronounced shape memory effect due to the low-temperature martensite–austenite thermoelastic phase transition [1]. The reversible nature of this transition brings out a unique inelastic strain recovery effect which makes NiTi a promising material for engineering application in microelectromechanical (MEMS) devices such as microactuators, micropumps, *etc.* [2]. The application of NiTi thin films has become of especial relevance due to their fast response, competitively large transition forces, cooling rate and a strain recovery rate compared to the bulk material [3].

Basically, equiatomic NiTi thin films are obtained by magnetron co-sputtering from Ni and Ti high-purity targets on heated substrate [4] which allows easy control over deposition rate. However, phase transitions in NiTi alloys are very sensitive to composition, contamination, thermal treatment, and aging process, as well as sputtering conditions such as power, gas pressure, deposition temperature *etc.* [5]. Therefore, precise control over Ti and Ni atomic content ratio became a big challenge.

An alternative approach lies in the synthesis of the equiatomic NiTi alloy through a thermal treatment of the multilayered stack composed of alternately deposited Ni and Ti metal layers [6]. The increased number of individual metals nanolayers and variation of its modulation period leads to intensification of the formation of intermetallic compounds under elevated temperatures. This is due to the large negative Gibbs free energy of mixing in Ni/Ti multilayers which can be accompanied by exothermic reactions [7]. However, the modulation period cannot be reduced significantly because of the solid-state amorphization reaction at the Ni/Ti interface that leads to slowdown of further metals intermixing [8]. Cavaleiro *et al.* [9] studied the temperature ranges of *B2* NiTi austenitic phase formation as a function of modulation period: the decrease of modulation period from 25 nm to 4 nm corresponded to the rise of reaction temperature from 320°C to 385°C . Clemens [10] revealed the change in Ni/Ti multilayered structure from polycrystalline to amorphous when moving the modulation period from 200 to 2 atomic planes. Cavaleiro *et al.* [7] analysed structural evolution with temperature of Ni/Ti multilayers with a modulation

period from 5 to 70 nm. The smaller modulation period has been applied, the more pronounced formation of disordered NiTi phase has been observed. Bhatt *et al.* [11] showed that the Ni/Ti interface amorphization is accompanied with the formation of Ni/Ni–Ti/Ti trilayer and the modified interface could be sufficiently thick and it expands with temperature up to 3.6 nm at 400°C. It has been shown that except for the modulation period, the order of Ti and Ni layers' deposition also strongly affects the diffusion-induced structural phase formation upon stacks' annealing [12].

However, most of the presented studies are devoted to the sufficiently thick multilayered structures ($> 2 \mu\text{m}$), which are related to their integration into MEMS devices. In present days, NEMS systems are actively developing, therefore the understanding of the effect of the modulation period on the diffusion-induced structural changes and phase composition in Ni/Ti stacks of nm-scale thicknesses is relevant. It became of especial importance for the films annealed to the elevated temperatures when the co-existence of numerous intermetallic Ni_xTi_y compounds may compromise the phase identification and understanding of composition distribution. In present work, the structural evolution of 60 nm thick Ni/Ti stacks with altered modulation period has been explored upon vacuum annealing.

2. METHODS AND OBJECTS

Two series of thin films were prepared, the bi-layered Ni (30 nm)/Ti (30 nm) and four-layered Ni (15 nm)/Ti (15 nm)/Ni (15 nm)/Ti (15 nm) stacks (hereinafter, $[\text{Ni}/\text{Ti}]_{x1}$ and $[\text{Ni}/\text{Ti}]_{x2}$, respectively) with an identical total thickness of 60 nm. Samples were fabricated using RF magnetron sputtering from high-purity Ni (99.99%) and Ti (99.99%) metal targets onto one-side polished *p*-type single-crystal Si (100) substrate at room temperature. Sputtering rate was adjusted to 10 nm/min for Ni at 300 W and Ti at 400 W, respectively. The thickness of the growing film was controlled using the quartz crystal microbalance. Before the deposition, silicon substrates were subjected to standard RCA cleaning procedure. No buffer layer such as SiO_2 or SiC was used prior to the film growth to explore if there is any effect of the metal layers' number on the film interaction with Si substrate at elevated temperatures.

After the deposition, thin films were annealed in a vacuum of 10^{-4} Pa in the temperature range from 200°C to 700°C for 30 minutes using a heating rate of 2°C/s. The temperature was measured using the *K*-type thermocouple mounted at the sample's surface.

For structure characterization and phase identification, x-ray diffraction (XRD) scanning was performed in θ – 2θ Bragg–Brentano geometry using the Rigaku RINT (40 kV, 200 mA) diffractometer

equipped with 1.5405 Å CuK α rotating anode. XRD patterns of the as-deposited and annealed films were recorded at room temperature with 0.05° step, applying the identical measurement parameters for all samples.

Chemical elemental depth profiling was performed using secondary ion mass spectrometry (SIMS) technique at MC-7201M device. Primary beam of Ar⁺ ions of 10 keV energy was applied for the layer-by-layer elemental analysis. The discharge current of the gun was adjusted to 0.4 mA, current density was 2 μA/mm², and the background vacuum was 5.5·10⁻⁵ Pa. In addition to the analysis of the in-depth secondary ions' distribution of the primary components (Ni²⁸, Ti²² and Si¹⁴), the intensity of the secondary ions of C¹² and O¹⁶ impurities was also registered.

For *in situ* monitoring of critical temperatures of solid-state transitions, the high-temperature four-point probe measurement technique has been applied [13]. The traditional sheet resistance measurement method was upgraded with a high-temperature four-point probe head. It provides the possibility to record the electrical resistivity as a function of temperature in the wide temperature range in a controlled environment. Thin film resistivity ρ is given by the equation [14]:

$$\rho = \frac{\pi}{\ln 2} t \frac{V}{I} = 4.5324t \frac{V}{I}, \quad (1)$$

where t is the thickness of the film, V is the change in voltage measured between the inner probes, I is the current applied between the outer probes.

To simplify calculations and taking into account that the film is conductive, the direct current of 4.53 mA has been used. The probe spacing of 1.6 mm allows measuring samples less than 10×10 mm². The background pressure in the vacuum chamber is 5·10⁻⁴ Pa. *In situ* resistivity test has been performed during heating up (with the rate of 1°C/s) the film up to approximately 550°C with automatically registration by the data logger. It is worth noting that the heating of the samples during resistometry test differs from the annealing conditions described earlier due to the difference of heating rate and absence of exposition at set temperature. The samples have been cooled down immediately after reaching 550°C in vacuum without exposition.

3. EXPERIMENTAL RESULTS

Figure 1, *a* shows the XRD patterns of the bi-layered [Ni/Ti]_{x1} stacks after deposition and vacuum annealing in the temperature range from 200°C to 700°C given in the 2 θ range from 35° to 55°. According to the XRD pattern, the phase composition of the bi-layered film after deposition consist of h.c.p. Ti and f.c.c. Ni phases represented by the Ti

(002) diffraction peak at 2θ angle of 37.74° , highly intense Ni (111) peak at 44.64° and weak Ni (200) peak at 52.08° . Such diffraction pattern, when Ni is formed with {111} fibre texture and Ti with {002} one, is typical for sputtered Ni/Ti multilayers [15, 16]. The substantial difference between the intensities of the Ni (111) and Ti (002) peaks is attributed to the higher crystallinity and texture of Ni layer compared to the Ti phase with a likely fine-grain structure. That is generally associated with the high chemical reactivity of Ti, which leads to the adsorption of background residual impurities (O, C, N, *etc.*) from vacuum chamber into the growing film during the magnetron sputtering.

As-deposited four-layered $[\text{Ni}/\text{Ti}]_{x2}$ stack shows almost similar XRD pattern (Fig. 1, *b*) to the one obtained from bi-layered stack. The difference lies in the broadening and slightly lower intensities of the diffraction peaks from both f.c.c. Ni and h.c.p. Ti phases for the stack with smaller modulation period. That is due to the fact that the smaller modulation period results in the finer mean crystallite size and higher defect density of the sputtered film.

The lattice spacings d for both $[\text{Ni}/\text{Ti}]_{x1}$ and $[\text{Ni}/\text{Ti}]_{x2}$ stacks calculated from the Ni (111) and Ti (002) peak positions using Gaussian fitting are summarized in Table 1. It is seen that the different modulation

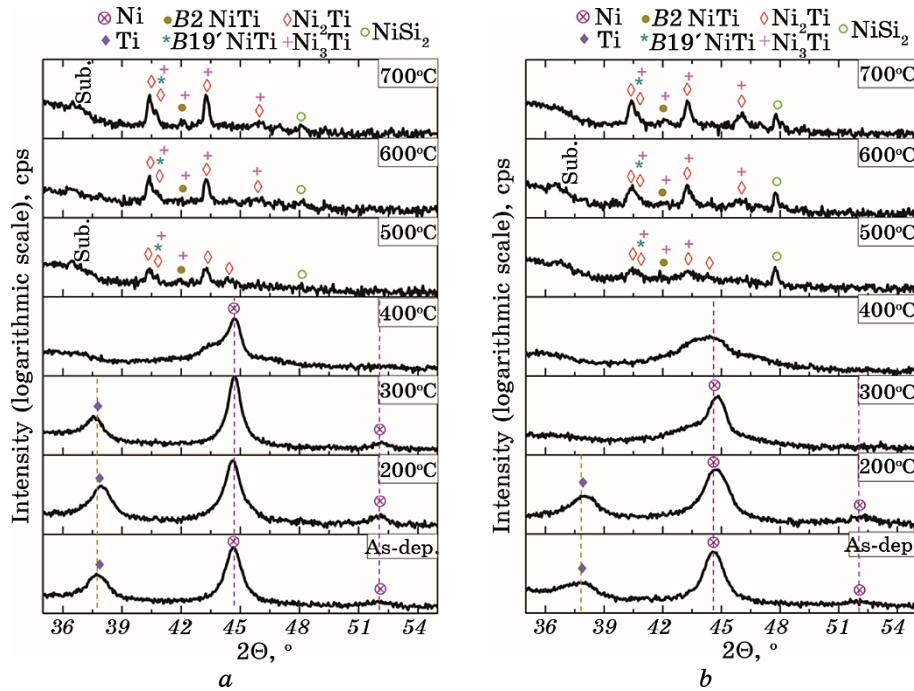


Fig. 1. XRD scans of the $[\text{Ni}/\text{Ti}]_{x1}$ (*a*) and $[\text{Ni}/\text{Ti}]_{x2}$ (*b*) stacks after deposition and after annealing in the temperature range 200–700°C.

TABLE 1. Lattice spacings d of f.c.c. Ni and h.c.p. Ti in Ni/Ti stacks with different modulation period after deposition and after annealing at 200°C and 300°C for 30 minutes.

Sample	[Ni/Ti] _{x1}		[Ni/Ti] _{x2}	
	$d_{\text{Ni111}}, \text{\AA}$	$d_{\text{Ti002}}, \text{\AA}$	$d_{\text{Ni111}}, \text{\AA}$	$d_{\text{Ti002}}, \text{\AA}$
As-deposited	2.028	2.383	2.030	2.400
Annealed at 200°C	2.030	2.370	2.025	2.369
Annealed at 300°C	2.026	2.397	2.022	—

period in as-deposited samples almost does not affect d_{Ni111} spacing (2.028 Å for 30 nm and 2.030 Å for 15 nm), while the d_{Ti002} spacing differs more significantly (2.383 Å for 30 nm and 2.400 Å for 15 nm). Comparing the calculated spacings to the bulk values, f.c.c. Ni lattice deviation is very slight (bulk $d_{\text{Ni111}} = 2.034 \text{ \AA}$ [17]), whereas h.c.p. Ti lattice is significantly larger (bulk $d_{\text{Ti002}} = 2.342 \text{ \AA}$ [17]). The distention of the Ti crystal structure in Ni/Ti multilayered films has been also reported in other works [15, 17]; it is generally associated with the high level of compressive mechanical stresses in the Ti sublayers oriented parallel to the metals' interface.

The chemical depth profiles of both films after deposition (Figure 2, *a, b*) confirms their multilayered structure consisting of Ni and Ti alternating layers (Ni as top layer). Despite the similar real thickness of each layer, the signal from Ti^{48} secondary ion at the depth profile is wider than for Ni^{58} one that is due to the higher sputtering yield of the latter. Besides the main elements (Ni^{58} , Ti^{48} , Si^{28}), the distribution of secondary ions of C^{12} and O^{16} impurities has also been registered. The moderate splash of intensity from impurities at the outer surface is related to their adsorption after taking the film out of the magnetron chamber to the atmosphere. The higher intensity of impurities at the surface for bi-layered stack compared to the four-layered one most likely indicates the higher level of contamination. It can be seen that after deposition the distribution of signal from both C^{12} and O^{16} impurities is more homogeneous through the depth of four-layered stack compared to the bi-layered one. It is also worth mentioning that due to the very limited diffusivities at room temperature, the splash of Si^{28} signal that can be seen at the surface cannot belong to the substrate. The origin of this splash is rather related to the surface carbohydrate

compounds with a similar atomic mass to the Si^{28} species.

Although the low-temperature annealing of both stacks at the 200°C almost does not lead to the considerable changes of their XRD patterns (Fig. 1), certain distinctions in the lattice spacings of metals due to the thermal evolution of stresses are observed (Table 1). It is also worth noting the appearance of slight asymmetry of the Ni (111) diffraction peak for the stack with smaller modulation period whose origin may be related to the onset of the interdiffusion processes.

Further increase of annealing temperature of four-layered stack to 300°C leads to the complete vanishing of Ti (200) diffraction peak and appearance of a new area of uneven intensity close to the position of Ni (111) fundamental reflection. Corresponding depth profile (Fig. 2, *d*) shows a distinct intermixing of Ni and Ti metals. The output of diffusion is the splash of Ti signal at the outer surface. It is known that Ni

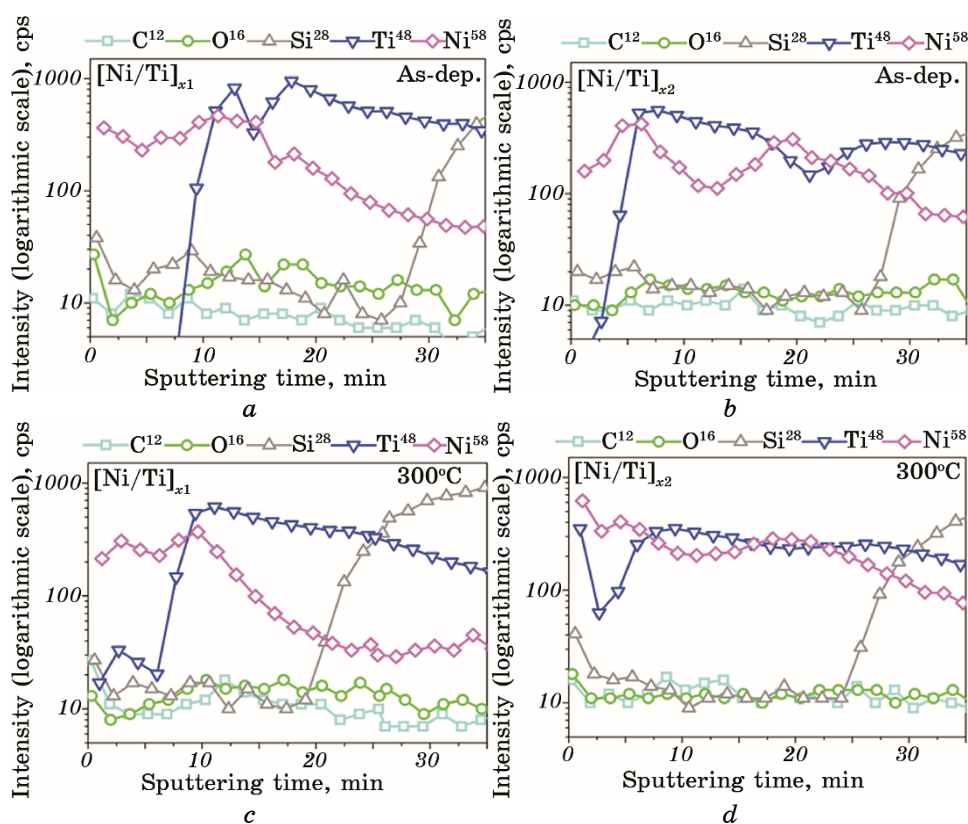
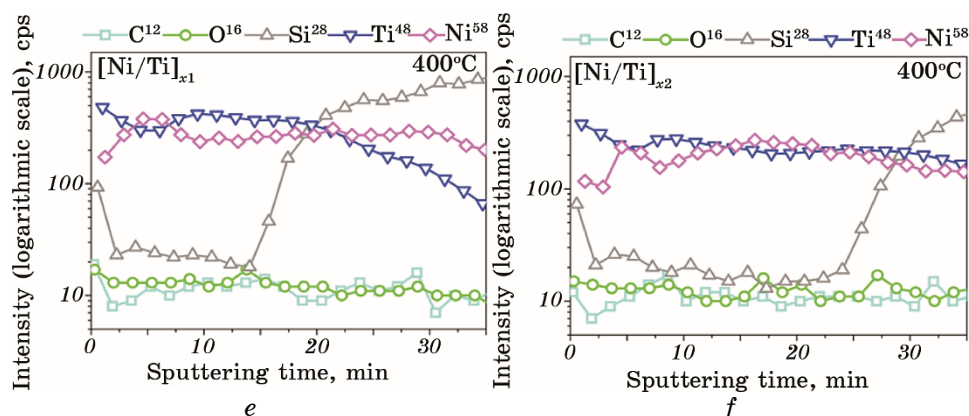


Fig. 2. SIMS depth profiles of the $[\text{Ni}/\text{Ti}]_{x1}$ and $[\text{Ni}/\text{Ti}]_{x2}$ stacks after deposition (*a*, *b*, correspondingly) and after annealing at 300°C (*c*, *d*) and 400°C (*e*, *f*). The signal from Ti^{48} secondary ions has been decreased 10 times for ease of analysis.



Continuation of Fig. 2.

diffusion occurs faster than Ti one in NiTi alloys [18] due to its much smaller activation enthalpy.

On the other hand, the profile of bi-layered stack (Fig. 2, c) demonstrates a much less intense layers' intermixing while its XRD scan shows no noticeable difference compared to the 200°C annealing. The development of diffusion between metals in a four-layered system leads to the first stages of a solid-state amorphization which gives a smoothed halo at 42–44° on the diffractogram well corresponding to the previously reported data for Ni/Ti stacks [11, 18]. It is worth recalling that the phenomenon of amorphization is typical for Ni/Ti layered stacks due to the high negative Gibbs energy of intermixing and anomalously fast diffusivity of f.c.c. Ni in h.c.p. Ti [19]. Typically, at the first stages this process develops through the layers' interface and along the grain boundaries. It is also seen at the depth profiles that the intense intermixing for a smaller modulation period results in the emergence of a pronounced Ti⁴⁸ signal at the outer surface. Because of the more restrained intermixing in the stack with larger modulation period, the splash of Ti⁴⁸ intensity in the near-surface area is also moderate. The accumulation of Ti at the surface is typically accompanied by the formation of TiO_x oxide due to the high affinity of Ti to O.

After next annealing at 400°C the amorphization is totally dominating in the four-layered stack. The corresponding XRD pattern (Fig. 1, b) shows no more diffraction peaks from crystalline f.c.c. Ni, only the blurred halo area from the amorphous phase is detected in the range of 42–47°. The depth profile exhibits the development of the diffusion processes that have been detected at lower temperatures earlier: (a) the further intermixing of Ni and Ti layers in the bulk of the stack leading to the almost homogeneous elemental distribution and (b) the formation of the Ni-free layer at the surface consisting of Ti phase only.

XRD pattern of the bi-layered stack after annealing at 400°C (Fig. 1, *a*) shows the similar diffraction pattern to the one obtained from the four-layered system annealed at 300°C. This indicates the first stage of diffusion-induced solid-state amorphization, which is confirmed by the intense metals' intermixing at the corresponding chemical profile (Fig. 2, *e*). Therefore, upon annealing of both films up to 400°C, the solid-state amorphization process is taking place in a similar manner, however this process starts earlier in the stack with a smaller modulation period. The smaller modulation period leads to the intensification of intermixing of the initial metal layers with earlier formation of the amorphous phase; however, it inhibits the development of the new intermetallic phases and their ordering.

One more fact that seems worth discussing is the shift of the signal from Si^{28} specie which is seen for the bi-layered film annealed at the temperatures of 300°C and 400°C. On the first glance, this may indicate the breaking of the integrity of the film/substrate interface. However, the following factors compromise this assumption: (a) the complete absence of any peaks from silicide phases at XRD scans at these temperatures and (b) the similar slope of Si^{28} signal at the interface with Ti for as-deposited and annealed films. Therefore, the film-substrate diffusion interaction is unlikely at these relatively low temperatures of thermal treatment. The observed shift may rather be the instrumental artefact related to the limited depth resolution of the method when dealing with tens nm-thick materials.

The significant changes in diffraction patterns of both stacks (Fig. 1) are detected after annealing at 500°C. A number of new diffraction peaks of moderate intensity in the range of 41–44° indicate that the amorphization stage observed at lower temperatures is followed by the stage of formation of new intermetallic NiTi compounds which is characteristic for both films. It follows from the analysis of the peaks' positions that the Ni_2Ti phase is dominating at these temperatures; however, its co-existence along with a small amount of Ni_3Ti intermetallic, austenitic *B2* NiTi and martensitic *B19'* NiTi phases cannot be excluded as well. Since there is no more trace of a blurred halo, it may be concluded that the complete bulk amorphization of the bi-layered stack is passing and completes within the temperature range from 400°C to 500°C. Notably, despite the earlier onset of intermixing and amorphization in a four-layered film, the similar intermetallic phases are formed in both stacks at 500°C. Moreover, it may be concluded from the analysis of the integral intensities of the diffraction reflections from intermetallic phases that their structure is less ordered in a film with a smaller modulation period. But the primary difference between the patterns of two stacks is the appearance of a clear peak at 47.75° for the case of four-layered film while for bi-layered stack this reflection is absent. The angular position of this reflection well corresponds

to the NiSi_2 silicide. This is well agreed with the fact that the formation of Ni silicides usually occurs at lower temperatures compared to the Ti ones [20].

Next increase of annealing temperature for both stacks up to 600°C is accompanied with the growth of intermetallic phases and their ordering which is indicated in the increased relative integral intensity of their diffraction peaks at the XRD scans (Fig. 1). It should be also noted the appearance of the NiSi_2 peak of low intensity for the four-layered stack. Therefore, the general behaviour of thermally-activated solid-state reactions in both stacks is similar, whereas the effect of modulation period is primarily evidenced in the shift of the temperatures of phase transitions onset. The smaller modulation period leads to the intensification of the diffusion intermixing of the initial metal layers in the stack which results in the lower temperatures of the onset of solid-state amorphization and silicide formation. For high annealing temperatures such as 700°C , there is no more difference in the phase composition of stacks with altered modulation period.

The obtained XRD and SIMS experimental data are well-agreed and have contributed to reveal the effect of the modulation period on the temperature shift of structural changes. However, the applied annealing temperature step of 100°C is not enough for precise determination of the temperature ranges of detected solid-state reactions. It is worth noting that determination of the exact phase transition temperatures of thin films is challenging due to their small volume-to-surface ratio. In this work, we additionally employed the high-temperature four-point probe measurement to monitor the phase transformations upon heating up to $\cong 520^\circ\text{C}$ and cooling down in the vacuum conditions. The resulting *in situ* $\rho(T)$ curves shown in Fig. 3, *a*, *b* demonstrates the changes of films' electrical resistivity upon their heating and cooling.

The general behaviour of $\rho(T)$ resistivity curve for both films upon their heating is similar: its value gradually increases from $\cong 8 \cdot 10^{-4} \Omega \cdot \text{m}$ at room temperature to $\cong 13 \cdot 10^{-4} \Omega \cdot \text{m}$ at 280°C and then decreases to $\cong 3 \cdot 10^{-4} \Omega \cdot \text{m}$ at 520°C . The origin of these dependencies is foremost attributed to the *p*-type semiconductor Si substrate for which an effect of majority carrier transition from extrinsic to intrinsic conduction (negative coefficient of resistance) is characteristic at elevated temperatures [21].

For ease of the analysis of structural transitions taking place in films as a function of annealing temperature, the high-temperature ($350\text{--}500^\circ\text{C}$) part of the $\rho(T)$ curves for both stacks are plotted in Fig. 3, *c*. It consists of three regions with different slopes of the $\rho(T)$ curve which correspond to the three stages of solid-state reactions. It follows from the complex analysis of the XRD, SIMS and resistivity data that these stages may be summarized as following: (a) the I stage is associated with the metals intermixing which results in the process of inter-

facial amorphization, (b) the II stage corresponds to the bulk solid-state amorphization and (c) the III stage is attributed to the diffusion-induced formation of a new phases.

The effect of modulation period is evidenced in Fig. 3, *c* as the discrepancy of the temperatures of structural transitions. These results fit well to the already discussed XRD and SIMS data confirming the shift of the temperatures of solid-state reactions by decreasing the modulation period. The horizontal plateau which corresponds to the bulk amorphization starts at 400°C for $[\text{Ni}/\text{Ti}]_{x2}$ stack while for $[\text{Ni}/\text{Ti}]_{x1}$ film its onset is shifted to 426°C. It is also worth mentioning that the resistivity test revealed (Fig. 3, *c*) that the amorphization process occupies the same temperature range of 38°C for both stacks. The further increase of the temperature is accompanied with the gradual drop of resistivity which corresponds to the last stage of intermetallics formation and structure ordering. During cooling down, the $[\text{Ni}/\text{Ti}]_{x2}$

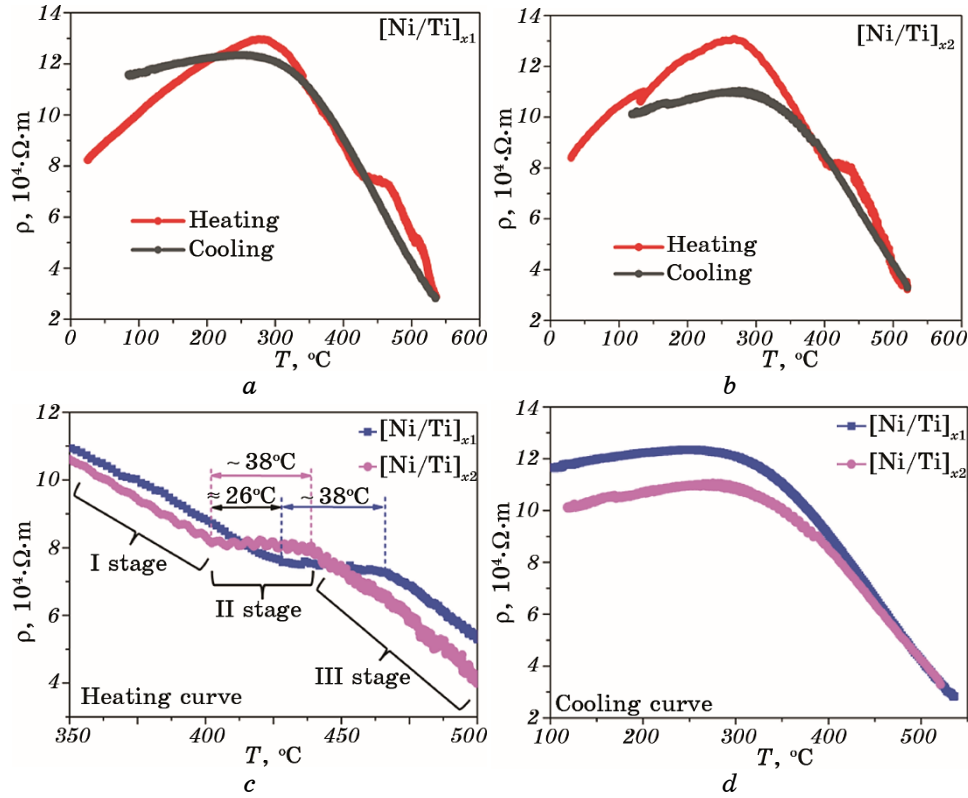


Fig. 3. Resistivity as a function of temperature $\rho(T)$ for $[\text{Ni}/\text{Ti}]_{x1}$ (a) and $[\text{Ni}/\text{Ti}]_{x2}$ (b) stacks. Figures c and d show plotted resistivity of both films upon heating and cooling, respectively.

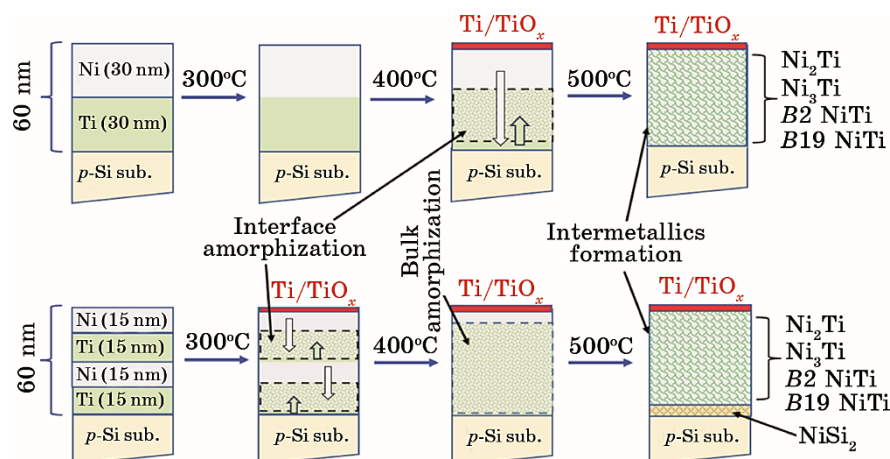


Fig. 4. Schematic illustration of the thermally-induced solid-state reactions in $[\text{Ni}/\text{Ti}]_{x1}$ and $[\text{Ni}/\text{Ti}]_{x2}$ stacks.

stack exhibits lower resistivity compared to the $[\text{Ni}/\text{Ti}]_{x1}$ one (Fig. 3, *d*). It can be due to the formation of Ni silicides at the film–substrate interface which according to the XRD data are already formed in $[\text{Ni}/\text{Ti}]_{x2}$ stack at 500°C (Fig. 1, *b*). It is acknowledged that the formation of a thin Ni silicide layer leads to decrease of contact resistance between film and Si substrate [22].

The sequence of thermally-induced solid-state reactions in Ni/Ti stacks studied by the combination of XRD, SIMS and four-point probe techniques is schematically summarized in Fig. 4. According to the SIMS and XRD data, diffusion intermixing and interface amorphization start at 100°C lower temperature in the system with smaller modulation period. The segregation of Ti atoms on the outer surface with likely formation of TiO_x oxide occurs earlier for smaller modulation periods as well. After annealing at 400°C, the bulk amorphization is characteristic for the structure of $[\text{Ni}/\text{Ti}]_{x2}$ stack, whereas, the interface amorphization occurs in $[\text{Ni}/\text{Ti}]_{x1}$ stack. The next rise of temperature to 500°C leads to the formation of Ni_xTi intermetallic phases in both stacks. For the $[\text{Ni}/\text{Ti}]_{x2}$ stack, this process is accompanied by the formation of NiSi_2 silicides due to the disruption of the film/substrate interface while for the $[\text{Ni}/\text{Ti}]_{x1}$ stack it starts only after annealing at higher temperatures.

