

AN INTERNATIONAL RESEARCH JOURNAL

METALLOPHYSICS AND ADVANCED TECHNOLOGIES

(Metallofizika i Noveishie Tekhnologii)

FOUNDED IN SEPTEMBER, 1979

Volume 46, No. 11; November 2024

CONTENTS

Editorial Announcements	Information for Foreign Subscribers	V
	Information for Contributors	VII
Structure and Properties of Nanoscale and Mesoscopic Materials	New Powdered Nanocrystalline Soft Magnetic Composites with Portland Cement Binder <i>B. S. BAITALIUK, A. V. NOSENKO, V. K. NOSENKO, and G. A. BAGLIUK</i>	1051
Physics of Strength and Plasticity	Peculiarities of Mechanical Properties and Self-Organization Processes in Deformed Crystals of CdTe–HgTe Alloys <i>B. P. KOMAN, R. I. BIHUN, V. M. YUZEVYCH, and D. S. LEONOV</i>	1067
	The Effect of Titanium Microalloying on the Structure Formation and Mechanical Properties of Steels <i>N. Yu. FILONENKO, O. I. BABACHENKO, H. A. KONONENKO, and O. M. HALDINA</i>	1085
	The Effect of Reducing Surface Cladding with VT22sv Filler Wire on the Fatigue Performance of Samples Made of VT22 Alloy <i>A. O. GORPENKO and O. I. SEMENETS</i>	1095
	Improving the Properties of High-Manganese Steels by Heat Treatment Methods <i>V. M. SAZHNYEV and H. V. SNIZHNOY</i>	1111
	Influence of Plastic Deformation and Long-Term Natural Ageing on the Elastic Properties of Superplastic Eutectic Alloy Bi–43 wt.% Sn <i>V. F. KORSHAK, Yu. O. SHAPOVALOV, and P. P. PALVAL</i>	1125

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

State Registration Certificate of the Printed Mass Medium: Media Identifier R30-03171

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.46.11>

МЕТАЛОФІЗИКА ТА НОВІТНІ ТЕХНОЛОГІЇ

МІЖНАРОДНИЙ НАУКОВИЙ ЖУРНАЛ
ЗАСНОВАНИЙ У ВЕРЕСНІ 1979 р.

Том 46, № 11; листопад, 2024

ЗМІСТ

Редакційні оголошення	Інформація для закордонних передплатників	V
	Інформація для авторів	VII
Будова та властивості наномасштабних і мезоскопічних матеріалів	Нові порошкоподібні нанокристалічні магнетом'які композити з портландцементною сполучною речовиною <i>Б. С. БАЙТАЛЮК, А. В. НОСЕНКО, В. К. НОСЕНКО, Г. А. БАГЛЮК</i>	1051
Фізика міцності та пластичності	Особливості механічних властивостей і процесів самоорганізації у деформованих кристалів стопів CdTe–HgTe <i>Б. П. КОМАН, Р. І. БІГУН, В. М. ЮЗЕВИЧ, Д. С. ЛЕОНОВ</i>	1067
	Вплив мікролегування Титаном на структуроутворення та механічні властивості криць <i>Н. Ю. ФІЛОНЕНКО, О. І. БАБАЧЕНКО, Г. А. КОНОНЕНКО, О. М. ГАЛДІНА</i>	1085
	Вплив відновлювального натоплювання присадним дротом VT22св на втомні показники зразків зі стопу VT22 <i>А. О. ГОРПЕНКО, О. І. СЕМЕНЕЦЬ</i>	1095
	Поліпшення властивостей високоманганових криць методами термічного оброблення <i>В. М. САЖНЄВ, Г. В. СІГЖНОЇ</i>	1111
	Вплив пластичної деформації та тривалого природнього старіння на пружні властивості суперпластичного евтектичного стопу Bi–43 мас. % Sn <i>В. Ф. КОРШАК, Ю. О. ШАПОВАЛОВ, П. П. ПАЛ-ВАЛЬ</i>	1125
Металічні поверхні та плівки	Кінетика проникання Гідрогену в паладій в стаціонарному режимі <i>Е. П. ФЕЛЬДМАН, О. М. ЛЮБИМЕНКО</i>	1139

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

[Рішення Національної ради України з питань телебачення і радіомовлення № 907 від 21.03.2024 р. про суб'єкт у сфері друкованих медіа \(ідентифікатор медіа R30-03171\)](#)

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 28.11.2024 р. Формат 70 × 100/16.

Ум. друк. арк. 8,61. Обл.-вид. арк. 7,92.

Тираж 66 пр. Зам. № 7510 від 12.12.2024 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.46.11>

INFORMATION (GUIDELINES) FOR CONTRIBUTORS

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

Submission of a paper to *'Metallophysics and Advanced Technologies'* (transliteration: *'Metallofizika 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, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **44**, No. 1: 127 (2022) (in Ukrainian). <https://doi.org/10.15407/mfint.44.01.0127>
2. V. B. Tarelynyk, 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 ДЛІЯ 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 і 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 ґратниці, Фазові перетворення, Фізика міцності та пластичності, Металічні поверхні та плівки, Будова та властивості наномасштабних і мезоскопічних матеріалів, Аморфний і рідкий стани, Взаємодії випромінювання та частинок із конденсованою речовиною, Матеріали в екстремальних умовах, Реакторне й авіакосмічне металознавство, Медичне металознавство, Нові металеві матеріали та синтетичні метали, Металовмісні смарт-матеріали, Фізико-технічні основи експерименту та діагностики, Дискусійні повідомлення.*

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

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

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

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

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

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

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

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

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

8. Написи на рисунках (особливо на півтонових) слід по можливості замінити літерними позначеннями (набраними на контрастному фоні), а криві позначити цифрами або різними типами ліній/маркерів, які мають бути роз'ясненими в підписах до рисунків або в тексті. На графіках усі лінії/маркери мають бути достатньої товщини/розміру для якісного відтворення їх у зменшеному в 2–3 рази вигляді (рекомендована початкова ширина рисунка — 12,7 см). Світлинні мають бути чіткими та контрастними, а написи та позначення мають не закривати істотні деталі (для чого можна використовувати стрілки). Замість зазначення в підтекстові 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 послідовно по всій статті.

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

ІНФОРМАЦІЯ ДЛЯ АВТОРІВ

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. Tarel'nyk, 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 Vlastyivosti Zmishanykh Krystaliv* [Influence of Ordering of the Defect Structure on Transport Properties of the Mixed Crystals] (Thesis of Dissert. 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 латинській транслітерації (система BGN/PCGN; рекомендовані транслітератори: <http://www.slovyuk.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: 75.50.Bb, 75.50.Tt, 81.05.Ni, 81.07.Wx, 81.20.Ev, 84.32.Hh, 85.70.-w

New Powdered Nanocrystalline Soft Magnetic Composites with Portland Cement Binder

B. S. Baitaliuk, A. V. Nosenko, V. K. Nosenko, and G. A. Bagliuk*

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

**I. M. Frantsevich Institute for Problems in Materials Science, N.A.S. of Ukraine,
3 Omeljan Pritsak Str.,
UA-03142 Kyiv, Ukraine*

Toroidal cores based on nanocrystalline powder $\text{Fe}_{73}\text{Si}_{16}\text{B}_7\text{Cu}_1\text{Nb}_3$ (of Finemet type) and Portland cement ‘M-500’ as a binder are fabricated using powder metallurgy methods (where no pressing is applied). The cores exhibit reliable strength, temperature resistance up to 300°C, and excellent magnetic properties. Using these composites provides lower losses and more stable frequency characteristics of the cores as compared to the cores for power electronics based on carbonyl-iron powders, AlSiFe, or high-silicon electrical steel. Additionally, such composites can be used for production of the devices operating at elevated temperatures, e.g., magnetic flux concentrators for induction heaters. Since these soft magnetic composites do not require pressing operations, the cores’ manufacturing process is simplified significantly and enables diversification of core shapes and sizes.

Key words: nanocrystalline alloy, Portland cement, soft magnetic composites, powder cores.

Методами порошкової металургії (без операції пресування) було одержано тороїдні осердя на основі порошоків нанокристалічного металевого ступу ММ-11Н складу $\text{Fe}_{73}\text{Si}_{16}\text{B}_7\text{Cu}_1\text{Nb}_3$ зі зв’язкою на основі портландцементу «М-500». Такі осердя мають достатню міцність, температуростійкість до 300°C, а також відмінні магнетні властивості. Ці композити можуть замі-

Corresponding author: Bohdan Serhiyovych Baitaliuk
E-mail: baytalyuk@ukr.net

Citation: B. S. Baitaliuk, A. V. Nosenko, V. K. Nosenko, and G. A. Bagliuk, New Powdered Nanocrystalline Soft Magnetic Composites with Portland Cement Binder, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **46**, No. 11: 1051–1065 (2024). DOI: [10.15407/mfint.46.11.1051](https://doi.org/10.15407/mfint.46.11.1051)

нити осердя для силової електроніки на основі порошків карбонільного заліза, альсиферу чи електротехнічної висококремністої криці, оскільки мають нижчі втрати та стабільніші частотні характеристики. Також такі композити можуть знаходити застосування у приладах із підвищеними температурами експлуатації, наприклад в концентраторах магнетного потоку індукційних нагрівачів. А оскільки такі магнетом'які композити не потребують операції пресування, то це значно спрощує процес виробництва їх та розширює асортимент форм і розмірів таких композитів.

Ключові слова: нанокристалічний стоп, портландцемент, магнетом'які композити, порошкові осердя, магнетодіелектрики.

(Received 9 July, 2024; in final version, 20 July, 2024)

1. INTRODUCTION

Powder magnetodielectrics have been used in power electronics for quite a long time [1–3]. The cores based on carbonyl iron have been gradually replaced by composite materials based on various alloys. Among them the alloys AlSiFe, AlFe, permendur, Sendust, FluxSan, Permalloy, and others [4–9] are most widely used.

Recently, a new group of soft magnetic magnetodielectrics based on the powders of amorphous and nanocrystalline alloys emerged [10–15]; they are proposed as alternatives to expensive Permalloy cores and demonstrate a wide range of properties that can be tailored to specific applications [16–22]. The combination of high saturation induction, controllable permeability, stable frequency dependence, low core losses, and temperature stability allows for reducing the weight and size of magnetic components used, for instance, in pulse power supplies or telecommunication equipment. Moreover, these new magnetodielectrics are manufactured using substandard waste of amorphous ribbons, which consist mostly of iron and silicon. All of these factors have contributed to the growing use of this new class of composites in the magnetic cores of medium-frequency (from 10 to 200 kHz) transformers, chokes (inductors), converters, and other power electronics applications [23–26].

The main challenge in obtaining such materials lies in the powder compaction operation followed by heat treatment. Amorphous or nanocrystalline powders themselves have high yield strength (and consequently, high hardness), making them difficult to compact [27–29]. To achieve cores with the maximum magnetic filling factor (MFF), it is necessary to apply high pressures (1 GPa and above) [30–32], which significantly complicates the manufacturing technology and increases costs.

Another issue with magnetodielectrics is the low temperature stability of organic binders commonly used to isolate powder particles from each other (to reduce eddy current losses) and to provide sufficient

strength of the composites [33, 34]. Typically, the operating temperature of such composites does not exceed 100–120°C, adversely affecting their magnetic properties and losses. Organic substances like epoxy and phenolic resins, epoxy and silicone-organic varnishes, as well as certain inorganic binders (*e.g.*, silicate glass, TiO₂, SiO₂, ZrO₂, Al₂O₃, NiZr), are frequently used as binders and insulators [35–42]. However, the issue of pressing at high pressures remains, which significantly complicates the manufacturing process.

The choice of binder type represents a compromise between strength, electrical insulation properties, and temperature resistance [43, 44].

2. EXPERIMENTAL PROCEDURE

2.1. Materials

To manufacture the cores, we used a powder of the commercial MM-11H alloy Fe₇₃Si₁₆B₇Cu₁Nb₃, which had an amorphous-nanocrystalline structure. As a binding agent, Portland cement of grade ‘CEM I’ was utilized [45], chosen for its minimal admixture content.

2.2. Preparation of Nanocrystalline Powders

Nanocrystalline powder was obtained by mechanically milling of amorphous ribbon of MM-11H alloy previously annealed at $T_a = 550^\circ\text{C}$. The milling process took place in a ball mill for 1 hour in an alcohol environment. After grinding, the powders were dried and separated into fractions.

2.3. Preparation of Soft Magnetic Composites

The manufacturing of the composite cores was carried out as follows.

Nanocrystalline powder was mixed with Portland cement in the following proportions: 80 g of nanocrystalline powder were mixed with 20 g of cement.

Then, water was added to the mixture in an amount no less than required for the complete reaction within the cement. For this grade of cement, it was 25–50% of the cement mass.

The resulting mixture was mixed again until a homogeneous mass was obtained. The mixture was poured into silicone moulds and left to harden at room temperature in the open air.

After 24 hours, the samples were easily removed from the silicone moulds.

The obtained cores had the dimensions as specified in Table 1. Figure 1 shows the photos of the samples before coating (*a*) and after coat-

TABLE 1. Composition, MFF, and physical dimensions of magnetodielectrics with cement binder. MFF is the ferromagnetic filling factor characterizes the volumetric content of the ferromagnetic component in the composite and is calculated as the ratio of the volume of the ferromagnetic component to the total volume of the sample [46].

Core No.	Base composition	MFF	Dimensions $OD \times ID \times H$, mm	S_e , cm^2	l_e , cm	m , g	ρ , g/cm^3
B1	MM-11H + + 20% wt. CEM I	0.33	32×18.5×12.5	0.278	7.93	20.3	3.03
B2	MM-11H + + 20% wt. CEM I	0.31	32×18.5×12.5	0.263	7.93	19.2	2.78

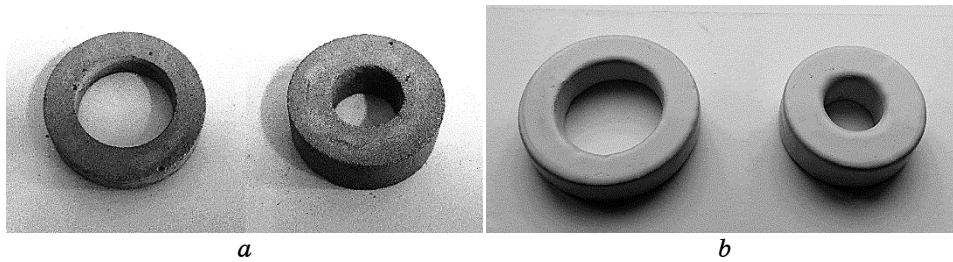


Fig. 1. Photos of the cores with cement binder: before coating (a), after coating (b).

ing with paint (b).

2.4. Measuring Magnetic Properties

For powder cores, the dimensions are specified as shown in Fig. 2.

For toroidal powder cores, the effective area S_e is the same as the cross-sectional area times filling factor:

$$S_e = V_e/l_e = m_e\rho/l_e, \quad (1)$$

where m_e is the weight of the ferromagnetic particles, ρ is the density of the ferromagnetic particles.

Ampere's law is correctly written as the integral of the magnetic field H along a closed path l_e :

$$\oint H dl_e = NI, \quad (2)$$

where H is the magnetic field strength vector, dl_e is an infinitesimal vector element of the closed loop, I is current passing through the

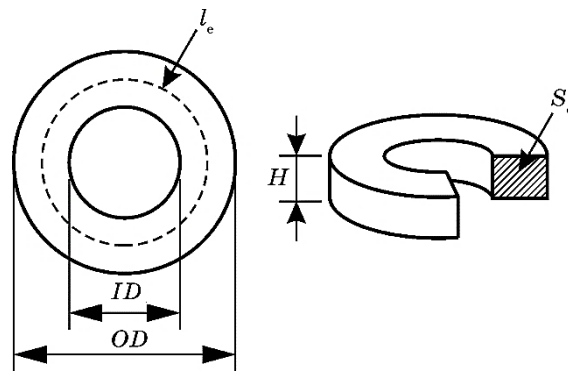


Fig. 2. Schematic image of powder cores.

path, N is number of turns in a coil of wire.

By definition and Ampere's law, the effective magnetic path length is the ratio of ampere-turns NI to the average magnetizing force across the core area, measured from the inside diameter to the outside diameter. Utilizing Ampere's law and averaging the magnetizing force, we obtain the formula for the effective path length. With reasonable accuracy, it is equal to the midline of the toroid, which is defined as:

$$l_e = \frac{\pi(ID + OD)}{2}, \quad (3)$$

where ID and OD are the inner and outer diameters of the toroid, respectively.

The magnetic properties of magnetodielectrics in a constant magnetic field were determined using the Measurement and Information System V5045, designed for the measurement of static magnetic characteristics of soft magnetic materials with coercivity up to 800 A/m under the commutation mode of magnetization on ring-shaped samples, in accordance with the requirements of ДСТУ 8.377-80.

To determine the magnetic characteristics of soft magnetic magnetodielectrics in alternating magnetic fields, the measurement complex for testing toroidal magnetic cores 'MS-02 B-H Analyzer' [47] was used. The inductance of the toroidal cores was determined using the HAMEG LCR Bridge HM8118 measurement complex ($f = 1$ kHz, $U = 1$ V).

2.5. Comparison of the Investigated Composites with Similar Industrial Ones

For an objective assessment of the magnetic properties, the new composite cores were compared with several industrial cores of well-known

TABLE 2. Dimensions and properties of industrial magnetodielectrics [48]. There ¹ is Fe–Si–Al alloy, ² is nickel–molybdenum Permalloy, ³ is iron–nickel Permalloy, ⁴ is Fe–6.5% wt. Si alloy.

Core No.	Brand and marking	Base composition	Density, g/cm ³	Dimensions OD×ID×H, mm	S _e , cm ²	l _e , cm	μ
C1	Micrometals MS-106026-2	Sendust ¹	5.57				
C2	Micrometals MP-106026-2	MPP ²	6.63	27×15×11.2	0.654	6.35	26
C3	Micrometals HF-106026-2	Hi-Flux ^{TM 3}	6.65				
C4	Micrometals FS-106026-2	FluxSan ^{TM 4}	6.29				

TABLE 3. Particle size distribution of the powder of the nanocrystalline alloy.

Particle size, mm	Amount, %	Particle size, mm	Amount, %
1–2	0.4	0.16–0.2	13.2
0.63–1	0.7	0.1–0.16	21.6
0.4–0.63	2.5	0.063–0.1	22.7
0.315–0.4	3.7	0.05–0.063	11.0
0.2–0.315	13.5	< 0.05	10.7

brands (Table 2).

3. RESULTS AND DISCUSSION

3.1. Powder Properties

The particle size distribution of obtaining powder is shown in Table 3.

Approximately 90% of the powder has a size of less than 315 μm, indicating a high ability of the annealed ribbon to be milled (see Table 3). Scanning electron microscopy (PEM-106И) was applied to analyse the shape and surface morphology of individual particles (see Fig. 3).

SEM showed that the powder is polydisperse, and the particles have a typical shard-like shape with sizes ranging from 1 to several hundred micrometres. The phase composition and nanocrystal sizes of the powder were practically unchanged compared to those of the annealed ribbon of this alloy. Detailed investigations of the crystallization kinetics were conducted in previous studies [49–51].

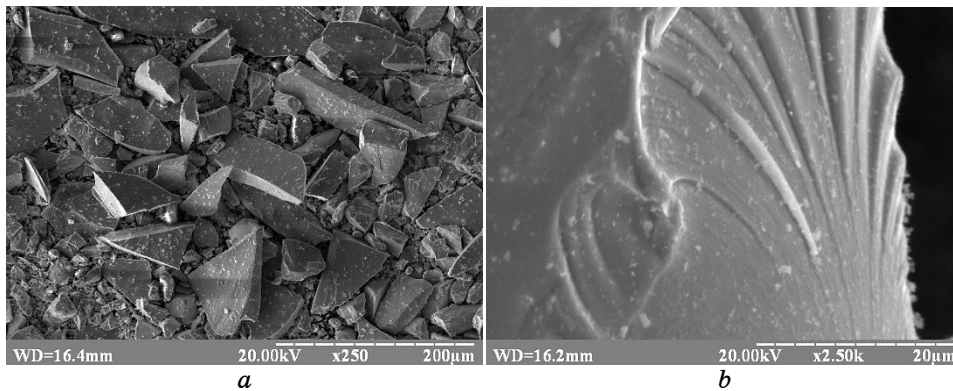


Fig. 3. SEM images of the MM-11H powder after milling: mixture of fractions (a), fracture surface (b).

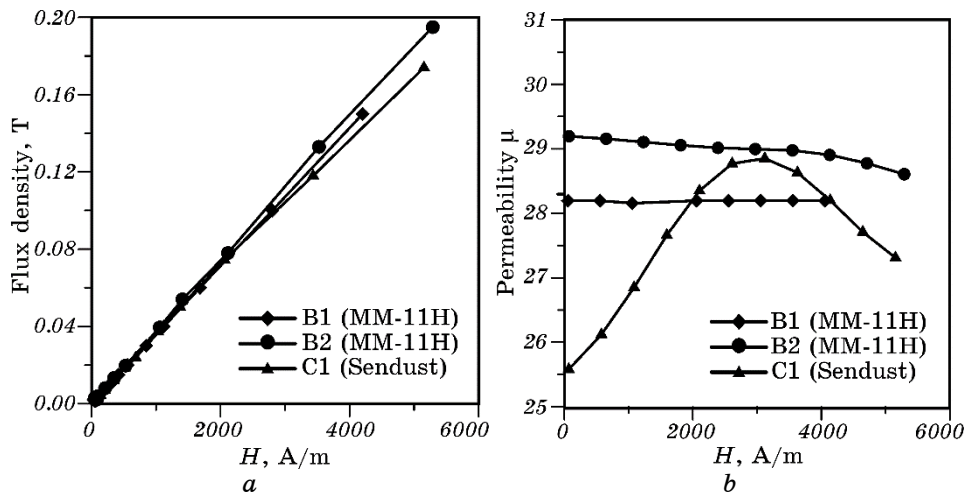


Fig. 4. Segments of the main magnetization curves (a) and relative magnetic permeability (b) of the samples measured in a DC magnetic field.

3.2. Magnetic Properties of Cement-Binded Composites in DC Field

Figure 4 shows in magnetic properties of the samples in direct current (DC) magnetic field measured in the range from 0 to 5300 A/m.

As can be seen in Fig. 4 the samples with cement binder (B1, B2) have similar relative magnetic permeability in DC field and the same magnetization curve compared to the industrial sample based on Sendust (C1). As one could expect, at so low permeability the magnetization curves are highly linear for both industrial and our samples;

moreover, the samples demonstrated high stability of magnetic permeability in the entire range of magnetic field under investigation.

3.3. Magnetic Properties of Cement-Binded Composites in AC Field

More significant results were obtained when measuring magnetic properties in alternating current (AC) fields (up to 10 kHz) (Table 4).

The difference in the obtained values of the inductance factor A_L (formula (4)) for the ‘cement’ cores as compared to industrial ones with nearly identical magnetic permeability values is clearly seen when one considers the inductance formula for toroidal cores:

$$L = N_2 \frac{\mu_0 \mu S_e}{l_e} \Rightarrow A_L = \frac{L}{N_2} = \frac{\mu_0 \mu S_e}{l_e}, \quad (4)$$

where N_2 is the number of winding turns, μ_0 is the magnetic constant ($\mu_0 = 4\pi \cdot 10^{-7}$ N/m), μ is the material permeability.

The formula (4) implies that, for the same values of effective magnetic permeability μ the value A_L will be larger at higher values of effective cross-sectional area S_e and smaller values of the average centre-line length l_e , and vice versa.

The values of core losses for nanocrystalline cores with cement binder compared to industrial samples are shown in Fig. 5.

As can be seen from Figure 5, the nanocrystalline cores with a cement binder have significantly lower core losses compared to industrial magnetodielectrics. Considering the slope of the logarithmic lines at the frequency 10 kHz, one can see that in the range, where the operating induction exceeds 1000 G, the new nanocrystalline cores with a cement binder surpass all the studied industrial cores in terms of core losses. It can be concluded that all other industrial cores, including those with Mo-permalloy, have higher losses by 30–50% at the operat-

TABLE 4. Magnetic properties of magnetic cores in alternating fields. Core losses at 10 kHz, 0.1 T.

Core No.	Base composition	S_e , mm ²	V_e , mm ³	l_e , mm	μ	P , mW/cm ³	A_L , nN
B1	MM-11N	0.279	7.93	2.21	28	67.6	12.4
B2	MM-11N	0.263	7.93	2.09	29	64.7	12.1
C1	Sendust				26	96	36.4
C2	MPP				24	103.9	32.3
C3	HiFlux™	0.654	6.35	4.15	25	119.7	34.3
C4	FluxSan™				25	175.5	33.8

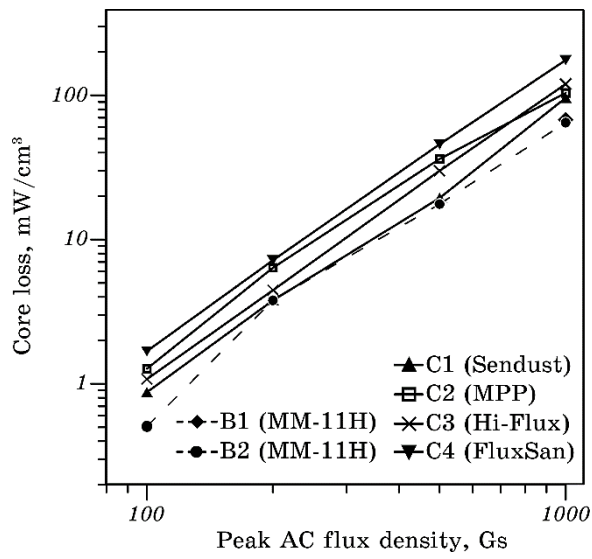


Fig. 5. Core losses in cores at a frequency of 10 kHz.

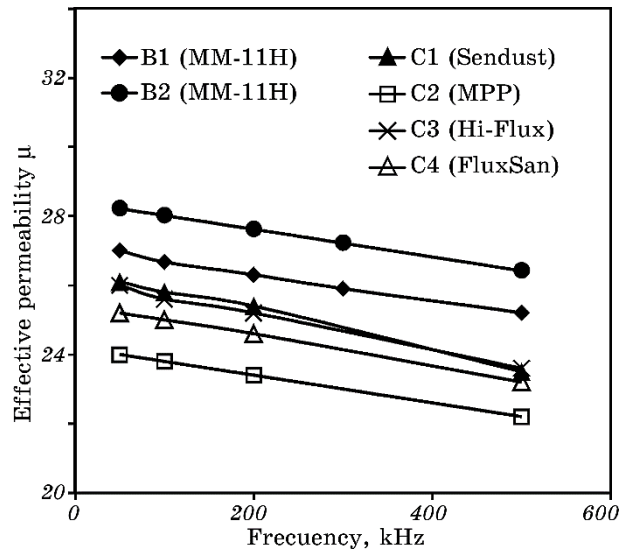


Fig. 6. Core losses in cores at a frequency of 10 kHz.

ing induction of 0.1 T (1000 Gs).

It should be noted that higher values of operating induction are not achieved due to the limitations of the available power amplifier.

The values of effective magnetic permeability vary with frequency as shown in Fig. 6.

In Figure 6, it can be seen that the decrease in magnetic permeability for 'cement' cores in the frequency range of 50–500 kHz is only about 6%, similar to the other industrial cores that were studied.

3.4. Temperature Dependence and Thermal Stability of Cement-Binded Composites

When comparing the change in effective magnetic permeability with the annealing temperature, it is evident that the nanocrystalline cores with cement binding exhibit better temperature stability as compared to the industrial cores (Fig. 7).

Therefore, the effective magnetic permeability of the cores with cement binder increases with annealing temperature (Fig. 7), and at 500°C, this increase is 5% and 9% as compared to the magnetic permeability values of the B1 and B2 samples in the unannealed state, correspondingly. On the contrary, the permeability of all the investigated industrial cores changes significantly already at 300°C, it increased by approximately 20%. This is probably due to the fact that during the manufacturing of the industrial cores, the pressing causes internal stresses, and these stresses are partially relieved during the annealing process. In contrast, the new nanocrystalline cores with cement binder do not experience such stresses because the pressing operation is absent. This explains the small change in their permeability with anneal-

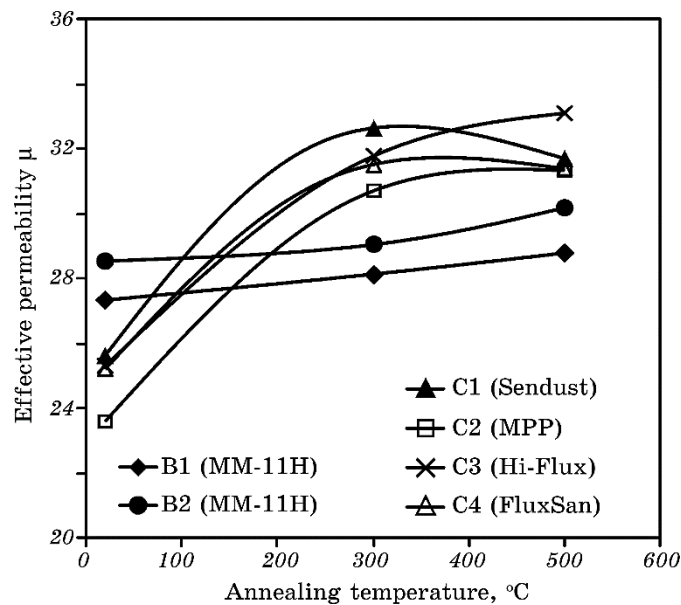


Fig. 7. Core losses in cores at a frequency of 10 kHz.

ing temperature.

We also investigated the temperature dependence of the relative magnetic permeability in the temperature range from 30 to 300°C. The cores with a multi-turn (78 turns) winding of wire with the diameter $D=0.5$ mm was heated at the rate of 5 K/min, their inductance was continuously measured (with the 10°C step). Permeability was calculated according to the formula (1). The temperature dependence $\Delta\mu/\mu_{20}$ is shown in Fig. 8, *a* (μ_{20} is the effective magnetic permeability at room temperature). From these data, it is possible to analyse the stability of effective magnetic permeability and the appropriate temperature ranges for using the nanocrystalline powder cores with the cement binder.

From the curves shown in Fig. 8, *a*, we can conclude that the maximum thermal stability of the new composite cores is in the temperature range from 20 to 200°C. Starting with 200°C, the magnetic permeability begins to slightly decrease, probably, due to thermal stresses in the composite. However, temperature very weakly affects the magnetic permeability of the cores, and even at 300°C, it decreases only by 3.5%.

Comparing the temperature dependences of magnetic permeability of our and industrial magnetodielectrics, the advantage of nanocrystalline cores with a cement binder becomes evident (Fig. 8, *b*).

In the temperature range 20–160°C, the ‘cement’ cores demonstrate the best temperature stability. To determine how the magnetic permeability and core losses change in powder cores after the exposure to elevated temperatures, we conducted sequential heat treatments (HT)

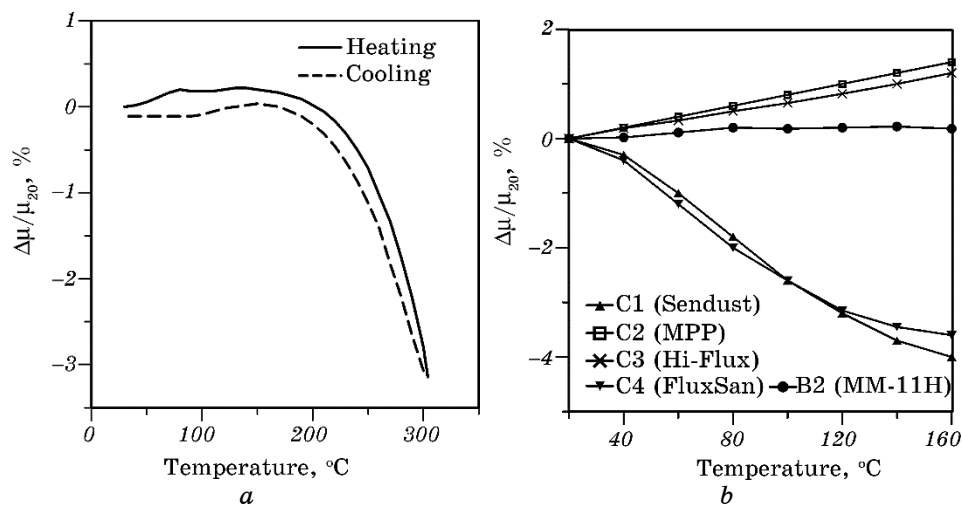


Fig. 8. Dependence of $\Delta\mu/\mu_{20}$ on temperature for nanocrystalline cores with cement binder during continuous heating at a rate of 5 K/min (*a*), temperature dependence of effective magnetic permeability $\Delta\mu/\mu_{20}$ of powder cores (*b*).

TABLE 5. Core losses of powder cores band after annealing.

Core No.	Core losses, mW/cm ³ (10 kHz, 0.1 T)		
	Before heat treatment	Heat treatment 300°C	Heat treatment 500°C
B1	67.6	61.0	65.0
B2	64.7	61.4	62.7
C1	96.0	84.5	90.2
C2	103.9	83.4	87.6
C3	119.7	114.2	126.1
C4	175.5	176.8	171.5

for all cores at 300°C and 500°C; the duration of heating was 30 minutes at each temperature. After each HT, the cores were cooled down, and their properties were measured. The magnetic characteristics of the samples after HTs are presented in Table 5 and Fig. 7.

From Table 5, it can be seen that in all samples there is a slight change in core losses after heating to 300°C (and subsequent cooling). For nanocrystalline cores with cement binding, there is a slight decrease in losses. Even after heating to 500°C for 30 minutes in the open air, nanocrystalline cores with cement binding retain their magnetic properties and strength, which is approximately equivalent to the strength of regular concrete.

3.5. Inductance Factor of Soft Magnetic Composites

Another significant advantage of nanocrystalline composites with cementitious binders is their lower density as compared to well-known magnetodielectrics. To make a fair comparison of the masses and inductances of ‘cemented’ cores B1 and B2 with the industrial ones, we calculated (based on the results obtained above) the values V_e , S_e , l_e , and A_L for the standard core dimensions of 27×15×11.2 mm. Therefore, at the same dimensions as the industrial magnetodielectrics, the cores B1 and B2 would yield the results shown in Table 6.

From Table 6, it can be seen that, for the same standard geometry, the masses of ‘cemented’ cores will be half as much as those of the known magnetodielectrics. At the same time, their inductances per unit mass (A_L/m_e) will differ on average by only 20–50%. This ensures greater cost-effectiveness of nanocrystalline cores with cement binding.

4. CONCLUSIONS

Using crushed substandard amorphous ribbons of MM-11H alloy, the

TABLE 6. Magnetic properties of magnetic cores in alternating fields. Calculated values based on the experimental data obtained for B1 and B2.

Core No.	Dimensions $OD \times ID \times H$, mm	S_e , mm ²	V_e , mm ³	l_e , mm	m_c , g	A_L , nN	A_L/m_c , nN/g
B1	27×15×11.2	0.23	1.46	6.35	13.43	12.84	0.96
B2		0.22	1.38		12.70	12.53	0.99
C1	27×15×11.2			6.35	23.12	36.40	1.57
C2					27.51	32.30	1.17
C3					27.60	34.30	1.24
C4					26.10	33.80	1.29

nanocrystalline cores with Portland-cement binding were manufactured. These advanced composite magnetic cores have an effective magnetic permeability of 30 units and core losses of 64.7–67.6 mW/cm³ (at 10 kHz and 0.1 T), which is approximately 30–80% lower than the losses of industrial magnetodielectrics made of nickel-molybdenum permalloy, iron-nickel permalloy, and Fe–6.5% wt.–Si alloy with the permeability of 26 units, measured under the same conditions. Additionally, these new cores exhibit superior thermal stability of magnetic permeability, retaining their properties even after prolonged heating up to 500°C. This allows them to be used in the conditions where polymer or other organic bindings in most known magnetodielectrics could deteriorate, for example, in magnetic flux concentrators of induction furnaces. Another advantage of such cores is their low density: on average, for the same dimensions, they are half as heavy as the cores made from modern industrial magnetodielectrics.

We sincerely thank LLC ‘MELTA’ for their generosity in providing us with the powders for our research and some the equipment for conducting experiments [52].

REFERENCES

1. Y. G. Guo and J. G. Zhu, *Aust. J. Electr. Electron. Eng.*, **3**, Iss. 1: 37 (2006).
2. N. Ahmed and G. J. Atkinson, *Int. Conf. Electrical Machines (ICEM) (Sept. 5–8, 2022, Valencia)*, p. 551.
3. H. Shokrollahi and K. Janghorban, *J. Mater. Process. Technol.*, **189**, Iss. 1–3: 1 (2007).
4. B. S. Baitalyuk, V. A. Maslyuk, S. B. Kotlyar, and Ya. A. Sytnyk, *Powder Metall. Met. Ceram.*, **55**: 496 (2016).
5. L. I. Rabkin, *Vysokochastotnyye Ferromagnetiki* [High-Frequency Ferromagnetics] (Moskva: GIFML: 1960) (in Russian).
6. *Ferrity i Magnitodielektriki: Spravochnik* [Ferrites and Magnetodielectrics:

- Handbook] (Eds. N. D. Gorbunov and G. A. Matveev) (Moskva: Sovetskoe Radio: 1975) (in Russian).
7. K. H. J. Buschow and F. R. de Boer, *Physics of Magnetism and Magnetic Materials* (New York: Kluwer Academic/Plenum Publishers: 2003).
 8. K. J. Sunday and M. L. Taheri, *Metal Powder Report*, **72**, Iss. 6: 425 (2017).
 9. A. Inoue and F. Kong, *Encyclopedia Smart Mater.*, **5**: 10 (2022).
 10. S. Lu, M. Wang, and Z. Zhao, *J. Non-Cryst. Solids*, **616**: 122440 (2023).
 11. F. C. Li, T. Liu, J. Y. Zhang, S. Shuang, Q. Wang, A. D. Wang, J. G. Wang, and Y. Yang, *Mater. Today Adv.*, **4**: 100027 (2019).
 12. G. Herzer, *Acta Mater.*, **61**, Iss. 3: 718 (2013).
 13. Y. Y. Zheng, Y. G. Wang, and G. T. Xia, *J. Magn. Magn. Mater.*, **396**: 97 (2015).
 14. R. Ma and P. Yu, *Mater. Res. Bull.*, **139**: 111256 (2021).
 15. Y. Wang, J. Xu, Y. Liu, and Z. Liu, *Mater. Characterization*, **187**: 111830 (2022).
 16. P. Gramatyka, R. Nowosielski, and P. Sakiewicz, *J. Achiev. Mater. Manuf. Eng.*, **20**: 115 (2007).
 17. K. L. Alvarez, H. A. Baghbaderani, J. M. Martín, N. Burgos, M. Ipatov, Z. Pavlovic, P. McCloskey, A. Masood, and J. Gonzalez, *J. Magn. Magn. Mater.*, **501**: 166457 (2020).
 18. D. Azuma, N. Ito, and M. Ohta, *J. Magn. Magn. Mater.*, **501**: 166373 (2020).
 19. P. Gramatyka, R. Nowosielski, P. Sakiewicz, and T. Raszka, *J. Achiev. Mater. Manuf. Eng.*, **15**: 27 (2006).
 20. Z. Li, Y. Dong, S. Pauly, C. Chang, R. Wei, F. Li, and X.-M. Wang, *J. Alloys Compd.*, **706**: 1 (2017).
 21. C. Chang, Y. Dong, M. Liu, H. Guo, Q. Xiao, and Y. Zhang, *J. Alloys Compd.*, **766**: 959 (2018).
 22. Y. Zhang, Q. Chi, L. Chang, Y. Dong, P. Cai, Y. Pan, and X. Wang, *J. Magn. Magn. Mater.*, **507**: 166840 (2020).
 23. M. E. McHenry, M. A. Willard, and D. E. Laughlin, *Prog. Mater. Sci.*, **44**, Iss. 4: 291 (1999).
 24. B. Ziębowicz, D. Szewieczek, and L. A. Dobrzański, *J. Achiev. Mater. Manuf. Eng.*, **20**, Iss. 1–2: 207 (2007).
 25. J. M. Silveyra, E. Ferrara, D. L. Huber, and T. C. Monson, *Science*, **362**, No. 6413: eaao0195 (2018).
 26. A. Krings, A. Boglietti, A. Cavagnino, and S. Sprague, *IEEE Trans. Ind. Electron.*, **64**, Iss. 3: 2405 (2017).
 27. V. A. Maslyuk, B. S. Baitalyuk, and V. K. Nosenko, *Naukovi Notatky. Inzhenerna Mekhanika*, **25**, No. 2: 150 (2009) (in Ukrainian).
 28. S. Yang, J. Xu, M. Tian, J. Wang, T. Yang, G. Li, Y. He, M. Zeng, and X. Liu, *Adv. Powder Technol.*, **34**, Iss. 5: 104024 (2023).
 29. J. R. Groza, *Nanostructured Materials* (Ed. C. C. Koch) (William Andrew: 2007).
 30. H. Sun, C. Wang, J. Wang, M. Yu, and Z. Guo, *J. Magn. Magn. Mater.*, **502**: 166548 (2020).
 31. C. Zhang, P. Tao, K. Zhu, Y. Chen, W. Zhang, and Y. Yang, *J. Supercond. Nov. Magn.*, **34**: 2389 (2021).
 32. M. Krasnowski and T. Kulik, *J. Alloys Compd.*, **495**, Iss. 2: 382 (2010).
 33. G. Zhao, C. Wu, and M. Yan, *J. Alloys Compd.*, **685**: 231 (2016).

34. X. Chen, Y. Zhang, F. Zhao, M. Tang, M. Xiang, J. Huo, M. Gao, Y. Wang, N. Yodoshi, L. Zhang, and J. Wang, *J. Non-Cryst. Solids*, **616**: 122482 (2023).
35. P. Błyskun, M. Kowalczyk, G. Łukaszewicz, G. Cieślak, J. Ferenc, P. Zackiewicz, and A. Kolano-Burian, *Mater. Sci. Eng. B*, **272**: 115357 (2021).
36. R. Zhao, Y. Dong, S. Wu, X. Li, Z. Liu, X. Jia, X. Liu, H. Wu, W. Gao, and A. He, *Adv. Powder Technol.*, **34**, Iss. 3: 103952 (2023).
37. B. Zhou, Y. Dong, L. Liu, L. Chang, F. Bi, and X. Wang, *J. Magn. Magn. Mater.*, **474**: 1 (2019).
38. Y. Peng, Y. Yi, L. Li, H. Ai, X. Wang, and L. Chen, *J. Magn. Magn. Mater.*, **428**: 148 (2017).
39. Y. Peng, Y. Yi, L. Li, J. Yi, J. Nie, and C. Bao, *Mater. Design*, **109**: 390 (2016).
40. S. V. Chong, W. J. Trompetter, J. Leveneur, F. Robinson, B. Leuw, B. Rumsey, and N. J. Long, *Mater. Sci. Eng. B*, **264**: 114928 (2021).
41. K. Li, D. Cheng, H. Yu, and Z. Liu, *J. Magn. Magn. Mater.*, **501**: 166455 (2020).
42. P. Luo, H. Yu, C. Wang, H. Yuan, Z. Liu, Y. Wang, L. Yang, and W. Wu, *Metals*, **13**, Iss. 3: 560 (2023).
43. V. A. Maslyuk, B. S. Baitalyuk, and H. A. Baglyuk, *Abstr. HighMatTech-2011 (Oct. 3–7, 2011, Kyiv)*, p. 24.
44. Y. Meng, Y. Yang, D. Chen, Y. Zhang, C. Chen, H. Li, and Z. Zhang, *J. Mater. Sci. Mater. Electron.*, **35**: 913 (2024).
45. *EN 197-1. Cement. Part 1. Composition, Specifications and Conformity Criteria for Common Cements* (European Committee for Standardization: 2015).
46. B. S. Baitalyuk, V. A. Maslyuk, and V. K. Nosenko, *Powder Metall. Met. Ceram.*, **51**: 289 (2012).
47. A. Nosenko, T. Mika, O. Rudenko, Y. Yarmoshchuk, and V. Nosenko, *Nanoscale Res. Lett.*, **10**: 136 (2015).
48. *Micrometals*.
49. G. Herzer, *IEEE Trans. Magn.*, **26**, Iss. 5: 1397 (1990).
50. *Handbook of Magnetic Materials* (Ed. K. H. J. Buschow) (Netherlands: Elsevier: 1997), vol. **10**.
51. V. K. Nosenko, *Visnyk Natsionalnoi Akademii Nauk Ukrainy*, **4**: 68 (2015) (in Ukrainian).
52. *Melta*, www.melta.com.ua.

PACS numbers: 05.65.+b, 62.20.de, 68.35.Dv, 68.35.Gy, 68.35.Md, 68.55.J-, 81.40.Jj

Peculiarities of Mechanical Properties and Self-Organization Processes in Deformed Crystals of CdTe–HgTe Alloys

B. P. Koman, R. I. Bihun, V. M. Yuzevych*, and D. S. Leonov**

*Ivan Franko National University of Lviv,
1 Universytets'ka Str.,
UA-79000 Lviv, Ukraine*

**G. V. Karpenko Physico-Mechanical Institute, N.A.S. of Ukraine,
5 Naukova Str.,
UA-79060 Lviv, Ukraine*

***Technical Centre, N.A.S. of Ukraine,
13 Pokrovs'ka Str.,
UA-04070 Kyiv, Ukraine*

Under complex approach by means of simultaneous measurements (during the deformation) of stress–strain diagrams (τ – ε), the Hall coefficient R_H , electrical conductivity σ , temperature dependences of microhardness $H_v(T)$ and quantitative analysis of interfacial interactions (energy of interfacial interaction γ_m and interfacial tension σ_m), the peculiarities of the mechanical properties in $\text{Cd}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}$ solid-solution crystals ($x = 0$ – 0.26) with metal and semi-conductor properties are studied. The special role of point defects and the influence of band structure on the behaviour of mobile dislocations are established. As found, in the process of strain hardening, a significant contribution is made by the interphase interaction between neighbouring structural fragments inherent in the semi-metallic crystal as well as induced in the process of deformation. From the point of view of non-equilibrium thermodynamics, energy parameters of interphase interaction in a fragmented crystal are estimated and a mechanism of self-organization is proposed. The peculiarities of near-surface layers and their role in formation of the elastic–plastic state of the investigated crystals are analysed. As claimed, the crystal under process of deformation should be considered as an open non-

Corresponding author: Bohdan Petrovych Koman
E-mail: koman.bohdan@lnu.edu.ua

Citation: B. P. Koman, R. I. Bihun, V. M. Yuzevych, and D. S. Leonov, Peculiarities of Mechanical Properties and Self-Organization Processes in Deformed Crystals of CdTe–HgTe Alloys, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **46**, No. 11: 1067–1083 (2024). DOI: [10.15407/mfint.46.11.1067](https://doi.org/10.15407/mfint.46.11.1067)

equilibrium thermodynamic system that evolves to minimum entropy not only to preserve its integrity, but also to create new types of structures (defects) capable of more effectively dissipating the added energy.

Key words: deformed crystals, Hall coefficient, microhardness, Young's modulus, interfacial interaction, interfacial tension.

Із застосуванням комплексного підходу, — синхронних мірянь у процесі деформації діаграм напруження–деформація (τ – ε), Голлового коефіцієнта R_H , електропровідності σ , температурних залежностей мікротвердості $H_v(T)$ і кількісної аналізи міжфазових взаємодій (енергії міжфазової взаємодії γ_m і міжфазового натягу σ_m), — досліджено особливості механічних властивостей кристалів твердих розчинів $Cd_xHg_{1-x}Te$ ($x = 0–0,26$). Встановлено особливу роль точкових дефектів і вплив зонної структури на поведінку рухомих дислокацій. Виявлено, що у процесі деформаційного зміцнення істотний внесок вносить міжфазова взаємодія між сусідніми структурними фрагментами, властивими кристалу, а також індукованими у процесі деформації. З позицій нерівноважної термодинаміки проведено оцінки енергетичних параметрів міжфазової взаємодії у фрагментованому кристалі та запропоновано механізм самоорганізації. Проаналізовано особливості приповерхневих шарів та їхню роль у формуванні пружньо-пластичного стану досліджуваних кристалів. Стверджується, що кристал у процесі деформації слід розглядати як відкриту нерівноважну термодинамічну систему, яка еволюціонує до мінімальної ентропії не лише для збереження своєї цілісності, але й з метою створення нових типів структур (дефектів), здатних більш ефективно розсіювати підведену енергію.

Ключові слова: деформовані кристали, Голлів коефіцієнт, мікротвердість, модуль Юнга, міжфазна взаємодія, міжфазний натяг.

(Received 12 September, 2024; in final version, 22 October, 2024)

1. INTRODUCTION

The long-term history of the plastic deformation study in crystals indicates the relaxation nature of internal processes under the action of mechanical stresses. The multifaceted nature of structural states inherent in deformed materials testifies to the complex nature of deformation defect formation and the non-trivial nature of dissipation of the energy supplied to the crystal. Therefore, the logical consequence of this situation is the absence of the universal and simple mechanism for the deformation of solid bodies at the moment. In this aspect, increasing the range of research on unique objects contributes to the deepening of the understanding of existing and the formation of new ideas about the mechanisms of deformation of solid bodies.

Single crystals of HgTe–CdTe solid solutions occupy intermediate position between metals and classical semiconductors in terms of physical number and mechanical parameters were studied. With small com-

position of CdTe ($x = 0.11-0.16$), according to their electrical characteristics, these crystals show semi-metallic properties. These materials are characterized by high brittleness at room temperature, which brings them closer to purely covalent semiconductors. However, on the other hand, there are large densities of 'forest' dislocations ($10^5-10^6 \text{ cm}^{-2}$), a high concentration of point defects, mainly mercury vacancies, reaching electron concentration values of $10^{19}-10^{20} \text{ cm}^{-3}$ within the homogeneity region, mixed ionic-covalent character of the chemical bonds with the predominance of ionic component ($\cong 60\%$)—factors that bring such materials closer to metals. Let us note that the concentration of vacancies in Ge, even close to the melting temperature, is only 10^{15} cm^{-3} . Moreover, the analysis of a number of conducted studies on the deformation behaviour of mixed crystals shows that they are characterized by some contradictory properties that are not characteristic of typical semiconductors but of metals. In combination with low values of Peierls barriers, the studied crystals show a relatively high fragility characteristic of classical semiconductors. On the other hand, there is a high sensitivity of the yield point to the rate of deformation; a significant dependence of their mechanical parameters on temperature brings these crystals closer to metals. Such behaviour cannot be explained within the framework of the traditional mechanism of thermally activated dislocation motion. The multistage deformation curves and the revealed fragmentation of the macrostructure of the deformed crystal indicate not only a significant transformation of the defective structure, but also complex mechanisms of energy dissipation. The evidence is unique macrodefects in deformed crystals, which arise as a result of self-organization processes in the defective subsystem during the dynamic loading of the crystal [1]. Thus, along with microdeformation (moving dislocations), macroplastic fluidity takes place, in which three-dimensional structural elements take part. Such features of the structure are caused by self-organizing processes at the micro- and macrolevels, which correspond to different mechanisms of energy dissipation in the loaded crystal at different stages of its deformation [2]. That is, with a complete description of the mechanisms of crystal deformation, the problem should be solved only taking into account the hierarchy of structural levels of deformation. Therefore, it is important to find out the mechanisms of self-organizing processes at the macro- and microlevels at different stages of strain hardening during uniaxial deformation.

Despite such 'exotic' objects and their important practical application, data on the patterns of dislocation movement and mechanisms of plastic flow are fragmentary. The role of other non-dislocation mechanisms of plastic flow has also not been established. Therefore, the study of the patterns of microdeformation of these crystals is an urgent practical and fundamental task.

The aim of the work was to establish in elastic-plastically deformed crystals of $\text{Cd}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}$ solid solutions ($x = 0-0.26$) at the macro- and microstructural levels of deformation, the laws of energy relaxation and their plastic deformation, taking into account the zone structure, features of point defects and the role of interphase interactions and self-organizing processes.

2. EXPERIMENTAL METHOD

Crystals grown by the Bridgman method and solid-state recrystallization were used. The regularities of microplastic deformation of crystals of HgTe-CdTe solid solutions were studied using uniaxial compression methods on a Regel-Dubov relaxometer in the temperature range of 77–450 K. Measurements at temperatures below room temperature were carried out in a special vacuum cryostat. The dimensions of non-oriented samples were of 3 mm. Deformation was performed by uniaxial compression along the long rib at a constant speed. To study the kinetics of deformation, we used a synchronous recording during the process of uniaxial deformation of the load curve ‘stress–strain’ ($\tau-\varepsilon$). In the process of deformation, the sample was placed in a self-centring quartz punch.

The measurement of the Hall coefficient R_H during deformation was carried out according to the standard method in a constant magnetic field with an induction of 0.8 T. The Hall magnetic field was created by an electromagnet (NS) with the direction of the induction lines perpendicular to the axis of deformation. Synchronous measurements of specific electrical conductivity σ were at direct current using the four-probe method using a point pair of contacts. The potential difference was recorded with digital voltmeter.

3. RESULTS AND DISCUSSION

3.1. Analysis of Microplastic Deformation Dislocation Mechanisms in $\text{Cd}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}$ Crystals

The traditional description of plastic deformation mechanisms in crystals is based, on the dislocation mechanisms of nucleation and propagation of dislocations. In this regard, we will consider the patterns of microplastic deformation of crystals of HgTe-CdTe solid solutions.

The primary task of the research was to study the influence of various factors on the parameters of the strain hardening curves ‘stress τ –strain ε ’. It was established: 1) the dependences $\tau-\varepsilon$ are described by a typical four-stage shape of the load curve with a characteristic yield ‘tooth’, first proposed for f.c.c. metals, 2) uniaxial compression of

$\text{Cd}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}$ samples along different crystallographic directions does not reveal significant differences in the parameters of the strain hardening curves. This fact follows logically from the geometry of dislocation movement in the sphalerite structure [3], 3) the stoichiometry of the crystals significantly affects the process of strain hardening and, accordingly, the parameters of the σ - ε curves, 4) strain hardening curves show great sensitivity to loading speed (Fig. 1).

In particular, as can be seen, deformation at extremely low ($1.46 \cdot 10^{-3}$ mm/min) and high ($2.34 \cdot 10^{-2}$ mm/min) velocities is not accompanied by the detection of characteristic fluidity 'tooth', the nature of which in these crystals is described in [4].

An increase in the loading rate in the studied interval leads to an increase in the yield strength of the crystal and a decrease in the length of the easy sliding stage. It was established that the value of the maximum deformation for the minimum speed was 21%, and for the maximum—1.6%. The yield strength increases from 2.85 to 7.15 kHz/mm² as the rate of deformation increases.