4. CONCLUSIONS

Recent research in developing new materials for MEMS and NEMS applications shows a strong demand in synthesis of NiTi thin films with predefined properties. A promising way for the formation of NiTi thin

films with shape-memory effect is the thermally-induced intermixing of Ni and Ti in multilayered stacks composed of alternatively deposited metal layers. However, the relationship between modulation period and passing of the solid-state reactions remains unclear. Present study is devoted to figure out the effect of the modulation period of magnetron sputtered bi- and four-layered Ni/Ti films on the temperature intervals of solid-state reactions during annealing in vacuum in the temperature range from 200°C to 700°C. It follows from the results of XRD, SIMS and high-temperature four-point probe resistivity measurements that the solid-state reactions in both stacks are taking place in a few stages: (i) layers intermixing and interfacial amorphization, (ii) solid-state bulk amorphization, and (iii) formation of intermetallic phases. For a smaller modulation period, a more intense intermixing between metal layers results in the Ti segregation at the outer surface after annealing at 300°C. The application of in-situ four-point probe resistivity technique has revealed for the first time that despite the bulk amorphization starts at lower temperature for the stack with smaller modulation period (the shift is about 26°C), the duration of this process in both stacks is similar ($\cong 38^\circ\text{C}$).

This work was supported by the Grant (No. 0121U110283) from the Ministry of Education and Science of Ukraine. The authors would like to thank Dr. Tetsuya Ishikawa and Ms. Yasuko Matsumoto from the RIKEN SPring-8 Center, Japan for their invaluable support of present study.

REFERENCES

1. B. Reddy, *Results in Physics*, **17**: 103075 (2020).
2. J. M. Jani, M. Leary, A. Subic, and M. A. Gibson, *Mater. Design*, **56**: 1078 (2014).
3. J. J. Gill, D. T. Chang, L. A. Momoda, and G. P. Carman, *Sensors and Actuators A: Physical*, **93**, No. 2: 148 (2001).
4. A. Kumar, D. Singh, and D. Kaur, *Surf. Coat. Technol.*, **203**, No. 12: 1596 (2009).
5. H. Cho, H. Y. Kim, and S. Miyazaki, *Sci. Technol. Adv. Mater.*, **6**, No. 6: 678 (2005).
6. T. Lehnert, S. Tixier, P. Böni, and R. Gotthardt, *Mater. Sci. Eng. A*, **273**: 713 (1999).
7. A. J. Cavaleiro, R. J. Santos, A. S. Ramos, and M. T. Vieira, *Intermetallics*, **51**: 11 (2014).
8. R. Gupta, M. Gupta, S. K. Kulkarni, S. Kharrazi, A. Gupta, and S. M. Chaudhari, *Thin Solid Films*, **515**, No. 4: 2213 (2006).
9. A. J. Cavaleiro, A. S. Ramos, R. M. S. Martins, F. B. Fernandes, J. Morgiel, C. Baehtz, and M. T. Vieira, *J. Alloys Comp.*, **646**: 1165 (2015).
10. B. M. Clemens, *Phys. Rev. B*, **33**, No. 11: 7615 (1986).
11. P. Bhatt, A. Sharma, and S. M. Chaudhari, *J. Appl. Phys.*, **97**: 043509 (2005).

12. A. K. Orlov, I. O. Kruhlov, I. E. Kotenko, and S. M. Voloshko, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **45**, No. 1: 55 (2023).
13. T. Duguet, F. Senocq, L. Aloui, F. Haidara, D. Samélor, D. Mangelinck, and C. Vahlas, *Surf. Interface Analysis*, **44**, No. 8: 1162 (2012).
14. F. Smits, *Bell System Technical J.*, **37**, No. 3: 711 (1958).
15. H. Aboulfadl, F. Seifried, M. Stueber, and F. Muecklich, *Mater. Lett.*, **236**: 92 (2019).
16. S. Petrović, D. Peruško, M. Mitrić, J. Kovac, G. Dražić, B. Gaković, K. P. Homewood, and M. Milosavljević, *Intermetallics*, **25**: 27 (2012).
17. W. L. Johnson, *Prog. Mater. Sci.*, **30**, No. 2: 81 (1986).
18. S. V. Divinski, I. Stloukal, L. Kral, and C. Herzig, *Defect and Diffusion Forum*, **289–292**: 377 (2009).
19. L. Scotti, N. Warnken, and A. Mottura, *Acta Mater.*, **177**: 68 (2019).
20. M. K. Rahman, F. Nemouchi, T. Chevolleau, P. Gergaud, and K. Yckache, *Mater. Sci. Semiconductor Processing*, **71**: 470 (2017).
21. S. Lundgaard, S. H. Ng, D. Cahill, J. Dahlber, D. Ruan, N. Cole, P. Stoddart, and S. Juodkazis, *Technologies*, **7**, No. 4: 75 (2019).
22. E. Bourjot, M. Putero, C. Perrin-Pellegrino, P. Gergaud, M. Gregoire, F. Nemouchi, and D. Mangelinck, *Microelectronic Eng.*, **120**: 163 (2014).

PACS numbers: 02.60.Pn, 61.68.+n, 62.20.F-, 65.40.De, 68.60.-p, 71.20.-b

The Concentration Dependences of Lattice Parameters and Debye Temperature in Multicomponent Solid Solutions

I. Yu. Protsenko, M. O. Shumakova, A. K. Rylova, and N. I. Shumakova

Sumy State University,
2 Rimsky-Korsakov Str.,
UA-40007 Sumy, Ukraine

Within both the phenomenological approximation and the framework of the principle of additivity of physical quantities of a multicomponent solid solution, including high-entropy alloys, the concentration dependences of the lattice parameter and the Debye temperature are calculated. The principle of additivity can be applied to these physical quantities, since they can be considered indirectly through the radius and mass of atoms as their own, but not collective characteristics of the individual components of the alloy. It is proposed to consider the integral and differential concentration coefficients as the quantitative measures, the values and signs of which allow us to establish the influence of each alloying element, which is represented alternately by all elements of the system, on the values of the lattice parameter and the Debye temperature. The 4–6-components' systems based on Fe, Ni, Co, Cu, Cr, Al and Ti within the equiatomic approximation are analysed.

Key words: multicomponent system, high-entropy alloys, lattice parameter, Debye temperature, principle of additivity, concentration coefficients.

У феноменологічному наближенні в рамках принципу адитивності фізичних величин багатокomпонентного твердого розчину, у тому числі й високоентропійних стопів, здійснено розрахунок концентраційних залежностей параметра ґратниці та Дебайової температури. До цих фізичних величин можна застосувати принцип адитивності, оскільки вони можуть розглядатися опосередковано через радіус і масу атомів як власні, а не колективні характеристики окремих компонентів стопу. Запропоновано

Corresponding author: Ivan Yukhymovych Protsenko
E-mail: i.protsenko@aph.sumdu.edu.ua

Citation: I. Yu. Protsenko, M. O. Shumakova, A. K. Rylova, and N. I. Shumakova, The Concentration Dependences of Lattice Parameters and Debye Temperature in Multicomponent Solid Solutions, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **45**, No. 7: 857–864 (2023). DOI: [10.15407/mfint.45.07.0857](https://doi.org/10.15407/mfint.45.07.0857)

розглядати інтегральний і диференціальний концентраційні коефіцієнти як кількісні міри, величини та знаки яких уможливлюють установити вплив кожного легувального елементу, якими виступають по чергово усі елементи системи, на величини параметра ґратниці та Дебайової температури. Проаналізовано у еквіатомному наближенні 4–6-компонентні системи на основі Fe, Ni, Co, Cu, Cr, Al та Ti.

Ключові слова: багатокомпонентна система, високоентропійні стопи, параметер ґратниці, Дебайова температура, принцип адитивности, концентраційні коефіцієнти.

(Received June 19, 2023; in final version, July 22, 2023)

1. INTRODUCTION

Theoretical and experimental research and prediction of the multi-component and nanostructured functional-materials' properties (see, for example, Refs. [1–4]) are actual due to their wide application in various industries, electronics and medicine. In many works (see, for example, Ref. [5] and references cited therein), the concept (principle) of the additivity of physical quantities in multicomponent single-phase solid solutions (s.s.), including high-entropy alloys (HEA), is used. The essence of the additivity principle is that the average value of the physical quantity A for s.s. can be calculated according to the ratio:

$$\bar{A}_{\text{s.s.}} = \sum_{i=1}^n c_i A_i, \quad (1)$$

where c_i is the atomic fraction of element i .

Let us note that $\bar{A}_{\text{s.s.}}$ will correspond to the magnitude $A_{\text{s.s.}}$ for s.s. The idea of applying the principle was formulated in works [6, 7] in relation to the average d -orbital energy value ε_d [6] and the average value of the melting point T_m [7]:

$$\bar{\varepsilon}_d = \sum_{i=1}^n c_i \varepsilon_{di}, \quad \bar{T}_m = \sum_{i=1}^n c_i T_{mi}. \quad (2)$$

In our opinion, the principle of additivity is subject only to those quantities, which are a characteristic of atoms (for example, in the case for ε_d), but not a collective characteristic of s.s. (as in the case for T_m). Its own characteristics include the radius of the atom, its mass, magnetic moment, and, possibly, valence. In this case, the lattice parameter (a), Debye temperature (Θ_D), magnetic moment (μ), magnetization (M) will satisfy the additivity condition:

$$\bar{a} = a_{\text{s.s.}} = \sum_{i=1}^n c_i a_i, \quad \bar{\Theta}_D = \Theta_D^{\text{s.s.}} = \sum_{i=1}^n c_i \Theta_{Di}, \quad \bar{\mu} = \mu_{\text{s.s.}} = \sum_{i=1}^n c_i \mu_i, \quad \bar{M} = \sum_{i=1}^n c_i M_i. \quad (3)$$

If the condition of equality of valence in the isolated atom and the s.s. atom is fulfilled, then, we can write the ratio for the specific resistance similar to Eq. (3):

$$\bar{\rho} = \rho_{s.s.} \cong \sum_{i=1}^n c_i \rho_i . \quad (4)$$

Because ρ_i can be represented as $\rho_i = C_i / (n_i \lambda_{0i})$, where C_i is proportionality factor, n_i and λ_{0i} are the concentration and the average free path of electrons, Eq. (4) will be the approximation only, and, it can be extended to the cases of the thermal-resistance coefficient $\bar{\beta} = \beta_{s.s.} = d \ln \rho_{s.s.} / dT$ and the longitudinal-strain coefficient $\bar{\gamma}_1 = \gamma_{1s.s.} = d \ln \rho_{s.s.} / d\varepsilon_1$ ($d\varepsilon_1$ is longitudinal strain) as approximate too. The degree of approximation depends on the difference $(\lambda_{0i} - \lambda_{0i}^{s.s.})$.

Taking into account this one, we calculated the concentration dependence of the lattice parameter and the Debye temperature [5]. Based on these data, their concentration coefficients were calculated for 4–6-components' s.s. that was the goal of this work.

Note that the integral and differential concentration coefficients are more sensitive to changes in the elements' concentration compared to the concentration dependences of the lattice parameter and the Debye temperature. This opens the possibility to follow the change of these values in more detail.

2. METHODS OF CALCULATING INTEGRAL AND DIFFERENTIAL CONCENTRATION COEFFICIENTS OF SOLID SOLUTIONS

Concentration dependences were obtained on the basis of the ratios:

$$\bar{a} = a_{s.s.} = \frac{1-x}{n-1} \sum_{i=1}^{n-1} a_i + x a_n, \quad \bar{\Theta}_D = \Theta_D^{s.s.} = \frac{1-x}{n-1} \sum_{i=1}^{n-1} \Theta_{Di} + x \Theta_{Dn}, \quad (5)$$

where the multiplier $(1-x)/(n-1)$ indicates the equiatomicity of the s.s. at a given atomic fraction of the doping (under number n) element, which, for convenience, we denoted by x .

The concentration integral (denoted by the index 'i') and differential (with index 'd') coefficients were calculated based on the standard ratios:

$$\begin{aligned} (\beta_a(x_i))_i &= \frac{1}{a(0)} \frac{a(x_i) - a(0)}{(x_i - 0)}, \quad (\beta_{\Theta_D}(x_i))_i = \frac{1}{\Theta_D(0)} \frac{\Theta_D(x_i) - \Theta_D(0)}{(x_i - 0)}, \\ (\beta_a(x_{i+1}))_d &= \frac{1}{a(x_i)} \frac{a(x_{i+1}) - a(x_i)}{(x_{i+1} - x_i)}, \quad (\beta_{\Theta_D}(x_{i+1}))_d = \frac{1}{\Theta_D(x_i)} \frac{\Theta_D(x_{i+1}) - \Theta_D(x_i)}{(x_{i+1} - x_i)}, \end{aligned} \quad (6)$$

where $a(0)$ and $\Theta_D(0)$ correspond to the lattice parameter and Debye temperature s.s. at the concentration of the doped element $x = 0$, indices 'i' and 'i + 1' number the concentration intervals.

Figures 1–3 present the results of calculations based on ratios (4) and (5) for four- and six-component systems based on Fe, Ni, Co, and Cu; Fe, Ni, Co, Cu, Cr and Ti, respectively. Note that we obtained similar results for the case of a five-component system based on Fe, Ni, Co, Cu, and Al (data on the concentration dependence of the lattice parameter and the Debye temperature are given in [4]).

3. ANALYSIS OF RESULTS

We note the following. Figure 1, *a* shows the point of intersection of the concentration curves at the concentration x_e , which we called equi-

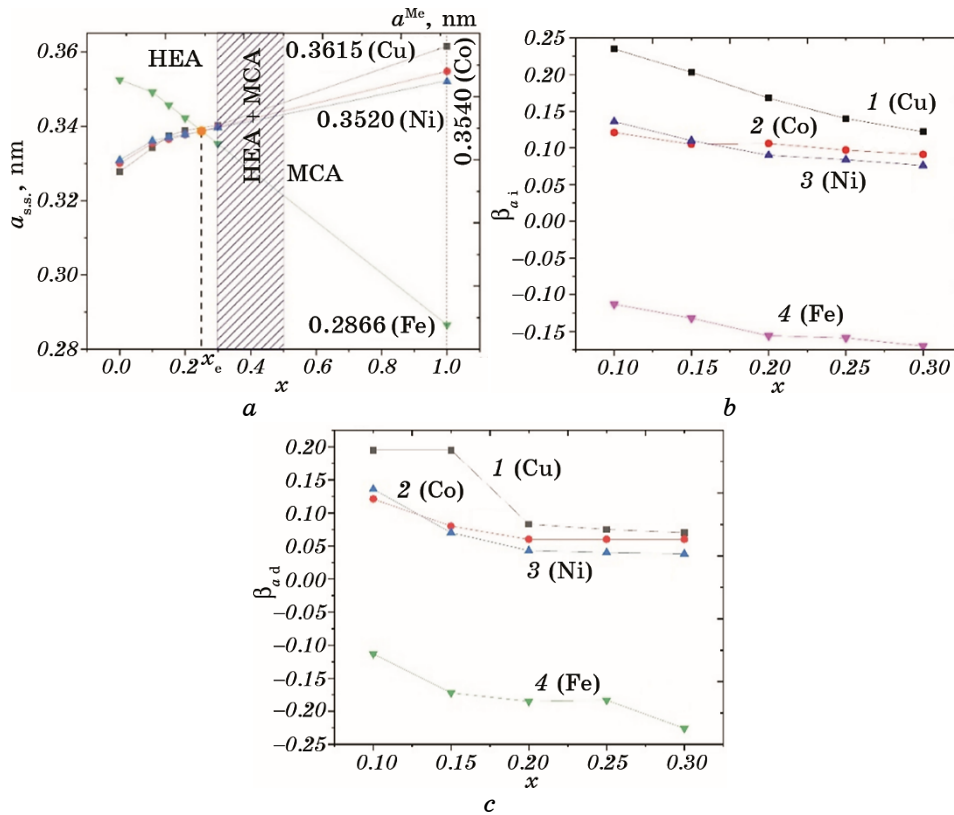


Fig. 1. The concentration dependences of the lattice parameter (*a*), integral (*b*) and differential (*c*) concentration coefficients for the four-component s.s. MCA-multicomponent alloy. The shaded area at position *a* is the hypothetical concentration interval where HEA + MCA is observed.

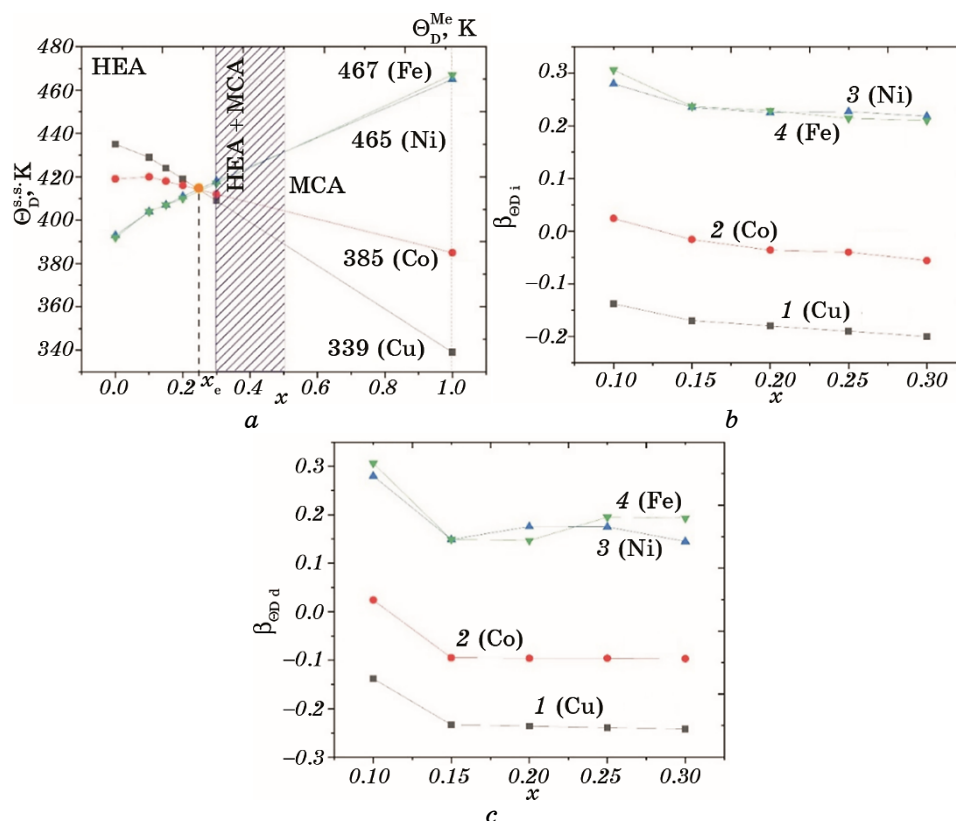


Fig. 2. The concentration dependence of the Debye temperature (a), integral (b) and differential (c) concentration coefficients for the four-components' s.s.

librium. Its peculiarity is that, at a given the atomic fraction, as expected for an equiatomic alloy, the lattice parameters, as well as the Debye temperature, have a constant value regardless of the supporting element, which is indicated in brackets in the right half of each position.

On the example of four-, five-, and six-component systems, a simple rule $x_e = n - 1$ was established. It follows from Fig. 1, a, by changing the concentration of the doped element (it appears in our case under the number n), it is possible to vary the lattice parameter within wide limits ($\Delta a = 0.2$ nm). We will also point out that the values of the integral concentration coefficient as averaged over the entire interval x and the differential concentration coefficient as a function of the point differ slightly in magnitude, but not in sign. The negative the coefficients value indicates that an increase in the Fe atoms concentration

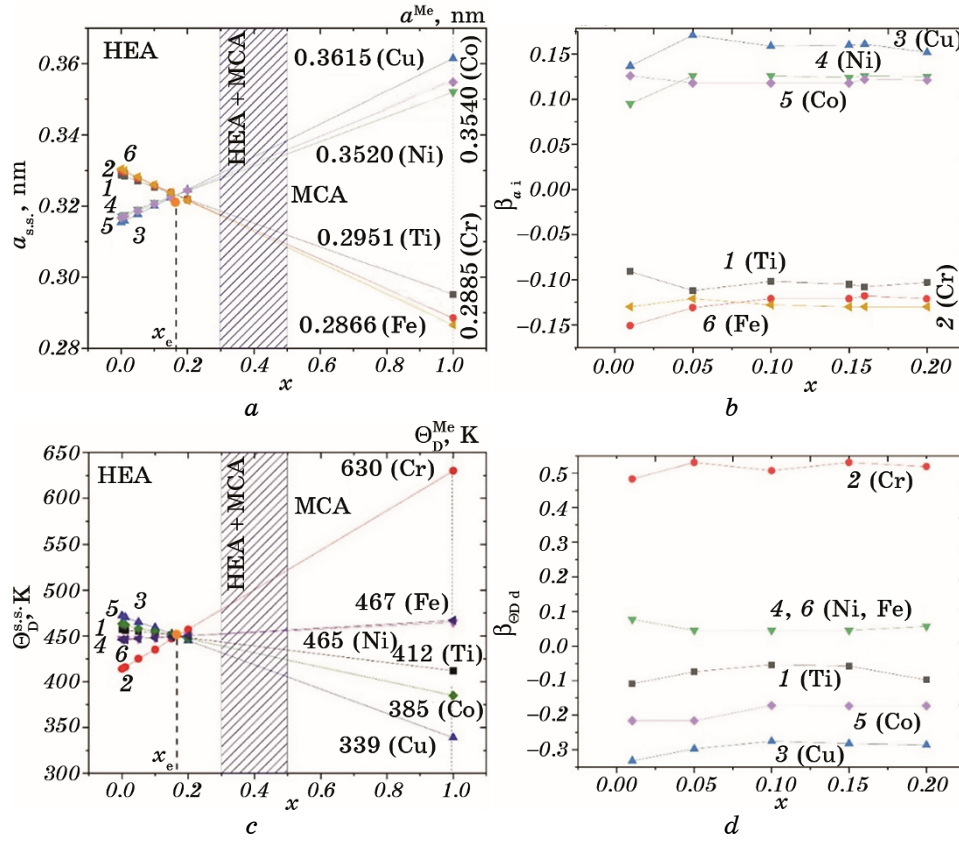


Fig. 3. The concentration dependence of the lattice parameter (a), Debye temperature (c), and the corresponding integral concentration coefficients (b, d) for the six-component system.

causes the lattice parameters to decrease in the s.s. In many respects, a similar situation is observed when analysing the concentration dependence of the Debye temperature (Fig. 2).

Thus, in the concentrations interval $x = (0-x_e)$, in which the HEA is realized, the $\Delta\Theta_D^{s.s.} = 45$ K, the values can be varied $\Theta_D^{s.s.}$. At the same time, doping elements Cu and Co cause its decrease. We emphasize once again that at x_e the Debye temperature has a constant value regardless of the doped element. On the Figure 3 presents the results of calculations of the concentration dependence of the lattice parameter, the Debye temperature, and the integral concentration coefficient for the six-component system.

Note that we did not present the data for the differential concentration coefficient, since its values are very close to the integral coefficient value with a similar functional dependence (the situation is simi-

lar to Fig. 2, *b*, *c*). Figure 3, *b* attracts attention, in which two groups of elements Cu, Ni, Co and Ti, Cr, Fe provide a positive or negative of the concentration coefficient.

4. CONCLUSION

At the phenomenological level, calculations based on data [8, 9] and analysis of the concentration dependence of dynamic parameters such as lattice parameter and Debye temperature, for which the additivity principle of physical quantities in multicomponent systems solid solutions is fulfilled, including high-entropy alloys, were made.

It was concluded that the principle of additivity is fulfilled only in the case when the physical quantity is its own and not a collective characteristic of atoms.

Eigenvalues include the size and mass of atoms. The melting temperature, mean free path of electrons, resistivity, etc. are collective properties of multicomponent materials. In this regard, in the case of electrophysical properties (resistivity, thermal resistance coefficient, strain coefficient [5] or melting point [7, 10]) the additivity principle can be used only approximately. As a measure of the quantitative characteristics of the influence of the concentration of the doping element on the lattice parameter and the Debye temperature, we determined the integral and differential concentration coefficients. The magnitude and sign of these coefficients provide information about the nature of the effect of one or another doping element on the lattice parameter and the Debye temperature in solid solutions.

Finally, we note that our choice of multicomponent systems was based on studies of physical properties (coercivity, magnetization, thermal diffusion) [11] and phase composition [12] of HEA based on Fe, Co, Ni, Cu, Cr, Al, and Ti. This made it possible to more correctly formulate the tasks of our research.

This contribution was created under the support by Ministry of Education and Science of Ukraine project No. 0122U000785 (2022–2024 years).

REFERENCES

1. P. Szroeder, I. Y. Sagalianov, T. M. Radchenko, V. A. Tatarenko, Y. I. Prylutskyy, and W. Strupinski, *Appl. Surf. Sci.*, **442**: 185 (2018).
2. L. V. Odnodvorets, I. Yu. Protsenko, O. P. Tkach, Yu. M. Shabelnyk, and N. I. Shumakova, *J. Nano-Electron. Phys.*, **9**, No. 2: 02021 (2017).
3. L. V. Odnodvorets, I. Yu. Protsenko, Yu. M. Shabelnyk, M. O. Shumakova, and O. P. Tkach, *J. Nano-Electron. Phys.*, **8**, No. 3: 03034 (2016).
4. L. V. Odnodvorets, S. I. Protsenko, O. V. Synashenko, D. V. Velykodnyi, and

- I. Yu. Protsenko, *Cryst. Res. Technol.*, **44**, Iss. 1: 74 (2009).
5. S. I. Protsenko, L. V. Odnodvoretz, I. Yu. Protsenko, A. K. Rylova, and D. I. Tolstikov, *J. Nanomaterials*, **2022**: 2862439 (2022).
6. Yiping Lu, Yong Dong, L. I. Jiang, Tingju Li, and Yong Zhang, *Entropy*, **17**: 2355 (2015).
7. Y. Zhang, X. Yang, and P. Liaw, *JOM*, **64**: 830 (2012).
8. *Fizika Tverdogo Tela: Ehntsiklopedicheskiy Slovar''* (Ed. V. G. Bar'yakhtar) (Kyiv: Naukova Dumka: 1992), vol. 1 (in Russian).
9. *Fizika Tverdogo Tela: Ehntsiklopedicheskiy Slovar''* (Ed. V. G. Bar'yakhtar) (Kyiv: Naukova Dumka: 1992), vol. 2 (in Russian).
10. I. Yu. Protsenko, L. V. Odnodvoretz, N. I. Shumakova, V. S. Klochok, Yu. M. Shabelnyk, and Ya. V. Khyzhnya, *J. Nano-Electron. Phys.*, **14**, No. 6: 06031-1 (2021).
11. Ming-Hung Tsai, *Entropy*, **15**: 5338 (2013).
12. Ming-Hung Tsai and Jien-Wei Yeh, *Mater. Res. Lett.*, **2**, Iss. 3: 107 (2014).

PACS numbers: 61.66.Dk, 61.72.Ff, 64.70.dg, 81.05.Bx, 81.30.Bx, 81.30.Fb, 81.40.Ef

Thermokinetic Parameters of Solidification and Gradient Structure of Steel Castings

S. Ye. Kondratyuk, V. I. Veis, Z. V. Parkhomchuk, Y. H. Kvasnytska,
and K. H. Kvasnytska

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

Systematic studies of the influence and interrelation of the temperature and physico-technological factors on the crystallization and formation of structural zones in steel castings are carried out. Therefore, research aimed at determining the boundaries of the optimal influence of the thermal and technological factors on the processes of crystallization and structural formation of steels is important for further use of the regularities of the formation of structural zones in castings to optimize their macro- and microstructures and physical and mechanical properties. Changing the temperature–time conditions of crystallization and post-crystallization cooling allows for regulating the processes of forming the structure of steel castings. The phase-structural state and properties of steel in different structural zones of castings depend not only on the technological parameters of casting and crystallization, but can also be intentionally modified by regulating the conditions of solidification and structure formation. The study investigates the patterns of forming the main macrostructural zones across the section of castings of carbon hypoeutectoid steels and the quantitative changes of their length depending on the thermokinetic conditions of crystallization.

Key words: steel, crystallization, structure, structural zones, cooling, melt, castings.

Проведено системні дослідження щодо впливу та взаємозв'язку температурних і фізико-технологічних чинників на кристалізацію та формування структурних зон крицевих виливків. В зв'язку з цим важливими є дослі-

Corresponding author: Stanislav Yevhenovych Kondratyuk
E-mail: stkondrat@gmail.com

Citation: S. Ye. Kondratyuk, V. I. Veis, Z. V. Parkhomchuk, Y. H. Kvasnytska, and K. H. Kvasnytska, Thermokinetic Parameters of Solidification and Gradient Structure of Steel Castings, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **45**, No. 7: 865–872 (2023). DOI: [10.15407/mfint.45.07.0865](https://doi.org/10.15407/mfint.45.07.0865)

дження стосовно визначення границь оптимального впливу теплофізичних і технологічних чинників на процеси кристалізації та структуроутворення криць із подальшим використанням закономірностей формування структурних зон у виливках для оптимізації їхніх макро- й мікроструктур і фізико-механічних властивостей. Зміна температурно-часових умов кристалізації та післякристалізаційного охолодження уможливорює регулювати процеси формування структури крицевих виливків. Від технологічних параметрів лиття та кристалізації залежать не тільки фазово-структурний стан, але й властивості криці у різних структурних зонах виливків, які можна змінювати, цілеспрямовано регламентуючи умови тверднення та структуроутворення. В роботі досліджено закономірності формування основних макроструктурних зон по перерізу виливків вуглецевих доєвтектоїдних криць і кількісних змін їхньої протяжності залежно від термokinетичних умов кристалізації.

Ключові слова: криця, кристалізація, структура, структурні зони, охолодження, розтоп, виливки.

(Received April 27, 2023; in final version, April 28, 2023)

1. INTRODUCTION

During the production of cast engineering products, the formation of macrostructural zones of different morphology, dispersion, and length is observed in steel castings as the distance from the surface of the cast product increases.

Despite the usual attempts to ensure the formation of a homogeneous fine-grained structure throughout the volume of castings, similar to products made of rolled steel, in some cases, it is expedient to create differentiated (gradient) structures in castings to enhance special properties and working lifespan of cast products. The gradient nature of the structure of castings and its changes, depending on the thermokinetic conditions of crystallization, determine corresponding changes in mechanical properties in different sections of the castings, opening up new possibilities for engineering the structure and properties of cast products and increasing the competitive capacity of foundry technologies in engineering [1–6].

Based on the absence of systematic studies in this area, the aim of this work was to establish the patterns of formation of the main macrostructural zones across the section of castings of carbon hypoeutectoid steels and quantify changes in their length depending on the thermokinetic conditions of crystallization.

2. EXPERIMENTAL/THEORETICAL DETAILS

The study was conducted on rectangular castings of 20Л, 45Л, and

TABLE 1. The chemical composition of steels.

Steel	Weight fraction of elements, %				
	C	Mn	Si	P	S
20Jl	0.21	0.52	0.25	0.025–0.030	0.028–0.032
45Jl	0.46	0.60	0.23	0.025–0.030	0.028–0.032
Y7Jl	0.69	0.45	0.31	0.025–0.030	0.028–0.032

Y7Jl steels (Table 1) with dimensions of 115×130×200 mm and a weight of over 25 kg. The castings were designed to ensure one-sided predominant cooling of the end part of the castings with different intensity of heat removal V during solidification: 5°C/s (sand mould), 60°C/s (cast iron mould), 300°C/s (copper water-cooled mould). The steels were melted in an induction furnace with acidic lining using the same technically clean raw materials (ISO 4990:2015). The steel was poured at standard temperatures ($T_L + 50^\circ\text{C}$). The investigated castings were removed from the moulds after cooling to room temperature.