For the investigated crystals, it was established that the activation energy of the dislocation movement lies within the range 0.14–0.41 eV, and the activation volume value is $(11-22)b^3$ (where b —Burgers vector) [5]. According to [6], the given values of the activation parameters of dislocation movement correspond to the Peierls mechanism of displacement and propagation of dislocations.

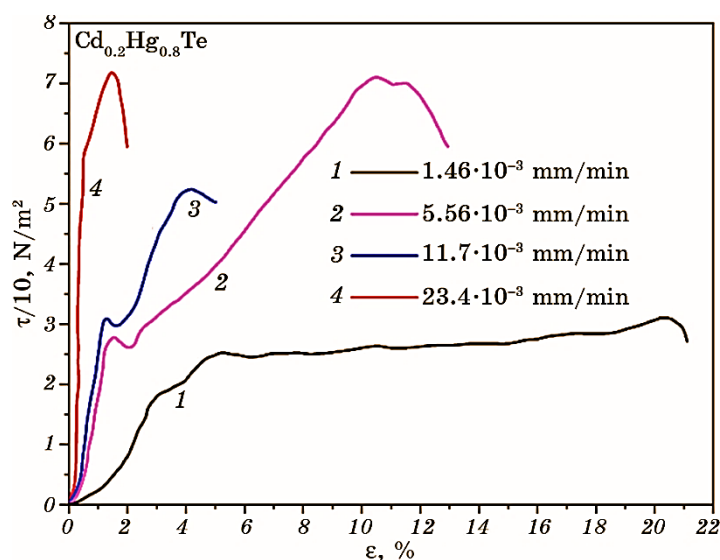


Fig. 1. Strain hardening curves ($T = 293$ K) of $\text{Cd}_{0.2}\text{Hg}_{0.8}\text{Te}$ crystals at different loading rates (mm/min): 1— $1.46 \cdot 10^{-3}$, 2— $5.56 \cdot 10^{-3}$, 3— $11.7 \cdot 10^{-3}$, 4— $23.4 \cdot 10^{-3}$.

Considering the non-stoichiometric nature of the investigated crystals, the special role of stoichiometry defects in the processes of retardation and propagation of dislocations must be taken into account when analysing the mechanisms of plastic deformation. An increase in the concentration of vacancies is accompanied by a natural decrease in the activation volume and a slight increase in the activation energy. This behaviour can be explained within the framework of the mechanism of inhibition of mobile dislocations by local obstacles caused by mercury vacancies. That is, in $\text{Cd}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}$ crystals, within the framework of the main mechanism of displacement of dislocations (Peierls mechanism), [Hg] vacancies are the dominant defects affecting the kinetics of movement and propagation of double kinks. However, the role of point defects (mercury vacancies) in the investigated crystals is not limited to the elastic interaction of mobile dislocations with such imperfections. Obviously, one should expect certain features in such an interaction, which are caused by the features of the zone structure of crystals. In particular, in narrow-band crystals $p\text{-Cd}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}$ ($E_g \cong 0.1\text{--}0.2\text{ eV}$), stoichiometric defects create acceptor levels in the band gap near the ceiling of the valence band. In this regard, relatively small changes in temperature lead to local centres recharging with corresponding levels in the forbidden zone. Thus, within the limits of the main deformation mechanism that controls the behaviour of dislocations, a change in crystal temperature is accompanied, along with a change in the electrical conductivity mechanism, by a change in the alternative mechanism of interaction of mobile dislocations with point defects of the crystal lattice. Thus, it can be asserted that, in addition to the described factors, the equilibrium state of the electronic subsystem of the crystal has a significant influence on the behaviour of dislocations.

For this purpose, the thermally activated sliding of dislocations in a wide temperature range was studied synchronously with the state control of the electronic subsystem. In particular, we studied the behaviour of the yield strength τ_0 with temperature for a series of crystals of the same type $p\text{-Cd}_{0.2}\text{Hg}_{0.8}\text{Te}$ (Fig. 2).

To identify the state of the electronic subsystem, the figure also shows the temperature dependence of the Hall coefficient of a typical sample from this series of crystals used in deformation experiments. As can be seen, in the area of impurity conductivity of the crystal (conductivity is carried out by 'impurity' acceptors: vacancies of mercury, cadmium or their complexes), τ_0 rapidly decreases with an activation energy of $\cong 0.04\text{ eV}$. In this temperature range, a significant concentration of acceptors is in an electroneutral state, and only a small amount of them is ionized. As the temperature increases, the number of electrons localized at the acceptor level increases. Conduction in this interval is carried out by impurity holes, as well as by own electrons. The yield strength of crystals in this region varies relatively little with temperature.

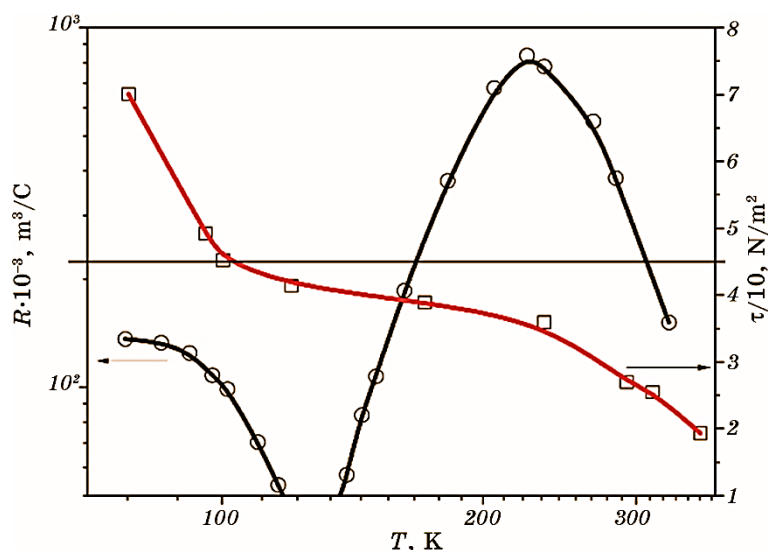


Fig. 2. Temperature dependence of yield strength τ and Hall coefficient R_H of p - $\text{Cd}_{0.2}\text{Hg}_{0.8}\text{Te}$ crystal.

A further increase in temperature transfers the crystal to the region of its own conductivity, within which electrical conductivity is carried out by its own electrons and holes formed as a result of 'zone-zone' thermal excitations. All acceptor states here are ionized. The yield strength in this region decreases with an increase in temperature with an activation energy of 0.3 eV. Such dependencies are typical for semiconductor crystals. Characteristic values of the activation parameters of dislocation movement for each analysed region are given in Table 1.

It can be seen that the general trend in the heat-activated movement

TABLE 1. Characteristic values of the activation parameters of dislocation movement for each analysed region.

Sample	Area of electrical conductivity	Activation energy, eV	Activation volume,	Energy position of the acceptor level, eV
$\text{Cd}_{0.3}\text{Hg}_{0.7}\text{Te}$, $p_{77} = 4 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$	Own: 350–430 K	0.32	11	0.085
	Mixed: 180–290 K	0.07	3	
	Impurity: 77–180 K	0.04	0.4	
$\text{Cd}_{0.2}\text{Hg}_{0.8}\text{Te}$, $p_{77} = 10^{17} \text{ cm}^{-3}$	Own: 210–400 K	0.3	10	0.028
	Mixed: 100–210 K	0.08	2	
	Impurity: 77–100 K	0.04	0.3	

of dislocations during the transition of crystals from the impurity region of conductivity to their own is an increase in the activation volume and activation energy of mobile dislocations.

Thus, taking into account the behaviour of the activation parameters in the studied crystals, the thermally activated movement of dislocations in $\text{Cd}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}$ can be considered as an overlap of the mechanisms of conservative movement of dislocations and pure slip. The growth of the activation volume during the transition from the impurity region to its own indicates the growth of the contribution of pure slip over creep in the general mechanism of dislocation movement. The last mechanism is quite complex and requires several types of defects and two types of atoms to implement. As can be seen, the atomic structure of the studied crystals is quite favourable for such a mechanism. Extensive studies of the processes of conservative movement of dislocations have shown that dislocation creep is facilitated in materials saturated with point defects [7]. This situation is typical for crystals of $\text{Cd}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}$ solid solutions.

In the light of the outlined concept of the influence of the state of the electronic subsystem on the behaviour of dislocations, a convincing and vivid example is the results of studies of the temperature dependence of $H_v(T)$ of the investigated crystals with different band gap width E_g and spectrum of point defects. Microhardness was measured according to the standard method using the ПИМТ-3 device. In Figure 3, the following dependences for p -type ($x \cong 0.19$, $E_g \cong 0.1$ eV) and n -type ($x \cong 0.26$, $E_g \cong 0.15$ eV) compositions are shown.

The peculiarity of these experiments is that the behaviour of dislocations in the entire temperature range is followed on one sample, which is characterized by a certain type of point defects inherent only to this crystal. As follows from the given results, all the above-described regularities of the influence of the electronic subsystem on the behaviour of the yield strength with temperature are clearly fulfilled also for microhardness. In particular, the dependence of $\tau(T)$ (Fig. 3) has three characteristic sections: in the first section (77–133 K, the region of impurity conductivity), τ decreases sharply with increasing temperature, reaching at the border of the section a value almost equal to the corresponding value at room temperature. The second region (133–293 K, region of mixed conductivity) is characterized by an almost athermal dependence of $\tau(T)$. The plastic flow of the crystal in this region is insignificant. The third section (293–450 K, the region of intrinsic conductivity) is characterized by a rapid increase in the plasticity of the sample with increasing temperature. It is important that the activation parameters of dislocations in the described experiments lie within the limits of the values given above for uniaxial tests, which indicates the adequacy of the above-discussed interpretation of the behaviour of dislocations in intrinsically defective CdHgTe crystals.

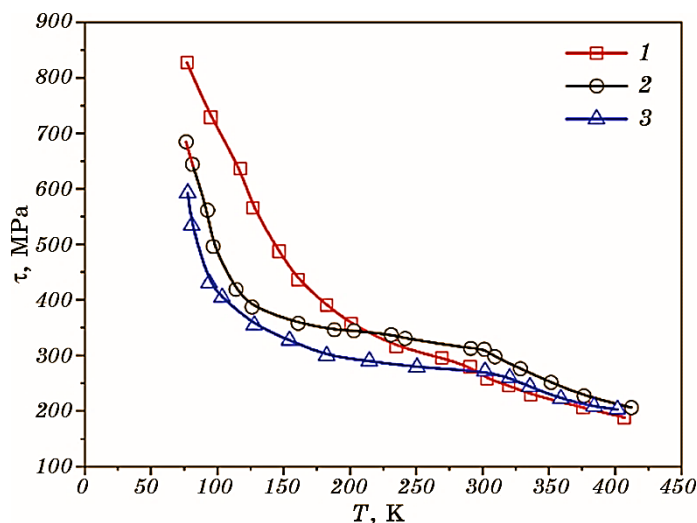


Fig. 3. Temperature dependence of the microhardness of p - $\text{Cd}_{0.19}\text{Hg}_{0.81}\text{Te}$ crystals: 1—concentration of acceptors $p_{77} = 10^{20} \text{ m}^{-3}$, 2— $p_{77} = 2 \cdot 10^{19} \text{ m}^{-3}$ and 3— n - $\text{Cd}_{0.26}\text{Hg}_{0.74}\text{Te}$ ($n_{77} = 10^{19} \text{ m}^{-3}$).

As follows from Fig. 3, the behaviour of the dependence of $\tau(T)$ in n -type crystals is significantly different from the similar one for p -type, since the spectrum of point defects in these crystals is significantly different ($n \gg p$). It is characterized by a monotonous decrease in microhardness with increasing temperature without characteristic areas inherent in p -type crystals. The dominant defects in this temperature range in n -type crystals are ionized internodal mercury atoms. Therefore, in the studied temperature range, the charge state of local stoppers for dislocations does not change. The temperature change in microhardness mainly occurs due to the change in the height of the Peierls barriers and the probability of throwing out double kinks of dislocations.

Note that the result of the interaction in the system ‘an ensemble of point defects—moving dislocations’ is determined not only by the properties of point defects, but also by the properties of linear defects (dislocations) that carry out thermally activated movement in the slip plane. To obtain such information, synchronous measurements in the process of uniaxial deformation of the specific electrical conductivity and the Hall coefficient are relevant.

As follows from Fig. 4, the uniaxial deformation of the p -type crystal is accompanied by a monotonous decrease with an increase in the degree of deformation of the Hall coefficient R_H and an increase in its electrical conductivity σ . Moreover, the Hall coefficient has a negative value, since in the region of mixed conductivity, within which the

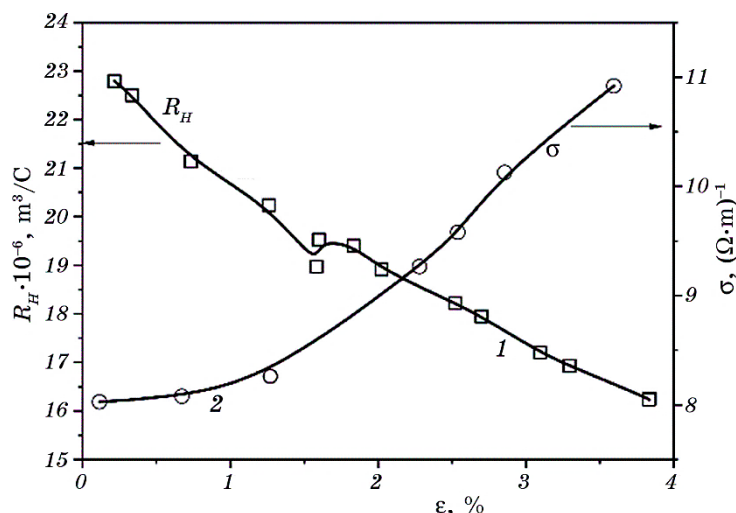


Fig. 4. Change in the Hall coefficient (1) of the $p\text{-Cd}_{0.2}\text{Hg}_{0.8}\text{Te}$ crystal and its electrical conductivity (2) in the process of uniaxial deformation ($T = 300 \text{ K}$).

measurements were made, the mobility of electrons greatly exceeds the mobility of holes. A significant increase in the electrical conductivity of the p -type sample is observed, as can be seen, after reaching the 'tooth' of fluidity. Therefore, at the stage of deformation to the 'tooth' ($\epsilon < \epsilon_0$), the electrophysical changes of the crystal are determined by the processes responsible for the formation of the 'debris' layer. The transition to the stage of macrofluidity (above ϵ_0) is accompanied by the delocalization of defect formation processes, *i.e.*, the 'drawing in' of the crystal volume into the deformation process. Therefore, changes in electrophysical parameters in the process of deformation at this stage will already be caused mainly by dislocation processes that will occur in the 'internal' crystal, modified in relation to the original sample.

The simultaneous decrease in the Hall coefficient and increase in electrical conductivity in p -type crystals during uniaxial deformation, recorded experimentally (Fig. 4), can be explained within the framework of the mechanism of thermofield ionization of charged centres. Since strong electric fields are associated with dislocations in A^2B^6 crystals ($E \cong 10^6 \text{ V/cm}$ at a distance of $\cong 30 \text{ \AA}$ from the dislocation core), regions are formed in the zone of a strong electric field of a moving dislocation in which the dynamic equilibrium in the electronic subsystem is shifted in side of the thermal generation of electrons from local levels to the conduction zone. At the same time, electrons 'ejected' by the field from the centres (Hg vacancies, ionized impurities) enter the conduction zone and increase, accordingly, the concentration of free electrons. Estimation of the thermal deionization time of the ac-

ceptor centre with $E_A \cong 0.03$ eV gives a value of $\cong 2 \cdot 10^{-7}$ s. For comparison, the localization time of the centre near a moving charged dislocation significantly exceeds this value: $t \cong R_{\text{ekr}}/V_d \cong 10^{-2}$ s $\gg 10^{-7}$ s (R_{ekr} is the radius of the Ridov cylinder of the dislocation line $\cong 4 \cdot 10^{-5}$ cm), which indicates the assumption benefit have made.

In connection with the alternative properties of point defects in p - and n -type crystals, the plastic deformation will differ significantly due to the significant influence of electronic subsystem on the behaviour of mobile dislocations.

3.2. Interphase Interaction and Self-Organization Processes in the Volume of a Deformed Crystal

A complete description of elastic-plastic deformations should analyse the deformed crystal as an open thermodynamic system that evolves in the process of deformation in the direction of creating structures of effective energy dissipation, which continuously enters the object through open channels [1, 2]. In such open highly unbalanced systems, energy dissipation may not occur according to the Boltzmann law with entropy growth (as in closed systems), but by its decrease due to certain quasi-stationary states. The behaviour of such systems in conditions far from equilibrium is an irreversible process: a successive transition from one non-equilibrium state to another, which occurs with a decrease in entropy, that is, an increase in the organization of the system. Such processes are described by non-equilibrium thermodynamics. They are characterized by the spontaneous arrangement of structures and the presence of bifurcation points, branching points of evolution. A certain sign of self-organization is the staged change in the process of evolution of the main parameters that reflect its structural state. Important factors in such processes are mechanisms of energy dissipation, which can change during the evolution of the system.

The self-organization of the deformed crystal experimentally manifests itself in the gradual change of the macroscopic parameters. In structures with existing interphase boundaries (heterogeneous systems), the efficiency of energy dissipation is determined by the intensity of interphase interaction. Therefore, the goal of self-organization in the deformation process is not only the preservation of the integrity of the crystal at this stage, but also the generation of new types of structures capable of effectively dissipating the added energy during the further deformation process. That is, in the process of deformation of the crystal, a process of spontaneous self-organization occurs due to the emergence of new spatial structures. Therefore, the deformation process should be considered at the macro- and micro-levels from the standpoint of self-organization of the crystal with the aim of forming a synergistic structure leading to minimum entropy.

In this regard, we will discuss the mechanism of self-organization processes at the macro level in such a fragmented crystal. The presence in it of adjacent grains (areas) with different crystallographic orientation, the emergence of new structural elements separated by dislocation sub-boundaries, leads to a specific phenomenon—interphase interaction of bounded areas. This type of interaction occurs, as is known, between heterogeneous volumes, as well as within the same solid body between regions with different mechanical compatibility, *i.e.*, which have different Young's moduli E and are separated by a structural boundary [8]. It should be noted that the fragmentation of the crystal during uniaxial deformation begins at the stage of its elastic-plastic deformation during the formation of the debris layer. As shown in Fig. 5, the microstructure of a deformed crystal at different stages of deformation, which demonstrates the sequential process of crystal deformational fragmentation with the formation of such separated structures by dislocation boundaries.

When the crystal is loaded, the volume of the crystal is 'drawn' into the deformation process of new deformation fragments formation. This indicates an increase in the quantitative contribution of interphase interaction to the mechanisms of crystal deformation. Quantitatively, the

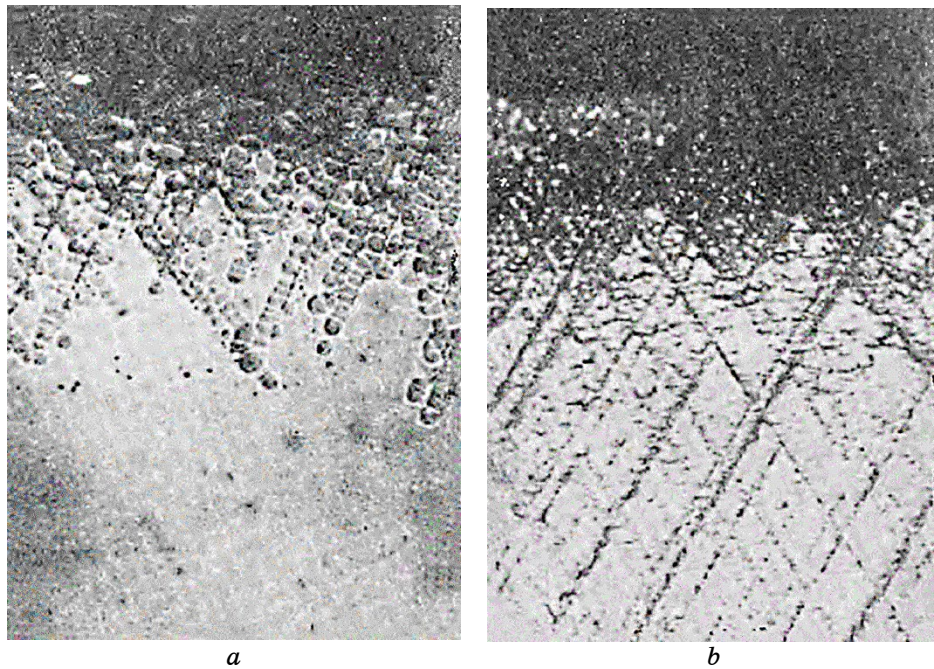


Fig. 5. Formation of a gradient layer near the surface of a deformed crystal: $\varepsilon = 0.6\%$ (*a*), $\varepsilon = 1.2\%$ (*b*).

intensity of such interaction is estimated by two main parameters: the interfacial interaction energy γ_m and the interfacial tension σ_m .

A detailed method of estimating the interfacial energy γ_m and interfacial tension σ_m and their numerical values for number of practically important contacting pairs is given in Ref. [9]. The evaluation of the parameters of the interfacial interaction according to this method in deformed $\text{Cd}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}$ crystals revealed: when the Young's moduli of the bounded regions change as a result of crystallographic misorientation to the value $E/E_0 = 1.5$, the energy of interfacial interaction changes to 2–3%, and the value of interfacial tension—to 15. For samples close in composition to CdTe, this parameter can reach 20%. As can be seen, the most sensitive parameter to modular changes, which determines the stress state on interfacial surfaces, is interfacial tension. Therefore, without reducing generality, it can be stated that the process of strain hardening is not only the result of the multiplication and interaction of dislocations generated in the process of plastic yielding, but also a certain contribution of interfacial tension between deformation fragments.

3.3. Nucleation of Dislocations and Interphase Interaction in Near-Surface Layers of Deformed Crystals

Despite the Peierls mechanism of generation and propagation of dislocations, the studied crystals have a relatively low yield stress that indicates the nucleation of dislocations and, accordingly, the beginning of microplastic flow, at very small values. It is obvious that this behaviour is due to the peculiarity of the behaviour of the surface sources of dislocations inherent in these crystals. The investigated crystals are characterized, in particular, by the presence on the surface of a wide range of natural oxides CdO, CdTeO₃, TeO₂, HgTeO₃, HgTe₂O₅, which form a stable dielectric structure with the semiconductor crystal—a semiconductor.

The presence of a stable oxide layer on the surface of a semiconductor crystal creates a classic dielectric-semiconductor contact with the corresponding structural elements inherent in such a structure (Fig. 6). In Figure 7, a typical zone diagram of such a contact is shown. A feature of the structure is the presence of a strong electric field in the oxide-semiconductor transition layer, which can reach values of 10^3 – 10^4 V/cm, caused by the localization of a positive built-in charge in the border layer of the oxide [10]. Therefore, the existing electric field, localized in the boundary layers of the semiconductor crystal and the dielectric, will significantly affect the probability of the nucleation of dislocation loops and their further behaviour.

Microscopic studies of deformed samples of $\text{Cd}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}$ in the pseudo-elastic stage indicate that the slip bands do not originate directly

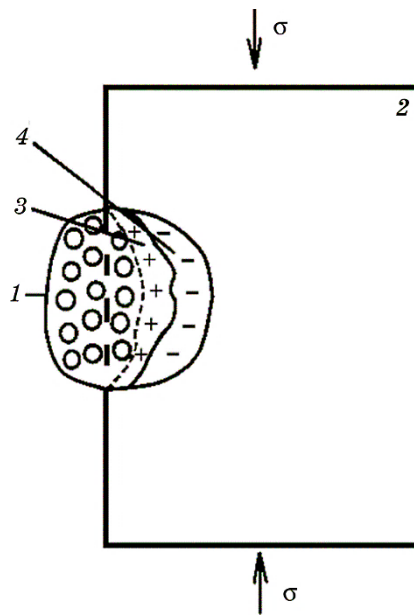


Fig. 6. Model representation of a fragment of the oxide layer (1) on the surface of the deformed crystal (2) and the area of the space charge created by the positive built-in charge in the oxide (3) and the negative charge (4) in the semi-conductor.

from the surface, but originate at some distance from it. This indicates that the formation of the near-surface gradient of dislocations at the initial stage of deformation occurs mainly not with the participation of purely surface sources (ribbons, microuniformities, *etc.*), but near-surface sources. Such sources of dislocations are the accumulation of point defects in the form of clusters or loops (vacancy and internodal types), which are formed during deformational supersaturation. In particular, under conditions of uniaxial compression, the equilibrium concentration of vacancies on the surfaces to which the normal compressive stress is applied decreases to the value $c = c_0 \exp(-\sigma \vartheta_a / kT)$, where c_0 is the equilibrium concentration of vacancies in the unloaded crystal, ϑ_a —atomic volume. At the same time, the equilibrium concentration of internodes, on the contrary, increases to the value $c_i = c_{i0} \exp(\sigma \vartheta_a / kT)$. This leads to oversaturation with vacancies and to undersaturation in internodes. At the same time, vacancies migrate to drains and form clusters and loops, which act as sources of further propagation of dislocations. Since the vacancy formation energy in the near-surface layers of the crystal is significantly lower than in the bulk, and the equilibrium concentration is correspondingly higher, it becomes obvious that the specified processes of condensation

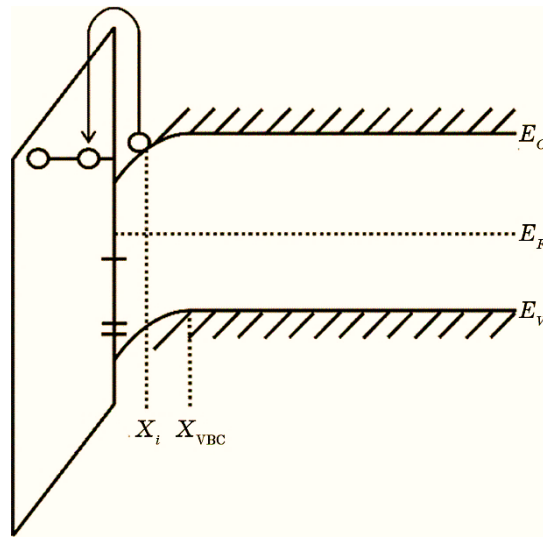


Fig. 7. A typical dielectric–semiconductor energy band diagram showing the characteristic properties of an oxide layer on the surface of a deformed semiconductor.

of point defects will take place primarily and primarily in these elements of the crystal. The predominant formation of loops in the near-surface layers will also be facilitated by the concentration of stresses near the oxide–semiconductor interface due to the difference in elastic moduli and coefficients of thermal expansion.

The critical size of the nucleus r_c for stable growth of the vacancy cluster has the form: $r_c = 2\gamma/c$, where γ is the surface tension [11]. For the investigated crystals, the nucleus size according to calculations is $r_c \cong 0.12$ nm, which mean to real values.

Thus, at the initial pseudo-elastic stage of deformation, vacancy clusters and clusters can form, which later play the role of the main sources of dislocations near the free surface. Therefore, the formation of the primary embryos of nucleation actually begins not directly from the surface, but at some distance from it, that is, in a thin near-surface layer.

4. CONCLUSION

1. Within the framework of the thermoactivation dislocation mechanism of deformation of $\text{Cd}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}$ solid solution crystals, it was established that the movement of dislocations is controlled by the Peierls mechanism with characteristic process parameters. The influence of stoichiometry defects and features of the band structure on the thermally activated movement of dislocations in narrow-band crystals has

been clarified. Due to the alternative properties of point defects in p - and n -type crystals, their plastic deformation is significantly different due to the significant influence of the equilibrium state of the electronic subsystem on the behaviour of mobile dislocations.