The liquidus and solidus temperatures in the work were determined by a calculation method based on the chemical composition of the steels [7]. The critical points of the investigated steels were also determined by a calculation method [8] (Table 2).

When choosing the steels for experimental castings, the aim was to investigate the influence of not only the heat transfer conditions (V , °C/s) but also the temperature interval of steel crystallization (ΔT , °C) in a wide range of its changes, on the processes of structure formation, as determining parameters (Table 2).

The studies were carried out on specimens taken from the central longitudinal part of the castings, which were crystallized under conditions of directed one-sided heat transfer.

Interpolation models and their graphical representations were attained through the processing of experimental data using linear regression analysis [9, 10] and software (Statgraphics, Mathcad), allowing for a quantitative assessment of the established patterns of structural gradient of the studied steels dependent on the temperature range of crystallization (ΔT , °C) and cooling rate (V , °C/s) during crys-

TABLE 2. Temperature characteristics of the studied steels.

Steel	T_L , °C	T_s , °C	ΔT , °C	Ac_1 , °C	Ac_3 , °C
20Jl	1510	1470	40	726	841
45Jl	1485	1415	70	724	768
Y7Jl	1470	1357	115	735	746

tallization and structure formation.

3. RESULTS

Metallographic analysis (Fig. 1) revealed that the macrostructure of the investigated castings consists of four main structural zones: a chill zone of small equiaxed grains, a zone of columnar grains formed by transcrystallization oriented in the direction of the main prevailing heat removal, a transition zone of branched dendritic-like grains, and a zone of large equiaxed grains in the central volumes of the castings.

The chill zone, which is formed under the conditions of a significant temperature gradient and rapid cooling during the very short period of the beginning of solidification, up to the formation of the casting gap, changes according to the increase in carbon content in steels and ranges from 0.25–0.35 mm (for sand moulds) and 0.5–1.0 mm (for copper water-cooled moulds), and is not considered in our further research.

The zone of columnar crystals during solidification in the sand mould ($V = 5^\circ\text{C/s}$) is most developed in the casting of low-carbon steel

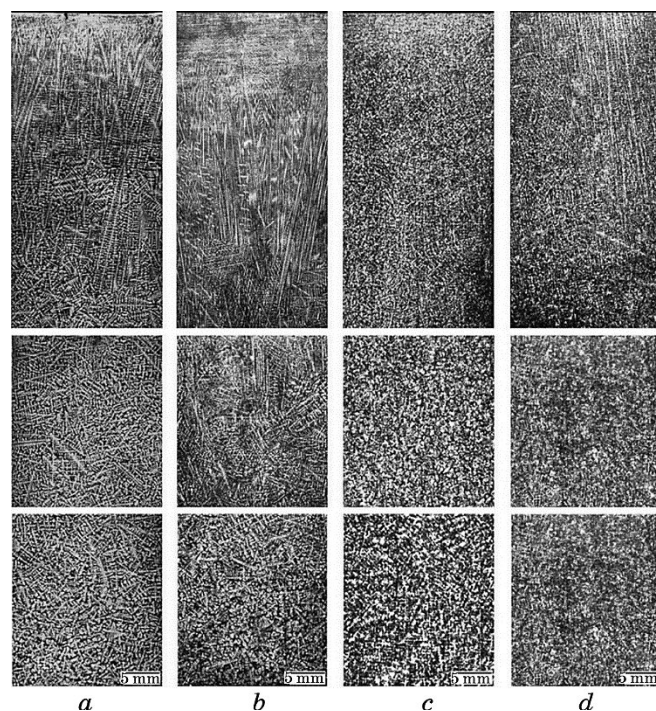


Fig. 1. Structural changes across the cross section of steel ingots under different conditions of crystallization: normal cooling, 20Jl (*a*), intensive cooling 20Jl (*b*), normal cooling, V7Jl (*c*), intensive cooling V7Jl (*d*).

20Л and is of 64 mm; for steel 45Л, it is of 49 mm; for steel У7Л, it is of 31 mm (Fig. 2). Under conditions of more intense heat removal in the cast iron mould ($V = 60^\circ\text{C/s}$), the zone of columnar crystals increases to 75 mm (steel 20Л). When the cooling rate increases to 300°C/s , the columnar zone reaches maximum values for steel 20Л 90 mm, steel 45Л and steel У7Л, of 85 and 72 mm, respectively.

The transition structural zone of branched dendrite growth during solidification in sand form has a maximum length of 88 mm in the casting of steel 20Л, of 79 mm in steel casting 45Л and of 38 mm in steel casting У7Л. Increasing the cooling rate of the melt to 60°C/s and 300°C/s leads to a reduction in the length of this zone to 80 and 70 mm, respectively (steel 20Л), to 70 and 48 mm (steel 45Л), to 35 and 32 mm (steel У7Л).

The length of the zone of equiaxed crystals in the deeper volumes of castings is mainly determined by the thermal conductivity of the steels, which is associated with their carbon content, as well as the width of their temperature interval of crystallization. It changes during solidification in a sand mould from 48 mm to 72 mm and 131 mm in the castings of steels 20Л, 45Л and У7Л, respectively, and during solidification in ironmould, it changes from 45 mm to 70 mm and 121 mm. Under conditions of high-speed heat removal (copper water-cooled mould), the length of this zone increases with the increase in carbon content in the studied steels and amounts to 40 mm, 67 mm and 96 mm, respectively.

Interpolation equations and their graphical interpretations (Fig. 2) were obtained using regression analysis of experimental results, which allows for a quantitative assessment of the influence of the investigated thermokinetic parameters on the gradient of the structure across the cross-sections of steel castings. The dependence of the length of struc-

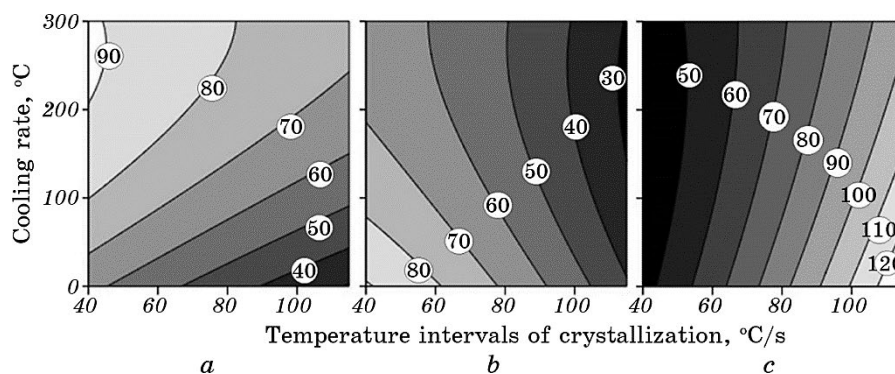


Fig. 2. Changes in the length of the macrostructural zones in castings of carbon steels depending on the temperature-kinetic conditions of casting: columnar zone (a), transition zone (b), equiaxed crystal zone (c).

tural zones (L , mm) on the surface cooling rate of castings (V , °C/s) and the width of the temperature interval of crystallization (ΔT , °C) for carbon hypo-eutectoid steels is described by Eqs. (1)–(3):

$$\begin{aligned} L_1 = & 103.6345517681 - 0.1824172167V - 0.1975353794\Delta T + \\ & + 0.0002461051V^2 + 0.0006027768V\Delta T - \\ & - 0.0030123457\Delta T^2, R^2 = 0.97, \end{aligned} \quad (1)$$

$$\begin{aligned} L_2 = & 103.6345517681 - 0.1824172167V - 0.1975353794\Delta T + \\ & + 0.0002461051V^2 + 0.0006027768V\Delta T - \\ & - 0.0030123457\Delta T^2, R^2 = 0.97, \end{aligned} \quad (2)$$

$$\begin{aligned} L_3 = & 13.4093769999 - 0.0058261552V + 0.7269747596\Delta T + \\ & + 0.0001527992V^2 - 0.0012668651V\Delta T + \\ & + 0.0024691358\Delta T^2, R^2 = 0.99, \end{aligned} \quad (3)$$

where L_1 is length of the columnar zone (mm), L_2 is length of the transition zone (mm), L_3 is length of the equiaxed zone (mm), V is surface cooling rate of castings (°C/c), ΔT is temperature interval of crystallization (°C), R^2 is correlation coefficient.

4. DISCUSSION

The experimental results indicate systematic changes in the morphology and extent of macrostructural zones in castings depending on the determining parameters of crystallization such as cooling intensity and temperature range of solid-liquid state of the melt.

The maximum values of the columnar zone length (Fig. 1, *a*) and the transition zone length (Fig. 1, *b*) are observed in low carbon steel (0.21% C) with the smallest temperature range of crystallization (40°C) during solidification under conditions of rapid melt cooling ($V = 300^\circ\text{C/s}$). When crystallizing at a low cooling rate of the melt ($V = 5^\circ\text{C/s}$), the transition zones in 20Л steel and equiaxed crystal zones in У7Л steel show the greatest development, respectively, with a narrow ($\Delta T = 40^\circ\text{C}$) and wide ($\Delta T = 115^\circ\text{C}$) temperature range of crystallization.

Graphic interpretations of the obtained regression equations (Fig. 2) allow estimating the degree of influence of the main parameters of crystallization (the cooling rate of the melt and the temperature range of steel crystallization) on the length of the investigated macrostructural zones in castings.

Thus, an increase in the length of the columnar zone is associated with a decisive influence of the increase in the cooling rate of the melt,

while the widening of the temperature range of steel crystallization leads to a predictable reduction in this zone in castings.

The zone of transition crystals acquires the greatest length under conditions of slow cooling of the melt in steels with a narrow temperature range of crystallization. The widening of the crystallization interval in high-carbon steels leads to a significant reduction in the length of this zone and a weakening of the influence of the cooling rate on it.

The formation of a zone of equiaxed crystals is associated with a decisive influence of the temperature range of steel crystallization on its length for all investigated modes of cooling the melt during the solidification of castings. The widening of the crystallization interval in the given range of its changes (40–115°C) leads to a significant increase in this macrostructural zone in the central volumes of carbon steel castings.

5. CONCLUSION

Formation of macrostructural zones in steel castings is an integral part of the crystallization process and is mainly determined by cooling conditions. Although the formation of macrostructural zones in steel castings is an undesirable phenomenon, and many scientific studies are devoted to combating it and striving to create a homogeneous cast structure, we have demonstrated the possibility of controlling the process of gradient structure formation in order to enhance the special properties across the cross-section of steel castings.

As part of the research, the influence of thermokinetic parameters on the gradient structure across the cross-section of steel castings has been established. It has been shown that the length of the columnar zone is mainly determined by the rate of cooling of the melt, while the zones of transition and equiaxed crystals are determined by the temperature interval of crystallization. Moreover, the zone of equiaxed crystals is almost independent of the degree of heat dissipation from the surface of the casting.

Our study proposes both qualitative and quantitative methods for controlling the gradient structure and requires further research to determine the properties across the cross-section of castings depending on the cooling conditions. Overall, the obtained results of the study regarding the influence of thermokinetic parameters on the processes of crystallization and formation of gradient structures in steel castings open up new possibilities for predicting and purposefully influencing the structure formation and mechanical properties of cast steel castings.

REFERENCES

1. H. Bhadeshia and R. Honeycombe, *Steels: Microstructure and Properties* (Elsevier: 2017), ch. 15, p. 421.

2. H. I. Aaronson, M. Enomoto, and J. K. Lee, *Mechanisms of Diffusional Phase Transformations in Metals and Alloys* (Boca Raton: CRC Press: 2016).
3. A. S. Nuradinov, A. V. Nogovitsyn, I. A. Nuradinov, N. F. Zubenina, and K. A. Sirenko, *Sci. Innov.*, **16**, No. 4: 67 (2020).
4. V. N. Tsurkin, *Metal ta Lyttya Ukrayiny*, Nos. 1–2: 56 (2019) (in Ukrainian).
5. A. A. Safronov, S. B. Prilukov, and A. Yu. Gasilov, *Steel in Translation*, **43**: 740 (2013).
6. S. Ye. Kondratyuk, V. I. Veis, and Z. V. Parkhomchuk, *J. Achiev. Mater. Manufacturing Eng.*, **97**, No. 2: 49 (2019).
7. K. Gryc, B. Smetana, M. Zaludova, K. Michalek, P. Klus, M. Tkadlečková, L. Socha, J. Dobrovská, P. Machovčák, L. Válek, R. Pachlopnik, and B. Chmiel, *Materiali in Tehnologije*, **47**, No. 5: 569 (2013).
8. O. G. Kasatkin, B. B. Vinokur, and V. L. Pilyushenko, *Met. Sci. Heat. Treat.*, **26**: 27 (1984).
9. N. R. Draper and H. Smith, *Applied Regression Analysis* (John Wiley and Sons: 2014).
10. A. Webster, *Introductory Regression Analysis with Computer Application for Business and Economics* (New York: Routledge: 2013).

PACS numbers: 61.05.cp, 61.72.Ff, 64.30.Ef, 64.70.D-, 81.05.Bx, 81.30.Fb, 82.60.Lf

Вплив вмісту Карбону, Мангану та Силіцію на утворення структурних складових під час безперервного лиття криць

Н. Ю. Філоненко^{*,**}, О. І. Бабаченко^{**}, Г. А. Кононенко^{**}

^{*}Дніпровський державний медичний університет,
вул. Володимира Вернадського, 9,
49044 Дніпро, Україна

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

В роботі проведено дослідження безперервно литих криць з різним вмістом Карбону, Мангану та Силіцію. Для визначення особливостей структурного стану криць використовували мікроструктурний, мікрорентгено-спектральний, рентгеноструктурний аналізи. Показано, що в залежності від вмісту Карбону, Мангану та Силіцію в структурі під час затвердіння можливе: утворення первинної фази δ -фериту, а потім утворення через перитектичну реакцію γ -заліза, співіснування фаз L , γ та δ й утворення γ -заліза з розтопу. Встановлено, що зі збільшенням вмісту Карбону $\geq 0,5\%$ (мас.), Мангану $\geq 0,75\%$ (мас.) і Силіцію $\geq 0,45\%$ (мас.) в криці не відбувається утворення первинної фази δ -фериту з розтопу в безперервно литій заготовці. За даного вмісту Карбону, Мангану та Силіцію в криці спостерігали утворення у розтопі γ -заліза та збільшення кількості включень — складних карбідів і силіцидів заліза. Теоретично показано, що зі збільшенням вмісту Мангану та Силіцію, площа ділянки перитектики на діаграмі зменшується. В міждендритному просторі фіксували сегрегацію

Corresponding author: Nataliya Yuriyivna Filonenko
E-mail: natph2016@gmail.ua

^{*}Dnipro State Medical University,
4 Soborna Str., UA-49005 Dnipro, Ukraine

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

Citation: N. Yu. Filonenko, O. I. Babachenko, G. A. Kononenko, Influence of the Carbon, Manganese, and Silicon Content on Formation of Structural Components During Continuous Casting of Steels, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, 45, No. 7: 873–882 (2023) (in Ukrainian). DOI:10.15407/mfint.45.07.0873

Мангану та Силіцію: в кірковій зоні та на $1/2$ радіуса злитку сегрегацію Мангану до 0,7% (мас.) і Силіцію до 0,5% (мас.), а в центральній частині злитку вміст буде майже таким, як їхній вміст у стопі.

Ключові слова: безперервно литі криці, дендрити заліза, сегрегація Мангану та Силіцію.

The study of continuously cast steels with different contents of carbon, manganese and silicon is carried out in the work. To determine the features of the structural state of steels, we use microstructural analysis, x-ray microanalysis, and x-ray diffraction method. As shown, depending on the carbon, manganese, and silicon contents in the structure during solidification, the next development is possible as follows: formation of the primary phase of δ -ferrite and, then, formation of γ -iron according the peritectic reaction; coexistence of L -, γ - and δ -phases, and formation of γ -iron from the melt. As found, with an increase in the carbon content ≥ 0.5 wt.%, manganese content ≥ 0.75 wt.% and silicon content ≥ 0.45 wt.% in steel, formation of the δ -ferrite primary phase from the melt in the continuous cast steel billet does not occur. At given content of carbon, manganese and silicon in the steel, formation of γ -iron in the melt and increase in the quantity of inclusions, namely, complex carbides and iron silicides, are observed. Calculations show that, with an increase in the manganese and silicon contents, the peritectic area in the diagram decreases. In the interdendritic space, the segregation of manganese and silicon is detected: in the crust zone and at the $1/2$ radius of ingot, the segregation of manganese is up to 0.7 wt.% and the silicon one is up to 0.5 wt.%; in the central part of ingot, the content will be almost the same as in the alloy.

Key words: continuously cast steels, iron dendrites, segregation of Mn and Si.

(Отримано 31 березня 2023 р.; остаточн. варіант — 13 квітня 2023 р.)

1. ВСТУП

Як відомо, під час безперервного лиття, а особливо, високошвидкісного лиття, можливе утворення поверхневих поздовжніх тріщин у низьковуглецевих крицях [1, 2]. Появу тріщин пов'язують з перитектичною реакцією в результаті фазових перетворень: розтоп (L) $\rightarrow$ ферит (δ) $\rightarrow$ аустеніт (γ). Схильність криць до розтріскування сильно залежить від складу стопу та параметрів процесу виготовлення злитку, таких як швидкість охолодження. В результаті перитектичного перетворення виникає некогерентність меж фаз (до 6%) між δ -феритом та аустенітом; крім того, ці фази мають різну теплопровідність, що сприяє утворенню тріщин під час безперервного лиття [3]. Окрім наведених вище причин, є ще різні пояснення утворення тріщин під час затвердіння криці за безперервного лиття: максимальна термічна усадка зміщується вліво зі збільшенням

переохолодження [4]; коли виникає напруження або деформація стиснення затверділої оболонки, що перевищує критичне значення міцності на розрив та інші [1–3]. Під час утворення первинної фази δ -фериту встановлюються сильні поля дифузії розчиненої речовини, що призводить до пригнічення її зародження, а отже, встановлюється температура нижче за рівноважну перитектичну температуру, перш ніж почнеться перитектична реакція [1].

Одним із підходів до забезпечення зменшення розтріскування криці є вибір раціонального вмісту легувальних елементів і вмісту Карбону в криці. Слід зазначити, що за високого вмісту Mn, Al або Si в криці зона співіснування фаз $L + \delta + \gamma$ збільшується [4]. Як відомо, для підвищення механічних властивостей криці використовують легування Манганом і Силіцієм. Дослідження комбінованих ефектів Si і Mn може бути ще більш актуальним через спільну сегрегацію їх не тільки в перліті, але також на межах зерен фериту [5]. Взаємодія між атомами Si і Mn приводить до додаткового підвищення температури початку рекристалізації, тобто до ефекту гальмування цього процесу [5]. Відомо, що Манган стабілізує аустеніт [6], зменшує дифузійну рухливість Карбону в аустеніті та схильний до макросегрегації [7]. Результати досліджень впливу швидкості охолодження під час затвердіння безперервно литої заготовки (БЛЗ) криці марки EA1N ($\cong 0,4\%$ ваг. C) на особливості дендритної структури вуглецевої криці представлено в роботі [8]. Показано вплив швидкості охолодження за затвердіння БЛЗ $\varnothing 470$ мм на параметри хемічної неоднорідності розподілу Силіцію і Мангану та формування дендритної структури.

Незважаючи на велику кількість робіт, присвячених дослідженню безперервно литих криць, залишається питання щодо впливу, окрім вмісту Карбону, ще Мангану та Силіцію, швидкості охолодження на формування структури.

Метою даної роботи було дослідити впливів таких чинників, як вміст Карбону, Мангану та Силіцію, сегрегація елементів на формування структурних складових та умови пригнічення утворення первинної фази.

2. МЕТОДИКА ПРОВЕДЕННЯ ДОСЛІДЖЕНЬ

В даній роботі проводили дослідження вуглецевих криць, які можуть бути використані для виготовлення металопродукту залізничного призначення (табл. 1).

Зразки криці були одержані в результаті безперервного лиття. Швидкість охолодження зразків складала від $104^{\circ}\text{C}/\text{с}$ у охолоджувальному водою кристалізаторі в зоні первинного охолодження. Швидкість охолодження металу безперервно литої заготовки $\varnothing 470$ мм змінюється від 29 до $1^{\circ}\text{C}/\text{с}$ в зоні вторинного охолоджен-

ТАБЛИЦЯ 1. Вміст хімічних елементів в дослідних крицях.**TABLE 1.** Content of chemical elements in experimental steels.

Умовне позначення	Базові елементи			Додаткові елементи							
	C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Mo	Al	Cu	V
1	0,36	0,21	0,54	0,014	0,004	0,12	0,10	0,011	–	0,15	≤0,005
2	0,46	0,32	0,65	0,007	0,002	0,19	0,10	0,009	0,011	0,15	0,032
3	0,50	0,45	0,75	0,014	0,004	0,05	0,085	0,0098	0,051	0,14	0,0028

ня. Шліфи зразків виконано за стандартною методикою; щавлення поверхні зразків здійснили гарячим пікротом Натрію та ніталом.

Для визначення хімічного складу стопу використовували хімічну та мікроспектральну аналізи. Дослідження виконано за допомогою оптичного мікроскопа «Неофот-21». Основні результати мікрорентгеноспектральної аналізи одержано за допомогою електронного мікроскопа JSM-6490 зі сканувальною приставкою ASID-4D й енергодисперсійного рентгенівського мікроаналізатора «Link Systems 860» із програмним забезпеченням. Рентгеноструктурну аналізу здійснювали на дифрактометрі ДРОН-3 у монохроматизованому FeK_α -випромінненні.

3. РЕЗУЛЬТАТИ ТА ОБГОВОРЕННЯ

Дослідження зразків криці № 1 (із вмістом Карбону у 0,36% (мас.), Силіцію у 0,21% (мас.) та Мангану у 0,74% (мас.)) після щавлення поверхні зразків гарячим пікротом натрію дали змогу встановити, що в зоні швидкого охолодження відбувається утворення дендритів заліза, що мають більші розміри, сформовану вісь першого порядку та частково другого у порівнянні зі зразками криць № 2, 3. В структурі дендритів заліза спостерігали наявність дефектів — мікропор округлої форми, що можуть виникати за кристалізації БЛЗ, та «деформаційні полоси», які мають однаковий напрямок, що може бути доказом того, що в криці відбувалося перитектичне перетворення та первинною фазою був δ -ферит: $L \rightarrow \delta$, а потім — утворення γ -заліза через перитектичну реакцію (рис. 1, а). На наявність пор і «деформаційних полос» у структурі БЛЗ вказують автори робіт [3, 9], та зазначають, що їхнє утворення пов'язане зі значним стис-

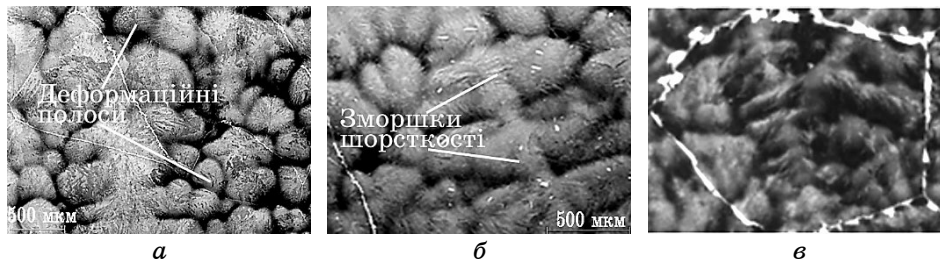


Рис. 1. Мікроструктура криці з вмістом: *а* — Карбону 0,36% (мас.), Силіцію до 0,21% (мас.) та Мангану до 0,54% (мас.); *б* — Карбону 0,46% (мас.), Силіцію 0,34% (мас.) та Мангану 0,65% (мас.); *в* — Карбону 0,50% (мас.), Силіцію 0,47% (мас.) та Мангану 0,77% (мас.); $\times 500$. Щавлено пікратом Натрію.

Fig. 1. Microstructure of steel with content of: *a*—carbon 0.36 wt.%, silicon up to 0.21 wt.% and manganese up to 0.54 wt.%; *б*—carbon 0.46 wt.%, silicon 0.34 wt.% and manganese 0.65 wt.%; *в*—carbon 0.50 wt.%, silicon 0.47 wt.%, and manganese 0.77 wt.%; $\times 500$. Etched with sodium picrate.

ненням під час початкової кристалізації криці.

Із збільшенням вмісту Карбону до 0,46% (мас.), Силіцію до 0,34% (мас.) та Мангану до 0,65% (мас.) (зразок № 2) в криці дендрити мали менші розміри, а в структурі дендритів були виявлені «зморшки шерсткості» у порівнянні зі зразком № 2 (рис. 1, б).

Одержаний результат можна пояснити тим, що за даного вмісту Карбону, Мангану та Силіцію в криці можливе співіснування фаз L , γ та δ ; але за метастабільною діаграмою співіснування $L + \gamma + \delta$ можливе в інтервалі 10–20°C та протягом 0,05 с, тобто майже миттєво [10], та цього часу достатньо, щоб встигли сформуватися «зморшки шерсткості».

Із збільшенням в криці вмісту Карбону $\geq 0,5\%$ (мас.), Мангану $\geq 0,75\%$ (мас.) та Силіцію $\geq 0,45\%$ (мас.) (зразок № 3) в поверхневій зоні спостерігали утворення більш однорідних і дисперсних дендритів, що мали меншу дефектність у порівнянні з дендритами зразків № 1 і № 2, а на їхній поверхні не спостерігали утворення деформаційних полос, що можна пояснити тим, що з розтопу відбувається утворення γ -кристалів заліза [9–11] (рис. 1, в). Крім цього, відомо, що збільшення Mn в криці зменшує перитектичний діапазон [12].

В мікроструктурі криць № 1–3 по межах аустенітних зерен фіксували утворення надлишкового фериту (рис. 2, 3), що спостерігали автори робіт [5, 13].

За результатами рентгеноструктурної аналізи в зразку № 1 із вмістом С у 0,36% (мас.), Si — 0,21% (мас.), Mn — 0,74% (мас.) було виявлено наступні структурні складові: α -Fe, складні карбіди — $\text{Fe}_{0,4}\text{Mn}_{3,6}\text{C}$, фази — FeMn_4 , Fe_2Si (рис. 2, б). В структурі криці фік-

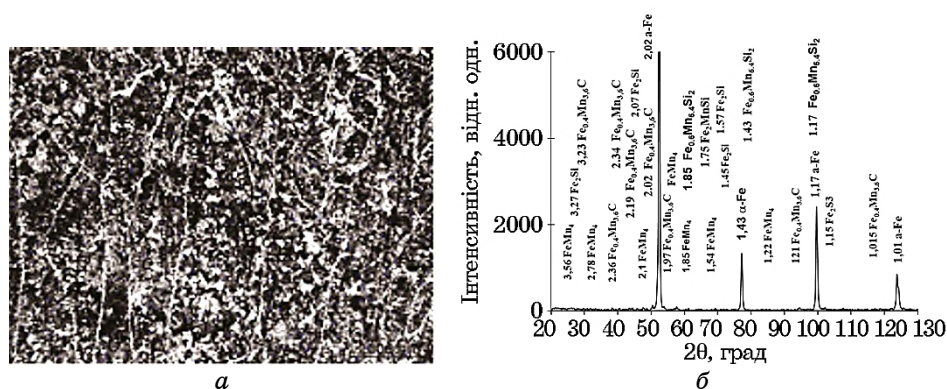


Рис. 2. Дослідження металу зразка № 1: мікроструктура поверхні на 90% R (22,5 мм від поверхні), $\times 50$ (а); дифрактограма (б).

Fig. 2. Examination of the metal of sample No. 1: microstructure of the surface at 90% R (22.5 mm from the surface), $\times 50$ (a); diffractogram (b).

сували утворення сегрегаційних ділянок Мангану та Силіцію, об'ємна частина яких сягала 10–15%.

В поверхневій зоні зразка криці № 1 за кімнатної температури спостерігали утворення фериту, перліту та мартенситу в окремих ділянках (рис. 3, а). Крім цього, фіксували сегрегаційні ділянки Мангану та Силіцію, об'ємна частка яких складала 15–18%.

Дослідження структурних складових зразків криці № 3 показали, що в результаті фазових перетворень за кімнатної температури

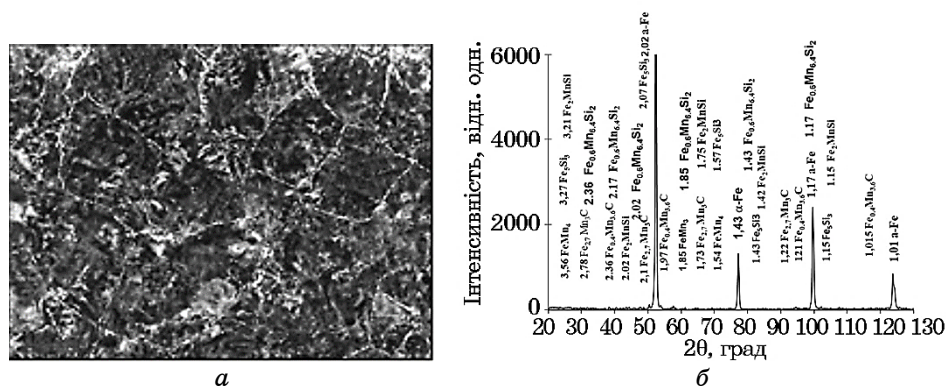


Рис. 3. Дослідження металу зразка № 3: мікроструктура поверхні на 90% R (22,5 мм від поверхні), $\times 50$ (а); дифрактограма (б).

Fig. 3. Examination of the metal of sample No. 3: microstructure of the surface at 90% R (22.5 mm from the surface), $\times 50$ (a); diffractogram (b).

сформувалися наступні структурні складові у вигляді мікровиділень: складні карбіди — $\text{Fe}_{0,4}\text{Mn}_{3,6}\text{C}$, $\text{Fe}_{2,7}\text{Mn}_3\text{C}$, FeSiC , фази — Fe_2MnSi , Fe_5Si_3 та $\text{Fe}_{0,68}\text{Mn}_{6,4}\text{Si}_2$ (рис. 3, б). Таким чином, збільшення вмісту Карбону до 0,50% (мас.) та Силіцію до 0,45% (мас.) (в зразку криці № 3 у порівнянні зі зразком криці № 1) приводить до збільшення кількості включень — складних карбідів і силіцидів Феруму. Одержаний результат можна пояснити тим, що є межа розчинності елементів у фазах, а їхній надлишок приводить до утворення окремих включень [14–16].

Утворення різних структурних складових можна пояснити нерівномірним розподілом Мангану та Силіцію, який зумовлений міждендритною сегрегацією під час кристалізації криці. Чим ближче до центру заготовки, тим менша швидкість охолодження та тим більші за розміром так звані «сліди» дендритної структури.

На відстані 1/2 радіуса спостерігали, окрім фериту та перліту, утворення як окремих ділянок мартенситу, так і бейніту в міждендритних ділянках, а в центральній частині злитку спостерігали перліт, з величиною міжпластинкової відстані менше 0,2 мкм.