2. It was established that the presence of a strong electric field associated with dislocations leads to an increase in the electrical conductivity of p - $\text{Cd}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}$ crystals in the process of deformation as a result of thermofield ionization of electrons from charged centres in the field of a moving dislocation.

3. Deformation of $\text{Cd}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}$ crystals, along with translational dislocation slip, is accompanied by the emergence of new structural deformation elements that take part in the deformation process as independent ones. The presence of adjacent grains (areas) with different crystallographic orientation, the emergence of new structural elements separated by dislocation sub-boundaries, leads to a specific phenomenon—interphase interaction of bounded areas. This type of interaction occurs between heterogeneous volumes, as well as within the same solid body between regions with different mechanical compatibility, *i.e.*, which have different Young's module E and are separated by a structural boundary. It is claimed that the process of strain hardening is not only the result of the multiplication and interaction of dislocations generated in the process of plastic yielding, but also a certain contribution of interfacial tension between deformation fragments. According to estimates, the contribution of this mechanism can reach up to 20%.

4. The onset of microplastic yielding in $\text{Cd}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}$ crystals occurs at stresses much lower than the macroscopic yield strength. This is caused by the presence on the surface of the deformed crystal of a wide range of natural oxides CdO , CdTeO_3 , TeO_2 , HgTeO_3 , HgTe_2O_5 , which form a stable structure of a dielectric—a semiconductor with a semiconductor crystal containing an electric field localized within the transition layer. The last factor will influence the probability of nucleation in the near-surface layer of dislocation loops. The process of formation of vacancy clusters and clusters in the near-surface layers of the deformed crystal is analysed, which later play the role of the main sources of dislocations near the free surface. Therefore, the formation of the primary embryos of nucleation actually begins not directly from the surface, but at some distance from it, that is, in a thin near-surface layer.

5. In the case of weak adhesion of the oxide layer to the surface of a semiconductor with excellent Young's moduli, when the crystal is loaded, a process of interphase slip occurs with the formation of defects of the type of mismatch dislocations at the interphase boundary. In the presence of strong adhesion of the oxide layer to the surface of the semiconductor at the stage of pseudoelastic deformation, an interphase interaction occurs, respectively, which is the cause of strong mechanical stresses in the interphase boundaries and thus facilitates the

nucleation of dislocation loops in the near-surface layers of the deformed crystal.

REFERENCES

1. B. P. Koman, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **39**, No. 8: 1129 (2017).
2. G. Nicolis and I. Prigogine, *Self-Organization in Nonequilibrium Systems. From Dissipative Structures to Order through Fluctuations* (New York–London–Sydney–Toronto: J. Wiley and Sons: 1977).
3. T. Suzuki, *Dislocation Dynamics and Plasticity: Overview* (New York: Springer-Verlag: 2011).
4. B. P. Koman, *Solid State Phys. Chem.*, **12**: 1018 (2011) (in Ukrainian).
5. B. Koman and V. Yuzevych, *State, Trends and Prospects of Land Sciences, Environment, Physics, Mathematics and Statistics Development* (Dallas: Primedia eLaunch LLC Dallas: 2020), p. 47.
6. S. Verheyden, L. Deillon, and A. Mortensen, *Acta Mater.*, **234**, No. 8: 118037 (2022).
7. D. B. Holt and B. G. Yacobi, *Extended Defects in Semiconductors: Electronic Properties, Device Effects and Structures* (Cambridge: Cambridge University Press: 2007), ch. 5, p. 412.
8. B. P. Koman, *Patterns of Interphase Interaction in the Near-Surface Layers of the Structure of Solid-State Electronics* (Lviv: 2017) (in Ukrainian).
9. B. P. Koman and V. M. Yuzevych, *J. Nano-Electronic Phys.*, **7**, No. 4: 04059 (2015).
10. David K. Ferry, Lex A. Akers, and Edwin W. Greeneich, *Ultra Large Scale Integrated Microelectronics* (New Jersey: Prentice-Hall Inc.: 1998).
11. P. M. Sopronyuk and V. M. Yuzevych, *Energy Characteristics of Surface Layers* (Lviv: SPOLOM: 2005) (in Ukrainian).

PACS numbers: 61.05.cp, 61.72.Ff, 61.72.Hh, 64.75.Op, 81.05.Bx, 81.40.Cd, 81.40.Lm

Вплив мікролегування Титаном на структуроутворення та механічні властивості криць

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

^{*}*Інститут чорної металургії ім. З. І. Некрасова НАН України,
пл. Академіка Стародубова, 1,
49107 Дніпро, Україна*

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

Наразі у зв'язку з розвитком промисловості є потреба в одержанні виробів із криці, які використовують за великого навантаження. Як відомо, для одержання криць з підвищеним комплексом механічних, службових та експлуатаційних властивостей використовують найбільш поширені підходи: регулюють вміст Карбону, визначають оптимальний вміст базових елементів, режими термічного оброблення та мікролегування. Метою роботи є дослідження особливостей мікроструктури, структурних складових, мікросегрегації під час мікролегування Титаном криць з підвищеним вмістом Карбону у 0,70–0,76% мас. Досліджувалися зразки після лиття та після гарячої деформації з наступним термічним обробленням. Застосовували металографічну аналізу, визначення механічних властивостей, хемічну і рентгеноструктурну аналізу. Дослідження, що були проведені в даній роботі, показали, що мікролегування криці Титаном сприяє зменшенню розмірів зерна та дефектності структури, приводить до зменшення розмірів дендритів твердого розчину γ -заліза, міждендритної віддалі у порівнянні з крицею без мікролегування. Крім цього, пока-

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

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

^{**}*Dnipro State Medical University,
9 Volodymyr Vernadsky Str., UA-49044 Dnipro, Ukraine*

Citation: N. Yu. Filonenko, O. I. Babachenko, H. A. Kononenko, and O. M. Haldina, The Effect of Titanium Microalloying on the Structure Formation and Mechanical Properties of Steels, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, 46, No. 11: 1085–1093 (2024) (in Ukrainian). DOI: [10.15407/mfint.46.11.1085](https://doi.org/10.15407/mfint.46.11.1085)

зано, що використання такого мікролегування приводить до збільшення кількості видів утворених фаз. За результатами рентгеноструктурної аналізи було виявлено додатково фази $MnSi$, $Fe_{0.4}Mn_{3.6}C$, $FeSiC$ та TiC у порівнянні з крицею без мікролегування Титаном. Одержаний результат уможливило зробити висновок про те, що Титан зменшує розчинність Карбону, Мангану та Силіцію в структурних складових. Після повного циклу оброблення криці, мікролеговані Титаном, мали підвищений комплекс механічних властивостей (підвищення границі міцності та границі плинності на $\cong 10\%$ у порівнянні з крицею без мікролегування Титаном).

Ключові слова: мікролегування Титаном, криця, мікроструктура, деформаційне та термічне оброблення, механічні властивості.

Currently, in the view of industrial development, there is a need to obtain steel products designed for heavy loads. As known, the most common approaches are used to obtain steels with an advanced set of mechanical, service, and operational properties: regulating the carbon content, determining the rational content of basic elements, heat-treatment and microalloying regimes. The purpose of the paper is to study the features of the microstructure, structural components, and microsegregation during titanium microalloying of steels with an increased carbon content of 0.70–0.76% wt. Samples are studied after casting and hot deformation with subsequent heat treatment. Metallographic analysis, mechanical test, chemical analysis, x-ray diffraction method are used. The studies carried out in this work show that the microalloying of steel with titanium contributes to the reduction of grain sizes and structure imperfection, leads to a decrease in the size of dendrites of γ -iron solid solution and the interdendritic distance, compared to steel without microalloying. In addition, it is shown that the use of such microalloying leads to an increase in the number of types of the phases formed. According to the results of x-ray diffraction analysis, the following phases are additionally detected: $MnSi$, $Fe_{0.4}Mn_{3.6}C$, $FeSiC$ and TiC , in comparison with steel without titanium microalloying. The obtained result enables to conclude that titanium reduces the solubility of carbon, manganese, and silicon in structural components. After a full circle processing, steels microalloyed with titanium have an improved set of mechanical properties (increase in strength limit and yield stress by $\cong 10\%$, compared to steel without titanium microalloying).

Key words: microalloying with titanium, steel, microstructure, deformation and heat treatment, mechanical properties.

(Отримано 28 травня 2024 р.; остаточн. варіант — 9 липня 2024 р.)

1. ВСТУП

Сучасні потреби використання металевих виробів у промисловості в умовах підвищеного навантаження потребують одержання криць з поліпшеним комплексом механічних, експлуатаційних і службових властивостей. Одним із підходів до вирішення цього питання є вибір оптимального вмісту базових хемічних елементів, мікролегу-

вання та термічне оброблення.

Відомо, що мікролегуванням можна впливати на розмір зерна, сприяти збільшенню кількості нанорозмірних виділень, що може значно підвищити показники міцності та вплинути на пластичність і в'язкість криці [1]. Як відомо, мікролегування Титаном сприяє утворенню включень TiC, TiN і TiC(N) за високих температур. Завдяки високій температурі топлення, високій твердості частинки TiC(N) широко використовуються для поліпшення механічних властивостей матеріалів за рахунок дисперсійного зміцнення; але можливе неконтрольоване утворення вторинних фаз [2, 3]. Термічним обробленням криць можна контролювати морфологію, розміри та розподіл включень на різних стадіях виробництва [4]. Було виявлено, що мікролегування криці Ti приводить до подрібнення зерна та збільшення кількості перліту. На думку авторів [5], подрібнення зерен фериту середньовуглецевої криці відбувається за рахунок утворення нітридів і карбідів Титану через зменшення розчинності Титану в аустеніті з пониженням температури [2, 5]. Титан має значний позитивний вплив на твердість, міцність та ударну в'язкість і приводить до пониження температури ліквідусу та збільшення температури утворення аустеніту [2, 5, 6]. Таким чином, одним із важливих питань за мікролегування Титаном криці є контроль утворення кількості, форми, розміру та розподілу фаз, що впливає на механічні властивості криць.

Відомо, що легування криць Силіцієм може значно збільшити міцність, покращити ударну в'язкість, а при легуванні Манганом збільшується міцність криць [7].

Таким чином, мікролегування Ti може бути широко застосоване для виробництва високоміцної криці з підвищеним комплексом механічних властивостей для різних металевих виробів.

Метою роботи є дослідження особливостей мікроструктури, утворення структурних складових, механічних властивостей за мікролегування Титаном криць з підвищеним вмістом Карбону (0,70–0,76% мас.).

2. МАТЕРІЯЛИ ТА МЕТОДИКА ДОСЛІДЖЕНЬ

В даній роботі проводили дослідження криць (табл. 1).

Дослідні криці були витоплені з застосуванням топильного агрегату ІТПЕ-0,01 з високочастотним джерелом струму ВТГ-20-22. Гаряче пластичне деформування (ГПД) проб криць проводили після нагрівання до температури $1260 \pm 10^\circ\text{C}$ і витримки протягом 2 годин зі ступенем деформації $u \cong 50\%$ та охолодженням на спокійному повітрі до кімнатної температури. З деформованих виливків вирізали заготовки зразків розміром у $10 \times 10 \times 20 \text{ см}^3$ та виконували термічне оброблення (ТО): нагрів до температури у $900 \pm 10^\circ\text{C}$ й охо-

ТАБЛИЦЯ 1. Хемічний склад дослідних криць, % мас.**TABLE 1.** Chemical composition of experimental steels, % wt.

Маркування	C	Si	Mn	P	S	Mo	Ni	Al	Ti	V
Криця № 1	0,71	0,36	0,82	0,013	0,009	0,014	0,21	0,012	<0,060	0,055
Криця № 2	0,72	0,33	0,85	0,010	0,005	0,010	0,15	0,016	0,013	0,09

лодження зі швидкістю у $2,5^{\circ}\text{C}/\text{с}$. Після охолодження проводили відпуск за температури у $300 \pm 10^{\circ}\text{C}$ тривалістю в 1 годину.

Металографічні шліфи криць виготовляли за стандартними методиками, шавлення поверхні зразків здійснювали гарячим розчином пікрату Натрію (для визначення ділянок із сегрегацією Силіцію та Мангану, які формуються під час кристалізації та розташовані у міждендритних просторах) і ніталом. Для визначення хемічного складу криць використовували фотоелектричну спектральну аналізу. Дослідження міжпластинної віддалі виконували на растровому електронному мікроскопі PEM-106 та за допомогою оптичних мікроскопів виробництва компанії «Carl Zeiss» «Neophot-32» і «Axiovert 200 M MAT». Механічні випробування зразків криць проводили із застосуванням машини на розрив типу TTDL «Instron». Рентгеноструктурну аналізу здійснювали на дифрактометрі ДРОН-3 у монохроматизованому FeK_{α} -випромінненні.

3. РЕЗУЛЬТАТИ ДОСЛІДЖЕНЬ

Мікроструктура криці № 1 в литому стані мала перлітну структуру (рис. 1, а). За результатами рентгеноструктурної аналізу було виявлено фази $\alpha\text{-Fe}$, $\text{Fe}_{2,7}\text{Mn}_{0,3}\text{C}$, FeSiC , MnSi , Mn_7C_3 й оксиди MnO , Al_2O_3 в невеликій кількості (рис. 1, б).

Мікроструктура криці № 2 має менший розмір перлітних колоній і більшу кількість видів фаз $\alpha\text{-Fe}$, MnSi , карбідів $\text{Fe}_{2,7}\text{Mn}_{0,3}\text{C}$, $\text{Fe}_{0,4}\text{Mn}_{3,6}\text{C}$, FeSiC , Mn_7C_3 , TiC й оксидів MnO , Al_2O_3 у порівнянні з крицею № 1 (рис. 2).

Таким чином, за порівняння результатів рентгеноструктурної аналізу криць № 1 і № 2 видно, що мікролегування криць Титаном приводить до збільшення кількості включень карбідів, що узгоджується з результатами, наведеними в роботі [8]. Одержаний результат можна пояснити тим, що мікролегування криці № 2 Титаном і Нітрогеном викликає зменшення розчинності Силіцію, Мангану та Карбону в структурних складових [4, 9].

Окрім цього, розчинність Карбону, Мангану та Силіцію буде меншою у порівнянні з розчинністю в бінарних і тернарних системах цих елементів [10].

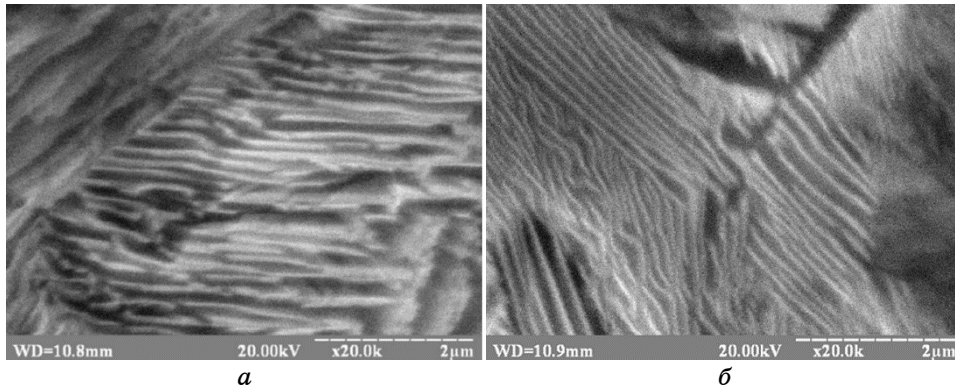


Рис. 3. Мікроструктура криць: № 1 (а), № 2 (б).
Fig. 3. Microstructure of steels: No. 1 (a), No. 2 (б).

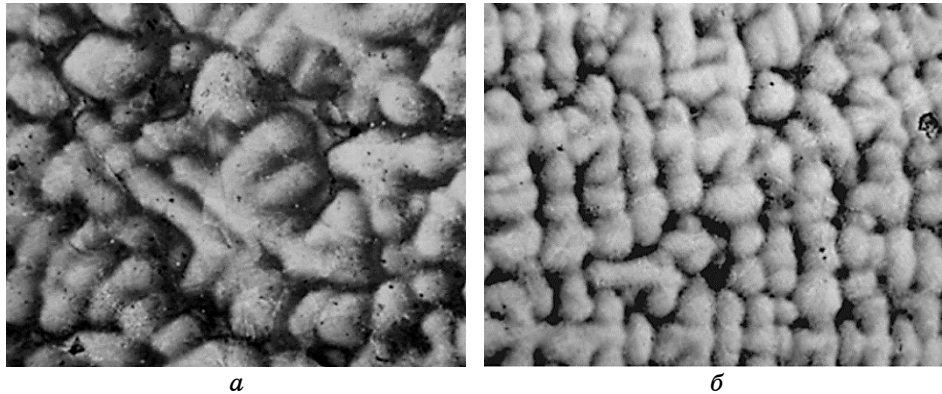


Рис. 4. Ділянки з сегрегацією Силіцію та Мангану, які формуються під час кристалізації та розташовані у міждендритних просторах; цвплення пікратом Натрію: криця № 1 (а), криця № 2 (б), $\times 100$.

Fig. 4. Areas with segregation of silicon and manganese, which are formed during crystallization and located in the interdendritic spaces; etching with sodium picrate: steel No. 1 (a), steel No. 2 (б), $\times 100$.

розмір дендритів — 8–14 мкм) (рис. 4).

Дендрити криці № 1 мали осі першого та розвинені осі другого порядку, а дендрити криці № 2 — в більшій кількості осі першого порядку та слабо розвинені осі другого порядку. Дослідження міждендритної відстані дослідних зразків показали, що міждендритна відстань у криці № 1 буде більшою, ніж у криці № 2 (рис. 4).

За інтенсивністю забарвлення видно, що мікролегування Титаном зменшує мікросегрегацію Мангану й Силіцію та їхній вміст у

міждендритному просторі, що надає пояснення стосовно утворення більшої кількості включень, які містять Манган і Силіцій.

Параметри тонкої кристалічної будови дослідних зразків (ступінь тетрагональності кристалічної ґратниці, густина дислокацій, розмір областей когерентного розсіяння, величина викривлень кристалічної ґратниці другого роду) у стані після ГПД та ТО визначено з використанням методики рентгенівської структурної аналізи. Мікролегування криці № 1 Титаном приводить до зменшення викривлень другого роду та густини дислокацій (табл. 2), що свідчить про зменшення дефектності структури [12].

На рисунку 5 представлено мікроструктуру після повного циклу деформаційно-термічного оброблення. Мікроструктура криці № 2 мала більш дрібнодисперсну структуру, — менший розмір зерен, рівномірний розподіл включень і ділянок мікросегрегації, — у порівнянні з крицею № 1.

Дослідження механічних властивостей криць показали, що для

ТАБЛИЦЯ 2. Параметри кристалічної будови досліджуваних зразків.

TABLE 2. Parameters of the crystal structure of the studied samples.

Маркування	Параметер ґратниці a , Å	Розмір блоків мозаїки L , Å	Викривлення другого роду M , %	Густина дислокацій (110) D , см^{-1}	Густина дислокацій (220) D , см^{-1}
Криця № 1	2,8642	1871	$1,25 \cdot 10^{-3}$	$4,93 \cdot 10^{10}$	$36,5 \cdot 10^{10}$
Криця № 2	2,8645	1875	$0,85 \cdot 10^{-3}$	$4,82 \cdot 10^{10}$	$22,9 \cdot 10^{10}$

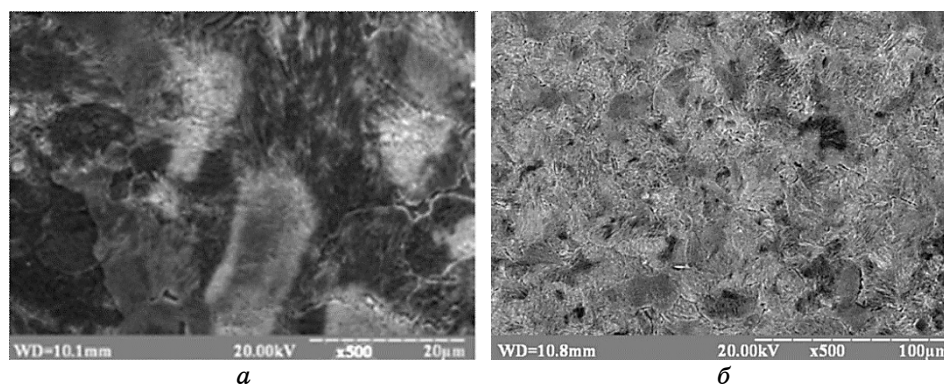


Рис. 5. Мікроструктура криць після повного циклу деформаційного й термічного оброблення: криця № 1 (а), криця № 2 (б).

Fig. 5. Microstructure of steels after a full cycle of deformation and heat treatment: steel No. 1 (a), steel No. 2 (b).

ТАБЛИЦЯ 3. Механічні властивості зливків криці дослідного складу після гарячої пластичної деформації та наступного термічного оброблення.

TABLE 3. Mechanical properties of steel ingots of experimental composition after hot plastic deformation and subsequent heat treatment.

Маркування	σ_b , Н/мм ²	$\sigma_{0,2}$, Н/мм ²	Відносне видовження δ , %	Відносне звуження ψ , %
Криця № 1	1094,4	636,6	14,2	36,51
Криця № 2	1120,4	665,0	12,6	21,2

криці № 2 границі міцності та плинності мають вищі показники, а відносне видовження та звуження мають більші значення для криці № 1 (табл. 3), що пояснюється особливостями структури за мікролегування Титаном.

Таким чином, мікролегування Титаном приводить до збільшення дисперсності структурних складових, збільшення кількості видів дрібнодисперсних включень, більш рівномірного розподілу ділянок мікросегрегації Карбону, Мангану та Силіцію.

4. ВИСНОВКИ

1. Встановлено, що мікролегування криці Титаном приводить до: збільшення кількості видів включень, — $Fe_{2,7}Mn_{0,3}C$, $Fe_{0,4}Mn_{3,6}C$, $FeSiC$, Mn_7C_3 , TiC , — та їхньої дисперсності за рахунок зменшення розчинності Мангану та Силіцію в структурних складових; утворення більш однорідних за розміром дендритів твердого розчину γ -заліза та зменшення ділянок мікросегрегації Карбону, Мангану та Силіцію; зменшення викривлень другого роду та густини дислокацій у порівнянні з показниками криці, яку не мікролеговано Титаном.

2. Встановлено, що мікролегування криці Титаном сприяє: зменшенню розмірів зерен, більш рівномірному розподілу включень, збільшенню границі міцності та плинності на $\cong 10\%$ після деформаційно-термічного оброблення, — гарячого пластичного деформування після нагрівання до температури у $1260 \pm 10^\circ C$ зі ступенем деформації у $\cong 50\%$ та подальшого нагрівання до температури у $900 \pm 10^\circ C$ й охолодження зі швидкістю у $2,5^\circ C/s$, відпуску за температури у $300 \pm 10^\circ C$ тривалістю в 1 годину, — у порівнянні з крицею без мікролегування Титаном.

ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА

1. S. J. Chen, L. J. Li, Z. W. Peng, X. D. Huo, and H. B. Sun, *J. Mater. Res. Tech-*

- nol.*, **10**: 580 (2021).
2. S. Wang, Z. Gao, G. Wu, and X. Mao, *Int. J. Miner. Metall. Mater.*, **29**: 645 (2022).
 3. S. Li, H. Yu, Y. Lu, J. Lu, W. Wang, and S. Yang, *Wear*, **474–475**: 203647 (2021).
 4. N. Yu. Filonenko, O. I. Babachenko, H. A. Kononenko, and O. A. Safronova, *Mater. Sci.*, **58**: 190 (2022).
 5. H. S. El-Faramawy, S. N. Ghali, and M. M. Eissa, *J. Miner. Mater. Char. Eng.*, **11**: 1108 (2012).
 6. Q. Ren, T. Liu, S. Baik, Z. Mao, B. W. Krakauer, and D. N. Seidman, *J. Mater. Sci.*, **56**: 6448 (2021).
 7. Z. Zhu, Y. Liang, and J. Zou, *Materials*, **13**, Iss. 23: 5316 (2020).
 8. Н. Ю. Філоненко, О. І. Бабаченко, Г. А. Кононенко, *Метал і лиття України*, **30**, № 3: 81 (2022).
 9. N. Yu. Filonenko, O. I. Babachenko, H. A. Kononenko, and A. S. Baskevich, *East Eur. J. Phys*, No. 4: 120 (2021).
 10. О. А. Банньких, М. Е. Дрица, *Диаграммы состояния двойных и многокомпонентных систем на основе железа* (Москва: Металлургия: 1986).
 11. О. І. Бабаченко, Г. А. Кононенко, Р. В. Подольський, О. А. Сафронова, А. О. Тараненко, *Металофіз. новітні технол.*, **44**, № 12: 1661 (2022).
 12. О. І. Бабаченко, Г. А. Кононенко, Р. В. Подольський, О. А. Сафронова, О. С. Баскевіч, *Металофіз. новітні технол.*, **45**, № 1: 137 (2023).

REFERENCES

1. S. J. Chen, L. J. Li, Z. W. Peng, X. D. Huo, and H. B. Sun, *J. Mater. Res. Technol.*, **10**: 580 (2021).
2. S. Wang, Z. Gao, G. Wu, and X. Mao, *Int. J. Miner. Metall. Mater.*, **29**: 645 (2022).
3. S. Li, H. Yu, Y. Lu, J. Lu, W. Wang, and S. Yang, *Wear*, **474–475**: 203647 (2021).
4. N. Yu. Filonenko, O. I. Babachenko, H. A. Kononenko, and O. A. Safronova, *Mater. Sci.*, **58**: 190 (2022).
5. H. S. El-Faramawy, S. N. Ghali, and M. M. Eissa, *J. Miner. Mater. Char. Eng.*, **11**: 1108 (2012).
6. Q. Ren, T. Liu, S. Baik, Z. Mao, B. W. Krakauer, and D. N. Seidman, *J. Mater. Sci.*, **56**: 6448 (2021).
7. Z. Zhu, Y. Liang, and J. Zou, *Materials*, **13**, Iss. 23: 5316 (2020).
8. N. Yu. Filonenko, O. I. Babachenko, and H. A. Kononenko, *Metal i Lyttya Ukrayiny*, **30**, No. 3: 81 (2022) (in Ukrainian).
9. N. Yu. Filonenko, O. I. Babachenko, H. A. Kononenko, and A. S. Baskevich, *East Eur. J. Phys*, No. 4: 120 (2021).
10. O. A. Bannykh and M. E. Dritsa, *Diagrammy Sostoyaniya Dvoynykh i Mnogokomponentnykh Sistem na Osnove Zheleza* [State Diagrams of Binary and Multicomponent Iron-Based Systems] (Moskva: Metallurgiya: 1986) (in Russian).
11. O. I. Babachenko, G. A. Kononenko, R. V. Podolskyi, O. A. Safronova, and A. O. Taranenko, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **44**, No. 12: 1661 (2022) (in Ukrainian).
12. O. I. Babachenko, G. A. Kononenko, R. V. Podolskyi, O. A. Safronova, and O. S. Baskevich, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **45**, No. 1: 137 (2023) (in Ukrainian).