Крім цього, в криці № 3 фіксували більш рівномірний розподіл сегрегаційних ділянок, а об'ємна частка їх складала 7–10%.

З літературних джерел відомо, що Манган стабілізує аустеніт [14] і зменшує дифузійну рухливість Карбону в аустеніті та схильний, так само, як і Силіцій, до макросегрегації [7, 17]. Дендрити зразків з кіркової зони криці № 3 мали вміст Мангану у 0,2% (мас.), а Силіцію — у 0,38% (мас.). В міждендритному просторі вміст Мангану зростає до 0,7% (мас.), а Силіцію до 0,5% (мас.). На відстані 1/2 радіуса заготовки, яку було охолоджено зі швидкістю у 10°C/с в міждендритному просторі, вміст Мангану складав 0,72% (мас.), а Силіцію — 0,56% (мас.), що ймовірно пов'язане з рухом фронту кристалізації та відтисненням надлишкової концентрації Мангану та Силіцію.

В центральній частині, охолоджену зі швидкістю у 1–3°C/с, спостерігали зменшення міждендритного простору, а вміст Силіцію та Мангану був майже таким, як вміст цих елементів у криці.

Для визначення впливу вмісту Мангану та Силіцію на температуру ліквідусу в даній роботі було запропоновано наступний термодинамічний модель. За умов рівноважного стану було використано вираз

$$G_L = G_\delta + G_{L1} G_i^0 L_{i,j} G_i^0, \quad (1)$$

де G_L — Гіббсова енергія розтопу, G_δ — Гіббсова енергія δ -заліза, а G_{L1} — Гіббсова енергія надлишкового розтопу після утворення δ -фериту. Для одержання виразів для Гіббсової енергії розтопу був використаний термодинамічний підхід, запропонований у [18].

Гіббсова енергія розтопу —

$$\begin{aligned}
 G_L = & G_C^0 x_C + G_{Fe}^0 x_{Fe} + G_{Mn}^0 x_{Mn} + G_{Si}^0 x_{Si} + x_C x_{Fe} L_{Fe:C} + x_C x_{Mn} L_{Mn:C} + \\
 & + x_C x_{Si} L_{Si:C} + x_{Mn} x_{Fe} L_{Fe:Mn} + x_{Si} x_{Fe} L_{Fe:Si} + x_{Si} x_{Mn} L_{Si:Mn} + x_{Mn} x_C x_{Fe} L_{Fe:CMn} + \\
 & + x_{Si} x_C x_{Mn} L_{Mn:CSi} + x_{Fe} x_C x_{Si} L_{Si:CFe} + x_{Mn} x_{Fe} x_{Si} L_{Mn:FeSi} + x_{Si} x_{Mn} x_C x_{Fe} L_{Fe:CSiMn} - \\
 & - \frac{1}{TRZ} \left((x_C x_{Fe} L_{Fe:C})^2 + (x_C x_{Mn} L_{Mn:C})^2 + (x_C x_{Si} L_{Si:C})^2 + (x_{Mn} x_{Fe} L_{Fe:Mn})^2 + \right. \\
 & + (x_{Si} x_{Fe} L_{Fe:Si})^2 + (x_{Si} x_{Mn} L_{Si:Mn})^2 \left. \right) = \sum_{i=1}^4 G_i^0 x_i + \frac{1}{2} \sum_{\substack{i=1 \\ i \neq j}}^4 x_i x_j L_{ij} + \\
 & + \frac{1}{6} \sum_{\substack{i,j,z \\ i \neq j \neq z}}^4 x_i x_j x_z L_{ijz} + \frac{1}{24} \sum_{\substack{i=1 \\ i \neq j \neq z \neq k}}^4 x_i x_j x_z x_k L_{ijk} - \frac{1}{4TRZ} \left(\sum_{\substack{i=1 \\ i \neq j}}^4 (x_i x_j L_{ij})^2 \right),
 \end{aligned} \tag{2}$$

де G_i^0 — Гіббсова енергія чистих компонентів (Дж/моль), $L_{i,j}$ — енергія взаємодії компонентів (Дж/моль), Z — координаційне число (для рідини $Z = 10$). Суму знаходимо по всіх i та j за умови, що $i \neq j$.

Для розрахунку числових значень термодинамічних функцій розтопу використали дані для чистих компонентів G_i^0 [19] та енергії взаємодії між компонентами в фазі за даними роботи [20].

Вираз для Гіббсової енергії δ -фериту —

$$\begin{aligned}
 G_\delta = & \sum_{i=1}^4 G_i^0 x_i^{(1)} + \frac{1}{2} \sum_{\substack{i=1 \\ i \neq j}}^4 x_i^{(1)} x_j^{(1)} L_{ij}^1 + \frac{1}{6} \sum_{\substack{i,j,z \\ i \neq j \neq z}}^4 x_i^{(1)} x_j^{(1)} x_z^{(1)} L_{ijz}^1 + \\
 & + \frac{1}{24} \sum_{\substack{i,j,z,k \\ i \neq j \neq z \neq k}}^4 x_i^{(1)} x_j^{(1)} x_z^{(1)} x_k^{(1)} L_{ijk}^1 - \frac{1}{4TRZ} \left(\sum_{\substack{i=1 \\ i \neq j}}^4 (x_i^{(1)} x_j^{(1)} L_{ij}^1)^2 \right),
 \end{aligned} \tag{3}$$

де x_{1C} , x_{1Fe} , x_{1Si} та x_{1Mn} — концентрації відповідних хемічних елементів у δ -фериті [14], а L_{ij}^1 — енергія парної взаємодії компонентів, L_{ijz}^1 — енергія взаємодії трьох компонентів, L_{ijk}^1 — енергія взаємодії чотирьох компонентів (Дж/моль).

Гіббсові енергії надлишкового розтопу —

$$\begin{aligned}
 G_{L1} = & \sum_{i=1}^4 G_i^0 x_i^{(2)} + \frac{1}{2} \sum_{\substack{i=1 \\ i \neq j}}^4 x_i^{(2)} x_j^{(2)} L_{ij}^2 + \frac{1}{6} \sum_{\substack{i,j,z \\ i \neq j \neq z}}^4 x_i^{(2)} x_j^{(2)} x_z^{(2)} L_{ijz}^2 + \\
 & + \frac{1}{24} \sum_{\substack{i,j,z,k \\ i \neq j \neq z \neq k}}^4 x_i^{(2)} x_j^{(2)} x_z^{(2)} x_k^{(2)} L_{ijk}^2 - \frac{1}{4TRZ} \left(\sum_{\substack{i=1 \\ i \neq j}}^4 (x_i^{(2)} x_j^{(2)} L_{ij}^2)^2 \right).
 \end{aligned} \tag{4}$$

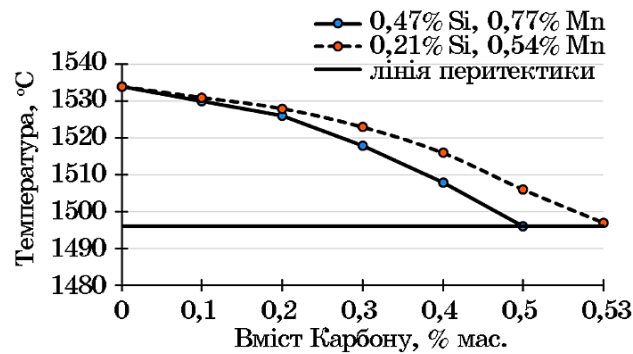


Рис. 4. Лінія ліквідусу псевдобінарної системи Fe–C.

Fig. 4. The liquidus line of the pseudobinary Fe–C system.

Розв'язання рівнянь, відповідних (1), одержали в чисельному вигляді.

На рисунку 4 представлено розрахункову температурну залежність лінії ліквідусу від вмісту Мангану та Силіцію в стопах.

Як видно з рис. 4, для криці з вмістом Силіцію у 0,47% (мас.) та Мангану у 0,77% (мас.) ділянка перитектики зменшується у порівнянні із крицею з вмістом Силіцію у 0,21% (мас.) та Мангану у 0,54% (мас.), що добре узгоджується з експериментальними результатами, одержаними в даній роботі й іншими авторами [9, 11, 12].

4. ВИСНОВКИ

1. Показано, що за безперервного лиття криць в залежності від вмісту Карбону, Мангану та Силіцію в структурі під час затвердіння можливе: утворення первинної фази δ -фериту, а потім утворення через перитектичну реакцію γ -заліза, співіснування фаз L , γ та δ й утворення γ -заліза з розтопу.

2. Встановлено, що вмісти Мангану та Силіцію впливають на площу ділянки перитектики на діаграмі. Із збільшенням їхнього вмісту площа ділянки перитектики зменшується.

3. Встановлено, що зі збільшенням вмісту Карбону $\geq 0,5\%$ (мас.), Мангану $\geq 0,75\%$ (мас.) та Силіцію $\geq 0,45\%$ (мас.) в криці не відбувається утворення первинної фази δ -фериту з розтопу та спостерігається збільшення кількості включень — складних карбідів і силіцидів Феруму.

4. В кірковій зоні та на $1/2$ радіуса БЛЗ $\varnothing 470$ мм у міждендритному просторі фіксували сегрегацію Мангану до 0,7% (мас.), Силіцію — до 0,5% (мас.), а в центральній частині злитку вміст буде майже таким, як вміст у стопі.

ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА—REFERENCES

1. S. Griesser, C. Bernhard, and R. Dippenaar, *Acta Mater.*, **81**: 111 (2014).
2. T. Qu, D. Wang, H. Wang, D. Hou, and J. Tian, *Metals*, **10**, No. 10: 1282 (2020).
3. J. Guo, G. Wen, and P. Tang, *Steel Res. Int.*, **91**: 376 (2019).
4. J. Guo, G. Wen, D. Pu, and P. Tang, *Materials*, **11**, No. 4: 571 (2018).
5. V. Shah, M. Krugl, S. E. Offerman, J. Sietsma, and D. N. Hanlon, *ISIJ International*, **60**, Iss. 6: 1 (2020).
6. A. Ciaś, *Science of Sintering*, **47**, No. 1: 61 (2015).
7. Y. Tu, L. Huang, Q. Zhang, X. Zhou, and J. Jiang, *Mater. Sci. Technol.*, **34**, No. 7: 780 (2018).
8. O. I. Babachenko, K. H. Dyomina, H. A. Kononenko, O. L. Safronov, and O. P. Klynova, *Metalozn. Obrobka Met.*, **27**, No. 97: 9 (2021) (in Ukrainian).
9. Q. Ren, T. Liu, S. Baik, Z. Mao, B. W. Krakauer, and D. N. Seidman, *J. Mater. Sci.*, **56**, No. 10: 6448 (2021).
10. D. Pu, G. Wen, D. Fu, P. Tang, and J. Guo, *Metals*, **8**, Iss. 12: 982 (2018).
11. K. Liu, S. Cheng, and Y. Li, *Coatings*, **12**, Iss. 1: 15 (2022).
12. T. Liu, M. Long, D. Chen, Y. Huang, J. Yang, H. Duan, L. Gui, and P. Xu, *Metall. Mater. Trans. B*, **51**, No. 1: 338 (2019).
13. C. Qiu, H. S. Zurob, and C. R. Hutchinson, *Acta Mater.*, **100**: 333 (2015).
14. N. Filonenko, O. Babachenko, and G. Kononenko, *East Eur. J. Phys.*, **2**: 46 (2019).
15. N. Yu. Filonenko, O. I. Babachenko, H. A. Kononenko, and A. S. Baskevich, *East Eur. J. Phys.*, **4**: 90 (2020).
16. N. Filonenko, O. Babachenko, G. Kononenko, and K. Domina, *Physics And Chemistry of Solid State*, **21**, No. 3: 525 (2020).
17. Z. Zhu and Y. J. Liang, *Materials*, **13**, No. 23: 5316 (2020).
18. N. Yu. Filonenko, *Int. J. Mod. Phys. B*, **34**, No. 8: 2050057 (2020).
19. R. A. Roble and D. R. Waldbaum, *Thermodynamic Properties of Minerals and Related Substances at 298.15 K (25.0°C) and One Atmosphere (1.013 Bars) Pressure and at Higher Temperatures* (Orton Memorial Library the OHIO State University, 155 S. Oval Drive, 1970), p. 262.
20. A. T. Dinsdale, *SGTE Data for Pure Elements* (NPL Materials Centre, Division of Industry and Innovation, National Physical Laboratory, Teddington, Middlesex, TW11 0LW, UK. 1991), p. 174.

PACS numbers: 46.40.Jj, 64.70.dj, 72.15.Cz, 81.30.Fb, 81.40.Ef, 83.60.Np

Influence of Combined Vibration with Cavitation and Electromagnetic Impact on the Cast Aluminium Alloy Grain Refining

O. M. Smirnov, Yu. P. Skorobagatko, M. S. Goryuk, M. M. Voron,
A. Yu. Semenko, D. I. Hoida, and S. V. Semiryagin*

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

**LTD Scientific and Manufacturing Enterprise ‘Dniproenergostal’,
6 Ehkspresiv’ska Str.,
UA-69008 Zaporizhzhya, Ukraine*

Recently, special attention is paid to methods of liquid-metal treatment, which are associated with the action of external physical factors. Thus, an essential role belongs to external energy impacted into the melt. This leads to stabilization and homogenization of liquid state and internal structure as well as its individual components. At the same time, the maximum structure and mechanical properties’ improvements of alloys and finished products are achieved in the case of complex processing combining deep refining of melt from harmful impurities (using reagent or vacuum treatment, *etc.*) with a physical effect on solid-state microgroups in liquid metal. Various technological methods for imposing dynamic effects during pouring and solidification are become widespread to suppress and prevent defects during production process. Particularly high efficiency of dynamic effects is achieved by simultaneous application of vibration pulses to the melt and regulated forced stirring. The study is based on the idea of using the linear pinch-effect phenomenon to influence its thermal and force factors on aluminium melt during its repeated circulation pumping through a local zone with a pressure reduced relative to atmospheric one.

Corresponding author: Yuliya Petrivna Skorobagatko
E-mail: yulka.ukr@gmail.com

Citation: O. M. Smirnov, Yu. P. Skorobagatko, M. S. Goryuk, M. M. Voron, A. Yu. Semenko, D. I. Hoida, and S. V. Semiryagin, Influence of Combined Vibration with Cavitation and Electromagnetic Impact on the Cast Aluminium Alloy Grain Refining, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, 45, No. 7: 883–900 (2023).
DOI: [10.15407/mfint.45.07.0883](https://doi.org/10.15407/mfint.45.07.0883)

Key words: melt treatment, physical fields, vibration, pinch effect.

Останнім часом особливу увагу приділяють тим способам впливу на рідкіснометалеві середовища, які пов'язані з дією зовнішніх фізичних чинників. Істотну роль відіграє зовнішня енергія, яка вводиться у металевий розтоп, що приводить до стабілізації та гомогенізації його рідкого стану та структури загалом, а також її окремих складових. Максимальне поліпшення структури та підвищення механічних властивостей стопів і виробів з них досягається у разі комплексного оброблення — комбінування глибокого рафінування розтопу від шкідливих домішок (з використанням реагентного оброблення, вакуумування тощо) з фізичним впливом на мікроугруповання в рідкому металі. У процесі виробництва заготовок для придушення та запобігання дефектам набули поширення різні технологічні прийоми накладання динамічних впливів у процесі заливання та затвердіння. Особливо висока ефективність динамічних впливів досягається у разі накладання на розтоп вібраційних імпульсів разом із регламентованим примусовим перемішуванням. В основу дослідження закладено ідею використання явища лінійного пінч-ефекту для впливу його теплових і силових чинників на алюмінієвий розтоп під час його багаторазового циркуляційного прокачування через локальну зону із пониженим щодо атмосферного тиском.

Ключові слова: оброблення розтопу, фізичні поля, вібрація, пінч-ефект.

(Received 6 April, 2023; in final version, 13 April, 2023)

1. INTRODUCTION

Application of physical fields has a thermal and force effect on the liquid alloy both at the macrolevel (heating, mixing, transportation, shaping) and at the microlevel (impact on structural inhomogeneities, liquid and solid inclusions, individual components of the alloy). The type of input energy can be different: thermal, mechanical, acoustic, electrical, electromagnetic. Its means, that the main control factor and its effect may be different.

In general, the scheme of metal-melts' physical treatment can be represented as it is shown in Fig. 1. Regardless to the type of energy introduced into the melt, its source (generator) may be generally introduced like electrotechnological device (ETD) that supplies electrical energy to the converter device. It forms desirable type of energy, which provides a given power of its flow and directly introduces it into the melt. Such a converter device can be replaceable and have various modifications depending on the specific processing goals.

During this treatment, the energy introduced into the melt is distributed as it is shown in Fig. 2. Ideally, an attempt is made to design a system for physical treatment in such a way as to, firstly, minimize the energy losses in the ETD ($(W_{\text{tps}}, W_{\text{letd}}, W_{\text{ldin}}) \rightarrow 0$), secondly, to increase

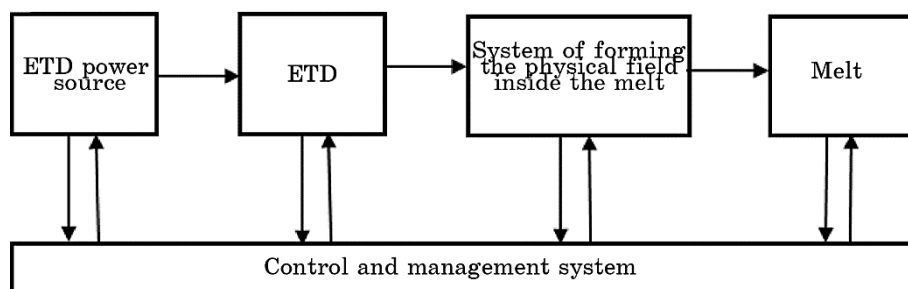


Fig. 1. General scheme of melt processing by physical fields.

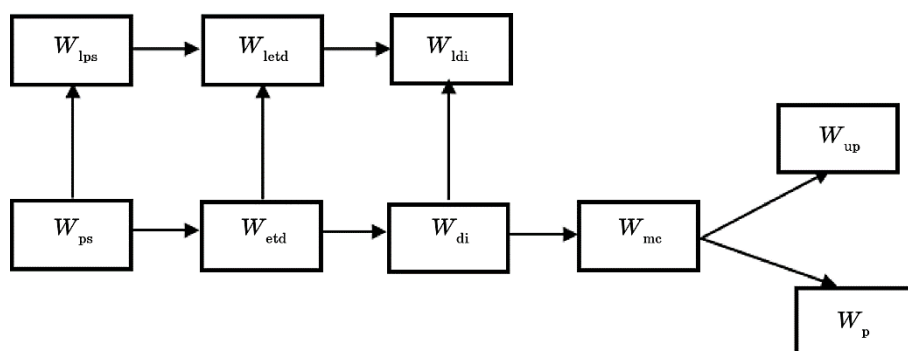


Fig. 2. Redistribution of energy during melt processing physical fields according to the scheme of Fig. 1: W_{ps} is energy consumed by the power supply of the ETD, W_{lps} is energy losses in power supply of the ETD, W_{etd} is the energy consumed by the ETD itself, W_{letd} is energy losses in ETD, W_{di} is energy consumed by the system of direct impact on the melt itself, W_{ldi} is energy losses in a system of melt impact, W_{mc} is the energy consumed by the melt, W_p is productively expended energy in melt, W_{up} is unproductively expended energy in melt.

the efficiency of energy transfer to the melt, and thirdly, to minimize energy losses in the melt itself ($W_{up} \rightarrow 0$).

In practical plane, the design of specific devices and the redistribution of energy in them can vary greatly due to the wide variety of energy types used in processing. Thus, it is easiest way to conduct mechanical energy (rotation, vibration) into the melt. However, the most concentrated and powerful release of energy in the volume of liquid metal can be achieved when acoustic shock waves are created in it, including cavitation achievement. At the same time, the maximum completeness of energy transfer to the melt occurs when using electric and electromagnetic fields.

The main methods of dynamic impact on the melt can be conditionally divided into two main groups: vibroimpulse and electromagnetic

impacts. These techniques usually provide an active effect on not only heat and mass transfer in the liquid phase, but also may cause significant changes in processes inside the two-phase zone. In many cases, they also may effectively affect the macro- and microstructure of castings.

It is necessary to answer a certain set of questions in order to achieve the maximum positive effect of treatment: a) what energy indicators of stirring process are the most rational, b) treating source application position, c) what volume of the melt must be stirred (the entire volume or a local area), d) preferred flow movement (linear or circulation), e) to what extent the reconstruction of the existing process equipment is required when implementing the proposed stirring scheme.

The idea of vibroimpulse action application on melt can be implemented in various ways. The choice of the method of applying the impact, apparently, is determined by the specifics of each existing object, as well as the goals that are solved during processing. In general case, vibroimpulse action can be applied either to the casting mould, or directly introduced into the melt using special devices and pulsators.

The application of vibroimpulse action directly to the casting mould has very significant practical interest, since in this case it is possible to process several castings simultaneously [1–4]. However, the processing intensity may have certain limitations, which are associated, for example, with the strength of the mould. There is also no unambiguous opinion in the literature, which of the vibration directions (horizontal, vertical, or reverse-rotational ones) should be preferred. Probably, to answer this question, additional development of vibroimpulse action in direct relation to specific objects and types of suppressed defects theory is required.

The nucleation of crystals begins symmetrically from the source of vibrations in the regions adjacent simultaneously to the solidifying shell and the free surface of the melt. The process has an avalanche-like character, and finely dispersed crystals fill the entire space of a liquid metal volume. A certain disadvantage of this processing method is the stirring inhomogeneity of the liquid volume. The principal diagram of molten metal pulsating action method (Fig. 3) includes periodic filling and displacement of metal from a ceramic tube immersed in the melt.

Metal level fluctuations in a pipe are achieved by a certain change in the gas pressure in its internal cavity. While treatment of a liquid bath is provided, a ceramic pipe is placed in its central part [5]. In this case, high efficiency of the impact is achieved in a resonant mode of pulsations. Accurately saying, it happens, when the frequency of pulsations coincides with the natural frequency of oscillations in the ladle-dip pipe system. The pipe immersion depth is usually 0.25–0.50 of the liquid bath height, and the pulsation frequency is 0.25–4.0 Hz. The di-

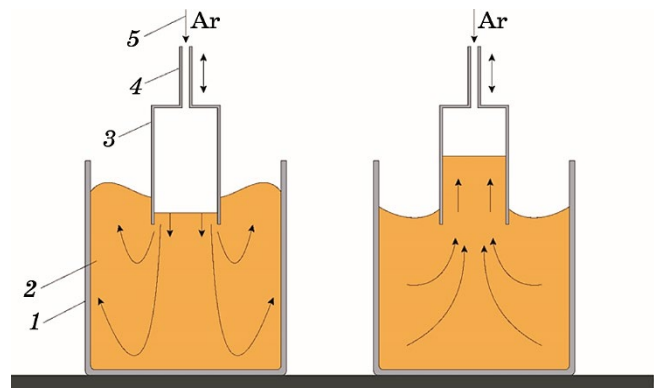


Fig. 3. Scheme of the method of pulsating action of molten metal: 1 is vessel body, 2 is liquid metal bath, 3 is pulsator, 4 is branch pipe for supplying argon, 5 is argon.

rected cyclic motion of the displaced metal jet significantly changes the direction and velocity of the flows in the liquid bath [6–8]. In addition, vibrations of sufficiently high intensity are superimposed on the melt during processing.

Among the most important physical effects, the occurrence of which is caused by the vibration and pulsation effects superposition, the following processes can be attributed: a) phenomenon of cavitation in the volume of the liquid phase, b) phenomena of nucleation and crushing of solid particles inside the melt, c) phenomenon of solid phase particles growth phase in a supercooled melt.

Usually, under the phenomenon of cavitation, most authors mean the occurrence and disappearance of caverns (closed gas cavities) in a liquid under the influence of certain disturbing factors [9–12]. The process of cavitation effect occurrence and development depends on the initial state of a liquid, including its viscosity and the presence of solid or gaseous impurities in it, as well as on the pressure field in the cavitation zone.

Forces that cause cavities formation and collapse during vibrational cavitation are continuous pressure fluctuations with large amplitude. These vibrations can be created by any surface immersed in a fluid that vibrates in a normal direction and creates pressure waves inside the fluid. Caverns do not form until the oscillation amplitude is not large enough and the pressure does not drop to the saturation vapour pressure or lower [9]. The small cavities formed in the places of discontinuity can pulsate without changing the content of the vapour-gas mixture inside the volume or grow intensively due to the action of tensile stresses of vibrational waves or begin to close (collapse) under the action of vibrational waves compressive stresses to generate smallest

'fragments' of bubbles and developing high local pressures near the collapse sites.

The method of electromagnetic stirring has become quite widespread in practice to improve the quality of continuously cast billets and castings obtained by special foundry methods [13–17]. The mixing effect in this case is achieved by applying an electromagnetic field to a melt. At the same time, by adjusting the parameters of the electric current, supplied to electromagnetic coils, located near the surface of the workpiece, it is possible to obtain different speeds and directions of liquid metal flows.

Meanwhile, the tops of the dendrites are remelted or simply mechanically collapsed under the action of the formed metal flows in the liquid bath. In turn, such fragments of dendritic branches become additional crystallization centres and increase the zone of equiaxed crystals. Therefore, forced mixing can stop the process of columnar crystal zone growth and to promote the beginning of the equiaxed crystal zone formation. Stirring of a liquid metal under the solidifying shell of cast billet ensures that the chemical composition of crystallizing metal becomes averaged. Liquid metal flows into the unsolidified part of the workpiece, reducing the size of all retractable dendrites and preventing the formation of bridges between them. Some studies have established that even after almost 50–60% of liquid metal has crystallized, the two-phase mixture has the characteristics of a liquid, which allows it to continue its stirring [15, 16].

Turbulent motion that exists in liquid metal during electromagnetic stirring reduces the tendency for already existing oxide inclusions to settle on the interfacial interface. Directed flow also ensures the erosion of liquates-enriched local volumes of melt. Non-metallic inclusions, formed under such conditions, are smaller and more evenly distributed in an axial zone of crystallizing billet.

In general, electromagnetic stirring improves the quality of the surface and subcrystal zone, and the use of electromagnetic stirring in the internal volumes improves the internal structure of the workpieces and reduces segregation and shrinkage porosity in the central zone. Quality control of ingots and castings with application of electromagnetic stirring application seems to be very problematic, since as the cross-section of the billets increases. It causes problems with ensuring a uniform penetration of electromagnetic field over the entire cross-section. Therefore, it seems promising to carry out electromagnetic processing immediately before pouring into the mould and combining it with other methods of physical influences [18].

2. PHYSICAL MODEL AND RESULTS

The effect of vibration and pulsation on a melt during crystallization should be considered both in terms of forced controlled stirring and in

terms of some known effects demonstration. The differentiation of these effects in relation to the molten metal seems to be extremely difficult in technical terms. In general, the main goals of solidification processes under pulsation and vibration exposure physical modelling were defined as a qualitative and comparative quantitative assessment of the solid phase particles growth of nature. It also helps to provide identification of solid phase particles formation sources in melt and the degree of their influence on solidification processes. Accordingly, in terms of formulation, the task of methodology for physical modelling of solidification processes under the imposition of external influences should include the following constituent elements:

- a) determination of the working substance, which allows ensuring a correct assessment of solidification processes in accordance with the objectives of the research;

- b) substantiation the choice of modelling object and determination of the physical model geometric dimensions in accordance to selected similarity criteria;

- c) choice of a physical-quantities' set, that are measured during the simulation and choosing methods for their determination in accordance with the research objectives.

At the first stage, modelling was carried out on ENAW-8176 aluminium alloy (0.03–0.15 Si, 0.4–1.0 Fe, 0.1 Zn (% wt.)). The advantage of this simulation consisted in:

- a) a metal is used as a modelling substance, which forms a dendritic macrostructure of various dimensions and dispersity;

- b) a model ingot (casting) is cast in bulk form, which makes it possible to maintain similarity when comparing different castings;

- c) the use of aluminium alloys as a modelling substance makes it possible to estimate the effect of pulsation and vibration on the change in the macrostructure of ingots with a high degree of accuracy.

The aluminium alloys melt was prepared in a cylindrical graphite crucible, placed in an electric shaft furnace. The alloy during melting was protected from oxidation by a layer of activated carbon. During the experiments, round castings with a weight of 0.9 kg and a height of 0.095 m were obtained. They were poured into a specially prepared sand mould. Such choice is explained, first, by the desire to achieve conformity with the criteria for modelling the conditions of heat removal during solidification. Simultaneously with the experimental castings, comparative castings were obtained without the application of external influence.

Vibration treatment of experimental castings was carried out on a special vibration platform, which was installed on concrete base and was equipped with a mechanical vibrator that modulates sinusoidal oscillations with a frequency of 0.5–70 Hz. The scheme of an experimental shaker for castings treatment is shown in Fig. 4 [19].

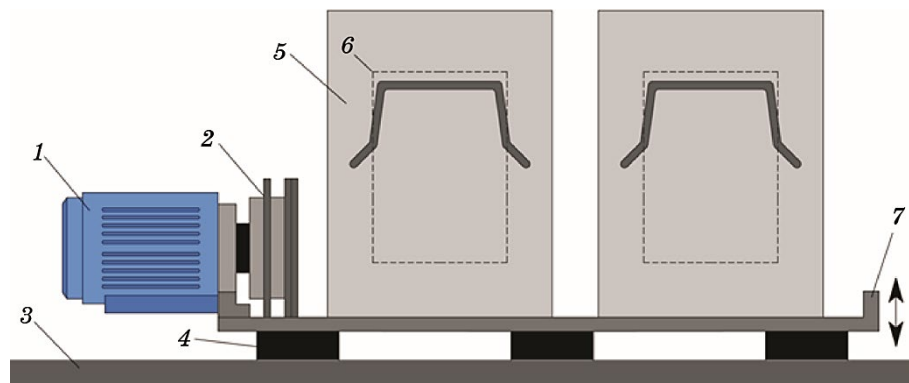


Fig. 4. Scheme of the vibration stand for experimental as-cast parts treatment: 1 is electric engine, 2 is vibrator, 3 is foundation, 4 is elastic pads, 5 is mould box, 6 is casting, 7 is vibrating plate.

Vibration treatment was started before pouring the metal and continued for 280–300 seconds after its completion. Additionally, the amplitude and frequency characteristics were evaluated directly at the edge of casting mould (piezoelectric vibrometer VIP-2). The developed scheme of vibration processing ensures a relatively uniform distribution of vibrations over the entire area of a plate (fluctuations in the measurements amounted to no more than 12%).

Amplitude–frequency range of oscillations was chosen in accordance with the considerations for ensuring the cavitation nucleation regime with more uniform solidification of the whole casting. Considering the high volumetric shrinkage coefficient for aluminium, the efficiency of vibratory treatment can be assessed by the degree of melt settling in the mould. Subsequently, the oscillation frequencies, which ensured the maximum melt compotation, were taken as the base ones for obtaining experimental castings.

3. SIMULATION AND CAVITATION EFFECT

Under the phenomenon of cavitation, most researchers mean the sudden appearance and disappearance of cavities (closed gas cavities) in a liquid under the influence of disturbing factors [9–12]. Cavitation process occurrence and evolvment depends on the state of the liquid, including its viscosity, and the presence of solid or gaseous impurities in it, as well as on the pressure field in the cavitation zone.