PACS numbers: 06.60.Vz, 61.72.Ff, 62.20.mt, 62.20.Qp, 81.20.Vj, 81.40.Np, 81.70.Bt

Вплив відновлювального натоплення присадним дротом VT22sv на втомні показники зразків зі стопу VT22

А. О. Горпенко, О. І. Семенець

АТ «АНТОНОВ»,
вул. Мрії, 1,
03062 Київ, Україна

У роботі проведено дослідження механічних властивостей зразків зі стопу VT22, підданих відновному аргонодуговому натопленню присадним дротом VT22sv у середовищі аргону із застосуванням зовнішнього змінного магнетного поля та подальшому локальному термообробленню (ЛТО). Дослідження показали, що недостатній захист під час натоплення призвів до утворення дефектів у зоні топлення зразків першої групи, що понизило їхню стійкість до втомного руйнування. Зразки другої групи, що мали пори у натопленому шарі, демонстрували значну розбіжність у напруженні. Пори, які розташовувалися поряд з отвором, слугували концентраторами напружень і сприяли розвитку тріщин. Водночас, відсутність пор біля отвору та проведене ЛТО значно поліпшили якість натопленого шару та зони термічного впливу, що привело до значних напрацювань зразка під час втомних випробувань. Одержані результати, зокрема практичні, підтверджують важливість дотримання встановлених параметрів натоплення, кінцевого оброблення деталей і режимів ЛТО для підвищення ефективності та надійності процедури відновлення.

Ключові слова: високоміцний титановий стоп VT22, поверхневі дефекти, зварювання, зона термічного впливу, циклічне навантаження.

This study investigates the mechanical properties of VT22-alloy samples sub-

Corresponding author: Artem O. Horpenko
E-mail: timanz.ag@gmail.com

'Antonov' Company,
1 Mrii Str., 03062 Kyiv

Citation: A. O. Horpenko and O. I. Semenets, The Effect of Reducing Surface Cladding with VT22sv Filler Wire on the Fatigue Performance of Samples Made of VT22 Alloy, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **46**, No. 11: 1095–1110 (2024) (in Ukrainian). DOI: [10.15407/mfint.46.11.1095](https://doi.org/10.15407/mfint.46.11.1095)

jected to restorative argon arc cladding using BT22sv-filler wire in an argon environment with the application of an external alternating magnetic field, followed by local heat treatment (LHT). The research reveals that insufficient protection during cladding led to defects in the fusion zone of the first group of samples, which reduce their resistance to fatigue failure. The second group of samples, which had pores in the clad layer, exhibits significant variability in service life, as pores located near the hole act as stress concentrators and facilitate crack development. In contrast, the absence of pores near the hole and the application of LHT significantly improve the quality of the clad layer and the heat-affected zone, resulting in substantial service life during fatigue testing. The findings provide valuable practical insights and emphasize the importance of adhering to established cladding parameters, final processing of parts, and LHT regimes to enhance the effectiveness and reliability of the restoration process.

Key words: high-strength titanium BT22 alloy, surface defects, welding, heat-affected zone, cyclic loading.

(Отримано 8 серпня 2024 р.; остаточн. варіант — 14 жовтня 2024 р.)

1. ВСТУП

Відновлення поверхонь і підвищення довговічності високонавантажених компонентів є критично важливими завданнями в багатьох галузях промисловості, включаючи авіаційну й оборонну сфери. Зокрема, це стосується матеріалів, які працюють в умовах високих температур і навантажень, таких як титанові стопи. Титанові стопи завдяки своїм високим питомим характеристикам міцності, низькій густині та відмінній корозійній стійкості широко використовуються для виготовлення деталей, що працюють в екстремальних умовах [1–3].

Метод натоплювання присадним дротом у середовищі інертних газів є одним з ефективних способів відновлення зношених поверхонь і збільшення експлуатаційного ресурсу деталей [4–6]. Використання зовнішнього змінного магнетного поля під час натоплювання уможлиблює поліпшити якість з'єднання та мінімізувати утворення дефектів, таких як пори та тріщини. Додаткове локальне термооброблення (ЛТО) може значно поліпшити механічні властивості натоплених шарів у локальній зоні, де було застосовано відновлювальну технологію натоплювання, за рахунок модифікування мікроструктури, забезпечуючи підвищення твердості, міцності та стійкості до втомного руйнування.

Інститут електрозварювання ім. Є. О. Патона НАН України розробив технологію відновлення поверхні пошкоджених деталей методом натоплювання з використанням присадних дротів зі стопів СП15св і BT22св у середовищі інертних газів із застосуванням зов-

нішнього магнетного поля [7, 8]. Цю технологію частково було впроваджено на підприємстві АТ «АНТОНОВ», де було відновлено поверхню великого деталю літака Ан-124 з титанового ступу ВТ22, що мав локальний знос глибиною у понад 1,5 мм. Для поліпшення механічних властивостей відновленого деталю було застосовано ЛТО, яке включало швидкий нагрів до температури однофазного β -розчину та подальше короткочасне старіння [9–11].

Незважаючи на численні переваги цих методів, залишаються відкритими питання щодо оптимізації технологічних параметрів та умов оброблення, зокрема щодо зменшення впливу пор та інших дефектів на кінцеві механічні властивості виробів. Наявність пор у натопленому шарі може істотно понижувати міцність і довговічність матеріалу, що особливо важливо в умовах циклічних навантажень.

У цій статті досліджено вплив відновлювальної технології зварювання на втомні характеристики високоміцного титанового ступу ВТ22. Для цього було виготовлено зразки для проведення втомних випробувань. Мета дослідження полягала у всебічному дослідженні шістьох зруйнованих зразків з отвором зі ступу ВТ-22, до яких було застосовано технологію відновного натоплювання з використанням дроту ВТ22св (Ti-5,7Al-5,5Mo-5,5V-1,5Cr-0,3Zr).

2. МАТЕРІЯЛИ І МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕНЬ

Для проведення втомних випробувань у плиті товщиною у 15 мм було виконано фрезерування для подальшого виготовлення шістьох стандартних зразків типу «лопатка». В центральній частині плити також було знято поверхневий шар глибиною у 1–1,5 мм (рис. 1, а), що імітувало зношену поверхню реальних деталів, в межах якої було виконано відновлювальне натоплювання присадним дротом ВТ22св в середовищі аргону. Параметри режиму натоплювання підбиралися з урахуванням мінімізації глибини протоплення та зони термічного впливу (ЗТВ) за заданої ширини натопу. Для регулю-

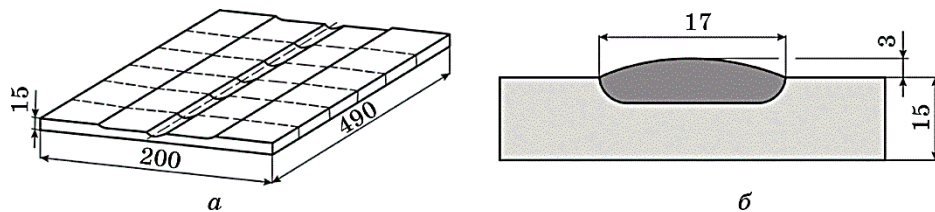


Рис. 1. Схема вирізки зразків для проведення втомних випробувань (а) і схема параметрів натопленого шару (б).

Fig. 1. Diagram of sample cutting for fatigue testing (a) and diagram of the parameters of the deposited layer (b).

ТАБЛИЦЯ 1. Параметри режиму натоплювання дослідних зразків.

TABLE 1. Parameters of the deposition mode of experimental samples.

Параметри натоплення	Значення
Струм зварювання, А	270
Напруга дуги, В	12,5
Швидкість натоплювання, м/г	5,5
Швидкість подачі дроту, м/г	35
Частота керувального магнетного поля, Гц	20
Магнетна індукція керувального магнетного поля, мТл	5,5

вання цих параметрів використовували змінне зовнішнє магнетне поле, що дало змогу керувати процесом формування шару. Параметри режиму натоплювання та кінцеві розміри шва наведено в табл. 1 і на рис. 1, б відповідно.

Наявність натопленого шару у зразках неминуче супроводжується значним погіршенням усього комплексу механічних властивостей. Тому плиту в подібному натопленому стані було піддано ЛТО в центральних зонах зразків.

Для проведення ЛТО було використано експериментальну установку, що уможливило проводити нагрів поверхні товщиною у 10–12 мм одночасно з обох сторін. Проведений швидкісний НВЧ-нагрів під гартування до $900 \pm 15^\circ\text{C}$ та охолодження на повітрі дали змогу прибрати макро- й мікроструктурну неоднорідності, що спостерігалися у вихідному натопленому стані, а також нівелювати початкову відмінність у твердості. Під час гартування найбільш проблемну ЗТВ було піддано фазовій перекристалізації, за рахунок чого вдалося понизити залишкові напруження до рівня, близького відпаленому стану.

Застосування подальшого НВЧ-старіння, а саме, нагріву до температури у 600°C та витримки 20 хвилин, привело до того, що як у матеріалі натоплення, так і в ЗТВ утворився стабільний двофазний $\alpha + \beta$ -стан, який, незважаючи на деяке збільшення мікротвердості в перехідній зоні, характеризувався низьким рівнем залишкових напружень.

Після проведення натоплювання та ЛТО було виконано вирізку та кінцеве оброблення шістьох зразків типу «лопатка», а після оброблення в центральній зоні всіх зразків був виконаний отвір $\Phi 6$ мм з необхідною шерсткістю поверхні на рівні $Ra 0,8$ мкм (рис. 2).

Випробування зразків здійснювали на гідравлічній машині УИМ-25 до їхнього повного руйнування від нульового циклу ($R = 0$) з частотою у 3 Гц з навантаженнями $P_{\text{макрозтяг}} \cong 90$ кН і $P_{\text{макстиск}} \cong 60$ кН. Для зручності оброблення одержаних результатів зразки були розділені на дві групи у відповідності до їхнього характеру руйнування. В пе-

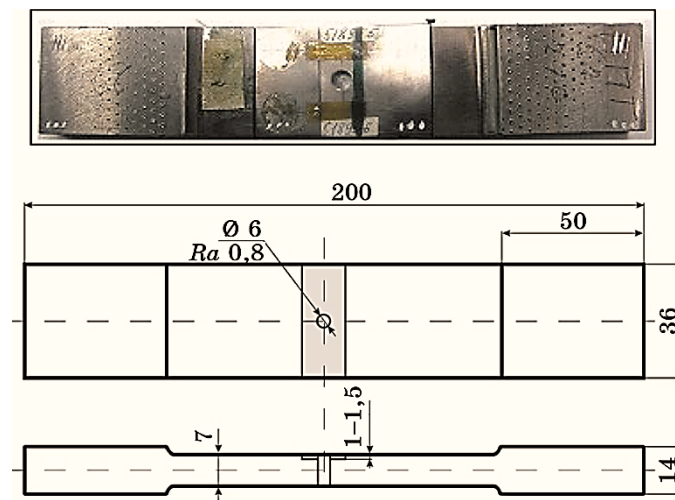


Рис. 2. Зовнішній вигляд і схема зразка з відновленою поверхнею, що пройшов втомні випробування.

Fig. 2. Appearance and diagram of the specimen with the restored surface that underwent fatigue testing.

ршу групу увійшли три зразки, що були зруйновані в місці стоплення основного металу з наотпленням, в другу — зразки, у яких руйнування відбувалося від отвору (див. табл. 1).

Структуру та поверхню руйнування зразків вивчали за допомогою оптичного (Neophot-21) і сканувального (TESCAN VEGA 3) мікроскопів. Мікротвердість зразків визначали методом інструментального індентування за Віккерсом (HV) на мікротвердомірі QNESS 60A+EVO із навантаженням у 0,3 Н.

3. РЕЗУЛЬТАТИ ЕКСПЕРИМЕНТУ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

Руйнування зразків першої групи відбувалося в зоні топлення основного металу з наотпом; це може бути зумовлено недостатнім захистом поверхні шва під час наотплювання у середовищі інертних газів.

Без захисної атмосфери аргону метал піддається впливу Оксигену та Нітрогену з повітря, що може привести до утворення оксидів і нітрідів на поверхні зварювальної ванни. Це істотно погіршує змочування та протоплення основного металу, про що свідчать кольори плинності на поверхні зламів.

Зразок 1 мав найбільш окиснену поверхню, що зумовило найнижчі напрацювання до руйнування під час проведення випробувань на втому з усіх зразків (табл. 2).

ТАБЛИЦЯ 2. Напрацювання зразків після проведення втомних випробувань.**TABLE 2.** Operating time of samples after fatigue testing.

№ зразка		<i>N</i> , цикл.
Група 1	1	3917
	2	7054
	3	6378
Група 2	4	14784
	5	28388
	6	14192

На відміну від зразків 1 і 3, руйнування зразка 2 відбувалося як в зоні топлення, так і від отвору.

Руйнування зразків мало початковий крихкий і подальший втомний характер.

У зразках 1 і 3 тріщини розвинулися по краю зони топлення. На поверхні тріщин виділялися три зони, які відрізнялися за своєю будовою (рис. 3):

– гладка, блискуча зона з кольорами плинності (за невеликих збільшень на поверхні цієї зони видно поодинокі стовпчасті зерна, через які відбувалося руйнування, а також риски від механічного оброблення, що могли виникнути під час виконання пазів перед зварюванням, що вказує на часткове стоплення основного металу з на-топом);

**Рис. 3.** Зовнішній вигляд зразка 1, що зруйнувався в процесі втомних випробувань.**Fig. 3.** Appearance of specimen 1 that failed during fatigue testing.

– темна зона з грубим макрорельєфом (ЗТВ) (ця зона характеризується значними змінами мікроструктури під впливом високих температур);

– гладка матова ділянка з кільцевими лініями втоми (ця ділянка вказує на подальший розвиток втомного руйнування після початкового крихкого).

У зразку 2 тріщини мали змішаний характер розвитку, зароджуючись як від зон стоплення, так і від пори діаметром у 70 мкм, яка утворилася під час зварювання в натопленому шарі поблизу поверхні отвору. Її розвиток відбувався через поєднання крихкого та в'язкого механізмів, з наявністю зон початкового втомного підростання в зоні натоплення. Треба також зазначити, що наявна зона остаточного руйнування, яка розташовувалася у натопленому шарі, вказує, що розвиток тріщини відбувався паралельно — як від поверхні зразка, так і від отвору.

Фотографії та схеми будови зламів зразків 1, 2 першої групи наведено на рис. 4.

У кожному зразку другої групи виявлено по дві тріщини, що розвинулися від поверхні отвору. Під час дослідження із застосуванням невеликих збільшень у зонах стоплення зразків 4, 6 було виявлено дефекти у вигляді множинних пор, діаметер яких становив

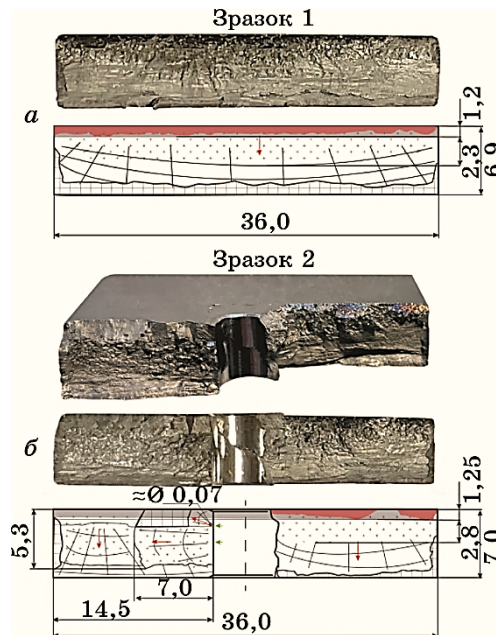


Рис. 4. Зовнішній вигляд та схеми будови зламів зразків 1 (а) та 2 (б).

Fig. 4. Appearance and fracture structure diagrams of specimens 1 (a) and 2 (b).

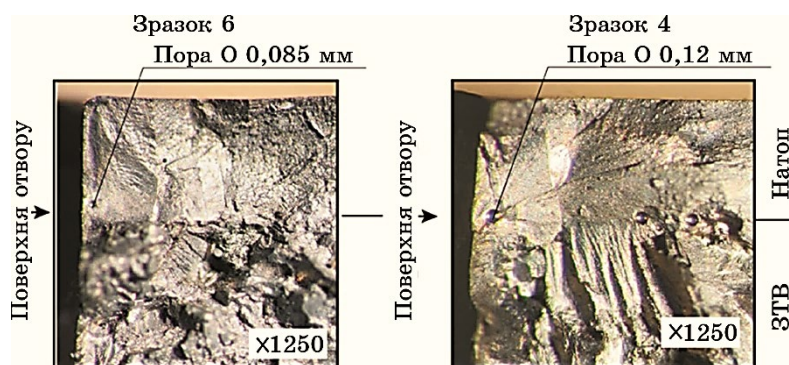


Рис. 5. Фотографії фрагменту зламів двох зразків 4 та 6 з порами в натопленому шарі, від яких почався розвиток втомних тріщин.

Fig. 5. Photographs of fracture fragments of two specimens 4 and 6 with pores in the deposited layer, from which fatigue cracks are started to develop.

0,05–0,10 мм. Зародження тріщин відбувалося від пор, що розташовувалися у натопленому шарі поблизу отвору, але не виходили на його поверхню (рис. 5). На відміну від двох попередніх зразків, ініціювання тріщин у зразку 5 відбувалося у зоні термічного впливу. В зоні натоплення також фіксувалися поодинокі пори діаметром до 0,05 мм.

Під час макрофрактографічного дослідження було встановлено, що зародження та розвиток тріщин зразків 4, 6 відбувався від поверхні отворів за змішаним крихким і в'язким механізмами за наявності початкових зон втомного підростання тріщин. З досяганням ЗТВ поверхня зламів стала більш нерівномірною через мікроструктурні зміни та підвищену концентрацію напружень, що сприяє більш швидшому розвитку тріщини. У ЗТВ спостерігаються ознаки в'язкого та частково крихкого руйнування, зокрема, пластичні деформації матеріалу навколо тріщини. Крихке руйнування відбувалось як інтеркристалітно по межах β -зерен, так і транскристалітно за елементами структури. Наприкінці тріщин поряд із переважаючим ямковим мікрорельєфом виявлялася невелика кількість фасеток крихкого руйнування.

На відміну від двох попередньо розглянутих зразків, руйнування зразка 5 відбувалося у ЗТВ поблизу натопленого шару та мало більш згладжений рельєф порівняно з іншими зразками цієї групи, що може вказувати на більш підвищену пластичність цієї зони.

На рисунку 6 наведено фотографії та схеми будови зламів зразків 5 і 6.

Дослідження зразків на сканувальному електронному мікроскопі виявило наступні особливості їхнього руйнування.

На початкових ділянках тріщин зразків першої групи мікроре-

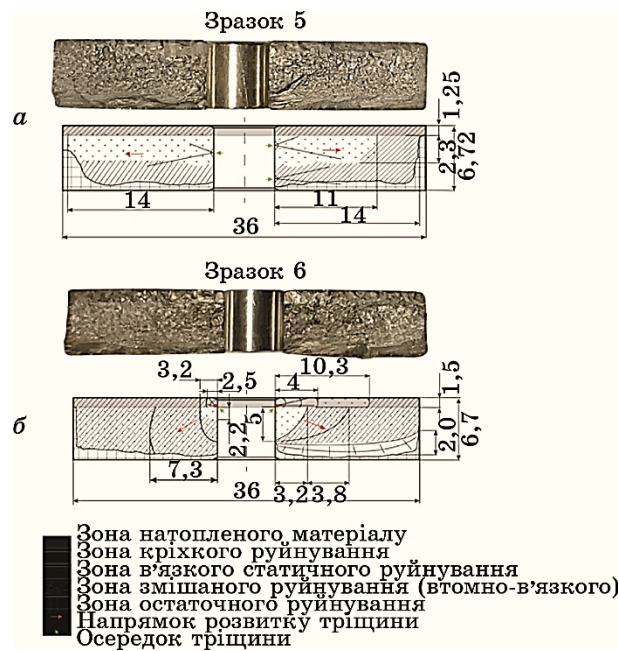


Рис. 6. Фотографія та схема будови зламів зразків 5 (а), 6 (б).

Fig. 6. Photograph and fracture structure diagram of specimens 5 (a), 6 (b).

льєф у зонах часткового стоплення складався з окремих стовпчастих зерен, що руйнувалися за механізмом злиття мікропор і гладких ділянок нестоплення поверхні, на яких чітко розрізнялися сліди від механічного оброблення (рис. 7, а). У ЗТВ спостерігався змішаний крихкий мікрорельєф, який складався з зерномежових фасеток і ділянок відколу та квазівідколу (рис. 7, б). У зоні втоми виявлявся борознистий мікрорельєф (рис. 7, в).

В процесі дослідження було встановлено, що зразки групи 2 мають змішаний характер руйнування — повторно-статичний (малоциклова втома) та крихкий міжзеренний. Зародження тріщин у зразках 4, 6 відбувалося за втомним механізмом від пор діаметром до 0,12 мм, що розташовувалися на віддалі у 80–100 мкм від поверхні отвору в зоні нагрівання (рис. 8, 9).

Наявність вторинних мікротріщин, що розвинулися від пори, вказує на значну концентрацію напружень і початкове місце руйнування (рис. 10, а). У зламі нагрітого металу з подальшим ростом тріщини спостерігався регулярний борознистий мікрорельєф (рис. 10, б). У основному металі у ЗТВ були виявлені переважно крихкі фасети відколу (рис. 10, в) і невелика кількість мікроділянок міжзеренного руйнування. Долом між елементами крихкого руйнування відбувався за допомогою в'язкого механізму злиття мі-

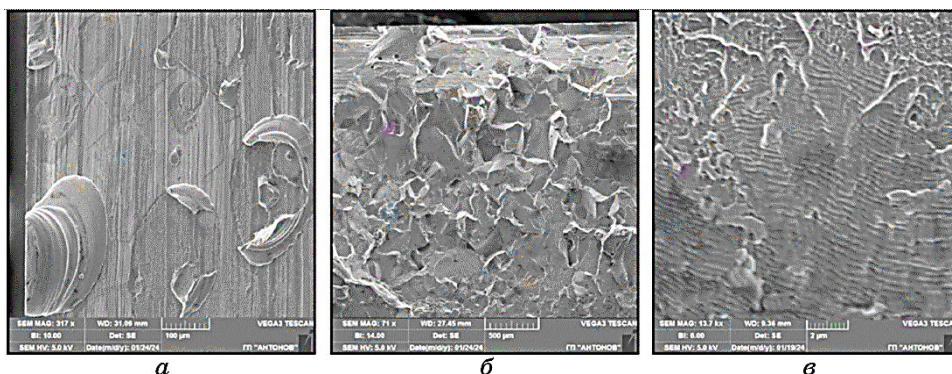


Рис. 7. Вид поверхні зламів зразків першої групи у зоні натоплення (*a*), у ЗТВ (*б*) й у зоні втомного розвитку (*в*).

Fig. 7. Appearance of the fracture surfaces of the specimens from the first group in the deposited zone (*a*), in the HAZ (*б*), and in the fatigue development zone (*в*).

кропор (рис. 10, *з*). У міру зростання тріщини (поза ЗТВ) переважав механізм пришвидшеної втоми — в зламі спостерігався характерний транскристалічний мікрорельєф, що чергувався з ділянками в'язкого ямкового мікрорельєфу.

Зародження тріщини у зразку 5 відбувалося від поверхні отвору у

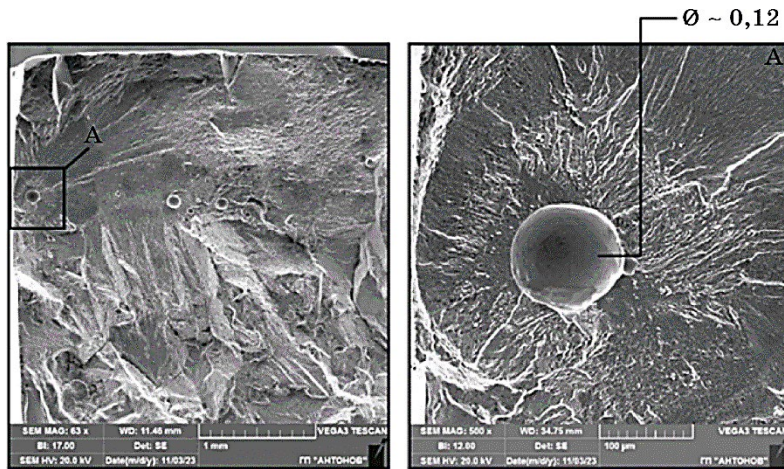


Рис. 8. Вид пори в середині тріщини зразка 4, яка розвинулася у натопленому шарі праворуч від поверхні центрального отвору.

Fig. 8. View of the pore at the crack initiation site of specimen 4, which developed in the deposited layer to the right of the surface of the central hole.

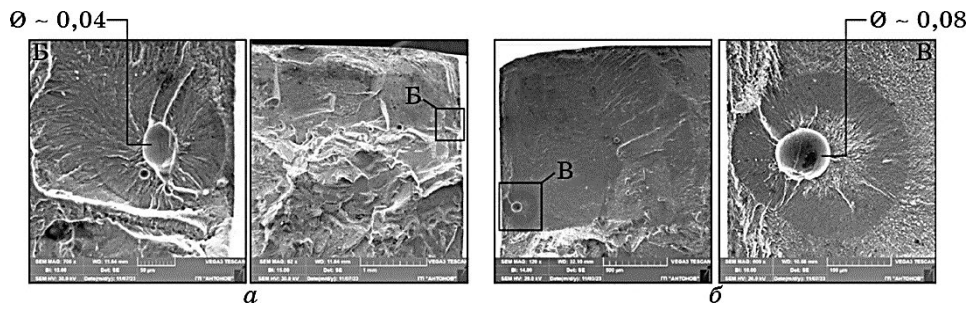


Рис. 9. Вид пор в осередку тріщини зразка 6, які розвинулися у натопленому шарі ліворуч (*a*) і праворуч (*б*) від поверхні центрального отвору.

Fig. 9. View of the pores at the crack initiation site of specimen 6, which developed in the deposited layer to the left (*a*) and right (*б*) of the surface of the central hole.

ЗТВ (рис. 11). У зламі в зоні натоплювання поблизу поверхні отвору фіксувалася пора діаметром у 0,05 мм, але вона істотно не вплинула на розвиток основної тріщини (рис. 12, *a*).

В подальшому в тріщині спостерігався згладжений мікрорельєф з характерним для втоми струмковим візерунком (рис. 12, *б*), в якому зі збільшенням виявлявся борознистий мікрорельєф (рис. 12, *в*). Далі поверхня зламів стала більш нерівномірною через мікроструктурні зміни та підвищену концентрацію напружень. Наявність плоских фасеток зерен із чіткими зеренними межами, на поверхні яких спостерігалися текстурні особливості та деталі морфо-

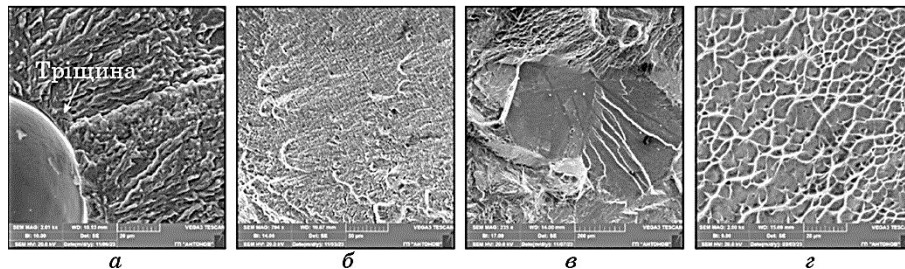


Рис. 10. Характерний мікрорельєф поверхні зламів зразків 4, 6, а саме: вид початкового руйнування від пори за більшого збільшення (*a*), вид борознистого мікрорельєфу (*б*), фасетки відколу у ЗТВ (*в*), в'язкий ямковий мікрорельєф у зоні остаточного руйнування (*г*).