The forces that cause formation and collapse of cavities during vibrational cavitation are continuous pressure fluctuations with large amplitude. These oscillations can be produced by any surface immersed in the fluid that vibrates in the normal-oriented direction and creates

pressure wave oscillations in the fluid. Caverns do not form until the pulsation amplitude is not large enough and the pressure drops to the saturation vapour pressure or lower [9]. Small cavities, formed in the places of discontinuity, can pulsate without changing the content of the gas–vapour mixture inside the volume, or grow intensively due to the action of tensile stresses of oscillatory waves. They also may begin to collapse under the action of compressive stresses of oscillatory waves, generating the smallest ‘fragments’ of solid particles and developing large local pressures near the collapse sites.

The oscillation parameters that ensure onset and subsequent evolvment of cavitation phenomena can be estimated in first approximation from the condition that the peak values of liquid pressure in the field of vibrational forces reach zero approaching values [20, 21]. Therefore, when vibrating a liquid together with a container, the expression for condition of cavitation onset phenomena in an ideal liquid has the following form:

$$f^2\alpha \geq g/4\pi^2 \geq 0.25, \quad (1)$$

where f is oscillation frequency (Hz), α is oscillation amplitude (m), g is free fall acceleration (m/s^2), $\pi \cong 3.14$.

The results of vibration impact on the aluminium ingots structure formation are shown in Fig. 5, *a* (without vibration treatment). As can be seen from the results above, significant effect of macrostructure refining is achieved even at relatively low frequencies (5–10 Hz) and under condition, when cavitation limit is exceeded by 15–20% during treatment (Fig. 5, *b*, *c*). A similar effect was obtained, for example, during vibration treatment with a frequency of 40 Hz (Fig. 5, *d*) under conditions of exceeding the cavitation limit by 15%. In addition, it should be noted that vibration treatment in the low-frequency vibration mode, exceeding the cavitation limit by 30–40% (Fig. 5, *f*), was accompanied by serious bursts of melt and discontinuities in the casting body, which should be considered as a negative manifestation of the treatment effect. Meanwhile, when the cavitation limit is not reached, the effect of exposure noticeably decreases (Fig. 5, *e*). The ratio of frequency values and amplitude of oscillations for the cavitation limit rate here and below was determined according to recommendations by J. Campbell [20].

The process of castings’ formation and crystallization under imposition of pulsating effect, in comparison with castings, which crystallize without any external impact, is characterized by several distinct stages [22]:

- a) formation of a large number of solid phase small particles in melt at the beginning of solidification process;
- b) enlargement (growth) of formed particles and their gradual sedi-

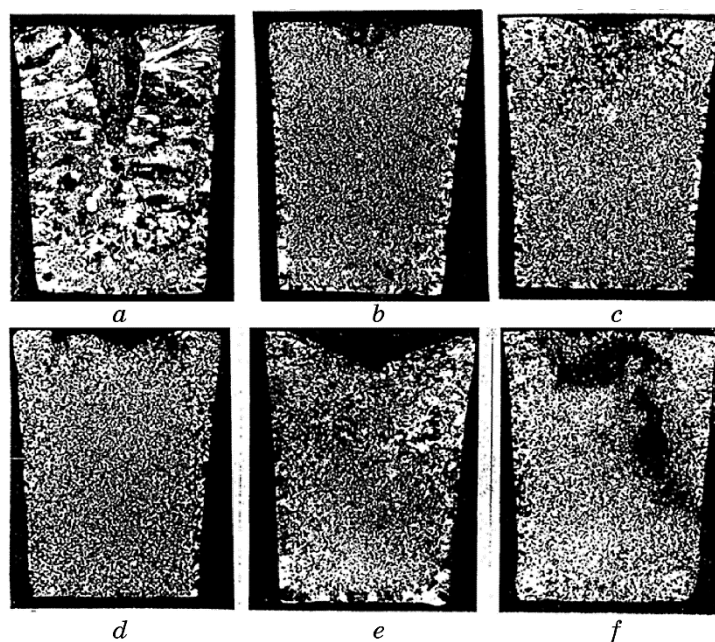


Fig. 5. Macrostructure of experimental aluminium ingots (longitudinal templates).

mentation (to the bottom part);

c) decreasing amount of solid particles in the melt and decreasing the intensity of stirring, resulting in internal cavity overgrowth inside ceramic pulsating tube.

It has been established that varying pulsation treatment modes (pulsation frequency, depth, and diameter of the immersed pipe) leads to significant increase in a rate of solidification front growth in the vertical direction if intensive mixing is provided in the entire volume of the ingots liquid phase of the ingot because of solid particles sedimentation. This roughly corresponds to the resonant regime of pulsations. The maximum rate of solidification front growth in the vertical direction was achieved, when the pipe was immersed in the melt at a level of 0.20–0.30 of the filling height and an inner diameter of 10–15 mm. In this case, almost the entire volume of ingot liquid phase is involved in stirring. With a greater pipe immersion, stirring of the melts upper volumes is significantly reduced. Their involvement in movement mainly depends on the suction mode and the location of pipes lower section.

4. EXPERIMENTAL RESULTS AND DISCUSSION

Discussed results and their connection with the development of vibra-

tional and cavitation phenomena in melt were used in treatment of aluminium melt under conditions of magnetodynamic installation (MDI) using the combined treatment of the pinch effect and local rarefaction. The main condition for obtaining high-quality castings from aluminium alloys is the minimum degree of their contamination with hydrogen and oxide inclusions. In this case, the effect of current channel compression occurs under the action of a magnetic field, induced by the current itself.

In this work, to increase the intensity of the vibroimpulse force action on a liquid metal in magnetodynamic installation, we used the phenomenon of a linear pinch effect, which always takes place in conductors with electric current [23]. Its physical essence lies in the fact that parallel conductors, through which electric current flows in the same direction, attract. While filling the MDI channel, liquid metal can be conventionally represented as a large number of parallel conductors that are attracted to each other. If the current density were the same over the entire cross section of the channel, then, at any point of this section, the force would be directed towards its geometric centre.

It should be specially noted that the pressure due to linear pinch effect is directed from the walls of the cylindrical channel with liquid metal to its axis, while the static pressure, on the contrary, acts on the walls. If the negative term of pressure exceeds the value of metallostatic pressure, the liquid conductor is pinched and ruptures. The electric current, and, consequently, the forces caused by the linear pinch effect, disappear in a broken liquid metal coil. As a result, integrity of coil is restored and the pressure again arises in the metal, caused by the pinch effect and then it breaks again. Thus, in aimed liquid metals, a complex periodic process of rupture and recovery occurs, accompanied by the appearance of an electric arc [24], increase in temperature and pressure pulsation. This effect is realized in closed air-free channels, therefore, a low-pressure region is formed between the metal surface and the channel wall, into which gases dissolved in the melt can diffuse.

To provide treatment of liquid aluminium alloy, based on thermal and electromagnetic influence, a zone of complex action on a melt was created in the central branch of the W-shaped channel inside magnetodynamic installation (Fig. 6) [25]. At the same time, with the help of electromagnetic force, multiple circulations' pumping of liquid metal through the low-pressure zone was provided with initiation in a freely flowing jet inside outlet of the throttling nozzle with effect formation. In this case, the conditions for breaking a determined diameter liquid-metal conductor were provided due to passage of high density alternating electric current through the melt.

As a result, in this zone, the occurrence of electrodynamic oscillations and the cyclic occurrence of electric arc discharges were periodi-

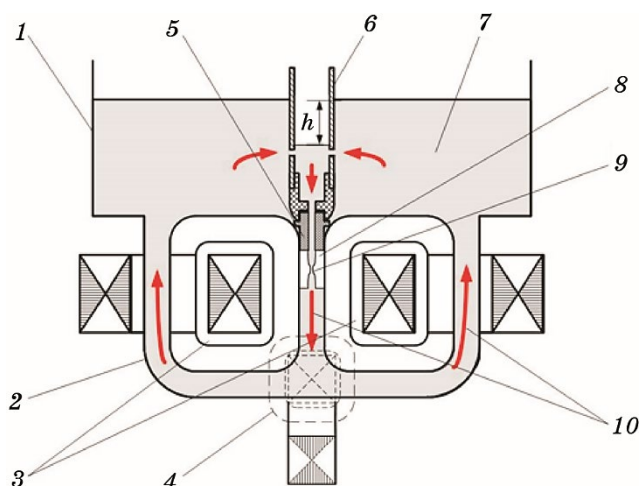


Fig. 6. Scheme of complex processing of aluminium melt in the MDI, when creating rarefaction in the local zone and initiating the pinch effect in a freely flowing metal jet: 1 is crucible, 2 is channel, 3 is inductors, 4 is electromagnetic, 5 is replaceable throttling nozzle made of potassium fluorophlogopite (throttle), 6 is metal transporting pipe, that holds nozzle, 7 is aluminium melt, 8 is local rarefaction zone, 9 is region of pinch effect occurrence, 10 is melt circulation direction.

cally observed when a metal jet, which is a liquid metal conductor, breaks. Under the influence of electromagnetic forces, when the installation was switched on a suction mode, metal in a central branch of the channels pipeline was pushed out into the wall side and from them next into the crucible. In this case, the melt from the crucible enters back through the side holes in the metal wire, and then through the hole in the throttling nozzle flows into the central branch of W-shaped channel.

When choosing the value of electric current loads, we proceeded from the currents critical value in aluminium for initiating pinch effect, at which liquid metal conductor would be completely clamped up to its rupture. According to various data [26, 27], this parameter should be in a range $10\text{--}25\text{ A/mm}^2$.

It has been established that 10 mm diameter of nozzles hole corresponded to the optimal modes of complex metal treatment process, since in this case a stable pinch effect was observed. It was accompanied by a complete rupture of the metal jet and the occurrence of an arc discharge in a local zone, located below the throttling constriction (current density of 21 A/mm^2), at a melt flow rate of $0.7\text{--}0.8\text{ kg/s}$ through the electromagnetic impact zone. In this case, mass of liquid metal that passed through the treatment zone for 15 minutes was of

600–700 kg (about 7–8 volumes of metal inside the installation). The use of a nozzle with a smaller diameter (5 mm) also made it possible to provide conditions for the stable occurrence of pinch effect and cyclic rupture of the liquid metal conductor with an arc discharge appears directly in the throttling hole (current density is of 80–85 A/mm²). However, the flow rate of the melt through a treatment zone was no more than 0.2–0.3 kg/s that corresponded to the pumping of only 3 volumes of metal inside installation for 15 min. Increasing nozzle diameter to 15 mm led to a decrease in the current density in the hole cross-section to 10–11 A/mm² and the disappearance of the conditions for development of the pinch effect with a break in the liquid metal conductor, both in the nozzle hole and in the zone located below the throttling constriction. In addition, due to an increase in a melts flow rate through the rarefaction zone to 0.9–1.0 kg/s, there was a partial resaturation of the metal with hydrogen and oxide inclusions.

At the same time, presence of two types of pressure oscillations was established: the frequency of oscillations of the first type is of 2.5–3 Hz, the amplitude is of 12–14 kPa, and the oscillations frequency of the second type is of 100 Hz, and the amplitude is of 2–2.5 kPa.

Due to the voltage mismatch in the inductor coil windings, current flow through the liquid aluminium alloy was ensured and pinch effect appeared in the studied local area, as evidenced by a characteristic sound (dry crackling) that appeared with a time interval of 1.5–2.0 s, duration of 0.15–0.25 s and a frequency of 100 Hz. In this case, a regularity, between oscillation packets alternation with a frequency of 100 Hz (at the moment of break) and the time interval between the start of pinch effect was established [28, 29]. The amplitude of second type oscillations was of 2–2.5 kPa.

The periodic occurrence of pulse packets is explained by the alternation of jet rupture processes under the action of electromagnetic forces (during the pinch effect) and the subsequent closing of the electrical circuit, *i.e.*, the periodic restoration of the metal flow from the throttle hole.

The study of oscillatory processes, occurred in the local zone, showed the presence of a force impulse effect on liquid metal passing through this zone. However, it should be noted that the occurrence of pinch effect also causes a local increase of temperature in this region due to the arc discharges when the metal jet breaks.

For providing metallographic studies and mechanical properties evaluations, longitudinal axial templates were cut from the obtained cylindrical aluminium alloy AK7 (A356) castings. It has been established that microstructure of the initial metal (Fig. 7, *a–c*) corresponds to the typical structure of Al–Si hypoeutectic alloys (silumin) [30]: a dendritic structure and dotted precipitates up to 1 μm in size inside the grains are observed. Average value of the interaxial distance between

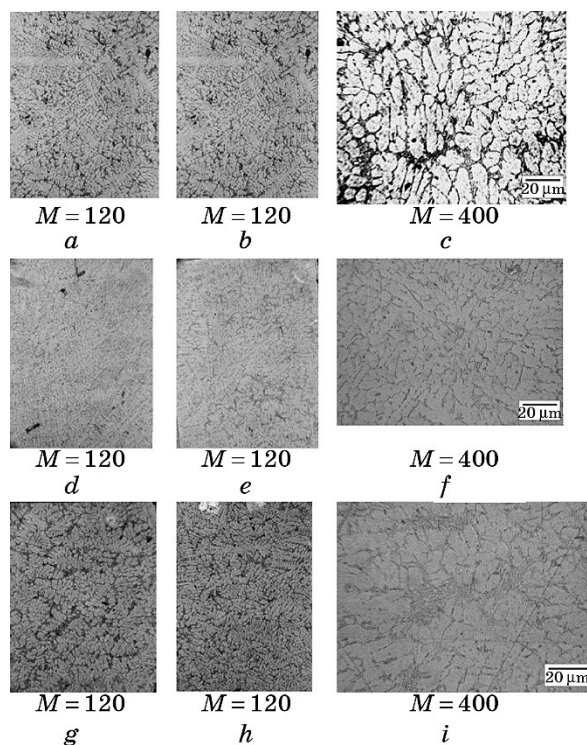


Fig. 7. Microstructure of AK7 (A356) aluminium alloy: the original alloy (*a–c*), microstructure of the alloy after 15 minutes complex treatment (*d–f*), microstructure of the alloy after 30 minutes of complex treatment (*g–i*).

solid solution of aluminium dendrites is within $12.5\ \mu\text{m}$. The Si grains are fine and round shaped, they are deposited like intergranular eutectic. Silicon accumulations along the grain boundaries may rise up to $18\text{--}60\ \mu\text{m}$.

After 15 minutes of complex melt treatment in the mode of circulation pumping through the zone of local rarefaction and initiation of pinch effect (Fig. 7, *d–f*), grains of Al-based solid solution were refined to $7\text{--}10\ \mu\text{m}$. At the same time, Si accumulations located in the original metal decreased in size to $10\text{--}15\ \mu\text{m}$ and were evenly distributed, but sharp corners remained. Secondary phase was formed from solid solution, consisting of dark grey inclusions uniformly distributed over the structure in an amount of 1.5%. The size of these inclusions was from 16 to 30 microns, and their skeleton and cheese script-like morphology may correspond to $\text{Al}_8\text{Si}_6\text{Mg}_3\text{Fe}$ phase. The results of continuous metal treatment for 30 min are shown in Fig. 7, *g–i*. As a result, the grain size of Al-based solid solution decreased to $5\text{--}8\ \mu\text{m}$. Si inclusions have become shorter and more compact. In addition, in the

grains of matrix metal, 2–3% of large (less than 20 μm in size) dark secondary inclusions are observed.

Mechanical tests of metal samples showed that elongation index increased up to 3–3.5 times to 2.4% after 15 minutes of treatment. At the same time, tensile strength increased 1.4–1.5 times: from 90 MPa to 125–130 MPa.

After melt treatment for 30 min, a decrease in elongation was noted that amounted to 1.4–1.6%, while maintaining the same level of tensile strength. When treatment duration was 45 minutes, relative elongation decreased to 1.2–1.4% while maintaining the tensile strength at the level of 125–130 MPa.

Metallographic investigations of experimental samples after mechanical tests showed that, due to prolonged treatment for more than 20 minutes, non-metallic inclusions in the form of oxide films are clearly visible on the fractures. Such obstacles significantly reduced mechanical properties of the samples, so to preserve this; it is applicable to filter aluminium during its continuous processing, or to protect the melt from contact with the atmosphere.

It has been established that the complex treatment of liquid aluminium alloy by its repeated circulation through the zone of local rarefaction ensured the removal of hydrogen dissolved in the melt from 0.6 to 0.05 $\text{cm}^3/100\text{ g}$ of metal. An additional heat and electromagnetic force effect, due to the manifestation of the cavitation in connection with pinch effect, promotes the transition of iron from the Al_3Fe phase to the $\text{Al}_8\text{Si}_6\text{Mg}_3\text{Fe}$ phase, which is located along solid solution grain boundaries in the form of light grey skeletal plates and contributes to the crushing of primary silicon clusters and the actual structure refining.

Meanwhile, holding metal after treatment for more than 20 min leads to decreasing modification effect, and the amount of hydrogen gradually (for 3–4 hours) returns to its original level. It has been established that the ‘survivability’ of treatment-caused modifying effect is 20–30 min. Therefore, it is advisable to start it immediately before the stage of pouring metal into a mould.

5. CONCLUSIONS

When a vibrational effect is applied to a metal melt, certain conditions are created that cause the occurrence and development of cavitation phenomenon. It depends on the state of liquid, including its viscosity and the presence of solid or gaseous impurities in it, as well as on the pressure field in the cavitation zone. The forces, which cause formation and collapse of cavities during vibrational cavitation, are continuous pressure fluctuations with certain amplitude.

Process of forming castings that solidify when applying a pulsating

effect with a frequency of 0.5–2.5 Hz is also accompanied by the manifestation of a cavitation effect with large number of small solid phase fragments formation in a melt at the beginning of the solidification process. Then most of these particles coarsen and gradually sediment. As a result, the macrostructure of the casting becomes refined.

The phenomenon of the linear pinch effect was used to increase the intensity of vibroimpulse action on the liquid metal in the magnetodynamic installation. In this case, a complex periodic process of melt flow rupture and recovery occurs, accompanied by the electric arc, temperature increase and pressure pulsation. This effect is realized in closed airtight channels; therefore, between the metal surface and the channel wall, a low-pressure region is formed, into which dissolved gases may diffuse.

It has been established that in the secondary aluminium alloy AK7 (A356) with a high iron content ($\text{Fe} > 1\%$), after 15 minutes of its melt electrophysical treatment, hydrogen concentration decreases from 0.6–0.3 cm³/100 g in original metal to 0.1–0.05 cm³/100 g after treatment. At the same time, the sizes of structural components, including intermetallic compounds, decrease 2–3 times due to the dispersion of microheterogeneities. It is caused by pinch effect in combination with the created forced electromagnetic circulation of the aluminium melt with a flow rate of 0.7–0.8 kg/s through the zone of cyclic local increase in metal temperature (up to 3000 K) and pulsed force action on it.

It is shown that the cyclic electrodynamic and thermal effects on the current-carrying aluminium melt leads to a microstructure refinement of secondary aluminium alloy, as well as to changes of composition and distribution of iron-containing phases. Such effect is reached because pinch effect is initiated in melt flow, as well as the provision of multiple pumping alloy through the complex treatment zone.

It was determined, that after 15 minutes of complex treatment of secondary aluminium alloy AK7 (A356) in MDI (80 kg capacity for aluminium melt), the relative elongation of alloy increased 3 times from 0.8% (original metal) to 2.4% (treated metal). Tensile strength after processing increased 1.5 times. For the used aluminium alloy of the Al–Si system and specific energy consumption of 0.07–0.08 kW/kg, the mass flow rate of the melt through the treatment zone is 0.8 kg/s; the optimal treatment time is 15 minutes.

This contribution was created under the support of project 0118U006153.

REFERENCES

1. V. P. Gonchar, *Chernaya Metallurgiya*, 2: 7 (1975) (in Russian).

2. V. M. Servetnik, Yu. N. Yakovlev, and R. E. Fomin, *Vliyanie Vneshnikh Vozdeystviy na Zhidkiy i Kristallizuyushchiysya Metall* [Influence of External Influences on Liquid and Crystallizing Metal] (Kiev: AN USSR: 1983) (in Russian).
3. S. Matijasevic, A. Smirnov, V. Zubov, and Yu. Petlk, *Livarstvo*, **5**: 4 (1989).
4. V. A. Ul'yanov, E. M. Kitaev, and A. A. Skvortsov, *Protsessy Lit'ya*, **6**: 4 (1993) (in Russian).
5. A. s. No. 59605 USSR, MKI S22V 9/00. B. S. Dolzhenkov, I. A. Partin, G. I. Kabanov and others (USSR) - Appl. 25.07.77; Published on 30.08.80. Bull. No. 32.
6. Lj. Nedeljcovic, V. L. Pilyushenko, and A. N. Smirnov, *Ironmaking and Steelmaking*, **17**, No. 6: 414 (1990).
7. R. Ya. Yakobshe, O. V. Nosochenko, and V. N. Baranova, *Protsessy Lit'ya*, **3**: 42 (1992) (in Russian).
8. F. V. Nedopekin, *Matematicheskoye Modelirovanie Gidrodinamiki i Teplo-massoperenosa v Slitkakh* [Mathematical Modelling of Hydrodynamics and Heat and Mass Transfer in Ingots] (Izhevsk: Izdatel'stvo Izhevskogo Universiteta: 1995) (in Russian).
9. V. A. Pozdeev, N. M. Beskaravaynyy, and V. G. Kovalev, *Impul'snye Vozmushcheniya v Gazozhidkostnykh Sredakh* [Impulse Perturbations in Gas-Liquid Media] (Kiev: Naukova Dumka: 1988) (in Russian).
10. M. G. Sirotuk, *Moshchnye Ul'trazvukovye Polya* [Powerful Ultrasonic Fields] (Moskva: Nauka: 1968), p. 167 (in Russian).
11. V. V. Sobolev, *Metally*, No. 5: 52 (1989) (in Russian).
12. I. A. Chernyshev, *Liteynoe Proizvodstvo*, **10**: 13 (1953) (in Russian).
13. Yu. A. Samoylovich, *Kristallizatsiya Slitka v Elektromagnitnom Pole* [Crystallization of an Ingot in an Electromagnetic Field] (Moskva: Metallurgiya: 1986) (in Russian).
14. *Continuous Casting. The application of Electromagnetic Stirring (EMS) in the Continuous Casting of Steel* (Ed. J. J. Moor) (Michigan: 1984), vol. 3, p. 110.
15. A. N. Smirnov, V. L. Pilyushenko, and A. A. Minaev, *Protsessy Nepreryvnoy Razlivki* [Continuous Casting Processes] (Donetsk: Donetskii Natsional'nyy Tekhnicheskii Universitet: 2002) (in Russian).
16. G. Vives and C. Perry, *Int. J. Heat-Mass Transfer*, **29**, No. 1: 21 (1986).
17. Zh. P. Birat and Zh. Shone, *Dostizheniya v Oblasti Nepreryvnoy Razlivki Stali* [Achievements in the Field of Continuous Casting of Steel] (Moskva: Metallurgiya: 1987), p. 98 (in Russian).
18. V. A. Efimov and A. S. El'darkhanov, *Fizicheskie Metody Vozdeystviya na Protsessy Zatverdevaniya Splavov* [Physical Methods of Influencing the Processes of Solidification of Alloys] (Moskva: Metallurgiya: 1995) (in Russian).
19. A. N. Smirnov, Yu. V. Pettik, and L. S. Mirzoyan, *Khimicheskoe i Neftyanoe Mashinostroenie*, **9**: 31 (1992) (in Russian).
20. J. Campbell, *Int. Metals Rev.*, **2**: 71 (1981).
21. Ya. B. Unigovskiy, *Stal'*, **10**: 22 (1992).
22. A. N. Smirnov, S. V. Pil'guk, and A. A. Troyanskiy, *Izvestiya Vuzov. Chernaya Metallurgiya*, **6**: 16 (1989) (in Russian).
23. *Fizicheskaya Ehntsiklopediya* [Physical Encyclopaedia] (Ed. A. M. Prokhorov) (Moskva: Bol'shaya Rossiyskaya Ehntsiklopediya: 1993), vol. 3 (in Russian).
24. *Fizicheskaya Ehntsiklopediya* [Physical Encyclopaedia] (Ed. A. M. Prokhorov)

- (Moskva: Bol'shaya Rossiyskaya Ehntsiklopediya: 1990), vol. 2 (in Russian).
25. V. I. Dubodelov, N. A. Slazhnev, V. N. Fikssen, Yu. P. Skorobagat'ko, A. D. Podol'tsev, and I. N. Kucheryavaya, *Protsessy Lit'ya*, No. 4: 58 (2006) (in Russian).
 26. *Ehlektrotermicheskoye Oborudovanie* [Electrothermal Equipment] (Ed. A. P. Al'tgauzen) (Moskva: Ehnergiya: 1980) (in Russian).
 27. A. V. Aref'ev, G. G. Popov, and M. Ya. Stolov, *Ehlektrotekhnicheskaya Promyshlennost'*. *Seriya Ehlektrotermiya*, Iss. 6: 223 (1981) (in Russian).
 28. V. I. Dubodelov, N. A. Slazhnev, V. N. Fikssen, Y. P. Skorobagatko, A. D. Podoltsev, and I. N. Kucheryavaya, *Proc. of 5th Int. Symposium on Electromagnetic Processing of Materials 'EPM 2006'* (Sendai: 2006), p. 265.
 29. V. Dubodelov, V. Fikssen, M. Slazhniev, M. Goryuk, Iu. Skorobagatko, E. Seredenko, and O. Yashchenko, *Proc. of 8th Int. Conference on Electromagnetic Processing of Materials 'EPM 2015'* (Cannes: 2015), p. 601 (in Russian).
 30. M. V. Mal'tsev, *Metallografiya Promyshlennykh Tsvetnykh Metallov i Splavov* [Metallography of Industrial Non-Ferrous Metals and Alloys] (Moskva: Metallurgiya: 1970) (in Russian).

PACS numbers: 61.66.Dk, 61.72.S-, 68.37.Hk, 81.05.Bx, 81.30.Fb, 81.40.Cd, 81.40.Ef

Зміцнення алюмінієвих стопів Цирконієм

Д. В. Іванченко, Д. С. Леонов*

Національний технічний університет України
«Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського»,
просп. Перемоги, 37,
03056 Київ, Україна
**Технічний центр НАН України,*
вул. Покровська, 13,
04070 Київ, Україна

В роботі детально розглянуто основні аспекти зміцнення алюмінієвих стопів Цирконієм. Встановлено, що підвищення механічних властивостей алюмінієвих стопів Цирконієм відбувається не тільки завдяки подрібненню зерен розчину основного легувального елемента у алюмінії, але і рафінувальній дії Цирконію, яка полягає в очищенні алюмінієвих стопів від Гідрогену. Окрім того, зміцнення алюмінієвих стопів Цирконієм досягається запобіганням появі небажаних крихких фаз, наприклад, Mg_2Al_3 , Mg_5Al_8 у стопах системи Al–Mg, що досягається введенням Цирконію.

Ключові слова: алюмінієві стопи, Цирконій, зміцнювач, модифікування, легування, рафінування.

The main aspects of strengthening aluminium alloys with zirconium are considered in detail in this work. As established, the improvement of the mechanical properties of aluminium alloys with zirconium occurs not only due to the grinding of the grains of the solution of the main alloying component

Corresponding author: Dmytro Viktorovych Ivanchenko
E-mail: cortdm77@gmail.com

National Technical University of Ukraine ‘Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute’
37, Prosp. Peremohy, UA-03056 Kyiv, Ukraine
**Technical Centre, N.A.S. of Ukraine,*
13, Pokrovs’ka Str., UA-04070 Kyiv, Ukraine

Citation: D. V. Ivanchenko and D. S. Leonov, Strengthening of Aluminium Alloys with Zirconium, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, 45, No. 7: 901–907 (2023) (in Ukrainian). DOI: [10.15407/mfint.45.07.0901](https://doi.org/10.15407/mfint.45.07.0901)

in aluminium, but also by the refining effect of zirconium that is purifying the aluminium alloys from hydrogen. In addition, the strengthening of aluminium alloys with zirconium is achieved by preventing the appearance of undesirable brittle phases, for example, Mg_2Al_3 , Mg_5Al_8 , in alloys of the Al–Mg system that is achieved by the injection of zirconium.

Key words: aluminium alloys, zirconium, reinforcing agent, modification, alloying, refining.

(Отримано 5 квітня 2023 р.; остаточн. варіант — 13 квітня 2023 р.)

1. ВСТУП

Найбільш дієвим способом поліпшення механічних властивостей алюмінієвих стопів систем Al–Mg, Al–Cu та багатокомпонентних систем на їхній основі є модифікування та легування. Ефективним зміцнювачем алюмінієвих стопів, співставним зі Скандієм, Титаном і лігатурою Титан–Бор, є Цирконій. Проте відомо [1], що ефективність Цирконію у якості зміцнювача за введення його у склад вищевказаних алюмінієвих стопів є різною. Важливою є і послідовність введення Цирконію у розтопи алюмінієвих стопів. З метою уникнення утворення силіцидів у стопах системи Al–Si Цирконій слід вводити у розтоп на основі алюмінію перед введенням Силіцію. Нез’ясованим також залишається питання: в наслідок чого здійснюється найбільший ефект зміцнення? У теперішній час є декілька пояснень різної ефективності Цирконію як зміцнювача алюмінієвих стопів. Чи відбувається зміцнення алюмінієвих стопів Цирконієм, насамперед, завдяки його дії у якості зародкоутворювального модифікатора чи може зміцнення відбуватися за його використання у якості легувального елементу алюмінієвих стопів, а, можливо, Цирконій як гідридоутворювальний елемент може справляти рафінувальну дію на алюмінієві стопи та таким чином зміцнювати їх? Всі ці питання вимагають узагальнення того, що відбувається за введення Цирконію у алюмінієві стопи та вказують на те, що зміцнення алюмінієвих стопів Цирконієм є складним, багатоплановим процесом. Метою роботи є узагальнення сучасних уявлень про зміцнення алюмінієвих стопів Цирконієм.

2. ЗМІЦНЕННЯ АЛЮМІНІЄВИХ СТОПІВ ЦИРКОНІЄМ

Вважається, що зміцнювальна дія Цирконію ґрунтується на утворенні за перитектичної реакції інтерметалідної сполуки Al_3Zr через охолодження розтопу, яка має параметри ґратниці $a = 0,407$ нм, $c = 1,732$ нм, що наближаються до параметрів ґратниці алюмінію $a = b = c = 0,405$ нм [2]. Однак в результаті перитектичного перетво-

рення в системі Al–Zr утворюється недостатня кількість первинних інтерметалідів для максимального подрібнення зерна. Перитектична реакція є тільки засобом утворення (за певних умов кристалізації стопу) в розтопі додаткової кількості дрібних частинок первинних інтерметалідів Al_3Zr .

Кількість частинок інтерметалідів, що виникають у процесі перитектичної реакції є прямо пропорційною температурному інтервалу між температурою перитектичного перетворення та температурою топлення алюмінію або розчину на його основі; тому можна прийняти за порівняльний критерій різницю між цими температурами — Δt . Величину Δt для деяких подвійних систем алюмінію з тяжкотопкими металами представлено у табл. 1.

Проте сполука Al_3Zr у стабільному стані, одержана в результаті кристалізації розтопу, не обов'язково виступає у якості зародка, оскільки не має повністю когерентного зв'язку з матрицею стопу, а до того ж кількість таких частинок стабільної фази Al_3Zr є недостатньою. Утворення ж сполуки Al_3Zr у метастабільному стані з кубічною ґратницею ($a = b = c = 0,407$ нм) пов'язане з наявністю у розтопі леґувальних компонентів, насамперед, Силіцію [3], і відбувається в результаті термічного оброблення. Таким чином, завданням технолога є одержання у стопі, що закристалізувався, пересиченого розчину Цирконію з наступним його розпадом під час термічного оброблення й утворенням центрів кристалізації Al_3Zr кубічної форми. На таких центрах відбувається рекристалізація стопу, яка, у свою чергу, супроводжується подрібненням зерен.

Відомо [4], що у лігатурі, яка використовується для модифікування алюмінійових стопів, майже весь Цирконій є зв'язаним у сполуку Al_3Zr , яка міститься у вигляді «голоку» окремої фази, з температурою топлення у 1577°C . Цирконій, який знаходиться у цій фазі, не є модифікатором зародкоутворювальної дії за кристалізації розтопу. Тому актуальним є введення Цирконію у складі комплексного флюсу, який забезпечує у результаті хемічних реакцій [5] введення Цирконію в розтоп в атомарному стані, що сприяє активному утворенню великої кількості дисперсних кристалів інтерметалідів,

ТАБЛИЦЯ 1. Величина різниці між перитектичною температурою у системах Al–Ti, Al–Ta, Al–Nb, Al–Zr, Al–V, Al–Cr і температурою топлення чистого алюмінію [1].

TABLE 1. The difference between the peritectic temperature in the Al–Ti, Al–Ta, Al–Nb, Al–Zr, Al–V, Al–Cr systems and the melting temperature of pure aluminium [1].

Стоп	Al–Ti	Al–Ta	Al–Nb	Al–Zr	Al–V	Al–Cr
$\Delta t, ^\circ\text{C}$	4,8	7,8	4,8	0,3	1,7	1,0

які теоретично можуть утворити у багато разів більше зародків центрів кристалізації, ніж за введення Цирконію із лігатур.

На відміну від вищевказаного ряд учених [6] дають інше пояснення процесу зміцнення алюмінієвих стопів Цирконієм. Так, М. В. Мальцевим і Е. А. Зарумом було проведено дослідження, сутність яких полягає у додаванні Zr із лігатури Al–Zr в алюміній-вомагнійові стопи (до 10% Mg). Встановлено, що в присутності Цирконію дендрити алюмінію мали більш тонку будову з подрібненою фазою β (Mg_5Al_8); причому Цирконій був розташований в основному на межах зерен у складі сполуки, близької за хемічним складом до Al_3Zr . Показано, що Цирконій концентрується поблизу поверхні дендриту й утворює перешкоду для підведення атомів рідини та запобігає процесу утворення крихкої фази β (Mg_5Al_8). Для перевірки цієї гіпотези було проведено дослідження введення Цирконію у стоп системи Al–Mg–Si у складі комплексного флюсу. Встановлено, що процес зміцнення зводився не тільки до незначного подрібнення зерен розчину Мангану та Силіцію в алюмінії під час кристалізації розтопу, але і до запобігання утворенню крихкої фази Mg_5Al_8 , зосередженої по межах зерен, шляхом заміщення у цій хемічній сполуці атомів Мангану атомами Цирконію (рис. 1).

Хемічний склад структурних складових наведено у табл. 2–4.

Інший механізм ґрунтується на зміцненні завдяки рафінуванню розчину основного легувального елементу того чи іншого алюміні-

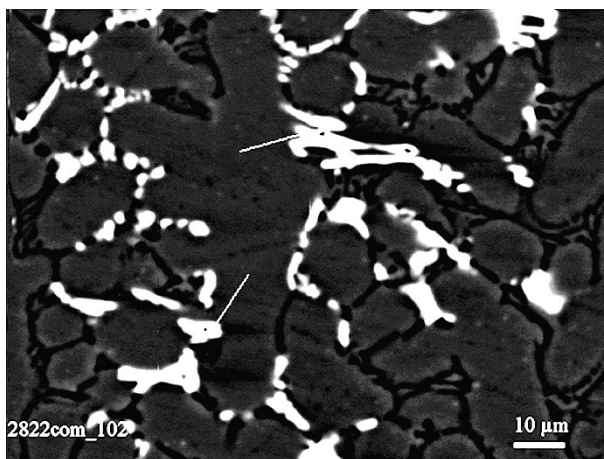


Рис. 1. Структура зразка алюмінійвомагнійового ливарного стопу системи Al–Mg–Si (темна складова на межах зерен — Mg_2Si , світла складова — включення, що мають у своєму складі Mg, Al, Zr).

Fig. 1. The structure of a sample of an aluminium–magnesium cast alloy of the Al–Mg–Si system (the dark component at the boundaries of Mg_2Si grains, the light component—inclusions containing Mg, Al, Zr).

ТАБЛИЦЯ 2. Хемічний склад частинки № 1.**TABLE 2.** Chemical composition of particle No. 1.

Елемент	Інтенсивність	Вміст, %
MgK	4882	8,89
AlK	28587	72,53
SiK	382	0,53
ZrL	2557	18,05
Sum		100,00

ТАБЛИЦЯ 3. Хемічний склад частинки № 2.**TABLE 3.** Chemical composition of particle No. 2.

Елемент	Інтенсивність	Вміст, %
MgK	5962	8,96
AlK	35354	74,46
SiK	502	0,66
ZrL	2458	15,92
Sum		100,00

ТАБЛИЦЯ 4. Розчин стопу системи Al–Mg–Si.**TABLE 4.** Al–Mg–Si system alloy solution.

Елемент	Інтенсивність	Вміст, %
MgK	4148	4,16
AlK	66203	95,10
SiK	544	0,74
ZrL	–69	0,00
Sum		100,00

йового стопу.

Відомо [7, 8], що під час кристалізації алюмінійовокремнійової евтектики відбувається інтенсивне виділення Гідрогену з α -фази. Він блокує зростання зародків не тільки алюмінійової, але і крем-

нійової фаз, що приводить до кристалізації значних за розмірами кристалів α -фази й евтектики за затвердіння силуміну. Тому для модифікування їх необхідні активні високотемпературні гідридоутворювальні елементи-модифікатори, які могли б усунути газоевтектичну блокаду зростаючих зародків α -фази. Цими модифікаторами служать: Ti, Zr, Sr, Sb, Na. Головна їхня роль — зв'язувати молекулярний водень, який виділяється з α -фази в гідриди. Це сприяє утворенню та розвитку зародків алюмінійової фази й евтектики, що приводить до модифікування їх під час затвердіння силумінів. Для підтвердження цієї тези було проведено дослідження на вміст Гідрогену в алюмінійових стопах системи Al–Mg–Si, а саме, АМг11 та АМг5К, модифікованих сумішшю, що містить фторид Цирконію (рис. 2).

З діаграми, представленої на рис. 2, видно, що зі збільшенням вмісту фториду Цирконію, який вводиться до розтопу, вміст Гідрогену, розчиненого у вказаних стопах, зменшується, що побічно підтверджує запропонований механізм зміцнення силумінів. Тому слід вважати, що зміцнення алюмінійових стопів у цьому випадку буде визначатися рафінуванням зростаючих центрів кристалізації α -фази від розчиненого у розтопі Гідрогену.

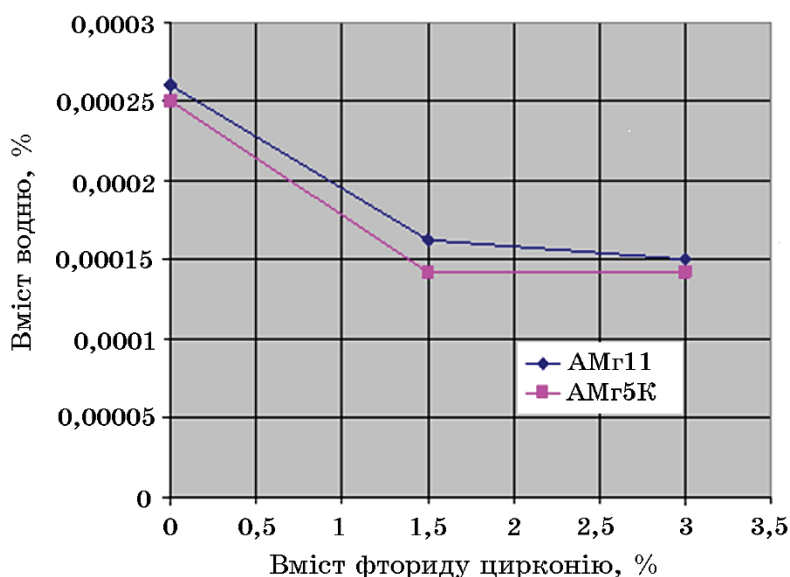


Рис. 2. Вміст Гідрогену в алюмінійовомагнійових стопах АМг11 і АМг5К, зміцнених Цирконієм із суміші, що містить фторид Цирконію.

Fig. 2. Hydrogen content in aluminium–magnesium alloys ‘АМг11’ and ‘АМг5К’ strengthened with zirconium from a mixture containing zirconium fluoride.

3. ВИСНОВОК

Встановлено, що зміцнення алюмінієвих стопів Цирконієм є багатоплановим, складним процесом, де Цирконій виступає подрібнювачем як первинних фаз за кристалізації, так і вторинних, одержаних в результаті термічного оброблення. Показано, що зміцнювальна дія Цирконію ґрунтується не тільки на подрібненні зерен, але й на запобіганні появі небажаних крихких фаз, наприклад, Mg_5Al_8 , у стопах системи Al–Mg та рафінуванню основного розчину алюмінієвих стопів від Гідрогену.

ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА

1. В. И. Напалков, С. В. Махов, *Легирование и модифицирование алюминия и магния* (Москва: МИСиС: 2002).
2. А. М. Верховлюк, А. А. Щерецкий, В. Л. Лахненко, А. В. Назаренко, *Литье и металлургия*, **3**, спецвып.: 68 (2013).
3. L. Litynska, D. Abou-Ras, G. Kistorz, and J. Dutkiewicz, *J. Microsc.*, **223**: 182 (2006).
4. В. И. Напалков, С. В. Махов, Д. А. Попов, *Металловедение и термическая обработка металлов*, **10**, № 676: 18 (2011).
5. Stefan Kavecky, Pavol Stefanik, and Pavol Sebo, *Kovové Materiály*, **36**, č. 5: 358 (1998).
6. М. В. Мальцев, *Модифицирование структуры металлов и сплавов* (Москва: Металлургия: 1964).
7. А. Б. Килин, *Литейное производство*, **8**: 21 (2002).
8. В. Ю. Стеценко, *Литье и металлургия*, **4**: 68 (2009).

REFERENCES

1. V. I. Napalkov and S. V. Mahov, *Legirovanie i Modifitsirovanie Alyuminiya i Magniya* (Moskva: MISiS: 2002) (in Russian).
2. A. M. Verkhovlyuk, A. A. Shcheretskiy, V. L. Lakhnenko, and A. V. Nazarenko, *Lit'yo i Metallurgiya*, **3**: 68 (2013) (in Russian).
3. L. Litynska, D. Abou-Ras, G. Kistorz, and J. Dutkiewicz, *J. Microsc.*, **223**: 182 (2006).
4. V. I. Napalkov, S. V. Makhov, and D. A. Popov, *Metallovedenie i Termicheskaya Obrabotka Metallov*, **10**: No. 676: 18 (2011) (in Russian).
5. Stefan Kavecky, Pavol Stefanik, and Pavol Sebo, *Kovové Materiály*, **36**, č. 5: 358 (1998).
6. M. V. Mal'tsev, *Modifitsirovanie Struktury Metallov i Splavov* (Moskva: Metallurgiya: 1964) (in Russian).
7. A. B. Kilin, *Liteynoye Proizvodstvo*, **8**: 21 (2002) (in Russian).
8. V. Yu. Stetsenko, *Lit'yo i Metallurgiya*, **4**: 68 (2009) (in Russian).

PACS numbers: 43.35.Fj, 61.72.Ff, 62.20.Qp, 62.80.+f, 68.55.J-, 81.65.-b, 83.10.Tv

Вплив ультразвукового ударного оброблення на структуру та властивості стоматологічного стопу Co–Cr–Mo–W, одержаного 3D-друком

А. П. Бурмак*, С. М. Волошко*, Б. М. Мордюк^{*,**}, М. О. Васильєв^{**},
В. І. Закієв^{*,***}, М. М. Ворон^{****}, П. О. Гурін^{*****}

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

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

***Національний авіаційний університет,
просп. Любомира Гузара, 1,
03058 Київ, Україна

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

*****Національний університет охорони здоров'я України імені П. Л. Шупика,
вул. Дорогожицька, 9,

Corresponding author: Mykhaylo Oleksiyovych Vasylyev
E-mail: vasil@imp.kiev.ua

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

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

***National Aviation University,
1 Lyubomyr Huzar Ave., UA-03058 Kyiv, Ukraine

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

*****P. L. Shupyk National Healthcare University of Ukraine,
9 Dorohozhytska Str., UA-04112 Kyiv, Ukraine

Citation: A. P. Burmak, S. M. Voloshko, B. M. Mordyuk, M. O. Vasylyev, V. I. Zakiev, M. M. Voron, and P. O. Guryin, Influence of Ultrasonic Impact Treatment on Structure and Properties of 3D-Printed Co–Cr–Mo–W Dental Alloy, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, 45, No. 7: 909–934 (2023) (in Ukrainian). DOI: [10.15407/mfint.45.07.0909](https://doi.org/10.15407/mfint.45.07.0909)

04112 Київ, Україна

Досліджено механічні характеристики, фазовий склад, залишкові макроскопічні напруження та топографію поверхні стопу Co–Cr–Mo–W, виготовленого 3D-друком за допомогою селективного лазерного топлення порошку та модифікованого ультразвуковим ударним обробленням (УЗУО) в інертному середовищі. Встановлено взаємозалежність між механічними властивостями модифікованих поверхневих шарів і їхнім структурно-фазовим станом після впливу УЗУО різної тривалості (20–60 с). Максимальний ефект зміцнення поверхневого шару стопу Co–Cr–Mo–W (у 1,5 рази) досягається після УЗУО впродовж 30 с і зумовлений формуванням стискальних напружень першого роду (-510 МПа, що у $\cong 5,5$ разів вище порівняно з вихідним станом), зменшенням розмірів кристалітів ε - (80 нм) і γ - ($\cong 140$ нм) фаз, а також збільшенням вмісту ε -фази від 5% до 95% за рахунок мартенситного перетворення. Шорсткість модифікованої поверхні після оптимального режиму УЗУО (30 с) має параметри, які практично не відрізняються від вихідного полірованого стану ($R_a = 2,66$ мкм і $R_z = 0,52$ мкм). Підвищення мікротвердості та зносостійкості поверхневих шарів доводить можливість застосування УЗУО і в якості ефективного методу локального (поверхневого) пост-оброблення медичних виробів із 3D-друкованого стопу Co–Cr–Mo–W.

Ключові слова: 3D-друк, селективне лазерне топлення, ультразвукове ударне оброблення, структурно-фазовий склад, механічні властивості, зносостійкість, ортопедія.

The mechanical characteristics, phase composition, residual macroscopic stresses, and surface topography of the Co–Cr–Mo–W alloy manufactured by 3D printing using laser bed-powder fusion and modified by ultrasonic impact treatment (UIT) in an inert environment are studied. The interrelation between the mechanical properties of the modified surface layers and their structural and phase state after UIT of different durations (20–60 s) is established. The maximum hardening of the surface layer of the Co–Cr–Mo–W alloy (by 1.5 times) is achieved after UIT for 30 s and is caused by the formation of compressive stresses of the first kind (-510 MPa, which is $\cong 5.5$ times higher as compared to the initial state), a decrease in the crystallite sizes of the ε - (80 nm) and γ - ($\cong 140$ nm) phases, as well as an increase in the content of the ε -phase from 5% to 95% due to the martensitic transformation. The roughness of the modified surface after the optimal UIT regime (30 s) has parameters that practically do not differ from the initial polished state ($R_a = 2.66$ μm and $R_z = 0.52$ μm). The increase in microhardness and wear resistance of the surface layers proves the possibility of using UIT as an effective method for local (surface) post-treatment of medical products made of 3D-printed Co–Cr–Mo–W alloy.

Key words: 3D printing, selective laser melting, ultrasonic impact treatment, structural-phase composition, mechanical properties, wear resistance, orthopaedics.

(Отримано 29 травня 2023 р.; остаточн. варіант — 5 липня 2023 р.)

1. ВСТУП

Стопи системи Co–Cr–Mo є сучасними металевими біоматеріалами, які в даний час ефективно використовуються в ортопедичній стоматології та для протезування опорно-рухової системи на рівні з титановими стопами [1, 2].

Для Co–Cr–Mo-стопів характерне оптимальне поєднання функціональних властивостей, таких як в'язкість до руйнування, міцність і біосумісність. Завдяки високій корозійній і зносостійкості їх широко використовують у якості матеріалів для частково знімних протезів, незнімних зубопротезів, а також для штучних протезів тазостегнових суглобів [3–7].

Стосовно стопів Co–Cr–Mo–W, то на сьогодні вже накопичено позитивний досвід використання їх для одержання зразків коронарних стентів у вигляді тонкостінних трубок з товщиною стінки у 0,11–0,16 мм і зовнішнім діаметром у 1,4–2,8 мм [8]. Завдяки високим механічним властивостям цих стопів вдається забезпечити необхідну радіальну цупкість конструкції стентів навіть за малих значень діаметра та товщини.

Властивості стопів Co–Cr–Mo–W забезпечуються твердорозчинним і дисперсійним зміцненнями за рахунок утворення карбідів $M_{23}C_6$. Тип, розмір та об'ємна частка карбідів залежать від умов твердіння, а також від хемічного складу. Згідно з бінарною фазовою діаграмою системи Co–Cr, Хром має високу розчинність у твердому кобальті; ці елементи утворюють тверді розчини з високим вмістом Co: фазу γ -Co з кристалічною структурою ГЦК та фазу ε -Co з кристалічною структурою ГЦП. Фаза ε -Co твердіша, ніж фаза γ -Co, і поліпшує механічні властивості. Утворення ε -фази відбувається за мартенситним механізмом. Повідомляється, що наявність W у складі стопу стабілізує ε -фазу в матриці.

Незважаючи на високі механічні властивості таких стопів, катіони Co та Cr, які потрапляють у кров, стають шкідливими для пацієнтів [9]. Тому зазвичай необхідне оброблення поверхні для формування пасивної оксидної плівки та забезпечення поверхневого бар'єра, що обмежує корозію цих стопів [10, 11].

Традиційно для виготовлення зубних протезів зі стопів на основі кобальту використовуються процеси литва та гарячого кування. Але деталі із складною геометрією форми, що виготовляються литвом, мають недостатньо високу міцність. Міцність деталей, одержаних пластичною деформацією, може бути набагато вищою; однак шляхом кування важко одержати деталі складної геометричної форми. Ці методи достатньо складно застосовувати для виготовлення

стоматологічних та ортопедичних виробів зі стопів на основі Co–Cr, які важче піддаються литву, ніж кошовні стопи, через вищу температуру топлення (1623–1723 К). Крім того, подальше оброблення ускладнюється через їхню твердість і схильність до спотворень під час затвердіння [12, 13].

Щоб уникнути проблем, які виникають у процесі литва та штампування, на даний момент застосовуються технології адитивного виробництва (3D-друк) як новий більш ефективний спосіб для виготовлення стоматологічних виробів, серед яких можна виділити 3D-технологію селективного лазерного топлення (СЛТ, SLM) порошку.

Останні публікації [14–18] свідчать, що 3D-друк забезпечує ефективну та швидку техніку цифрового проектування та виготовлення біосумісних металевих каркасів для складних зубних протезів із поліпшеними фізичними та хемічними властивостями, такими як міцність, довговічність і стійкість до корозії. Протези, виготовлені зі стопів Co–Cr за допомогою СЛТ, мають ліпшу стійкість до корозії та вищу міцність порівняно з протезами, виготовленими за допомогою традиційних методів. Це пояснюється тим, що, на відміну від традиційних методів, СЛТ зумовлює формування більш досконалої мікроструктури, яка додатково поліпшує функціональні властивості виробів. Повне локальне топлення та швидка кристалізація також уможливають мінімізувати залишкові дефекти та пористість. В результаті процес СЛТ веде до одержання щільного матеріалу з однорідною дрібнозернистою мікроструктурою [14, 18]; вплив карбідів на твердість СЛТ-виробів незначний порівняно із литими зразками, оскільки за високошвидкісних процесів виготовлення зразків кількість карбідів надзвичайно мала.

До проблем, які гальмують розвиток і широке застосування деталей, одержаних за технологією 3D-друку, та вимагають подальших експериментальних досліджень, належать такі: анізотропія мікроструктури та механічних властивостей; макродефекти, у тому числі дефекти неповного стоплення, пори, шорсткість поверхні та високий рівень залишкових напружень розтягу. Ці дефекти значною мірою понижують втомну довговічність металевих 3D-виробів. В даний час залишкові дефекти та напруження в основному усуваються подальшим термічним обробленням і механічною деформацією, що уможливорює поліпшити комплекс механічних властивостей (межу плинності, міцність на розтяг, пластичність і довговічність).

Одним з ефективних сучасних способів модифікування поверхні, усунення поверхневих макродефектів і залишкової поруватості, пониження рівня залишкових напружень розтягу та поліпшення корозійних властивостей широкого кола матеріалів вважається такий метод інтенсивної пластичної деформації як ультразвукове

ударне оброблення (УЗУО) поверхні виробів [19–21]. УЗУО дає змогу змінювати дислокаційну структуру матеріалу, підвищувати густину дислокацій, подрібнювати зерна та субзерна до нанорозмірів, збільшувати кути дезорієнтації дислокаційних фрагментів, ефективно впливати на механічні властивості стопів [22]. Ультразвукове деформування значно меншою мірою змінює властивості всього об'єму оброблюваного матеріалу. Але багато експлуатаційних властивостей металевих матеріалів залежать від структури та властивостей саме поверхні, які визначають довговічність матеріалів до їх руйнування. Тому застосування методів поверхневої інтенсивної пластичної деформації (ІПД) зазвичай достатньо для подрібнення зерен і, отже, для збільшення несної здатності конструкційних матеріалів.

Вперше модифікування структури литого стопу Co-28Cr-6Mo і поліморфні перетворення під дією УЗУО тривалістю у 30–120 с досліджено в [23]. Показано можливість істотного підвищення мікротвердості та корозійних властивостей, пов'язаного із структурними чинниками. Детально обговорюється мартенситне $\gamma \rightarrow \epsilon$ -фазове перетворення, індуковане інтенсивною пластичною деформацією, та різні механізми такої деформації стопу Co-Cr-Mo внаслідок УЗУО. В роботі [24] показано, що УЗУО тривалістю у 30 с сприяє збільшенню об'ємної частки мартенситної ГЦП ϵ -фази удвічі, підвищенню поверхневої мікротвердості на 30% і поліпшенню корозійної стійкості в розчині штучної слини порівняно з відшліфованим стопом.

Метою даної роботи є дослідження впливу ультразвукового ударного оброблення на зміни структурно-фазового складу та механічних властивостей стоматологічного стопу Co-Cr-Mo-W , виготовленого 3D-друком за технологією селективного лазерного топлення.

2. МЕТОДИКА ЕКСПЕРИМЕНТУ

Зразки стопу Co-Cr-Mo-W (табл. 1) у вигляді монолітного кубу розмірами $1 \times 1 \times 1$ см і густиною у $8,4 \text{ г/см}^3$ одержано за технологією СЛТ на 3D-принтері Alfa-150D компанії ТОВ «АЛТ України». Принципова схема 3D-друку та технічні характеристики використаного 3D-принтера наведено в [25]. Як вихідний матеріал використовувався сферичний порошок стопу Co-Cr-Mo-W з розмірами частинок у діапазоні 15–45 мкм. Пристрій Alfa-150D з розмірами робочого поля $150 \times 150 \times 180$ мм був оснащений волоконним ітербієвим лазером з повітряним охолодженням і номінальною потужністю у 200 Вт; діаметер лазерного променя $\cong 45$ мкм, а довжина хвилі — 1070 ± 2 нм. Параметри, використані для виготовлення зразків: швидкість сканування — 500 мм/с, товщина шару — 25 мкм, а віддаль штрихування — 150 мкм. Після виготовлення від

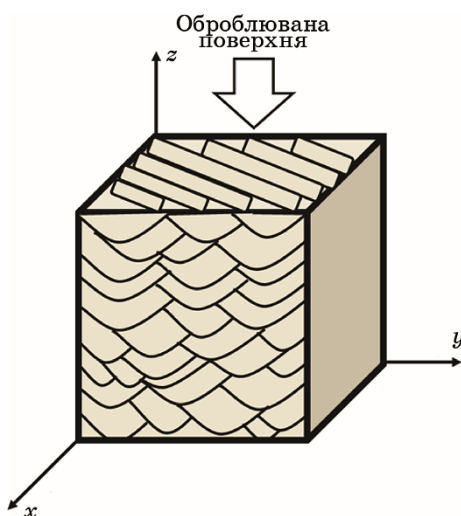
ТАБЛИЦЯ 1. Хемічний склад зразків Co–Cr–Mo–W, одержаних за технологією СЛТ.**TABLE 1.** Chemical composition of Co–Cr–Mo–W samples obtained by SLM technology.

Вміст, % ваг.									
Co	Cr	Mo	W	C	Si	Fe	Ni	Cd	Al
Основа	27,32	6,18	5,28	≤ 0,1	0,5–1,5	≤ 1	≤ 0,1	≤ 0,02	≤ 0,1

зразка відрізали пластину товщиною у 2 мм перпендикулярно до осі z , як показано на рис. 1, і надалі проводили УЗУО верхньої площини xu безпосередньо після 3D-друку.

Ультразвукове ударне оброблення проводилося в інертному середовищі газу аргону з частотою ультразвукового перетворювача у 21 кГц і амплітудою у 20 мкм за методикою [26, 27].

Використовувався ультразвуковий генератор потужністю у 0,3 кВт із частотою у 21,7 кГц, підключений до ультразвукового приладу, та низькочастотний генератор, що забезпечував зворотньо-поступний рух утримувача зразка із низькою частотою (15 Гц). За цієї схеми навантаження поверхня зразка піддавалася повторюваним ковзним ударами бойком, розташованим у спеціальній ударній головці між ним і ультразвуковим генератором. Індукована частота ударів становила $\cong 3$ кГц. У цьому дослідженні нормальна та

**Рис. 1.** Схема 3D-зразка, що оброблювався УЗУО.**Fig. 1.** Scheme of a 3D sample processed by UIT.

поперечна складові навантаження підтримувалися рівними шляхом вибору відповідних частот і амплітуди ультразвукового приладу та тримача зразка (швидкість руху бойків була близько 3 м/с). Таким чином, оброблюваний зразок піддавався різноспрямованим ковзним ударам, які викликають найбільшу деформацію у самому верхньому поверхневому шарі. Тривалість оброблення змінювалася від 20 с до 60 с і обиралася з урахуванням результатів, одержаних в [23, 24].

Ступінь ефективної деформації $\bar{\varepsilon}$ оцінювали за зміною геометричних розмірів зразків, а величину деформаційного розігрівання ΔT визначали із врахуванням фізичних властивостей (теплоємність, теплопровідність, густина) оброблюваного матеріалу [27, 28]:

$$\bar{\varepsilon} = \frac{\sqrt{2}}{3} ((\varepsilon_1 - \varepsilon_2)^2 + (\varepsilon_2 - \varepsilon_3)^2 + (\varepsilon_3 - \varepsilon_1)^2)^{1/2}, \quad (1)$$

де $\varepsilon_1 = (h_0 - h_p)/h_0$, $\varepsilon_2 = (d_{02} - d_{p2})/d_{02}$ і $\varepsilon_3 = (d_{03} - d_{p3})/d_{03}$ — основні деформації, h_0 і d_0 — вихідні розміри зразка, h_p і d_p — розміри зразка після оброблення,

$$\Delta T = \frac{\eta A_D}{c_V m \rho} = \frac{\eta}{c_V m \rho} \iiint_V \sigma_{0,2} \bar{\varepsilon} d\varepsilon, \quad (2)$$

де A_D — робота деформації, H_μ — мікротвердість, яка приблизно складає потрібну межу плинності ($H_\mu \approx 3\sigma_{0,2}$), $c_V = 450$ Дж/(кг·К) — питома теплоємність деформованого матеріалу, $\rho = 8,4$ г/см³ — його густина, m — маса, $\eta \approx 0,9$ коефіцієнт, який враховує частку роботи деформації, що перетворюється на тепло [29].

Вимірювання мікротвердості поверхні та за товщиною модифікованого шару проводилося за допомогою приладу ПМТ-3М із навантаженням у 100 г та 50 г відповідно.

За величиною мікротвердості H_μ з урахуванням табличних значень Пуассонова коефіцієнта ($\nu = 0,31$) та модуля Юнга ($E = 210$ МПа) розраховано межу плинності $\sigma_{0,2}$ (3) [30], характеристику пластичності за Ю. В. Мільманом δ_H (4), межу міцності σ_s (5) [31, 32], пружну деформацію ε_e (6) та пластичну деформацію ε_p (8) [33]:

$$0,33 H_\mu \approx \sigma_{0,2} \text{ (ГПа)}, \quad (3)$$

$$\delta_H = 1 - 14,3(1 - \nu - 2\nu^2) H_\mu / E, \quad (4)$$

$$\sigma_s = H_\mu / \left(0,28 + 0,6 \ln \left[\frac{3E}{4 + \nu\sigma_{0,2}} \right] \right), \quad (5)$$

$$\varepsilon_e = -1,08(1 - \nu - 2\nu^2) H_\mu / E. \quad (6)$$

Для Віккерсова індентора кут при вершині піраміди становить

$\gamma_1 = 68^\circ$ (HM — твердість за Мейєром); тому пластична деформація ε_p за даними індентування становитиме

$$H_\mu = HM \sin \gamma_1, \quad (7)$$

$$\varepsilon_p = -\ln(1 + (\operatorname{ctg} \gamma_1 - 1,77 HM / E)^2)^{1/2}. \quad (8)$$

Дослідження мікроструктури проведено за допомогою металографічного тринокулярного мікроскопа iScore IS.1053-PLMi зі збільшенням у $\times 200$ та $\times 500$ крат. Для цього поліровані зразки стопу Co–Cr–Mo піддавали електролітичному щавленню в спиртовому розчині 15% H_2SO_4 , 5% HNO_3 , 2% HCl . Щавлення проводили за напруги у 9 В і сили струму у 350 мА впродовж 10–15 с.

Для рентгеноструктурних досліджень використано дифрактометр Rigaku Ultima IV (випромінення CuK_α): інтервал кутів $2\theta = 20^\circ - 100^\circ$, крок реєстрації — $0,04^\circ$, час витримки в точці — 2 с. Для аналізу одержаних рентгенівських спектрів, розрахунку розміру областей когерентного розсіяння (ОКР), ступеня деформації кристалічної ґратниці (ε) та кількісної фазової аналізу використано програмне забезпечення PDXL, міжнародну базу даних дифракції ICDD (PDF-2) та відкриту базу кристалографічних даних COD. Усі рентгеноструктурні дослідження проводилися для поверхневої площини xy безпосередньо після 3D-друку зразків і після УЗУО цієї ж самої поверхні за різними режимами.