Fig. 10. Characteristic microtopography of the fracture surfaces of specimens 4 and 6: view of initial failure from a pore at higher magnification (*a*), view of the grooved microtopography (*б*), facets of the fracture within the HAZ (*в*), ductile dimpled microtopography in the final failure zone (*г*).

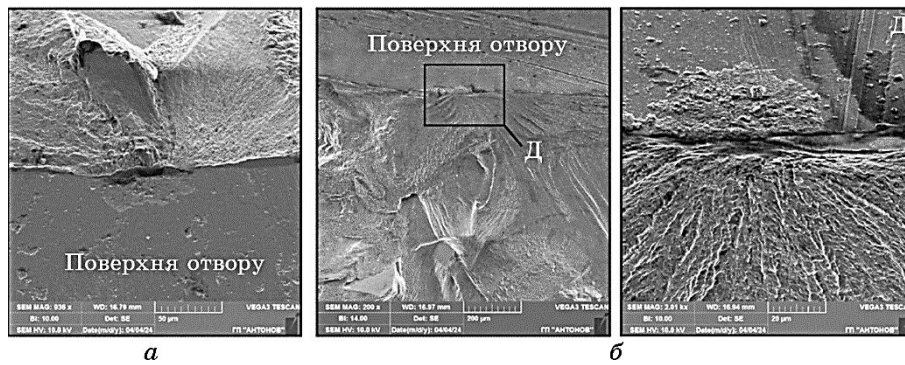


Рис. 11. Вид осередків тріщини зразка 5, які розвинулися у ЗТВ ліворуч (*a*) і праворуч (*б*) від поверхні центрального отвору.

Fig. 11. View of the crack initiation sites of specimen 5, which developed in the HAZ to the left (*a*) and right (*б*) of the surface of the central hole.

логії квазикрихкого руйнування, може свідчити про нерівномірний розподіл легувальних елементів у зерні під час термічного оброблення зразка, що привело до утворення різних фаз, зон з різними механічними властивостями (рис. 12, *з*).

Для встановлення впливу ЛТО на кінцеву структуру та механічні властивості зразків було виготовлено шліфи у висотному напрямку.

Виконано міряння мікротвердості всіх зразків у трьох напрям-

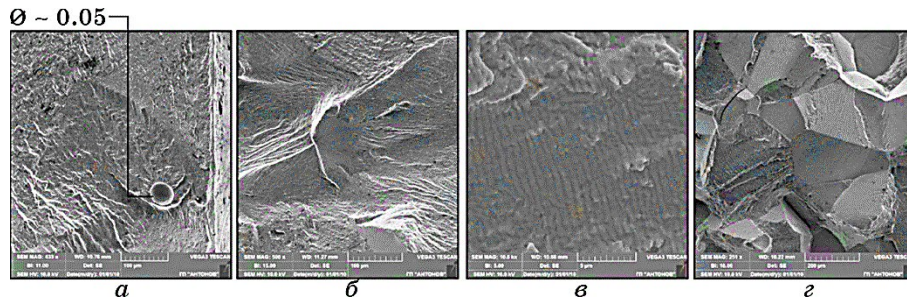


Рис. 12. Характерні мікрорельєфи поверхні зламу зразка 5: пора в натоплені поблизу поверхні отвору (*a*), втомний мікрорельєф на деякому віддаленні від осередку тріщини (*б*), вид борозенчастого мікрорельєфу (*в*), фасетки відколу зерен з мікроділянками крихкого та в'язкого міжзеренного руйнування у ЗТВ (*г*).

Fig. 12. Characteristic micro topographies of the fracture surface of specimen 5: pore in the deposited layer near the surface of the hole (*a*), fatigue microtopography at some distance from the crack initiation site (*б*), view of the grooved microtopography (*в*), facets of grain fractures with microareas of brittle and ductile intergranular failure within the HAZ (*г*).

ТАБЛИЦЯ 3. Середні значення мікротвердості зон натоплення.

TABLE 3. Average microhardness values of the deposition zones.

Зона контролю	Н, мм	Середні значення мікротвердості зразків, <i>HV</i>					
		Група 1			Група 2		
		1	2	3	4	5	6
Натоплений шар	0,5	–	363 ± 18,6	–	355 ± 13,4	371 ± 12,3	357 ± 10,8
Зона термічного впливу	2	431 ± 19,5	376 ± 19,6	422 ± 7,44	346 ± 3,68	425 ± 24,0	371 ± 15,3
	3,5	422 ± 6,6	406 ± 6,4	418 ± 8,48	366 ± 11,9	415 ± 10,1	381 ± 25,0
	5	323 ± 10,0	421 ± 5,12	421 ± 5,76	370 ± 12,4	438 ± 8,1	375 ± 19,0
Основний метал	6	364 ± 18,9	389 ± 24,16	378 ± 12,8	413 ± 16,3	445 ± 9,2	412 ± 8,48

ках: у натопленому шарі, ЗТВ та в основному металі. Одержані результати наведено в табл. 3.

Згідно з проведеними дослідженнями мікрошліфів було одержано наступні результати. Зона натоплювання всіх зразків складалася з великих витягнутих β -зерен (500–600 мкм), орієнтованих у напрямку тепловідведення, з Відманштеттеновою структурою, яка утворилася внаслідок дифузійного перетворення в β -титані після ЛТО.

Частина мартенситної α' -фази, що утворилася під час гартування, частково розклалася, утворивши тонкі пластини α -фази в матриці β -фази. Як видно з рисунка 13, мікроструктури натоплених шарів зразків другої групи дещо відрізняються: α -пластини в натопленому шарі зразка 5 мають більш тонкі виділення α' -фази в порі-

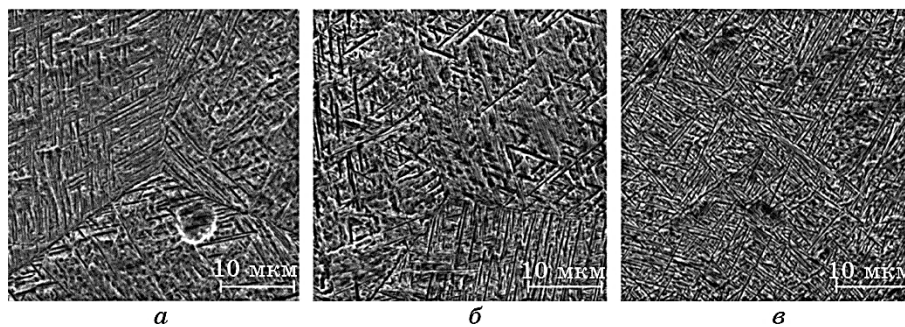


Рис. 13. Мікроструктура області натоплювання після ЛТО зразків 4 (а), 6 (б) та зразка 5 (в) другої групи.

Fig. 13. Microstructure of the deposited layer area after local thermal treatment of specimens 4 (a), 6 (b), and specimen 5 (c) of the second group.

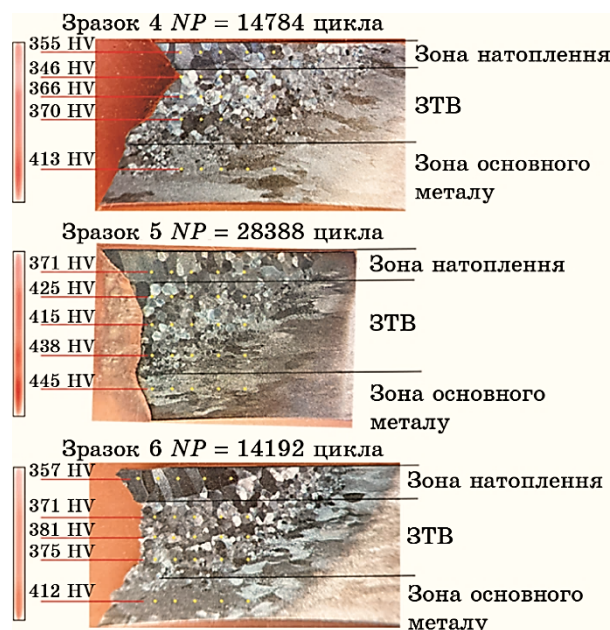


Рис. 14. Результати мірювання мікротвердості зразків 4–6 другої групи.

Fig. 14. Results of microhardness measurements of specimens 4–6 of the second group.

внянні зі зразками 4, 6, що вказує на незначні відхилення під час проведення ЛТО. Мірювання мікротвердості нагрітого шару цієї групи показало, що значення мікротвердості зразка 5 дещо відрізняється від значень для зразків 4, 6.

У більшості зразків у ЗТВ після ЛТО було сформовано двофазну структуру, що включала α - й β -фази. Формування двофазної структури є наслідком відносно повільного охолодження зразків на повітрі під час старіння. Це сприяло перетворенню високотемпературної β -фази, що утворилася під час гартування, в рівноважну α -фазу та залишкову матрицю β -фази. Мірювання показали незначні варіації значень мікротвердості зразків другої групи у ЗТВ. Виявлені відхилення мікротвердості другої групи можуть вказувати на незначну ліквідацію легувальних елементів під час ЛТО (рис. 14).

Порівняння зразків двох груп не проводилося через руйнування зразків першої групи в перехідній зоні нагріття–основний метал.

4. ВИСНОВКИ

Проведені фрактографічна та металографічна аналізи зруйнованих під час проведення втомних випробувань зразків зі ступу ВТ22

уможливили зробити наступні висновки.

Зразки першої групи мали недостатній захист під час натоплювання, що призвело до руйнування в зоні стоплення з основним металом.

Натоплювання присадним дротом ВТ22св у середовищі аргону під впливом змінного зовнішнього магнетного поля уможливило досягти гарних результатів в плані мінімізації глибини протоплення, зони термічного впливу та дефектів зварювання, а саме, пор у натопленому шарі.

Значна розбіжність в напрацюванні зразків другої групи може бути зумовленою розташуванням пор у натопленому шарі відносно отвору. Виявлені пори, діаметер яких знаходився в межах 0,05–0,10 мм, істотно вплинули на механічні властивості та витривалість зразків. Пори слугували концентраторами напружень, що сприяли зародженню та розвитку тріщин, зменшуючи загальну стійкість до втомного руйнування.

У зразках 4 та 6 тріщини починалися від пор у зоні натоплювання, що свідчить про їхній значний вплив на процес руйнування. Зразок 5, який мав менш пористий натоплений шар, демонстрував ліпшу стійкість і більш рівномірний мікрорельєф зламів, що може свідчити про ліпшу якість натопленого шару та меншу концентрацію напружень після ЛТО.

Загалом відмінна якість натоплення, незначна кількість пор діаметром в межах 0,1 мм й ефективність ЛТО сприяли поліпшенню механічних властивостей зразків другої групи, що забезпечило їхню тривалу експлуатацію.

Технологія відновлення поверхні має великий потенціал для ремонту та відновлення високонавантажених компонентів, що мають знос. Це може включати лопатки турбін, корпуси двигунів, панцеровані елементи та інші критично важливі деталі. Використання цієї технології дає змогу ефективно відновлювати наявні компоненти в різних галузях промисловості, знижуючи витрати на виробництво нових деталей і загальні експлуатаційні витрати. Крім того, відновлення деталей із застосуванням ЛТО сприяє підвищенню надійності та бойової готовності військової техніки, що є ключовим для забезпечення обороноздатності країни в наш час.

ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА

1. С. Г. Глазунов, В. Н. Моисеев, *Конструкционные титановые сплавы* (Москва: Металлургия: 1969).
2. И. В. Горынин, Б. Б. Чечулин, *Титан в машиностроении* (Москва: Машиностроение: 1990).
3. У. Цвиккер, *Титан и его сплавы* (Москва: Металлургия: 1979) (пер. з нім.).
4. С. М. Гуревич, В. Н. Замков, В. Е. Блащук, Н. А. Кушниренко,

- Г. К. Харченко, Ю. К. Новиков, В. П. Прилуцкий, В. К. Сабокаръ,
В. Б. Волков, *Металлургия и технология сварки титана и его сплавов*
(Киев: Наукова думка: 1986).
5. Р. Ф. Войтович, Э. И. Головки, *Высокотемпературное окисление титана и его сплавов* (Киев: Наукова думка: 1984).
 6. С. М. Гуревич, В. Н. Замков, Н. А. Кушниренко, *Актуальные проблемы сварки цветных металлов* (Киев: Наукова думка: 1980).
 7. В. П. Прилуцкий, С. Л. Шваб, И. К. Петриченко, С. В. Ахонин,
С. Б. Руханский, И. А. Радкевич, *Автоматичне зварювання*, № 9: 10 (2016).
 8. В. П. Прилуцкий, С. В. Ахонин, С. Л. Шваб, И. К. Петриченко,
И. А. Радкевич, С. Б. Руханский, С. Л. Антонюк, *Автоматичне зварювання*,
№ 1: 39 (2017).
 9. P. E. Markovskyy, *Key Eng. Mater.*, **436**: 185 (2010).
 10. О. М. Івасишин, П. Є. Марковський, І. М. Гавриш, О. П. Карасевська, *Фізико-хімічна механіка матеріалів*, № 1: 60 (2014).
 11. А. О. Горпенко, О. І. Семенець, *Успіхи матеріалознавства*, № 7: 27 (2023).

REFERENCES

1. S. G. Glazunov and V. N. Moiseev, *Konstruktivnyye Titanovyye Splavy* [Constructional Titanium Alloys] (Moskva: Metallurgiya: 1969) (in Russian).
2. I. V. Gorynin and B. B. Chechulin, *Titan v Mashinostroyenii* [Titanium in Mechanical Engineering] (Moskva: Mashinostroyeniye: 1990) (in Russian).
3. U. Zwicker, *Titan i Yego Splavy* [Titanium and Its Alloys] (Moskva: Metallurgiya: 1979) (Russian translation).
4. S. M. Gurevich, V. N. Zamkov, V. E. Blashchuk, N. A. Kushnirenko,
G. K. Kharchenko, Yu. K. Novikov, V. P. Prilutskiy, V. K. Sabokar', and
V. B. Volkov, *Metallurgiya i Tekhnologiya Svarki Titana i Yego Splavov* [Metallurgy and Welding Technology of Titanium and Its Alloys] (Kiev: Naukova Dumka: 1986) (in Russian).
5. R. F. Voytovich and E. I. Golovko, *Vysokotemperaturnoye Okislenie Titana i Yego Splavov* [High-Temperature Oxidation of Titanium and Its Alloys] (Kiev: Naukova Dumka: 1984) (in Russian).
6. S. M. Gurevich, V. N. Zamkov, and N. A. Kushnirenko, *Aktual'nyye Problemy Svarki Tsvetnykh Metallov* [Current Issues of Welding Non-Ferrous Metals] (Kiev: Naukova Dumka: 1980) (in Russian).
7. V. P. Prilutskiy, S. L. Shvab, I. K. Petrichenko, S. V. Akhonin,
S. B. Rukhanskiy, and I. A. Radkevich, *Avtomatychne Zvaryuvannya*, No. 9:
[10 \(2016\)](#) (in Ukrainian).
8. V. P. Prilutskiy, S. V. Akhonin, S. L. Shvab, I. K. Petrichenko,
I. A. Radkevich, S. B. Rukhanskiy, and S. L. Antonyuk, *Avtomatychne Zvaryuvannya*, No. 1: 39 (2017) (in Ukrainian).
9. P. E. Markovskyy, *Key Eng. Mater.*, **436**: [185 \(2010\)](#).
10. О. М. Івасишин, П. Є. Марковський, І. М. Гавриш, and О. П. Карасевська, *Physicochemical Mechanics of Materials*, No. 1: 60 (2014) (in Ukrainian).
11. А. О. Горпенко and О. І. Семенець, *Uspikhy Materialoznavstva*, No. 7: [27 \(2023\)](#) (in Ukrainian).

PACS numbers: 61.72.Ff, 61.72.sh, 62.20.mt, 62.20.Qp, 81.05.Bx, 81.30.Mh, 81.40.-z

Поліпшення властивостей високоманганових криць методами термічного оброблення

В. М. Сажнев, Г. В. Сніжної

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

Дослідженнями, представленими в даній роботі, проаналізовано вплив вмісту Mn, швидкості охолодження металу в ливарній формі та спеціальних режимів термічного оброблення на механізм змін фазового складу аустенітних манганових криць, їхню мікроструктуру, фізико-механічні властивості та зносостійкість. В дослідних крицях варіювався вміст Mn на рівнях 8%, 10%, 13%; вміст інших компонентів основного хемічного складу підтримувався в межах стандарту для криці 110Г13Л. Дослідження проводилися на литих зразках різної товщини для керування швидкістю тепловідведення під час первинної кристалізації. Дослідження показали, що у крицях із пониженим вмістом Mn можливе подрібнення зерен аустеніту й істотне підвищення властивостей металу за значно меншої тривалості відпалу, ніж це потрібно для криці 110Г13Л. Для товстостінних виливків із криці 110Г10Л тривалість відпалу може бути скороченою вдвічі, а для виливків із криці 110Г8Л перекристалізація може бути проведена без попереднього відпалу, якщо під час твердіння виливків у формі буде забезпечено уповільнене охолодження. Запропоновано раціональні режими термічного оброблення криць із пониженим вмістом Mn, які забезпечують значне подрібнення зерен аустеніту та підвищення комплексу фізико-механічних і експлуатаційних властивостей металу.

Ключові слова: високоманганова криця, аустеніт, перліт, карбід, термічне оброблення, мікроструктура, зносостійкість.

Corresponding author: Hennadiy Valentynovych Snizhnoy
E-mail: snow@zp.edu.ua

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

Citation: V. M. Sazhnyev and H. V. Snizhnoy, Improving the Properties of High-Manganese Steels by Heat Treatment Methods, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **46**, No. 11: 1111–1124 (2024). DOI: [10.15407/mfint.46.11.1111](https://doi.org/10.15407/mfint.46.11.1111)

The mechanism of change in the phase composition of austenitic steels, their wear resistance and microstructure is analysed. The influence of Mn, the rate of cooling of the metal in the casting mould, and special modes of heat treatment on the physical and mechanical properties of high-manganese steels is investigated. In the studied steels, the Mn content is varied at the levels of 8%, 10%, and 13%. The content of other components of the main chemical composition is maintained within the standard for the 110Г13Л steel. Studies are conducted on cast samples of various thicknesses to control the rate of heat removal during primary crystallization. In steels with reduced Mn content, grinding of austenite grains is possible, and a significant increase in metal properties with a considerably shorter annealing duration (than this is required for the 110Г13Л steel) is shown. In thick-walled castings made of the 110Г10Л steel, the duration of annealing can be reduced by half. In castings made of the 110Г8Л steel, recrystallization can be carried out without preliminary annealing, if slow cooling is ensured during hardening of the castings in the mould. Rational modes of heat treatment of steels with a reduced Mn content are proposed providing both a significant grinding of austenite grains and increasing the complex of physical, mechanical, and operational properties of the metal.

Key words: high-manganese steel, austenite, pearlite, carbide, heat treatment, microstructure, wear resistance.

(Отримано 18 березня 2024 р.; остаточн. варіант — 8 липня 2024 р.)

1. ВСТУП

Для виготовлення значної номенклатури швидкозношуваних деталей гірничодобувного, гірничозбагачувального обладнання, сільськогосподарської техніки, залізничного транспорту широке застосування вже друге століття знайшла лита високоманганова криця аустенітного класу типу 110Г13Л. Неперервний розвиток цих галузей діяльності приводить до ускладнення умов експлуатації деталей із зносостійкої криці, підвищення вимог до її фізико-механічних і службових властивостей. Тому вченими проводяться дослідження хемічного складу й режимів термічного оброблення, які направлені на поліпшення якості виливків і властивостей криць.

2. АНАЛІЗА ЛІТЕРАТУРНИХ ДАНИХ

Аналіза літературних даних показує, що властивості криці в значній мірі залежать від її хемічного складу по основних елементах, як в межах стандартного складу, так і, тим більше, за ними, додаткового легування, модифікування, термічного оброблення. Так, в роботах [1, 2], присвячених дослідженню впливу Карбону та Мангану на фізико-механічні й службові властивості високоманганових

криць, підтверджено, що для деталей, які піддаються абразивному зношуванню за значних статичних і динамічних навантажень, найліпшим матеріалом залишається традиційно застосовувана криця 110Г13Л із 12–14% Мангану. Для деталей, що працюють за низьких ударних навантажень, доцільним є застосування аустенітних зносостійких криць із пониженим до 8–10% вмістом Мангану [3, 4]. У певних інтервалах концентрацій Карбону та Мангану в цих крицях наявність мартенситу деформації сприяє підвищенню спротиву абразивному зношуванню та дає змогу підвищити ресурс роботи деталей з пониженням витрат манганових феростопів.

В свій час були розроблені різного типу криці із вмістом Mn у 16–18%, які мають такі ж вихідні характеристики, як і криця з 12–14% Mn, але швидше наклепуються, тому менше зношуються під час ударно-абразивного навантаження і вважаються більш універсальним зносостійким матеріалом [5–7]. Та деякі дослідники спростовують цей висновок: у [8] зазначено, що криця з 11% Mn показує більшу в'язкість, пластичність і деформаційне зміцнення, ніж криця з 14% Mn; криці з більшим вмістом Mn (22–25%) ще швидше наклепуються, та вважається, що їхні переваги непропорційні вартості, яка значно вище вартості криці з 12–14% Mn [9, 10].

Достатньо широко досліджено вплив додаткових легувальних елементів, таких як Al [11], Cr [12, 13], Ni [14] та ін. Дослідниками встановлено оптимальні концентрації легувальних добавок з точки зору їхнього впливу на фізико-механічні та службові властивості високоманганової криці. Результати досліджень використовуються на практиці для виробництва швидкозношуваних деталей гірничодобувного та гірничо-збагачувального обладнання.

Ймовірно, найбільшу частину досліджень, направлених на підвищення властивостей високоманганових криць, пов'язано із зміненням дисперсності фаз, що кристалізуються, шляхом введення у рідку крицю невеликих добавок окремих елементів, сполук, тобто модифікуванням. Найбільше поширення в якості модифікаторів отримали Ti, V, Ce, Ca, Zr, Nb, Ta, Hf, B [15]. Авторами роботи [1] встановлено, що найбільш оптимальним з точки зору ефективності та вартості модифікаторів є комплексне модифікування Алюмінієм, Титаном і Ванадієм.

Для поліпшення структури та підвищення властивостей криці достатньо широко розглядалися й різні методи термічного оброблення. В більшості випадків дослідження були направлені на удосконалення режимів традиційного гартування криць у воді для ліпшого розчинення сітчастих карбідів і деякого подрібнення зерен аустеніту. Для досягнення результатів у цьому напрямі дослідниками пропонуються двостадійні [16] й чотиростадійні [17] процеси розчинення карбідів в аустенітній матриці. Та в роботі [17] стверджується, що за температур у 550–650°C стабільність аустеніту по-

нижується і тоді утворюється перліт. А з підвищенням температури перлітні кластери рекристалізуються в аустеніт. Аналогічні результати було одержано і в роботі [18]. Можливість подрібнення аустеніту шляхом тривалої витримки за температури у 600°C з наступним пришвидшеним нагріванням і гартуванням стала основою проведення реальних досліджень.

3. МЕТА ТА ЗАВДАННЯ ДОСЛІДЖЕНЬ

Мета роботи — розробка нового прогресивного методу термічного оброблення манганових криць із вмістом Мангану у 8% і 10%, у яких стабільність аустеніту є нижчою, ніж у криці 110Г13Л, що уможливило подрібнити зерна аустеніту та підвищити властивості зносостійких криць за одночасної економії манганових феростопів.

Для досягнення поставленої мети вирішувалися наступні задачі: дослідити вплив температури відпалу та гартування на структуру, дослідити властивості високоманганових криць.

4. МАТЕРІЯЛИ ТА МЕТОДИКА ДОСЛІДЖЕНЬ

Криці витоплювали в індукційній тигельній печі з футеруванням основними вогнетривами. Концентрація Мангану в крицях варіювалася на рівнях у 8%, 10%, 13%. Вміст інших елементів основного хемічного складу підтримувався на середньому рівні в межах держстандарту для криці 110Г13Л. Розкиснення криць проводили Алюмінієм із розрахунку його залишкового вмісту в металі у 0,015–0,020%.

Рідкий метал заливали в сухі піщані форми для одержання литих зразків для механічних випробувань і виливків діаметром у 100 мм, довжиною у 400 мм. Всі форми для литих зразків і виливків для кожної марки криці виливалися з одного розтопу для виключення впливу інших технологічних чинників. Зразки та виливки охолоджувалися у формах до кімнатної температури. Хемічний склад дослідних криць наведено у табл. 1.

Термічне оброблення зразків дослідних топлень проводили в лабораторній електропечі з автоматичним контролем температури. Термооброблення за однаковим режимом як литих зразків, так і зразків, вирізаних із виливків, проводилося одною садкою.

Випробування на розрив проводили на машині марки УРМ-50. Для визначення ударної в'язкості *KCU* зразки з *U*-подібним надрізом випробовували на маятниковому копрі МК-30А. Міряння твердості *HV* проводили на Брінеллевому приладі.

Визначення ударно-абразивної зносостійкості ϵ проводили в лабораторному кульовому млині за відношенням втрат маси еталон-

ТАБЛИЦЯ 1. Хемічний склад високоманганових криць Г13Л, Г10Л, Г8Л, % мас.**TABLE 1.** Chemical composition of high-manganese steels Г13Л, Г10Л, and Г8Л, % mass.

Марка криці	Вміст елементів						
	C	Mn	Si	P	S	Cr	Al
110Г13Л	1,26	13,8	0,76	0,092	0,016	0,30	0,018
110Г10Л	1,20	10,47	0,77	0,084	0,014	0,30	0,021
110Г8Л	1,24	8,6	0,66	0,088	0,017	0,30	0,019

них і дослідних зразків. В якості еталона використовувалася криця 110Г13Л. Випробування в кульовому млині проводили протягом 100 годин за розмелювання гранітного щебеню фракцією у 20–40 мм. Діаметер барабана млина — 700 мм, довжина — 680 мм, частота обертів — 34 об/хв. Маса кульового завантаження — 120 кг (щебеню завантажували 40 кг), води — 20 літрів. Заміна щебеню та води проводилася через кожні 5 годин роботи. Для випробувань використовували зразки (по 3 штуки на кожний варіант) розмірами у 20×9×9 мм³, виготовлені з половинок зразків на ударну в'язкість. Еталонні зразки у кількості 5 штук випробовували разом з дослідними. Мікроструктурну аналізу проводили на металографічному мікроскопі МІМ-8.

Щоб оцінити вплив термічного оброблення, зразки криць 110Г8, 110Г10, 110Г13 були піддані чотирьом режимам: 1 — відпал 600°C, гартування 880°C; 2 — відпал 600°C, гартування 930°C; 3 — відпал 600°C, гартування 980°C; 4 — гартування з 1050°C без відпалу. Швидкість нагрівання до відпалу — 100°C/год., після відпалу до гартування — 150°C/год. Тривалість відпалу — 6 год., гартування — 2 год. Зазначені режими термічного оброблення досліджуваних криць представлено на рис. 1.

5. РЕЗУЛЬТАТИ Й ОБГОВОРЕННЯ ВПЛИВУ РЕЖИМІВ ТЕРМООБРОБЛЕННЯ НА ВЛАСТИВОСТІ ВИСОКОМАНГАНОВИХ КРИЦЬ

Виливки з високоманганової криці, охолоджені у піщаній формі, мають структуру, що складається з аустеніту із включеннями карбідів. Кількість, форма та характер розташування карбідів залежить, головним чином, від умов охолодження металу та його хемічного складу, особливо від вмісту Карбону й Силіцію. Чим менша швидкість охолодження криці та вищі концентрації в ній Карбону й Силіцію, тим більше виділяється в структурі карбідів і тим вони

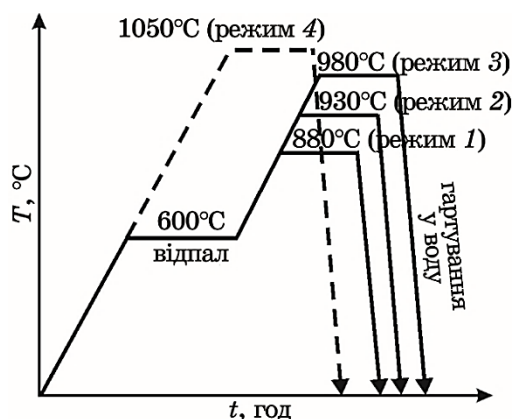


Рис. 1. Режими термічного оброблення.

Fig. 1. Modes of heat treatments.

крупніші. Також виділення карбиду, у складі якого є 22–25% Мангану, викликає збіднення Манганом межі поділу його з аустенітом. Крім того, на кількість і розміри карбідів у високомангановій криці впливають і технологічні чинники, такі як ступінь перегріву криці під час заливання, маса й товщина стінки виливка та ін. Ціллю наступного термічного оброблення є розчинення карбідів, вирівнювання хемічного складу та фіксування аустенітної структури. В ідеальному випадку у високомангановій криці після термооброблення має бути чисто аустенітна структура. Практично ж, крім аустеніту, у виливках після термічного оброблення спостерігається невелика кількість карбідної фази (частіше усього на межах зерен).

Виливки з високоманганової криці, в залежності від призначення, значно відрізняються по товщині стінки й масі. Траки гусениць сільськогосподарської техніки мають товщину стінки до 15 мм і масу у кілька кілограмів, а практично всі деталі гірничозбагачувального обладнання мають товщину стінки більше 100 мм і можуть важити від сотень кілограмів до кількох тон. Швидкість охолодження у формі, хемічний склад криць по-різному впливають на мікроструктуру та властивості виливків різної товщини й маси. Тому для одержання об'єктивних результатів дослідження проводилися на литих зразках із різною товщиною стінок.

Відпрацювання режимів термічного оброблення проводилося на тонкостінних (товщиною у 15 мм) литих зразках для механічних випробувань. Для кожного режиму проводили металографічну аналізу, випробування механічних властивостей і ударно-абразивної зносостійкості.

В загартованому від 1050°C стані розмір зерна аустеніту у всіх стопах був приблизно однаковим (рис. 2).

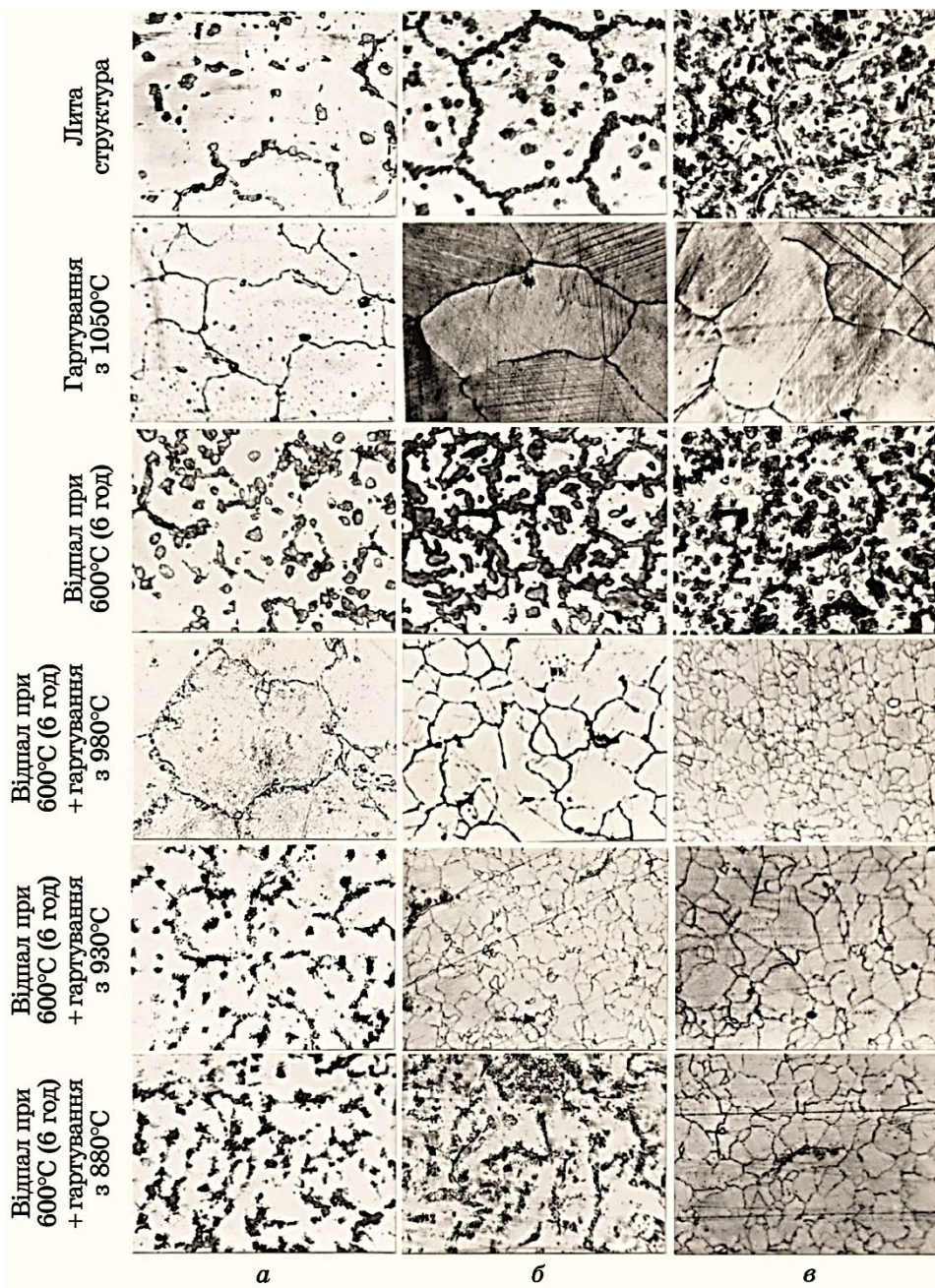


Рис. 2. Залежність структури криць у вливках з товщиною стінки до 15 мм від режиму термооброблення: 110Г13Л (а), 110Г10Л (б), 110Г8Л (в).

Fig. 2. Dependence of the steels' structure in castings with a wall thickness of up to 15 mm on the heat-treatment mode: 110Г13Л (a); 110Г10Л (б); 110Г8Л (в).

Відпал литого металу за температури у 600°C протягом 6 годин забезпечив розпад карбідів і утворення за межами зерен великої кількості продуктів перетворення аустеніту. З пониженням вмісту Mn кількість продуктів перетворення аустеніту під час відпалу різко збільшувалася, метал ставав феромагнетним і порівняно легко оброблюваним на металорізальних верстатах. Наступне після відпалу загартування від 980°C забезпечило різке подрібнення зерна аустеніту у крицях 110Г8Л і 110Г10Л і часткову фазову перекристалізацію аустеніту по межах зерен у криці 110Г13Л. Після остаточного гартування від нижчих температур у 930°C і 880°C зразки мали аустенітну структуру з дрібнодисперсними карбідами, розподіленими в матриці. Кількість дрібних карбідів збільшувалася і розподіл їх у матриці ставав нерівномірним у міру підвищення вмісту Мангану та пониження температури загартування (див. рис. 2). Значення механічних властивостей досліджуваних криць та ударно-абразивної зносостійкості за зношування у кульовому млині наведено в табл. 2.

Проведені дослідження показали, що найбільш раціональним для криць 110Г8Л і 110Г10Л є режим, що включає відпал за 600°C і загартування від 980°C. Це уможливило значно підвищити властивості криць з пониженим вмістом Мангану. Для криці 110Г13Л тривалість відпалу у 6 годин була недостатньою. Підвищення механічних властивостей пояснюється різким подрібненням зерна і тим, що хоч проходить руйнація меж первинного зерна, значна частина

ТАБЛИЦЯ 2. Вплив термічного оброблення на властивості досліджуваних криць (умовна границя плинності $\sigma_{0,2}$, межа міцності σ_b , відносне видовження δ , відносне звуження Ψ , ударна в'язкість KCU , твердість HB , зносостійкість ϵ).

TABLE 2. The effect of heat treatment on the properties of the studied steels (conditional yield strength $\sigma_{0,2}$, strength limit σ_b , relative elongation δ , relative narrowing Ψ , impact toughness KCU , hardness HB , wear resistance ϵ).

Марка криці	Режим термічного оброблення	Показники						
		$\sigma_{0,2}$, МПа	σ_b , МПа	δ , %	Ψ , %	KCU , МДж/м ²	HB , МПа	ϵ
1	2	3	4	5		6	7	8
110Г13Л	гартування від 1050°C	397	820	31,2	29,4	2,26	1930	1,0
	відпал 600°C + гартування від 980°C	418	832	28,6	27,5	2,28	2020	1,10
	відпал 600°C + гартування від 930°C	435	843	21,2	20,1	1,94	2070	1,13
	відпал 600°C + гартування від 880°C	456	851	18,8	17,3	1,67	2120	1,14

Продовження ТАБЛИЦІ 2.

Continuation of TABLE 2.

1	2	3	4	5	6	7	8	
110Г10Л	гартування з 1050°C	426	723	20,2	19,1	1,99	1960	1,18
	відпал 600°C + гартування з 980°C	463	765	24,6	23,4	2,34	2070	1,35
	відпал 600°C + гартування з 930°C	492	778	18,9	18,5	2,17	2120	1,36
	відпал 600°C + гартування з 880°C	508	815	14,7	13,8	1,55	2170	1,39
110Г8Л	гартування з 1050°C	440	606	11,6	11,1	1,04	1960	1,14
	відпал 600°C + гартування з 980°C	496	644	13,3	13,4	1,45	2120	1,46
	відпал 600°C + гартування з 930°C	505	667	11,8	11,6	1,18	2170	1,43
	відпал 600°C + гартування з 880°C	524	693	9,2	8,8	0,79	2230	1,44

енергії витрачається на поширення тріщин навколо вторинних зерен (рис. 3). Підвищення ступеня грануляції структури криці сприяє також розподілу та подрібненню фосфідної евтектики. У міру збільшення загального периметра зерен шкідливий вплив Фосфору послаблюється. Як видно з рис. 4, підвищена концентрація Фосфору спостерігається тільки у карбофосфідах, що розташовуються як всередині зерен, так і за їхніми межами. Пониження температури загартування приводило до утворення дрібнодисперсних карбідів, що підвищують зносостійкість, але понижувалися пластичні властивості (див. табл. 2).

Вплив пониження швидкості охолодження виливків у формі на вихідну структуру та на інтенсивність розпаду аустеніту за спеціальних режимів термічного оброблення проводили на зразках, вирізаних із виливків діаметром у 100 мм і довжиною у 400 мм.

Металграфічна аналіза литого металу показала, що, на відміну від криці 110Г13Л, що має лише аустенітну структуру з включеннями великих карбідів, у крицях із пониженим вмістом Мангану відбувся розпад аустеніту по межі зерен. Кількість продуктів перетворення трохи зменшилася від краю до центру виливки і становила 10–15% у криці 110Г10Л і 30–35% у криці 110Г8Л. Теплова енергія, акумульована формою, сприяла повільному охолодженню виливків, що привело до розпаду аустеніту в нестабільних крицях (рис. 5).

Гартування виливків від 1050°C забезпечило одержання суто ау-



Рис. 3. Зміни в характері поширення тріщин у зруйнованій криці 110Г10Л за різних режимів термічного оброблення: гартування від 1050°C (а), відпал за 600°C + гартування від 980°C (б).

Fig. 3. Changes in the nature of crack propagation in destroyed 110Г10Л steel under different heat-treatment regimes: hardening from 1050°C (a); annealing at 600°C + hardening from 980°C (b).

стенітної структури у всіх досліджуваних крицях, але величини зерна аустеніту в них значно відрізнялися. Були відмінності у розмірі зерна й порівняно з виливками перерізом у 15 мм (табл. 3)

У товстостінних виливках із криці 110Г13Л величина зерна аустеніту залишалася такою ж, якою була одержана за первинної кристалізації, а в криці 110Г10Л відбулася часткова фазова перекристалізація по межах зерен. У криці 110Г8Л відбулася різка перекристалізація по всьому перерізу виливки. Відпал литого металу за температури у 600°C протягом 3 годин забезпечив розчинення карбідів та утворення по межах зерен продуктів перетворення аустеніту, кількість яких різко збільшувалася з пониженням вмісту Мангану. Наступне після відпалу загартування від 980°C забезпечило подрібнення зерна аустеніту у крицях 110Г8Л і 110Г10Л та часткову перекристалізацію аустеніту по межах зерен у криці 110Г13Л.

Проведені дослідження показали, що у виливках із криць з пониженим вмістом Мангану можливе подрібнення зерна й істотне підвищення властивостей металу за значно меншої тривалості відпалу, ніж це потрібно для криці 110Г13Л. Для товстостінних виливків із криці 110Г10Л тривалість відпалу може бути скороченою до 3 годин, а для виливків із криці 110Г8Л перекристалізація може бути проведеною без попереднього відпалу, якщо під час затвердіння виливка у формі буде забезпечено уповільнене охолодження.

Промислові випробування бил молоткових дробарок із криці 110Г10Л, термооброблених за запропонованим режимом, підтвердили результати досліджень і показали, що нестабільні криці, піддані перекристалізації, можуть бути рекомендовані замість криці

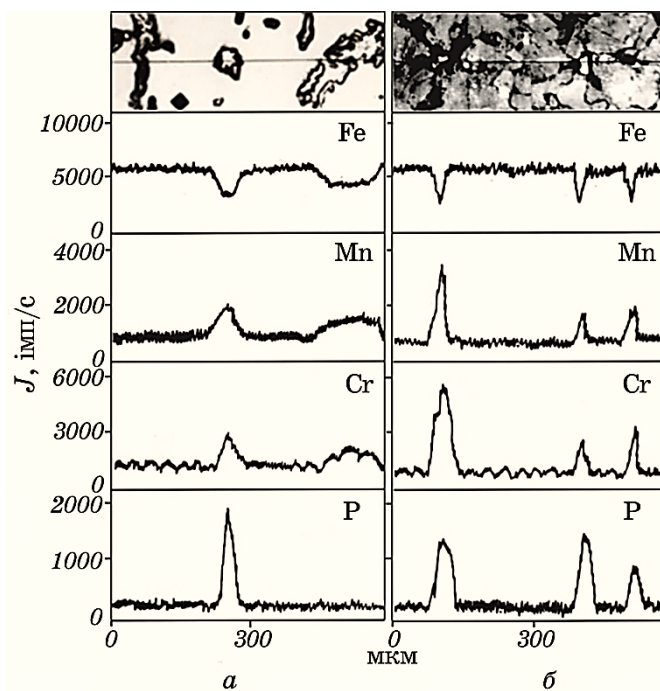


Рис. 4. Криві концентраційного розподілу елементів у виливках товщиною у 100 мм із криці 110Г10Л: відпал за 600°C (а); відпал за 600°C + гартування від 980°C (б).

Fig. 4. Concentration curves of the distribution of elements in samples of 110Г10Л steel with a thickness of 100 mm: annealing at 600°C (a); annealing at 600°C + hardening from 980°C (б).

110Г13Л для роботи в умовах ударно-абразивного зносу.

Промислові випробування деталей із криці 110Г10Л, термічно оброблених за запропонованим режимом, було проведено в умовах агломераційного цеху Запорізького абразивного комбінату під час дроблення бокситів. Біла молоткової дробарки СМ-І9А кількістю у 140 шт. були виготовлені у ремонтно-механічному цеху Дніпровського алюмінієвого заводу. Хемічний склад криці: С — 1,25%, Мп — 10,3%, Si — 0,95%, Р — 0,104%, S — 0,006%, Ti — 0,08%, Al — 0,012%. Заливання проводили у сирі піщано-глинясті форми. Термічне оброблення дослідних деталей проводили за режимом: відпал за температури у 550–600°C протягом 4 годин, охолодження з піччю до 200°C, потім на повітрі; гартування у воді від температури у 970–1000°C (витримка за температури гартування — 2 години, швидкість нагрівання під гартування — 150 град/год). Таке термічне оброблення уможливило подрібнити зерно аустеніту (рис. 6). Ударна в'язкість зразків, вирізаних із робочої частини була, стано-

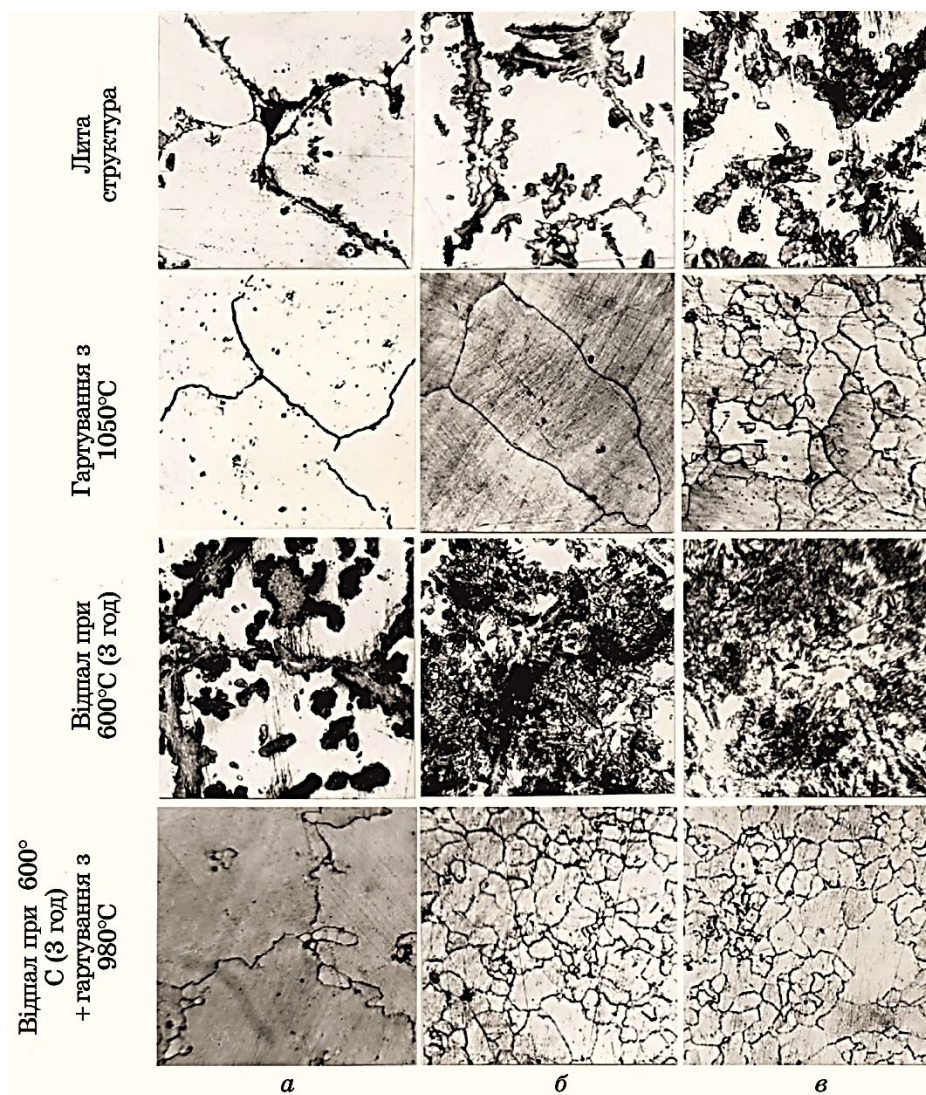


Рис. 5. Зміни структури високоманганевих криць у виливках із товщиною стінки до 100 мм: 110Г13Л (а), 110Г10Л (б), 110Г8Л (в).

Fig. 5. Changes in the structure of high-manganese steels in castings with a wall thickness of up to 100 mm: 110Г13Л (а); 110Г10Л (б); 110Г8Л (в).

вила 1,8 МДж/м².

Під час випробувань дослідні біла встановлювалися разом із серійними із криці 110Г13Л, гартуваними у воді від 1050–1100°C. Один вал барабана дробарки комплектувався експериментальними деталями, два — серійними. Лінійна швидкість робочої частини

ТАБЛИЦЯ 3. Зміни величини зерна аустеніту в залежності від режиму термічного оброблення та товщини стінки виливки.

TABLE 3. Changes in the austenite grain size depending on both the heat-treatment regime and the thickness of the casting wall.

Марка криці	Товщина стінки, мм	Середній розмір зерна аустеніту, мкм		
		Литий стан	Гартування від 1050°C	Відпал за 600°C + гартування від 980°C
110Г13Л	100	383	380	316
	15	269	264	227
110Г10Л	100	381	332	46
	15	284	278	25
110Г8Л	100	365	43	28
	15	267	255	16

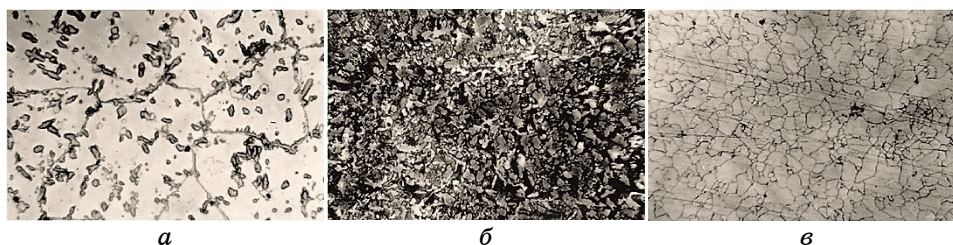


Рис. 6. Мікроструктура криці 110Г10Л, термічно обробленої за запропонованим режимом у промислових умовах: литий стан (*a*); відпал за 550–600°C протягом 4 годин; відпал + гартування від 970–1000°C (*с*).

Fig. 6. Microstructure of the 110Г10Л steel heat-treated according to the proposed regime in industrial conditions: cast state (*a*); annealing at 550–600°C for 4 hours (*b*); annealing + hardening from 970–1000°C (*c*).

була на момент удару становила близько 50 м/с. Стійкість експериментальних бил молоткової дробарки була на рівні серійних. Випадків передчасного виходу з ладу дослідних деталей через поломки виявлено не було.

Випробування показали, що криця 110Г10Л, термічно оброблена за запропонованим режимом, може бути використаною замість криці 110Г13Л в експлуатаційних умовах високих динамічних навантажень.

6. ВИСНОВКИ

1. Досліджено вплив термічного оброблення на структуру та влас-

тивості високоманганових криць. Встановлено залежність процесу розпаду аустеніту під час охолодження у формі та термічного оброблення від вмісту Мангану та товщини стінки виливки.

2. Розроблено раціональні режими термічного оброблення для криць із різним вмістом Мангану, що забезпечують подрібнення зерна та підвищення комплексу властивостей.

ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА—REFERENCES

1. V. M. Sazhnev and H. V. Snizhnoi, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **45**, No. 4: 503 (2023) (in Ukrainian).
2. V. E. Ol'shanetskii, G. V. Snezhnoi, and V. N. Sazhnev, *Met. Sci. Heat Treat.*, **58**, No. 5: 311 (2016).
3. Y. Dong, Z. Tao, C. Sun, H. Wu, X. Gao, and L. Du, *J. Mater. Sci.*, **57**: 22042 (2022).
4. G. V. Snizhnoi and S. V. Bobyr, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **34**, No. 10: 1355 (2012) (in Russian).
5. S. M. Lee, S. J. Lee, S. Lee, J. H. Nam, and Y. K. Lee, *Acta Mater.*, **144**: 738 (2018).
6. T. Zhao, F. Wang, C. Chen, H. Ma, Z. Yang, F. Zhang, and T. Tang, *Mater. Sci. Eng: A*, **851**: 143653 (2022).
7. D. Lang, X. Huang, and W. Huang, *J. Mater. Sci.*, **58**, No. 18: 7758 (2023).
8. M. S. Hasan, D. Pellegrin, R. Clegg, and C. Yan, *Mater. Sci. Eng: B*, **283**: 115788 (2022).
9. S. Hwang, Y. Bai, S. Gao, M. H. Park, A. Shibata, and N. Tsuji, *Mater. Sci. Eng: A*, **894**: 146193 (2024).
10. A. S. Hamada, L. P. Karjalainen, and M. C. Somani, *Mater. Sci. Eng: A*, **467**, Nos. 1–2: 114 (2007).
11. S. H. Mousavi Anijdan, M. Sabzi, H. Najafi, M. Jafari, A. R. Eivani, N. Park, and H. R. Jafarian, *J. Mater. Res. Technol.*, **15**: 4768 (2021).
12. S. Ayadi, A. Hadji, K. Hakan, and D. Selman, *J. Mater. Res. Technol.*, **9**, No. 5: 11545 (2020).
13. J. S. Park, S. C. Lee, J. K. Choi, and S. J. Kim, *Appl. Surf. Sci.*, **637**: 157875 (2023).
14. J. Krawczyk, M. Bembenek, and J. Pawlik, *Materials*, **14**, No. 24: 7794 (2021).
15. M. Sabzi and M. Farzam, *Mater. Res. Express*, **6**, No. 10: 1065c2 (2019).
16. B. Bandanadjaja and E. Hidayat, *J. Phys.: Conf. Ser.*, **1450**, No. 1: 012125 (2020).
17. O. M'ghari, O. B. Lenda, A. Ibnlfassi, Y. A. Yassine, Y. A. Ahmed, and E. M. Saad, *Recent Pat. Mech. Eng.*, **15**, No. 5: 532 (2022).
18. S. Mishra and R. Dalai, *Mater. Today: Proc.*, **44**: 2517 (2021).

PACS numbers: 61.72.Cc, 62.20.de, 62.20.fq, 62.20.mt, 81.40.Cd, 81.40.Lm, 81.70.Bt

Influence of Plastic Deformation and Long-Term Natural Ageing on the Elastic Properties of Superplastic Eutectic Alloy Bi–43 wt.% Sn

V. F. Korshak*, Yu. O. Shapovalov**, and P. P. Pal-Val*

**V. N. Karazin Kharkiv National University,
4 Svobody Sq.,
UA-61022 Kharkiv, Ukraine*

***B. Verkin Institute for Low Temperature Physics and Engineering, N.A.S. of Ukraine,
47 Nauky Ave.,
UA-61101 Kharkiv, Ukraine*

The study of changes in the dynamic Young's modulus of a typical model superplastic Bi–43 wt.% Sn alloy under the conditions of plastic deformation, under which polycrystalline materials are subjected in order to create a structural–phase state capable of manifesting the effect of superplasticity, is performed. Changes in the Young's modulus are also studied during long-term exposure at room temperature and normal atmospheric pressure, as a result of which the phenomenological indicators of the superplastic flow of the studied alloy are noticeably reduced, but the manifestation of the effect of superplasticity is observed. Acoustic measurements are carried out using the method of a two-component piezoelectric vibrator. An increase in the dynamic Young's modulus as a result of compression by $\cong 70\%$ on a hydraulic press and in the ageing process is found in both cast and compressed samples. The obtained experimental data are analysed taking into account previously obtained data on changes in the phase composition of the alloy under experimental conditions. The results of the analysis show that the increase in the Young's modulus as a result of compression is caused by the appearance of internal stresses in the material. The increase in the Young's modulus during ageing is primarily related to the transition of the alloy from the initial metastable state to the phase state, which is in equilibrium at room temperature.