Кількісний вміст ε - і γ -фаз в досліджуваних зразках визначено за формулою Saude та Gillaud [34]:

$$V_\varepsilon = 1 - \frac{I_{(200)}^{\text{ОЦК}}}{I_{(200)}^{\text{ОЦК}} + 0,45 I_{(101)}^{\text{ГЦП}}} \times 100. \quad (9)$$

Визначення величини напружень першого роду проведено методом $\sin^2 \psi$ за методом side-inclination. Величину залишкових макроскопічних напружень у ε -фазі після УЗУО проведено за зміною кутового положення дифракційного максимуму (103) для значень кутів $\psi = 0^\circ, -10^\circ, -20^\circ, -30^\circ, -40^\circ$, а у вихідному стані (через малий об'ємний вміст ε -фази) — дифракційного максимуму (102) та значень кутів $\psi = 0^\circ, -5^\circ, -10^\circ, -20^\circ, -30^\circ$. Величину залишкових макроскопічних напружень в γ -фазі проведено за зміною кутового положення дифракційного максимуму (200) для значень кутів $\psi = 0^\circ, -5^\circ, -10^\circ, -20^\circ, -30^\circ$.

Обробку одержаних спектрів проведено з використанням програмного забезпечення Rigaku Residual Stress Analysis.

Порівняльна оцінка трибологічних властивостей зразків у вихідному стані та після УЗУО проводилася на універсальному мікро/нанотвердомірі «Micron-Gamma» [35, 36] методом статичної склерометрії конічним діамантовим індентором, що має радіус за-

округлення у 50 мкм; швидкість переміщення моторизованого предметного столу складала 20 мкм/с. Під час склерометричних випробувань нормальне навантаження на індентор зростало зі швидкістю у 500 мН/с до максимального значення у 500 мН, за якого формувалася подряпина на поверхні досліджуваних зразків довжиною у 190 мкм, з розвантаженням на фінальній стадії зі швидкістю у 500 мН/с.

Визначення параметрів відновленої глибини подряпин, сформованих на поверхні зразків після проведення склерометричних випробувань, реалізовано наступним чином: реєстрація вихідної профілограми ділянки поверхні до нанесення подряпини з нормальним навантаженням на індентор у 0,5 мН (pre-scan), нанесення подряпини з максимальним нормальним навантаженням на індентор у 500 мН (scratching), реєстрація профілограми сформованої подряпини з нормальним навантаженням на індентор у 0,5 мН (post-scan), визначення глибини профілю сформованої подряпини шляхом віднімання зареєстрованої глибини профілю сформованої поверхні від вихідного значення.

Оцінка впливу тривалості УЗУО на мікрогеометричні параметри рельєфу поверхні зразків здійснювалася з використанням інтерференційного профілометра «Micron-beta». Прилад був спроектований за Майкельсоноювою схемою, а принцип його роботи ґрунтується на інтерферометрії білого світла. Профілометр «Micron-beta» уможливорює реєструвати рельєф поверхні та визначати параметри шорсткості безконтактним методом.

3. РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

Як було показано раніше авторами [37, 38], стопи на основі Co–Cr, що одержуються за технологією СЛТ, на відміну від ливарних стопів, мають тонку комірчасту мікроструктуру внаслідок істотних градієнтів температури в процесі топлення та подальшого швидкого охолодження під час 3D-друку. В результаті формується щільний матеріал з однорідною дрібнозернистою мікроструктурою та мінімальною кількістю дефектів і пор.

Рівноважна структура стопів Co–Cr–Mo–W містить дві основні фази: ε -фазу з ГЦП-ґратницею та γ -фазу з ГЦК-ґратницею. Відповідно до фазової діаграми, ε -фаза є більш стабільною за кімнатної температури, але, як показано в роботах [14, 38], перетворення ГЦК- у ГЦП-ґратницю мало коли відбувається за нормальних умов охолодження. Це перетворення може бути викликано загартуванням від температур, що відповідають області стабільності ГЦК-фази, шляхом старіння за температур у інтервалі 650–950°C або завдяки пластичній деформації [39, 40].

На рисунку 2 представлено морфологію поверхні стопу Co–Cr–

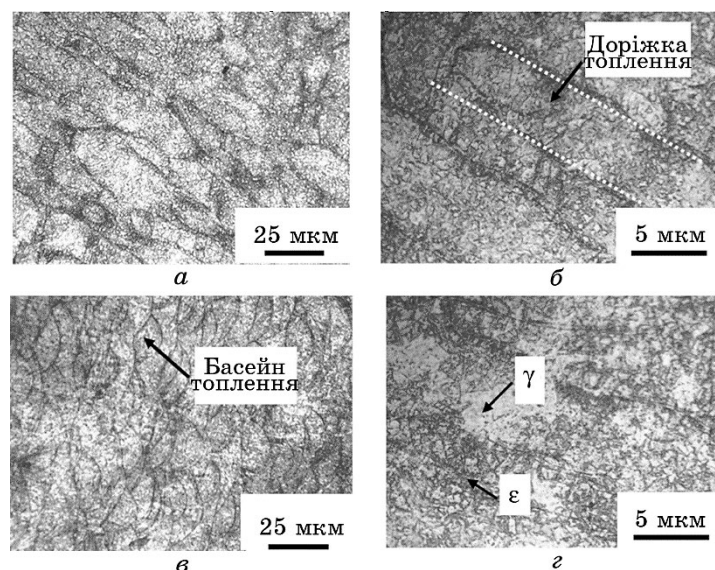


Рис. 2. Морфологія поверхні зразків стопу Co–Cr–Mo–W у вихідному стані: горизонтальна поверхня (а, б), бічні грані (в, г).

Fig. 2. Surface morphology of Co–Cr–Mo–W alloy samples in the initial state: horizontal surface (а, б), side faces (в, г).

Mo–W, одержаного за технологією СЛТ, у вихідному стані.

Для вихідних зразків на горизонтальній поверхні (площина xy) (рис. 2, а, б) та бічних гранях (площина xz) (рис. 2, в, г) спостерігається типова для СЛТ неоднорідна мікроструктура з окремими сегментами [18]. У площині xz сформовано мережу басейнів розтопу, які перекриваються. Спостережувана хвиляста морфологія за типом «риб'ячої луски» (fish-scale) [14] пов'язана із послідовним твердінням крапельних басейнів розтопу, що виникають під час процесу лазерного розтоплення порошку. На відміну від цього, у площині xy формуються доріжки розтопу напівциліндричної форми, що зумовлено процесом сканування лазерного променя поверхнею шару порошку [18].

Ультразвукове ударне оброблення в інертному середовищі застосовувалося для зміцнення поверхні стопу Co–Cr–Mo–W в площині xy безпосередньо після 3D-друку. На рисунку 3, а наведено залежність зміни мікротвердості поверхні залежно від тривалості УЗУО. У вихідному стані мікротвердість становить $\approx 3,73$ ГПа (навантаження — у 100 г); зі збільшенням тривалості оброблення величина мікротвердості зростає та сягає максимального значення у 5,43 ГПа після 30 с УЗУО. Тобто ефект зміцнення становить $\approx 1,6$ разів. Подальше збільшення тривалості оброблення до 60 с зумов-

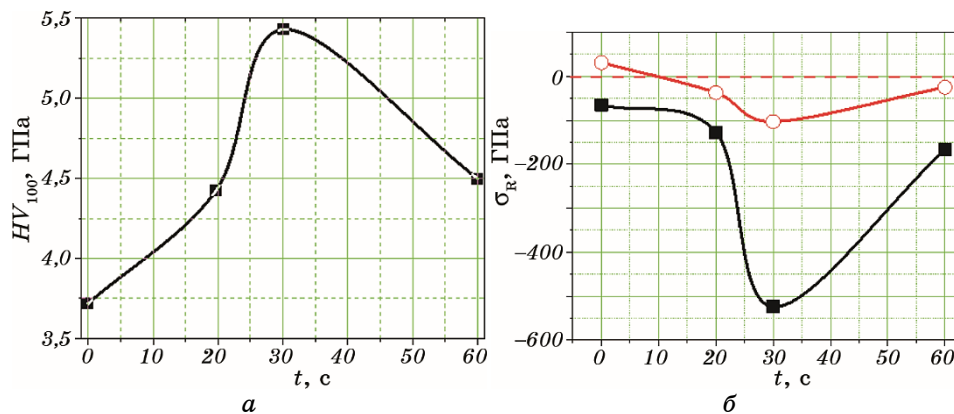


Рис. 3. Зміна мікротвердості (а) та величини залишкових напружень першого роду (γ -фаза (■) і ϵ -фаза (°)) (б) сплаву Co–Cr–Mo–W після УЗУО в інертному середовищі.

Fig. 3. Change in microhardness (a) and magnitude of residual stresses (γ -phase (■) and ϵ -phase (°)) (b) of Co–Cr–Mo–W alloy after UIT in an inert medium.

лює поступове зменшення мікротвердості.

Такий ефект спостерігається після УЗУО і для інших сплавів [22], що зумовлено процесами динамічної рекристалізації та повернення, спричиненими деформаційним розігріванням поверхневого шару, яке залежить від параметрів деформації та фізичних властивостей оброблюваного матеріалу [41, 42]. Оцінки величини деформаційного розігрівання згідно з виразом (2) дають значення $\Delta T = 185\text{--}305^\circ\text{C}$. Якщо порівнювати ці результати з даними [23] для ливарного сплаву Co–Cr–Mo після аналогічних режимів УЗУО, то можна зробити наступні висновки. Характер змін мікротвердості є близьким — максимальне значення мікротвердості відповідає 30 с оброблення, але воно є дещо меншим, ніж для 3D-сплаву, так само, як і вихідне значення. Це пов'язано як з особливостями методик виготовлення, так і з наявністю W в 3D-зразках.

Слід зазначити, що за літературними даними мікротвердість зразків після СЛТ має близькі значення: [43] — 3,51 ГПа, [44] — 3,25 ГПа, хоча в [45] зазначається, що області стовпчастої зернової структури можуть мати дещо меншу твердість ($\cong 3,41$ ГПа), ніж області з рівновісними зернами ($\cong 3,68$ ГПа).

За результатами мірювання мікротвердості для зразків сплаву Co–Cr–Mo–W розраховано межу плинності ($\sigma_{0,2}$), межу міцності (σ_s), характеристику пластичності (δ_H), пружну деформацію e_e та пластичну деформацію e_p (табл. 2).

Методом рентгеноструктурної аналізи, за методом $\sin^2\psi$ визначе-

ТАБЛИЦЯ 2. Механічні властивості та ступінь деформації поверхні зразків стопу Co–Cr–Mo–W.**TABLE 2.** Mechanical properties and degree of surface deformation of Co–Cr–Mo–W alloy samples.

Тривалість оброблення, с	$\sigma_{0,2}$, ГПа	σ_s , ГПа	δ_H	e_e , %	e_p , %
0	1,116	2,04	0,87	–0,010	–0,157
20	1,326	2,57	0,85	–0,011	–0,155
30	1,629	3,40	0,82	–0,014	–0,152
60	1,349	2,63	0,85	–0,012	–0,155

но рівень залишкових макроскопічних напружень першого роду для ε -фази стопу Co–Cr–Mo–W (рис. 3, б). У вихідному стані в стопі для ε -фази фіксується наявність напружень стиснення величиною близько –65 МПа. Після застосування УЗУО величина напружень стиснення починає стрімко зростати та досягає максимального рівня понад –510 МПа для тривалості впливу $\tau = 30$ с, що відповідає максимальному значенню мікротвердості. Подальше збільшення тривалості оброблення активує релаксаційні процеси, що супроводжуються зменшенням величини напружень стиснення.

У вихідному стані в стопі для γ -фази фіксується наявність напружень розтягу величиною близько 42 МПа. В процесі УЗУО напруження стиснення у γ -фазі спочатку зростають до –103 МПа (за тривалості оброблення у 30 с), а з подальшим збільшенням тривалості оброблення зменшуються, як і у випадку ε -фази. Менша величина напружень в γ -фазі порівняно з ε -фазою пов'язана із тим, що ГЦК-фаза є більш пластичною [46] порівняно з ГЦП-фазою. Таким чином, підвищення рівня напружень стиснення в поверхневому шарі 3D-друкованого стопу є одним з важливих чинників зміцнення під час УЗУО, так само, як і для ливарних стопів. Відомо, що саме напруження стиснення уможливають підвищити тріщиностійкість і втомну міцність матеріалів після УЗУО.

Для зразків стопу Co–Cr–Mo–W також визначено товщину модифікованого шару шляхом вимірювання мікротвердості за глибиною (рис. 4, а) із навантаженням у 50 г. Для цього значення навантаження величина мікротвердості 3D-друкованого стопу у вихідному стані є дещо більшою порівняно із навантаженням у 100 г і дорівнює 4,2 ГПа. У [46] для аналогічного навантаження це значення становить 4,76 ГПа.

Для різної тривалості УЗУО спостерігається і дещо відмінний характер змін мікротвердості за товщиною модифікованого шару. Можна виділити декілька областей із різною мікротвердістю: об-

ласть I (товщиною $y \cong 20$ мкм) максимального деформаційного зміцнення зі значеннями мікротвердості у 8,2–8,8 ГПа; перехідна область II (товщиною $y \cong 45$ мкм), для якої характерне різке зменшення мікротвердості; область III, що простягається на $\cong 50$ мкм; при цьому величина мікротвердості лінійно зменшується до значень вихідного стану (область IV). В цілому глибина модифікованого шару знаходиться в інтервалі від $\cong 100$ до $\cong 140$ мкм в залежності від тривалості оброблення. Звертає на себе увагу факт, що за даними оптичної металогрії на початкових етапах оброблення з тривалістю у 20 с зміцнення відбувається пошарово (рис. 4, б) відповідно до товщини шарів порошку під час СЛТ. Перший поверхневий «білий» шар є суцільним і має однакову товщину $y \cong 20$ мкм; під ним спостерігається менш деформована зона іншого відтінку (наближеного до області III). Нижче цього тонкого прошарку розташовується наступний неоднорідно зміцнений «білий» шар з хвилястими краями.

Після збільшення тривалості оброблення до 30 с, за якої спостерігається найбільше зростання мікротвердості поверхні, загальна

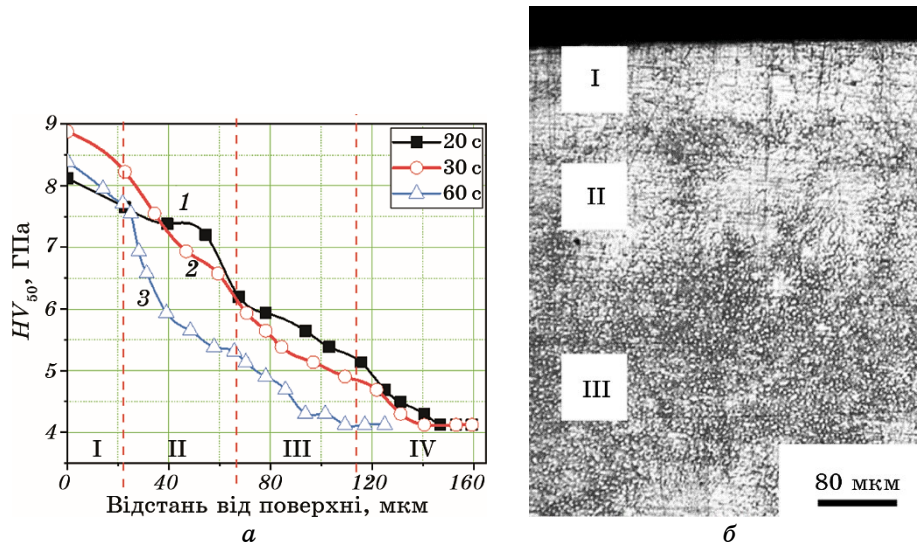


Рис. 4. Зміна мікротвердості сплаву Co–Cr–Mo–W після УЗУО за товщиною модифікованого шару: 1 — $\tau = 20$ с, 2 — $\tau = 30$ с, 3 — $\tau = 60$ с (а) та мікроструктура поперечного перерізу зміцненого шару після УЗУО ($\tau = 30$ с) (б).

Fig. 4. Change in the microhardness of the Co–Cr–Mo–W alloy after UIT according to the thickness of the modified layer: 1— $\tau = 20$ s, 2— $\tau = 30$ s, 3— $\tau = 60$ s (a) and cross section microstructure of the strengthened layer after UIT ($\tau = 30$ s) (b).

товщина модифікованого шару є також найбільшою ($\cong 140$ мкм), а характер зміни мікротвердості за глибиною цього шару є рівномірним і без різких перепадів значень. За даними оптичної металографії приповерхневий «білий» шар після такого режиму оброблення стає суцільним і вирівнюється за товщиною, має однорідну зміцнену структуру та високу мікротвердість як на поверхні, так і за поперечним перерізом.

На рисунку 5 представлено мікроструктуру області III зміцненого шару стопу Co–Cr–Mo–W після УЗУО в інертному середовищі різної тривалості. Можна зробити попередній висновок, що, порівняно із УЗУО упродовж 20 с (рис. 2, в, г), після 30 с оброблення спостерігається значне збільшення кількості ε -фази, яке нівелюється з подальшим збільшенням часу до 60 с.

Для підтвердження цього ефекту визначено кількісний фазовий склад зразків методом рентгеноструктурної аналізи. Аналіза проводилася з боку верхньої нешліфованої грані, яку показано на рис.

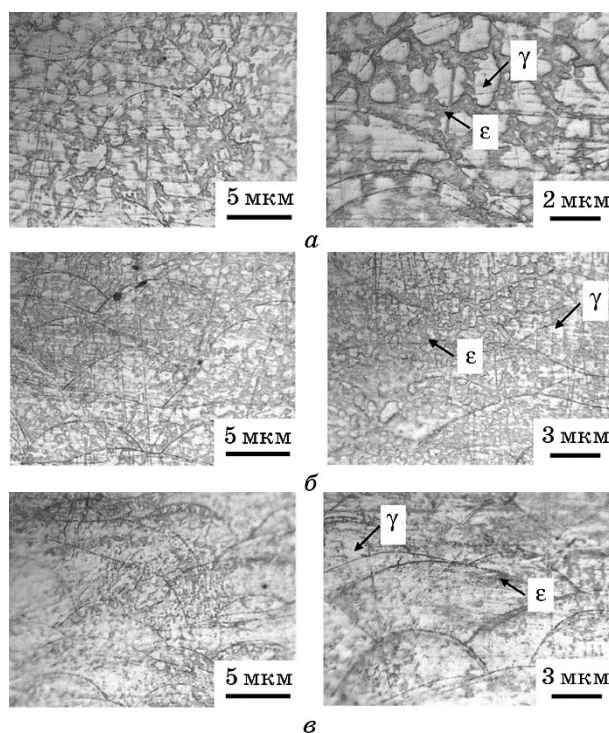


Рис. 5. Мікроструктура поперечного перерізу зміцненого шару стопу Co–Cr–Mo–W після УЗУО: $\tau = 20$ с (а), $\tau = 30$ с (б), $\tau = 60$ с (в).

Fig. 5. Cross-section microstructure of the hardened layer of the Co–Cr–Mo–W alloy after UIT: $\tau = 20$ s (a), $\tau = 30$ s (b), $\tau = 60$ s (c).

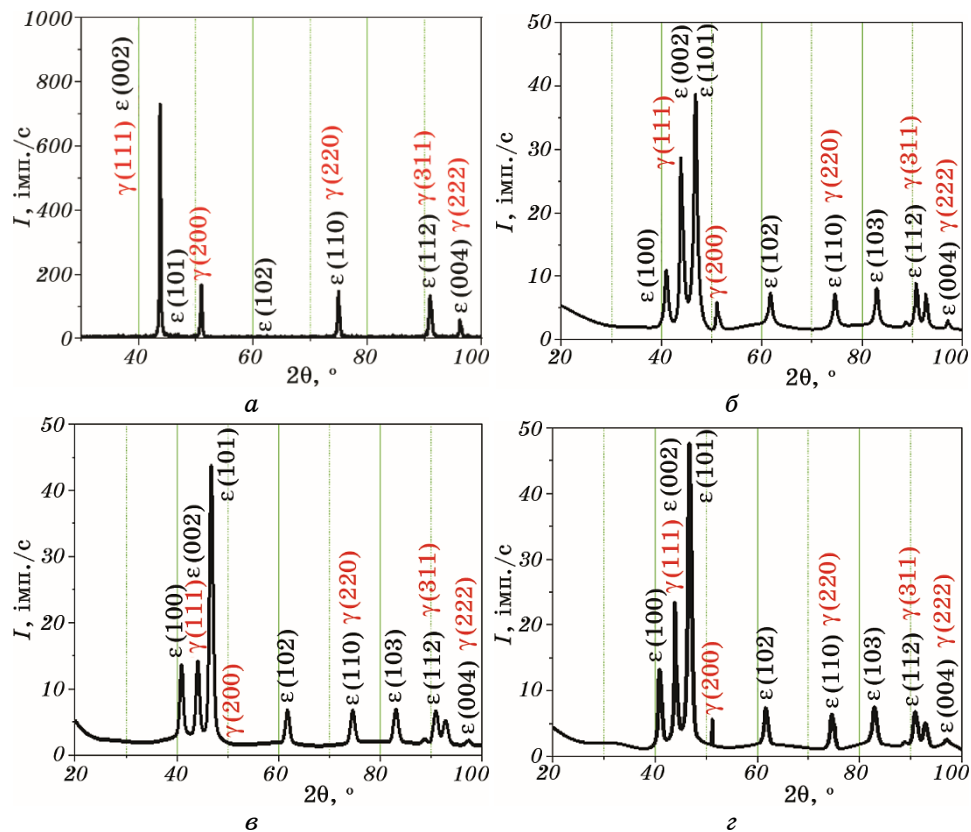


Рис. 6. Дифрактограми зразків стопу Co–Cr–Mo–W у вихідному стані (а) та після оброблення: $\tau = 20$ с (б), $\tau = 30$ с (в), $\tau = 60$ с (г).

Fig. 6. XRD patterns of Co–Cr–Mo–W alloy samples in the initial state (a) and after processing: $\tau = 20$ s (б), $\tau = 30$ s (в), $\tau = 60$ s (г).

2, а. Можна бачити, що на дифрактограмах СЛТ-зразків як у вихідному стані, так і після УЗУО (рис. 6) наявні дифракційні максимуми від кубічної γ -фази (PDF-2 ID: 01-088-2323, просторова група 225: $Fm\bar{3}m$) та гексагональної ϵ -фази (PDF-2 ID: 01-071-4239, просторова група 194: $P6_3/mmc$).

В процесі УЗУО відбувається зміна інтенсивностей дифракційних максимумів кожної з цих фаз, що свідчить про зміни кількісного фазового складу, зумовлені інтенсивною пластичною деформацією. Інтенсивність дифракційних максимумів від γ -фази є максимальною у вихідному стані та за тривалості оброблення у 30 с стає найменшою. Збільшення інтегральної інтенсивності піків ϵ -фази, що спостерігається в УЗУО-обробленому зразку, як вважають, відбувається через мартенситне фазове перетворення, індуко-

ване деформацією, чому сприяє дуже низьке значення енергії дефектів пакування (в ГЦК-кобальті становить близько $10\text{--}50\text{ мДж/м}^2$).

Розрахований за формулою (9) кількісний фазовий склад (рис. 7, в) узгоджується з даними металографічної аналізи та мікродюрометрії. Так, у вихідному стані зразки стопу Co–Cr–Mo–W містять 95% ваг. γ -фази і 5% ваг. ε -фази. Цей результат відповідає літературним даним. Згідно з [47], кількість ε -фази після СЛІТ складає не більше 1%; за даними [48] ця кількість є дещо більшою — 4,5%, а в [46] зазначається 9%.

Формування нестабільної γ -структури з великою кількістю двійників відбувається в процесі синтезу за рахунок швидкого тепловідведення оточуючим порошком і є специфічною особливістю ме-

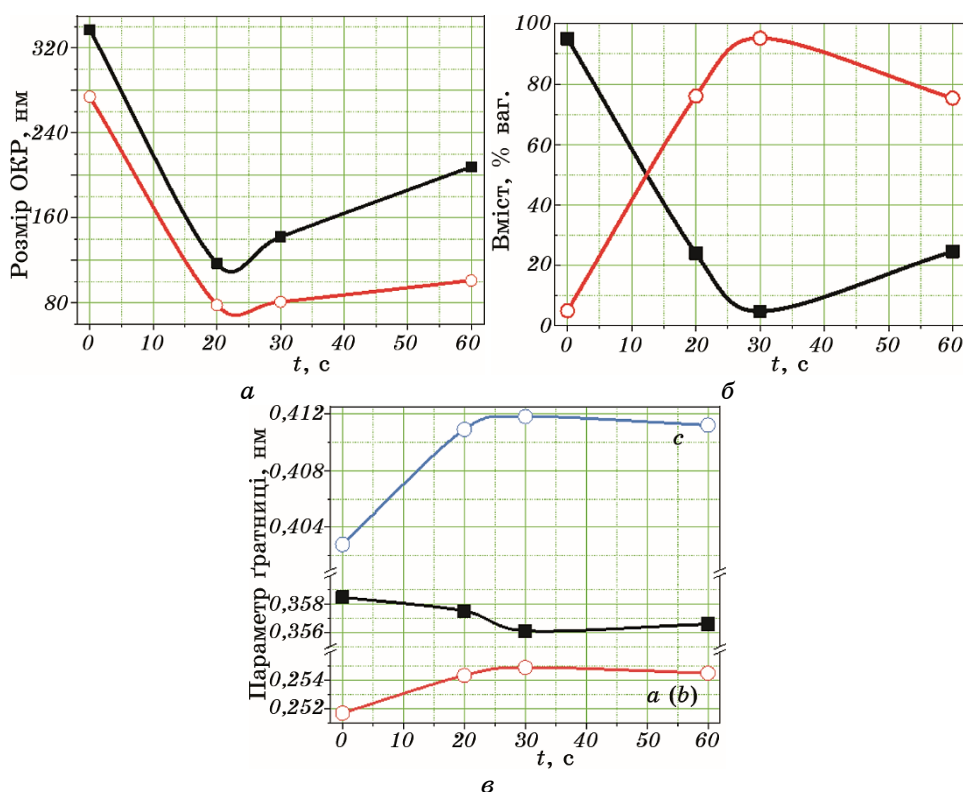


Рис. 7. Розмір областей когерентного розсіяння (а), кількісний фазовий склад (б) та параметри кристалічної ґратниці γ -фази (■) та ε -фази (°) в стопі Co–Cr–Mo–W після УЗУО в інертному середовищі (в).

Fig. 7. Crystallite size (a), quantitative phase composition (b) and lattice constants of the γ -phase (■) and ε -phase (°) in the Co–Cr–Mo–W alloy after UIT in an inert environment (v).

тоду селективного лазерного топлення. Інтерметалевих сполук не було виявлено, що пов'язано з ситуацією швидкого твердіння під час СЛТ, коли розчинені елементи не можуть виділятися [46].

У процесі УЗУО вміст ε -фази стрімко зростає та за тривалості оброблення у 30 с сягає значення в 95% ваг., що пояснює максимальне збільшення мікротвердості. Подальше збільшення тривалості оброблення до 60 с супроводжується зменшенням вмісту ε -фази (до $\cong 75\%$ ваг.) і, відповідно, мікротвердості.

Порівнюючи зміну інтенсивності дифракційних максимумів від гексагональної ε -фази внаслідок УЗУО, можна бачити, що як інтенсивність дифракційних максимумів (100) та (101), так і їхні положення в процесі оброблення майже не змінюються, тоді як інтенсивність і положення дифракційних максимумів (111) та (200) γ -фази змінюються, що свідчить про те, що впродовж УЗУО γ -фаза зазнає значних трансформацій. Піки γ -фази розширюються після УЗУО через ефект накопичення деформації за рахунок ковзання, двійникування й утворення дефектів пакування. Фіксується також зсув дифракційних максимумів, що свідчить про високий рівень залишкових макронапружень в поверхневому шарі на відміну від ливарного стопу після аналогічного оброблення [23].

За даними рентгеноструктурної аналізи розраховано також розмір областей когерентного розсіювання (ОКР) і параметри кристалічної ґратниці стопу Co–Cr–Mo–W у вихідному стані та після оброблення (рис. 7).

Розмір ОКР (рис. 7, а) γ - та ε -фаз для вихідного стану становить близько 337 нм і 274 нм відповідно. За тривалості УЗУО у 20 с розмір кристалітів цих фаз зменшується до $\cong 120$ нм і $\cong 80$ нм відповідно. Збільшення тривалості оброблення до 30 с не змінює ОКР ε -фази, тоді як для γ -фази цей параметр починає зростати. В результаті за тривалості оброблення у 60 с розмір ОКР γ -фази стає в 1,75 разів більшим порівняно з часом у 20 с, а розмір ОКР ε -фази зростає лише у 1,25 разу. Збільшення розміру кристалітів може бути одним з чинників зменшення мікротвердості поверхні зразків стопу Co–Cr–Mo–W після тривалого УЗУО.

На рисунку 7, з представлено результати розрахунку параметрів кристалічної ґратниці γ - та ε -фаз в стопі Co–Cr–Mo–W. У вихідному стані параметер ГЦК-ґратниці становить 0,3585 нм і за тривалості УЗУО у 20 с поступово зменшується до 0,3575 нм, досягаючи мінімального значення у 0,3561 нм після 30 с оброблення, а з подальшим збільшенням тривалості впливу знову збільшується до 0,3566 нм. В [49] показано, що пружна деформація під час стиснення під пресом стопу Co–Cr–Mo–W спочатку приводить до різкого зменшення параметра ґратниці γ -фази, ступінь якого згодом понижується. Якщо пластична деформація супроводжується деформаційно-мартенситним перетворенням $\gamma \rightarrow \varepsilon$, то зовнішнє навантажен-

ня стиснення додатково впливає на зменшення параметра ґратниці γ -фази.

Параметри кристалічної ґратниці a (b) і c ε -фази у вихідному стані становлять 0,2517 нм і 0,4028 нм відповідно. Після УЗУО тривалістю у 20 с параметри кристалічної ґратниці ε -фази збільшуються до a (b) = 0,25435 нм і c = 0,4109 нм і надалі істотно не змінюються. Загалом спостерігається задовільна кореляція змін параметрів кристалічної ґратниці γ -фази із змінами мікротвердості.

У поверхневому шарі стопу Co–Cr–Mo–W внаслідок УЗУО можуть спостерігатися різні механізми деформації, такі як ковзання, деформаційне двійникування та мартенситне перетворення $\gamma \rightarrow \varepsilon$. Взаємодія обертальних мод деформації та деформаційне двійникування індукують високий рівень напружень у деяких місцях площин, перпендикулярних площині зразка, і, таким чином, рівень напружень, необхідний для зародження ε -мартенситу, може бути досягнутий відповідно до відомих механізмів [49]. Механізм полюсної дислокації був запропонований у [50] для перетворення ГЦК $\rightarrow$ ГЦП в кобальті, що полягає в переміщенні частинок Шоклі $a/6 \langle 112 \rangle$ у кожній другій $\{111\}$ ГЦК-площині, що зумовлює ґратнищеве перетворення (але не в кожній сусідній площині, як це відбувається під час двійникування). В результаті ГЦК-ґратниця трансформується в ГЦП і утворюються ε -пластини товщиною від 260 до 720 нм; але й інший морфологічний варіант ε -мартенситу у вигляді тонких пластинок також може бути присутній у мікроструктурі після УЗУО [23]. У цій роботі поліморфне $\gamma \rightarrow \varepsilon$ -перетворення у ливарному стопі Co–28Cr–6Mo, індуковане процесом УЗУО, розглядається як перетворення зсувного типу, що сприяє утворенню двох типів структур: 1) неповністю перетвореного мартенситу, що формується в просторі між двійниками, нахиленими до поверхні, та 2) ε -мартенситних пластин, що утворюються в просторі між двійниками перпендикулярно до поверхні зразка. Генерація неповністю перетвореного мартенситу перешкоджає зсувному перенесенню крізь двійникові межі та стає причиною пригніченого дроблення зерен у поверхневому шарі стопу Co–28Cr–6Mo під час УЗУО.

У випадку стопу Co–Cr–Mo–W, одержаного 3D-друком, перебіг мартенситного перетворення опосередковано підтверджується даними рентгеноструктурної аналізи, структурних і мікродюрометричних досліджень. Скоріш за все, у даному випадку генерація неповністю перетвореного мартенситу гальмується, оскільки спостерігається істотне зменшення ОКР; але для остаточних висновків потрібні додаткові електронно-мікроскопічні дослідження.

Досліджено також трибологічні властивості 3D-зразків після УЗУО різної тривалості методом статичної склерометрії. Оцінювалися значення середньої глибини профілю сформованої подряпини, яка характеризує стійкість поверхні до пластичного деформування

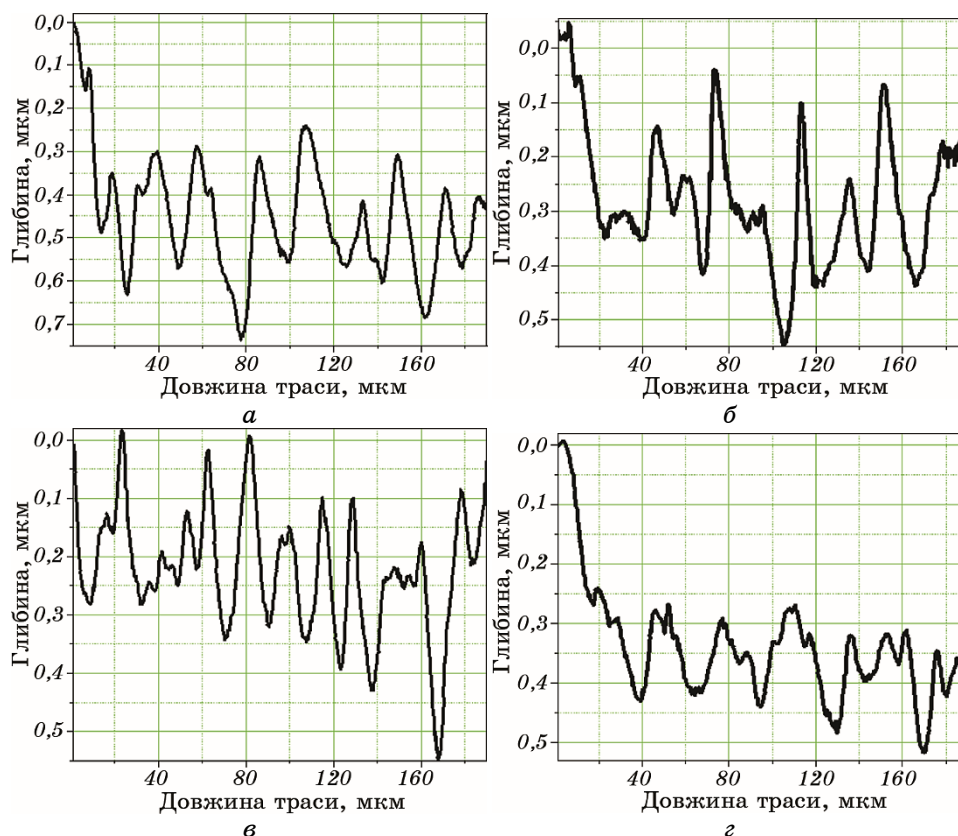


Рис. 8. Профілограми подряпин, сформованих на поверхні зразків стопу Co–Cr–Mo–W у вихідному стані (а) та після УЗУО різної тривалості: $\tau = 20$ с (б), $\tau = 30$ с (в), $\tau = 60$ с (г).

Fig. 8. Profilograms of scratches formed on the surface of Co–Cr–Mo–W alloy samples in the initial state (a) and after UIT of different durations: $\tau = 20$ s (b), $\tau = 30$ s (c), $\tau = 60$ s (d).

та зношування. На рисунку 8 представлено одержані результати після виключення впливу нахилу та рельєфу поверхні. Найбільше значення середньої глибини подряпини — 0,445 мкм відповідає вихідному стану.

Оскільки УЗУО сприяє зміцненню поверхневих шарів стопу Co–Cr–Mo–W та підвищенню їхньої стійкості до пластичного деформування, то середня глибина профілю вздовж траси сканування зменшується до 0,265 мкм після 20 с оброблення, набуває найменшого значення у 0,229 мкм після 30 с оброблення та дещо збільшується до 0,345 мкм після 60 с оброблення.

Таким чином, аналіза результатів, одержаних методом склеро-

метрії, свідчить, що ультразвукове ударне оброблення поверхні 3D-зразків стопу Co–Cr–Mo–W підвищує їхню зносостійкість. Оптимальний час проведення УЗУО становить 30 с, що добре узгоджується з даними інших методів. Оскільки відомо, що ГЦК-фаза визначає пластичність [46], а ГЦП-фаза — корозійну стійкість і зносостійкість, то властивості стоматологічних стопів на основі системи Co–Cr фактично визначаються співвідношенням між γ/ε -фазами. Саме за тривалості УЗУО у 30 с фіксується максимальна кількість ε -фази та максимальне значення мікротвердості.

На рисунку 9 наведено результати дослідження морфології поверхні зразків Co–Cr–Mo–W, одержаних селективним лазерним топленням, після полірування (вихідний стан) і після впливу різних режимів УЗУО.

Для кількісної оцінки впливу УЗУО на морфологію поверхні зразків використовувалися параметри шорсткості R_a та R_z , які визначалися за 10 базовими лініями довжиною у 1000 мкм, рівномірно розташованими в межах зареєстрованих ділянок площею у

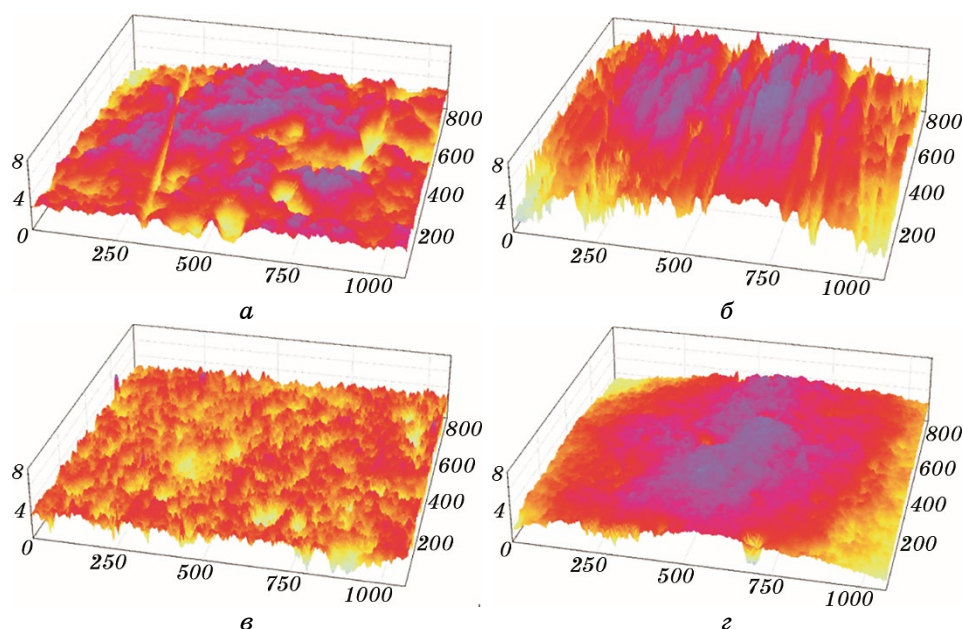


Рис. 9. Тривимірні топографії поверхні 3D-зразків Co–Cr–Mo–W: після полірування (вихідний стан) (а) та після УЗУО різної тривалості: $\tau = 20$ с (б), $\tau = 30$ с (в), $\tau = 60$ с (г).

Fig. 9. Three-dimensional topographies of the surface of 3D Co–Cr–Mo–W samples: after polishing (initial state) (a) and after UIT of different durations: $\tau = 20$ s (b), $\tau = 30$ s (c), $\tau = 60$ s (d).

1050×800 мкм². Для стопу Co–Cr–Mo–W у вихідному стані параметри шорсткості становлять: $R_a = 1,7$ мкм і $R_z = 0,5$ мкм. УЗУО тривалістю $\tau = 20$ с зумовлює зростання шорсткості поверхні ($R_a = 4,33$ мкм і $R_z = 1,19$ мкм), що, скоріш за все, пов'язане з припрацюванням поверхні зразка та бойка на початковій стадії оброблення. Наслідком збільшення тривалості оброблення до $\tau = 30$ с стає формування рельєфу поверхні з параметрами шорсткості на рівні необробленого зразка ($R_a = 2,66$ мкм і $R_z = 0,52$ мкм). За тривалості УЗУО у 60 с шорсткість поверхні ($R_a = 0,99$ мкм і $R_z = 0,26$ мкм) зменшується вдвічі порівняно з вихідним станом, хоча за такого часу оброблення величина мікротвердості (рис. 3, а) також зменшується.

4. ВИСНОВКИ

1. Доведено можливість застосування УЗУО в інертному середовищі для підвищення мікротвердості та зносостійкості поверхневих шарів стопу Co–Cr–Mo–W, одержаного за технологією СЛТ. Встановлено взаємозалежність між механічними властивостями модифікованих поверхневих шарів і їхнім структурно-фазовим станом після різної тривалості впливу в межах 20–60 с.

2. Максимальний ефект зміцнення стопу Co–Cr–Mo–W в 1,5 рази досягається за тривалості УЗУО у 30 с і зумовлений формуванням у поверхневому шарі стискальних напружень першого роду, збільшенням вмісту ε -фази та зменшенням розміру ОКР. Подальше збільшення тривалості оброблення приводить до нівелювання ефектів зміцнення. Кількість ε -фази збільшується від 5% до 95% за рахунок мартенситного перетворення, стимулом для якого є інтенсивна пластична деформація під час впливу УЗУО.

3. Показано, що УЗУО може бути використане у якості ефективного методу локального (поверхневого) пост-оброблення медичних виробів зі стопу Co–Cr–Mo–W, виготовлених селективним лазерним топленням порошку. Так, шорсткість модифікованої поверхні після оптимального режиму УЗУО має параметри, які практично не відрізняються від вихідного стану після полірування ($R_a = 2,66$ мкм і $R_z = 0,52$ мкм), а в приповерхневому шарі формуються напруження стиснення на рівні –510 МПа (для вихідного стану безпосередньо після СЛТ характерні значно менші напруження стиснення –65 МПа). У результаті зносостійкість таких виробів може бути значно поліпшеною завдяки як технологічним особливостям 3D-друку, так і методики УЗУО.

Роботу виконано в рамках держбюджетної теми Національного технічного університету України «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського» № 2405ф (0121U109752) «Структурно-

фазові механізми керування комплексом поверхневих властивостей конструкційних і функціональних сплавів комбінованими тепловими, іонними та деформаційними впливами».

ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА

1. R. W. Swindeman, M. L. Santella, P. J. Maziasz, B. W. Roberts, and K. Coleman, *Int. J. Pressure Vessels and Piping*, **81**: 507 (2004).
2. N. J. Hallab, J. J. Jacobs, and J. L. Katz, *Biomaterials Science: an Introduction to Materials in Medicine* (Eds. B. D. Ratner, A. S. Hoffman, F. J. Schoen, and J. E. Lemons) (London: Elsevier: 2004), p. 526.
3. L. Z. Zhuang and E. W. Langer, *Mater. Sci. Eng. A*, **108**: 247 (1989).
4. J. B. Brunski, *Biomaterials Science: an Introduction to Materials in Medicine* (Eds. B. D. Ratner, A. S. Hoffman, F. J. Schoen, and J. E. Lemons) (London: Elsevier: 2004), p. 137.
5. D. F. Williams, *Biocompatibility of Clinical Implant Materials* (Boca Raton: CRC Press: 1981).
6. S. Hiromoto, E. Onodera, A. Chiba, K. Asami, and T. Hanawa, *Biomaterials*, **26**: 4912 (2005).
7. M. O. Vasylyev, I. M. Makeeva, and P. O. Gurin, *Prog. Phys. Met.*, **20**: 310 (2019).
8. M. Niinomi, T. Narushima, and M. Nakai, *Advances in Metallic Biomaterials: Processing and Applications* (Springer: 2015).
9. Ping Huang and H. F. Lopez, *Mater. Lett.*, **39**: 249 (1999).
10. Robert Wen-Wei Hsu, Chun-Chen Yang, Ching-An Huang, and Yi-Sui Chen, *Mater. Chem. Phys.*, **93**: 531 (2005).
11. Sachiko Hiromoto, Emi Onodera, Akihiko Chiba, Katsuhiko Asami, and Takao Hanawa, *Biomaterials*, **26**: 4912 (2005).
12. Harald Nesse, Dina Mari Åkervik Ulstein, Malene Myhre Vaage, and Marit Øilo, *J. Prosthetic Dentistry*, **114**: 686 (2015).
13. Eun-Ha Kim, Du-Hyeong Lee, Sung-Min Kwon, and Tae-Yub Kwon, *J. Prosthetic Dentistry*, **117**: 393 (2017).
14. V. G. Efremenko, A. G. Lekatou, Yu. G. Chabak, B. V. Efremenko, I. Petryshynets, V. I. Zurnadzhy, S. Emmanouilidou, and M. Vojtko, *Mater. Today Commun.*, **35**: 105936 (2023).
15. Peng Wu, Jun Wang, and Xiangyu Wang, *Automation in Construction*, **68**: 21 (2016).
16. Bharat Bhushan and Matt Caspers, *Microsystem Technol.*, **23**: 1117 (2017).
17. Tuan D. Ngoa, Alireza Kashania, Gabriele Imbalzano, Kate T. Q. Nguyena, and David Huib, *Composites B: Eng.*, **143**: 172 (2018).
18. M. O. Vasylyev, B. M. Mordyuk, S. M. Voloshko, and P. O. Gurin, *Prog. Phys. Met.*, **23**: 337 (2022).
19. M. A. Vasylyev, B. N. Mordyuk, V. P. Bevz, S. M. Voloshko, and O. B. Mordiuk, *Int. J. Surf. Sci. Eng.*, **14**: 1 (2020).
20. М. О. Васильєв, Б. М. Мордюк, С. І. Сидоренко, С. М. Волошко, А. П. Бурмак, Н. В. Франчік, *Металлофиз. новейшие технол.*, **39**, № 7: 905 (2017).
21. М. О. Васильєв, Б. М. Мордюк, С. М. Волошко, В. І. Закієв, А. П. Бурмак,

- Д. В. Пефті, *Металлофиз. новейшие технол.*, **41**, № 11: 1499 (2019).
22. Г. І. Прокопенко, Б. М. Мордюк, М. О. Васильєв, С. М. Волошко, *Фізичні основи ультразвукового ударного зміцнення металевих поверхонь* (Київ: Наукова думка: 2017).
23. Yu. N. Petrov, G. I. Prokopenko, B. N. Mordyuk, M. A. Vasylyev, S. M. Voloshko, V. S. Skorodzievski, and V. S. Filatova, *Mater. Sci. Eng. C*, **58**: 1024 (2016).
24. S. P. Chenakin, V. S. Filatova, I. N. Makeeva, and M. A. Vasylyev, *Appl. Surf. Sci.*, **408**: 11 (2017).
25. С. М. Волошко, Б. М. Мордюк, М. О. Васильєв, В. І. Закієв, А. П. Бурмак, Н. В. Франчік, *Металлофиз. новітні технол.*, **45**, № 2: 217 (2023).
26. B. N. Mordyuk, G. I. Prokopenko, M. A. Vasylyev, and M. O. Iefimov, *Mater. Sci. Eng. A*, **458**: 253 (2007).
27. S. P. Chenakin, B. N. Mordyuk, and N. I. Khripta, *Vacuum*, **210**: 111889 (2023).
28. B. N. Mordyuk, O. P. Karasevskaya, and G. I. Prokopenko, *Mater. Sci. Eng. A*, **559**: 453 (2013).
29. B. K. Kad, J.-M. Gebert, M. T. Perez-Prado, M. E. Kassner, and M. A. Meyers, *Acta Mater.*, **54**: 4111 (2006).
30. L. S. Fomenko, A. V. Rusakova, S. V. Lubenets, and V. A. Moskalenko, *Low Temperature Physics*, **36**: 809 (2010).
31. Ю. В. Мильман, С. И. Чугунова, И. В. Гончарова, *Вопросы атомной науки и техники*, № 4: 182 (2011).
32. Ю. В. Мильман, А. Н. Слипенюк, В. В. Куприн, Д. В. Козырев, *Вопросы атомной науки и техники*, № 4: 85 (2011).
33. О. В. Бякова, О. І. Юркова, Ю. В. Мільман, О. В. Білоцький, *Теоретичні основи і методи визначення механічних властивостей матеріалів та покриттів при ідентифікації на макро- та мікрорівнях* (Київ: Гарант СЕРВІС: 2011).
34. C. Balagna, S. Spriano, and M. G. Faga, *Mater. Sci. Eng. C*, **32**: 1868 (2012).
35. Michael Storchak, Islam Zakiev, Vadim Zakiev, and Andrey Manokhin, *J. Int. Measurement Confederation*, **191**: 110745 (2022).
36. Islam Zakiev, Michael Storchak, George A. Gogotsi, Vadim Zakiev, and Yuliia Kokoieva, *Ceramics Int.*, **47**: 29638 (2021).
37. Yuka Kajima, Atsushi Takaichi, Nuttaphon Kittikundecha, Takayuki Nakamoto, Takahiro Kimura, Naoyuki Nomura, Akira Kawasaki, Takao Hanawa, Hidekazu Takahashi, and Noriyuki Wakabayashi, *Mater. Sci. Eng. A*, **726**: 21 (2018).
38. Yanan Zhou, Ning Li, Jiazhen Yan, and Qiang Zeng, *J. Prosthetic Dentistry*, **120**: 617 (2018).
39. P. Mengucci, G. Barucca, A. Gatto, E. Bassoli, L. Denti, F. Fiori, E. Girardin, P. Bastianoni, B. Rutkowski, and A. Czyrska-Filemonowicz, *J. Mechanical Behavior of Biomedical Mater.*, **60**: 106 (2016).
40. K. Yamanaka, M. Mori, Y. Koizumi, and A. Chiba, *J. Mechanical Behavior of Biomedical Mater.*, **32**: 52 (2014).
41. B. N. Mordyuk, O. P. Karasevskaya, G. I. Prokopenko, and N. I. Khripta, *Surf. Coat. Technol.*, **210**: 54 (2012).
42. N. I. Khripta, O. P. Karasevskaya, and B. N. Mordyuk, *J. Mater. Eng. Perform.*, **26**: 5446 (2017).
43. Priscila S. N. Mendes, Jefferson Fabricio C. Lins, Patricia S. N. Mendes, Willie

- R. Prudente, Rodrigo P. Siqueira, Rodrigo E. Pereira, Said M. S. Rocha, and Alexandre R. Leoni, *Int. J. Eng. Research and Application*, **7**: 34 (2017).
44. Marko Sedlaček, Katja Zupančič, Barbara Šetina Batič, Borut Kosec, Matija Zorc, and Aleš Nagode, *Metals*, **13**: 637 (2023).
45. Z. Wang, S. Y. Tang, S. Scudino, Yu. P. Ivanov, R. T. Qu, D. Wang, C. Yang, W. W. Zhang, A. L. Greer, J. Eckert, and K. G. Prashanth, *Additive Manufacturing*, **37**: 101725 (2021).
46. W. Wei, Y. Zhou, W. Liu, N. Li, J. Yan, and H. Li, *J. Mater. Eng. Perform.*, **27**: 5312 (2018).
47. Xin Dong, Yanan Zhou, Qi Sun, Yuntao Qu, Haojiang Shi, Wenbo Liu, Huabei Peng, Biao Zhang, Sheng Xu, Jiazhen Yan, and Ning Li, *Mater. Sci. Eng. A*, **795**: 140000 (2020).
48. Wei Wei, Yanan Zhou, Qi Sun, Ning Li, Jiazhen Yan, Haopeng Li, Wenbo Liu, and Chongxiang Huang, *Metallurgical and Materials Transactions A*, **51**: 3205 (2020).
49. Irmgard Weißensteiner, Manuel Petersmann, Petra Erdely, Andreas Stark, Thomas Antretter, Helmut Clemens, and Verena Maier-Kiener, *Acta Mater.*, **164**: 272 (2019).
50. A. Z. Seeger, *Z. Metallkunde*, **44**: 247 (1953).

REFERENCES

1. R. W. Swindeman, M. L. Santella, P. J. Maziasz, B. W. Roberts, and K. Coleman, *Int. J. Pressure Vessels and Piping*, **81**: 507 (2004).
2. N. J. Hallab, J. J. Jacobs, and J. L. Katz, *Biomaterials Science: an Introduction to Materials in Medicine* (Eds. B. D. Ratner, A. S. Hoffman, F. J. Schoen, and J. E. Lemons) (London: Elsevier: 2004), p. 526.
3. L. Z. Zhuang and E. W. Langer, *Mater. Sci. Eng. A*, **108**: 247 (1989).
4. J. B. Brunski, *Biomaterials Science: an Introduction to Materials in Medicine* (Eds. B. D. Ratner, A. S. Hoffman, F. J. Schoen, and J. E. Lemons) (London: Elsevier: 2004), p. 137.
5. D. F. Williams, *Biocompatibility of Clinical Implant Materials* (Boca Raton: CRC Press: 1981).
6. S. Hiromoto, E. Onodera, A. Chiba, K. Asami, and T. Hanawa, *Biomaterials*, **26**: 4912 (2005).
7. M. O. Vasylyev, I. M. Makeeva, and P. O. Gurin, *Prog. Phys. Met.*, **20**: 310 (2019).
8. M. Niinomi, T. Narushima, and M. Nakai. *Advances in Metallic Biomaterials: Processing and Applications* (Springer: 2015).
9. Ping Huang and H. F. Lopez, *Mater. Lett.*, **39**: 249 (1999).
10. Robert Wen-Wei Hsu, Chun-Chen Yang, Ching-An Huang, and Yi-Sui Chen, *Mater. Chem. Phys.*, **93**: 531 (2005).
11. Sachiko Hiromoto, Emi Onodera, Akihiko Chiba, Katsuhiko Asami, and Takao Hanawa, *Biomaterials*, **26**: 4912 (2005).
12. Harald Nesse, Dina Mari Åkervik Ulstein, Malene Myhre Vaage, and Marit Øilo, *J. Prosthetic Dentistry*, **114**: 686 (2015).
13. Eun-Ha Kim, Du-Hyeong Lee, Sung-Min Kwon, and Tae-Yub Kwon, *J. Prosthetic Dentistry*, **117**: 393 (2017).
14. V. G. Efremenko, A. G. Lekatou, Yu. G. Chabak, B. V. Efremenko,

- I. Petryshynets, V. I. Zurnadzhy, S. Emmanouilidou, and M. Vojtko, *Mater. Today Commun.*, **35**: 105936 (2023).
15. Peng Wu, Jun Wang, and Xiangyu Wang, *Automation in Construction*, **68**: 21 (2016).
16. Bharat Bhushan and Matt Caspers, *Microsystem Technol.*, **23**: 1117 (2017).
17. Tuan D. Ngoa, Alireza Kashania, Gabriele Imbalzanoa, Kate T. Q. Nguyena, and David Huib, *Composites B: Eng.*, **143**: 172 (2018).
18. M. O. Vasylyev, B. M. Mordyuk, S. M. Voloshko, and P. O. Gurin, *Prog. Phys. Met.*, **23**: 337 (2022).
19. M. A. Vasylyev, B. N. Mordyuk, V. P. Bevz, S. M. Voloshko, and O. B. Mordiuk, *Int. J. Surf. Sci. Eng.*, **14**: 1 (2020).
20. M. O. Vasylyev, B. M. Mordyuk, S. I. Sydorenko, S. M. Voloshko, A. P. Burmak, and N. V. Franchik, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **39**, No. 7: 905 (2017) (in Ukrainian).
21. M. O. Vasylyev, B. M. Mordyuk, S. M. Voloshko, V. I. Zakiyev, A. P. Burmak, and D. V. Pefti, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **41**, No. 11: 1499 (2019) (in Ukrainian).
22. H. I. Prokopenko, B. M. Mordyuk, M. O. Vasylyev, and S. M. Voloshko, *Fizych-ni Osnovy UL'trazvukovoho Udarnoho Zmitsnennya Metalevykh Poverkhon'* [Physical Principles for Ultrasonic Impact Hardening of Metallic Surfaces] (Kyiv: Naukova Dumka: 2017) (in Ukrainian).
23. Yu. N. Petrov, G. I. Prokopenko, B. N. Mordyuk, M. A. Vasylyev, S. M. Voloshko, V. S. Skorodzievski, and V. S. Filatova, *Mater. Sci. Eng. C*, **58**: 1024 (2016).
24. S. P. Chenakin, V. S. Filatova, I. N. Makeeva, and M. A. Vasylyev, *Appl. Surf. Sci.*, **408**: 11 (2017).
25. S. M. Voloshko, B. M. Mordyuk, M. O. Vasylyev, V. I. Zakiev, A. P. Burmak, and N. V. Franchik, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **45**, No. 2: 217 (2023) (in Ukrainian).
26. B. N. Mordyuk, G. I. Prokopenko, M. A. Vasylyev, and M. O. Iefimov, *Mater. Sci. Eng. A*, **458**: 253 (2007).
27. S. P. Chenakin, B. N. Mordyuk, and N. I. Khripta, *Vacuum*, **210**: 111889 (2023).
28. B. N. Mordyuk, O. P. Karasevskaya, and G. I. Prokopenko, *Mater. Sci. Eng. A*, **559**: 453 (2013).
29. B. K. Kad, J.-M. Gebert, M. T. Perez-Prado, M. E. Kassner, and M. A. Meyers, *Acta Mater.*, **54**: 4111 (2006).
30. L. S. Fomenko, A. V. Rusakova, S. V. Lubenets, and V. A. Moskalenko, *Low Temperature Physics*, **36**: 809 (2010).
31. Yu. V. Mil'man, S. I. Chugunova, and I. V. Goncharova, *Voprosy Atomnoy Nauki i Tekhniki*, No. 4: 182 (2011) (in Russian).
32. Yu. V. Mil'man, A. N. Slipenyuk, V. V. Kuprin, and D. V. Kozyrev, *Voprosy Atomnoy Nauki i Tekhniki*, No. 4: 85 (2011) (in Russian).
33. O. V. Byakova, O. I. Yurkova, Yu. V. Mil'man, and O. V. Bilots'kyk, *Teoretychni Osnovy i Metody Vyznachennya Mekhanichnykh Vlastyvostry Materialiv ta Pokryttiv pry Indentuvanni na Makro- ta Mikrorivnyakh* [Theoretical Foundations and Methods of Determination of the Mechanical Properties of Materials and Coatings During Indentation at the Macro- and Microlevels] (Kyiv: Harant SERVIS: 2011) (in Ukrainian).

34. C. Balagna, S. Spriano, and M. G. Faga, *Mater. Sci. Eng. C*, **32**: 1868 (2012).
35. Michael Storchak, Islam Zakiev, Vadim Zakiev, and Andrey Manokhin, *J Int. Measurement Confederation*, **191**: 110745 (2022).
36. Islam Zakiev, Michael Storchak, George A. Gogotsi, Vadim Zakiev, and Yuliia Kokoieva, *Ceramics Int.*, **47**: 29638 (2021).
37. Yuka Kajima, Atsushi Takaichi, Nuttaphon Kittikundecha, Takayuki Nakamoto, Takahiro Kimura, Naoyuki Nomura, Akira Kawasaki, Takao Hanawa, Hidekazu Takahashi, and Noriyuki Wakabayashi, *Mater. Sci. Eng. A*, **726**: 21 (2018).
38. Yanan Zhou, Ning Li, Jiazhen Yan, and Qiang Zeng, *J. Prosthetic Dentistry*, **120**: 617 (2018).
39. P. Mengucci, G. Barucca, A. Gatto, E. Bassoli, L. Denti, F. Fiori, E. Girardin, P. Bastianoni, B. Rutkowski, and A. Czyrska-Filemonowicz, *J. Mechanical Behavior of Biomedical Mater.*, **60**: 106 (2016).
40. K. Yamanaka, M. Mori, Y. Koizumi, and A. Chiba, *J. Mechanical Behavior of Biomedical Mater.*, **32**: 52 (2014).
41. B. N. Mordyuk, O. P. Karasevskaya, G. I. Prokopenko, and N. I. Khripta, *Surf. Coat. Technol.*, **210**: 54 (2012).
42. N. I. Khripta, O. P. Karasevskaya, and B. N. Mordyuk, *J. Mater. Eng. Perform.*, **26**: 5446 (2017).
43. Priscila S. N. Mendes, Jefferson Fabrício C. Lins, Patrícia S. N. Mendes, Willie R. Prudente, Rodrigo P. Siqueira, Rodrigo E. Pereira, Said M. S. Rocha, and Alexandre R. Leoni, *Int. J. Eng. Research and Application*, **7**: 34 (2017).
44. Marko Sedlaček, Katja Zupančič, Barbara Šetina Batič, Borut Kosec, Matija Zorc, and Aleš Nagode, *Metals*, **13**: 637 (2023).
45. Z. Wang, S. Y. Tang, S. Scudino, Yu. P. Ivanov, R. T. Qu, D. Wang, C. Yang, W. W. Zhang, A. L. Greer, J. Eckert, and K. G. Prashanth, *Additive Manufacturing*, **37**: 101725 (2021).
46. W. Wei, Y. Zhou, W. Liu, N. Li, J. Yan, and H. Li, *J. Mater. Eng. Perform.*, **27**: 5312 (2018).
47. Xin Dong, Yanan Zhou, Qi Sun, Yuntao Qu, Haojiang Shi, Wenbo Liu, Huabei Peng, Biao Zhang, Sheng Xu, Jiazhen Yan, and Ning Li, *Mater. Sci. Eng. A*, **795**: 140000 (2020).
48. Wei Wei, Yanan Zhou, Qi Sun, Ning Li, Jiazhen Yan, Haopeng Li, Wenbo Liu, and Chongxiang Huang, *Metallurgical and Materials Transactions A*, **51**: 3205 (2020).
49. Irmgard Weißensteiner, Manuel Petersmann, Petra Erdely, Andreas Stark, Thomas Antretter, Helmut Clemens, and Verena Maier-Kiener, *Acta Mater.*, **164**: 272 (2019).
50. A. Z. Seeger, *Z. Metallkunde*, **44**: 247 (1953).

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.