Corresponding author: Vira Fedosiivna Korshak
E-mail: vera.korshak@gmail.com

Citation: V. F. Korshak, Yu. O. Shapovalov, and P. P. Pal-Val, Influence of Plastic Deformation and Long-Term Natural Ageing on the Elastic Properties of Superplastic Eutectic Alloy Bi–3 wt.% Sn, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **46**, No. 11: 1125–1137 (2024). DOI: [10.15407/mfint.46.11.1125](https://doi.org/10.15407/mfint.46.11.1125)

On the kinetic dependences of the modulus of elasticity in both cast and compressed samples, there is an inhibition of its changes at the ageing stage, when the phase equilibrium in the alloy has not yet been established. This is explained by the change in the kinetics of the decomposition of the $\alpha(\text{Sn})$ -phase (a supersaturated solid solution of bismuth in tin) caused by the appearance of phase stresses associated with the volume effect of phase transformation. As shown, such stresses have an inhibitory effect on the progress of decomposition.

Key words: eutectic alloy, superplasticity, plastic deformation, natural ageing, phase composition, dynamic Young's modulus, internal stresses.

Виконано дослідження змін динамічного модуля Юнга типового модельного надпластичного стопу Bi-43 ваг.% Sn в умовах пластичної деформації, якій піддають полікристалічні матеріали для створення структурно-фазового стану, здатного до прояву ефекту надпластичності. Також вивчено зміни модуля Юнга в процесі тривалої витримки за кімнатної температури та нормального атмосферного тиску, у результаті якої феноменологічні показники надпластичної течії дослідженого стопу помітно понижуються, але прояв ефекту надпластичності спостерігається. Проведено акустичні мірювання з використанням методи подвійного складеного п'єзоелектричного вібратора. Виявлено зростання динамічного модуля Юнга в результаті стиснення на $\cong 70\%$ на гідравлічному пресі та в процесі старіння як у литих, так і у стиснених зразках. Одержані експериментальні дані проаналізовано з урахуванням раніше одержаних даних про зміни фазового складу стопу в умовах експерименту. Результати аналізу свідчать, що збільшення модуля Юнга в результаті стиснення зумовлено появою внутрішніх напружень у матеріалі. Зростання модуля Юнга під час старіння пов'язане, перш за все, з переходом стопу з вихідного метастабільного до рівноважного за кімнатної температури фазового стану. На кінетичних залежностях модуля пружності і у литих, і у стиснених зразків спостерігається гальмування його змін на етапі старіння, коли фазова рівновага у стопі ще не встановилася. Це пояснюється зміною кінетики розпаду $\alpha(\text{Sn})$ -фази (пересиченого твердого розчину Бісмуту в цині), зумовленою появою фазових напружень, пов'язаних з об'ємним ефектом фазового перетворення. Показано, що такі напруження чинять гальмівний вплив на перебіг розпаду.

Ключові слова: евтектичний стоп, надпластичність, пластична деформація, природне старіння, фазовий склад, динамічний модуль Юнга, внутрішні напруження.

(Received 10 May, 2024; in final version, 24 June, 2024)

1. INTRODUCTION

Superplasticity is a universal state of metallic materials that occurs after the creation of an ultrafine-grained microstructure in them and subsequent deformation under certain temperature and speed condi-

tions. To obtain a small grain size, preliminary plastic deformation is widely used [1–5]. Manifestation of the effect of superplasticity of eutectic alloys is also associated with their fineness, which occurs under the conditions of crystallization and as a result of preliminary plastic deformation.

The Bi–43 wt.% Sn eutectic alloy studied in this work is one of the typical superplastic (SP) model alloys, on which the authors first began a systematic study of changes in elastic and inelastic properties caused by previous plastic deformation, long-term natural ageing and in SP flow conditions [6, 7]. Interest in the study of these issues is largely determined by the lack of understanding of the role played by the disequilibrium of the phase state of alloys in the manifestation of the superplasticity effect. It is natural to expect, considering the well-known fact that superplasticity is observed only in rapidly hardened samples.

The experiments in [6, 7] were carried out using the method of acoustic spectroscopy, which is characterized by high sensitivity to changes in the structure and phase state of the material. This makes it possible to obtain new experimental data, which are important for further deeper understanding of the physical nature of the superplasticity effect.

Previously, during the study of the Sn–38% Pb eutectic alloy, the authors found that as a result of preliminary plastic deformation of cast samples by compression on a hydraulic press, the Young's modulus of the alloy increases by 70–75%. An increase in the Young's modulus is also observed during the ageing process of the cast samples. When studying compressed samples at the initial stage of ageing, a slight increase in Young's modulus was recorded. Then its value decreases, passes through a minimum and increases again during a rather long ageing time [6]. The established patterns of changes in the elastic properties of the Sn–38% Pb alloy were explained taking into account the data obtained by the authors on the disequilibrium of the phase state formed under the conditions of crystallization and its changes due to compression and long exposure at ambient conditions. Since these studies, as already mentioned above, were performed for the first time, there is a need for their further development, in particular, in the study of alloys of other systems which was the goal of this work. Ultimately, such studies contribute to the identification and establishment of the essence of phase changes that occur in multicomponent materials under conditions of superplasticity, and, therefore, to the successful resolution of the question of the role of phase transformation in the manifestation of this effect. This issue, which is important for further deeper understanding of the nature of the structural–phase state and mass transfer mechanisms under conditions of superplasticity, remains the subject of discussions for quite a long time.

2. EXPERIMENTAL DETAILS

The studied Bi–43 wt.% Sn alloy was produced in laboratory conditions by fusion of pure components followed by casting on a massive copper substrate. In separate experiments, it was established that the process of crystallization of the samples was carried out under conditions of supercooling which took place at $\cong 17^\circ\text{C}$. The resulting cast ingots were deformed by compression on a hydraulic press by $\cong 70\%$.

The experiments were carried out according to the methodology previously developed by the authors [7]. Young's modulus was determined based on the results of acoustic measurements using the two-component composite piezoelectric vibrator technique [8]. The measurements are done at room temperature at the frequencies of longitudinal oscillations $\cong 102\text{ kHz}$ and $\cong 113\text{ kHz}$ in the amplitude-independent region at the amplitude of ultrasonic deformation $\varepsilon_0 \sim 10^{-7}$.

The relative measurement error of Young's dynamic modulus did not exceed $\sim 1 \cdot 10^{-4}$, while the total absolute error was no greater than $\cong 0.5\%$ measured quantity. The absolute error of determining the density of the samples did not exceed $\cong 2\text{ kg/m}^3$.

3. RESULTS AND DISCUSSION

First of all, we note that in order to obtain as accurate data as possible, the temperature dependence of the dynamic Young's modulus of the Bi–43 wt.% Sn alloy was studied in the range of 60–302 K, with the help of which the influence of temperature on the change of the Young's modulus was taken into account. This dependence for the case of an increase in the temperature of the sample during the measurement process is shown in Fig. 1.

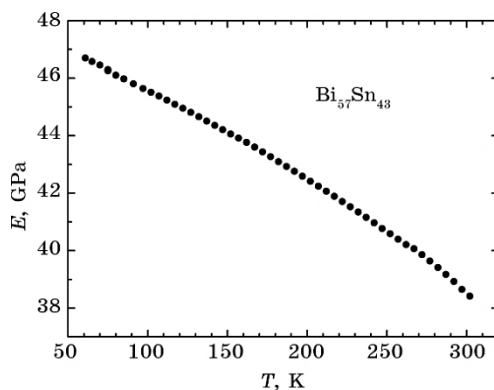


Fig. 1. Temperature dependence of the dynamic Young's modulus E of the Bi–43 wt.% Sn alloy. Freshly compressed sample.

In the course of the experiments, it was also established that there were no significant changes in the density ρ of the alloy in the cast and compressed states during ageing. The density was determined using the absolute method of hydrostatic weighing [9].

Figure 2 shows the dependence of the value ρ of the deformed samples on the ageing time t .

Figure 3 shows the time dependences of the dynamic Young's modulus E of the Bi-43 wt.% Sn alloy both in cast and compressed samples.

As can be seen from this figure, in the process of ageing of the cast alloy for $\cong 1$ month, a noticeable increase in the Young's modulus E is observed, and then its value practically does not change in the investigated time interval (Fig. 3, curve 1). Because of plastic deformation by

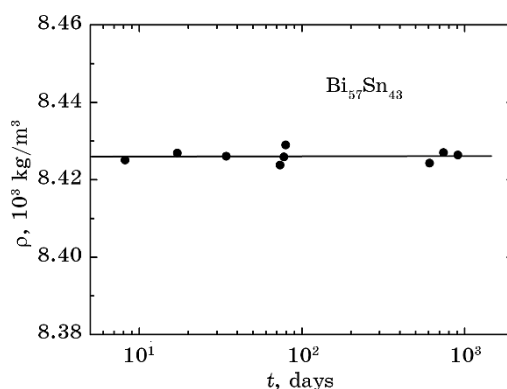


Fig. 2. Dependence of the density ρ of plastically deformed samples of the Bi-43 wt.% Sn alloy on the time of natural ageing t .

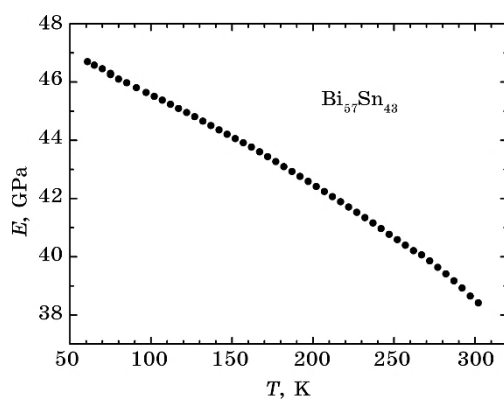


Fig. 3. Dependences of the dynamic Young's modulus E of the Bi-43 wt.% Sn alloy on the ageing time t . 1—in the cast state; 2—after plastic deformation by compression by $\cong 70\%$.

compression, the Young's modulus of the alloy also increases. During further ageing of the deformed samples in ambient conditions during the above-mentioned period, the value of E continues to increase, and then, remains practically constant too (Fig. 3, curve 2).

The detected changes in the elastic properties of the studied alloy Bi-43 wt.% Sn were associated, first of all, with the peculiarities of the phase state in which the alloy is immediately after casting, and transformations of its phase composition during subsequent mechanical processing and long-term natural ageing.

Earlier in Ref. [10], it was established that under the chosen conditions of crystallization of the Bi-43 wt.% Sn alloy a significant excess of the relative amount of the α (Sn)-phase (a solid solution of bismuth in tin) is recorded in the initial ingots compared to its amount corresponding to the phase equilibrium both at room and eutectic temperatures. During exposure at ambient conditions, the α (Sn)-phase supersaturated with bismuth disintegrates. However, the disintegration process is very slow. The experimental data obtained in Ref. [10] indicate the stimulating effect of plastic deformation on the disintegration of the α (Sn)-phase. However, even after ageing for more than one year, the equilibrium phase state of the alloy at room temperature is not reached. It was also established that in the compressed state immediately after casting, the alloy exhibits quite bright SP properties. Elongation to failure ε reaches almost 800%. During ageing, the value of ε and the rate of SP deformation decrease but the alloy remains superplastic [11].

As it turned out, the obtained kinetic curves in the time interval investigated (see Fig. 3) are quite well approximated by the well-known Avrami relation, which is used to describe the kinetics of isothermal transformations controlled by the processes of nucleation and growth of particles of a new phase (see, for example, [12]):

$$E_i(t) = E_i(0) + \Delta E_{i\max} \left\{ 1 - \exp \left[- \left(\frac{t}{\tau_i} \right)^n \right] \right\}, \quad (1)$$

where $\Delta E_{i\max}$ is the maximum change of the measured value, τ_i is the relaxation time. Information about the numerical values of the parameters in this equation is given in Table 1.

Experimental data presented in Fig. 3, were analysed taking into account the information obtained in [10] about the volumetric ratio of α (Sn)- and β (Bi)-phases (the second phase is a solid solution of tin in bismuth) $V_{\text{Sn}}/V_{\text{Bi}}$ and the results of a theoretical assessment of the change in Young's modulus during its transition from the initial metastable to the equilibrium state at room temperature. Such a numerical estimate was made under the assumption that in the process of ageing, the volume ratio of the phases changes from the value corresponding to

their ratio, which is in equilibrium at the eutectic temperature, to the value in equilibrium conditions at room temperature. Data on the modulus of elasticity of tin-based and bismuth-based phases, which are structural components of the alloy, and on the volume ratio of these phases were used. Numerical estimates of the volume ratio of the $V_{\text{Sn}}/V_{\text{Bi}}$ phases in the alloy for these states were previously performed in [10]. Data on Young's moduli of phases were taken from [13]. Due to the negligibly small solubility of tin in bismuth, the Young's modulus value of the $\beta(\text{Bi})$ -phase was considered unchanged and equal to the Young's modulus of pure bismuth. Young's modulus of the alloy was determined according to the mixture rule using the formula [14]:

$$\bar{E} = \sum_j c_j^{\text{vol}} E_j, \quad (2)$$

where c_j^{vol} and E_j are, respectively, the relative volume and the Young's modulus of each phase. The calculations were carried out in the Voigt (E_V [15]) and Reuss (E_R [16]) approximations. The results of the calculations are given in Table 2.

The data presented in the table indicate that the transition of the studied alloy Bi-43 wt.% Sn to the equilibrium state should be accompanied by an increase in the Young's modulus. At the same time, the

TABLE 1. Numerical values of the parameters of the Avrami equation for the investigated states of the alloy Bi-43 wt.% Sn.

Parameter	Cast state (i=1)	After plastic deformation (i=2)
$E_i(0)$, GPa	38.56 ± 0.045	39.16 ± 0.047
ΔE_i , GPa	0.968 ± 0.043	0.634 ± 0.046
τ_i , days	14.26 ± 1.62	8.737 ± 1.37
n	1	1

TABLE 2. Theoretical estimation of the value of the Young's modulus E of the Bi-43 wt.% Sn alloy for different volume ratios of phases.

Alloy Bi-43 wt.% Sn	$V_{\text{Sn}}/V_{\text{Bi}}$	E_V , GPa	E_R , GPa	E_H , GPa
The equilibrium phase ratio corresponding to room temperature	1	43.5	41.4	42.5
The equilibrium phase ratio corresponding to the eutectic temperature	1.5	41.5	40.5	41.0

change in its average arithmetic value E_H (Hill's approximation), which, according to Ref. [17], corresponds well with the effective values of Young's modulus of isotropic composite materials, should be at least 3.7%. This gives grounds for asserting that the observed increase in Young's modulus is primarily related to the disequilibrium of the initial phase state of the alloy and its transition to an equilibrium state at room temperature.

In Ref. [10], it was found that after compression, the relative number of phases in the surface layers of the samples remains unchanged. This indicates that under conditions of actual plastic deformation, the supersaturated $\alpha(\text{Sn})$ -phase does not disintegrate. In this regard, the increase in E as a result of compression should be associated with the appearance of internal stresses in the material. As it was shown in [18] on the basis of the analysis of the changes in the crystal lattice parameters of the phases, such stresses occur in the Sn-38 wt.% Pb alloy after deformation under the same conditions as for the Bi-43 wt.% Sn alloy.

The appearance of significant internal stresses in the Bi-43 wt.% Sn alloy as a result of deformation is evidenced by the macroscopic cracking of the ingots, which occurs in this case. Figure 4 shows an image of the cast ingot surface after its compression on a hydraulic press.

Internal stresses under conditions of compression deformation thus reach the limit of the strength of the material. In undamaged parts of the ingot, which, as already mentioned, show rather high SP properties, elastic stresses certainly decrease after cracking and relaxation, but there is no reason to believe that they disappear completely.

The presence of residual internal stresses in the Bi-43 wt.% Sn alloy

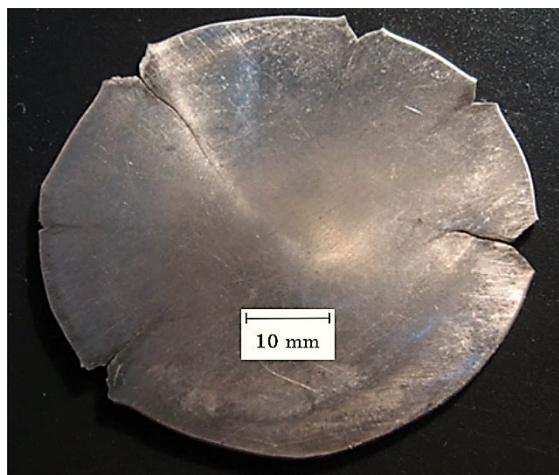


Fig. 4. Macroscopic cracking of the Bi-43 wt.% Sn alloy ingot after plastic deformation by compression by $\cong 70\%$.

is also evidenced by the joint analysis of the above data on the change in Young's modulus during the ageing process and the data on the change in the relative phase ratio $V_{\text{Sn}}/V_{\text{Bi}}$ that accompanies this process. As established in Ref. [10], the values of $V_{\text{Sn}}/V_{\text{Bi}}$ in cast samples are 3.8 after ageing for 8 days and 3.1 after ageing for 23 months. At the same time, in plastically deformed samples, the $V_{\text{Sn}}/V_{\text{Bi}}$ ratio is equal to 2.7 and 1.9 at the indicated sample holding times, respectively. Taking this one into account, one should expect a more significant change in the Young's modulus in deformed samples compared to cast ones during the ageing process. However, as evidenced by the data of Fig. 3 and Table 1, in the cast alloy, the maximum change in the elastic modulus during the ageing process, at its investigated stage, is greater than in the plastically deformed samples. This allows us to conclude that in the deformed Bi-43 wt.% Sn alloy, the change in Young's modulus during ageing is due, on the one hand, to its increase due to the change in the phase composition of the alloy, and to its decrease due to the relaxation of internal elastic stresses, on the other hand. At the same time, the process of relaxation to the thermal equilibrium state in the cast samples is slower compared to the compressed samples, which reflects the stimulating effect of plastic deformation on the decomposition of the supersaturated $\alpha(\text{Sn})$ -phase.

As well known, plastic deformation leads to an increase in the density of dislocations and the concentration of point defects, which arise from their non-conservative movement in crystals. As a result, the looseness of the crystal lattice increases, places with weakened interatomic interaction appear, which leads to a decrease in the modulus of elasticity [19]. The action of this factor, thus, can level out the increase in the value of E of the studied alloy, which is associated with the appearance of internal elastic stresses after compression of the samples. Relaxation processes in the dislocation subsystem during sample exposure in an unloaded state may be accompanied by a decrease in the density of dislocations and, accordingly, contribute to an increase in the elastic modulus. Then, this will indicate a more significant contribution of the processes that ensure the relaxation of internal elastic stresses to the resulting change in Young's modulus in deformed samples under ageing conditions, which is observed in the experiment.

The influence of another factor caused by the dislocation nature of plastic deformation is associated with an increase in the contribution of dislocation inelasticity to the effective values of elastic moduli [19]. As evidenced by the analysis of literature data, a decrease in the modulus of elasticity caused by dislocation inelasticity is observed in the early stages of plastic deformation. At this stage, the density of fresh dislocations, which are not surrounded by the formed Cottrell atmospheres, increases in the material. The inelasticity associated with such

dislocations leads to the appearance of a modulus defect. In steel, for example, such effects are manifested at deformations that are only 2.5–3% [19]. With further deformation, the modulus defect usually reaches saturation, and then its decrease is observed. In addition, taking into account the large value of the compression deformation of the samples ($\cong 70\%$), as well as the small value of the amplitude of the ultrasonic deformation ($\cong 10^{-7}$) during the measurements, the effect of dislocation inelasticity on the dynamic modulus of the studied alloy can be neglected.

A joint analysis of the above and previously obtained experimental results allows us to come to a conclusion about the importance of internal stresses for the emergence of the SP state in the studied material. As shown in Ref. [18] on the example of the Sn–38% Pb alloy, the level of internal stresses arising as a result of compression is sufficient to activate the additional Frank–Read dislocation sources and ensure a noticeable increase in the dislocation density of under the action of external mechanical stress. As indicated in Ref. [20], the presence of significant internal stresses can be the reason for the manifestation of the hydrodynamic mode of deformation in conditions of superplasticity, which was first discovered by the authors.

One of the important reasons for the change in the elastic characteristics of polycrystals is the appearance or changes in the texture of the material. The analysis of the results of the x-ray diffractometric studies published in Ref. [21] shows that there are no significant changes in the texture of the investigated Bi–43 wt.% Sn alloy due to compression.

Finally, let us turn once again to the dependence of the dynamic Young's modulus of the Bi–43 wt.% Sn alloy on the duration of ageing shown in Fig. 3. As already mentioned above, significant changes in the value of E in both states of the alloy are observed only at the initial stage of ageing. At the same time, the relative increase in Young's modulus in the ageing process does not reach its value, which may be due to the decomposition of the supersaturated $\alpha(\text{Sn})$ -phase. This indicates that at the stage of a significant decrease in the growth rate of E , there are reasons that slow down the disintegration of the solid solution of bismuth in tin. One such reason could be the internal stresses associated with the bulk effect of this phase transformation.

As known, the structure of alloys of the type investigated in this work is characterized by the presence of continuous skeletons of grains of both phases, and each of them reacts in one way or another to volumetric changes in the other skeleton. Let us evaluate the volumetric changes that should occur in the $\alpha(\text{Sn})$ -phase as a result of the transition to an equilibrium state at room temperature. Such an estimate can be made based on the data on the x-ray density $\rho_{\text{x-ray}}$ of the two-phase mixture, which is formed as a result of decomposition, and the relative

number of phases.

Calculations performed using known formulas [10] made it possible to establish the following. At the concentration of the solid solution of bismuth in tin, which corresponds to the eutectic temperature, the x-ray density of the $\alpha(\text{Sn})$ -phase is of 7.7719 g/cm^3 . According to the state diagram of the Sn–Bi system, this solution at room temperature turns into a mixture of a solid solution of bismuth in tin with a concentration of 1.3 wt.% Bi and practically pure bismuth. The quantitative phase ratio is 80.04 to 19.96, respectively. The calculated x-ray density of such a mixture is equal to 7.7032 g/cm^3 . Thus, during the decomposition of the $\alpha(\text{Sn})$ -phase, the specific volume of the material increases. The rigid skeleton of $\beta(\text{Bi})$ -phase grains certainly has an inhibitory effect on the kinetics of this transformation.

4. CONCLUSIONS

For the first time, a study of the effect of preliminary plastic deformation, which ensures the emergence of a structural phase state capable of manifesting the effect of superplasticity, and long-term natural ageing on the dynamic Young's modulus of the superplastic eutectic alloy Bi–43 wt.%Sn was carried out. The experiments were carried out using the acoustic method of the two-component composite piezoelectric vibrator.

It is shown that the detected changes in the elastic properties of the superplastic alloy Bi–43 wt.% Sn are primarily related to the disequilibrium of the phase state, which is formed under conditions of rapid crystallization, the effect of plastic deformation on the phase composition of the alloy, as well as the occurrence of internal stresses in as a result of plastic deformation.

The increase in the Young's modulus of the Bi–43 wt.% Sn alloy during the ageing process in both cast and compressed samples is due to its transition to an equilibrium phase state, namely, the decomposition of the $\alpha(\text{Sn})$ -phase—a supersaturated solid solution of bismuth in tin. At the same time, on the kinetic dependences of the modulus of elasticity in both cases, there is an inhibition of its changes at the stage of ageing when the phase equilibrium in the alloy has not yet been established. This is explained by the difference in decomposition kinetics at the initial and later stages of ageing due to the appearance of phase stresses associated with the volume effect of phase transformation. Such stresses have an inhibitory effect on the progress of decomposition.

The increase in the Young's modulus of the alloy as a result of plastic compression deformation is mainly determined by the internal stresses, which arise.

The change in Young's modulus during the ageing process in samples previously deformed by compression is due, on the one hand, to its

increase in connection with the transition of the alloy to a more equilibrium structural–phase state and to a decrease associated with the relaxation of internal stresses remaining after compression, on the other hand.

The patterns of changes in the Young's modulus of the superplastic alloy Bi–43 wt.% Sn, which are caused by previous plastic deformation and natural ageing, well reproduce the previously discovered patterns of changes in the elastic characteristics of the superplastic alloy Sn–38 wt.% Pb under similar conditions of external influence. They agree with the new data obtained by the authors earlier about the characteristic features of the phase state of superplastic eutectic alloys, which is formed under the conditions of crystallization, and its changes under the influence of plastic deformation and ageing.

The results of the conducted research are important for a further deeper understanding of the nature of the structural–phase state of multicomponent metallic materials that have the ability to manifest the effect of superplasticity, and the relationship between phase transformations and mass transfer mechanisms under conditions of superplastic flow.

REFERENCES

1. O. A. Kaibyshev, *Superplasticity of Alloys, Intermetallides and Ceramics* (Berlin–Heidelberg: Springer: 1992).
2. R. Z. Valiev and I. V. Aleksandrov, *Nanostrukturnyye Materialy, Poluchennyye Intensivnoy Plasticheskoy Deformatsiey* [Nanostructured Materials Obtained by Severe Plastic Deformation] (Moskva: Logos: 2000) (in Russian).
3. T. G. Nieh, J. Wadsworth, and O. D. Sherby, *Superplasticity in Metals and Ceramics* (Cambridge: Cambridge University Press: 2009).
4. K. A. Padmanabhan, S. Balasivanandha Prabu, R. R. Mulyukov, A. Nazarov, R. M. Imaev, and S. Ghosh Chowdhury, *Superplasticity* (Berlin–Heidelberg: Springer-Verlag: 2018).
5. J. Wongsan-Ngam and T. G. Langdon, *Metals*, **12**, No. 11: 1921 (2022).
6. V. F. Korshak, Yu. A. Shapovalov, P. P. Pal'-Val', and P. V. Mateichenko, *Bulletin of the Russian Academy of Sciences. Physics*, **75**, No. 10: 1345 (2011) (in Russian).
7. V. F. Korshak, Yu. O. Shapovalov, and P. V. Mateychenko, *J. Mater. Sci.*, **53**: 8590 (2018).
8. V. D. Natsik, P. P. Pal-Val, and S. N. Smirnov, *Acoustical Physics*, **44**, No. 5: 553 (1998).
9. H. A. Bowman and R. M. Schoonover, *J. Res. Natl. Bur. Stand C*, **71**, No. 3: 179 (1967).
10. V. F. Korshak, P. V. Mateychenko, and Yu. A. Shapovalov, *Phys. Met. Metallogr.*, **115**, No. 12: 1249 (2014).
11. V. F. Korshak, Yu. A. Shapovalov, O. Prymak, A. P. Kryshtal, and R. L. Vasilenko, *Phys. Met. Metallogr.*, **116**, No. 8: 829 (2015).
12. J. W. Christian, *The Theory of Transformations in Metals and Alloys* (Oxford:

- Pergamon Press: 1975).
13. B. M. Drapkin, and V. K. Kononenko, *Izv. AN SSSR. Metally*, No. 2: 162 (1987) (in Russian).
 14. T. D. Shermergor, *Teoriya Uprugosti Mikroneodnorodnykh Sred* [Theory of Elasticity of Microinhomogeneous Media] (Moskva: Nauka: 1977) (in Russian).
 15. W. Voigt, *Lehrbuch der Kristallphysik* (Leipzig: Teubner Verlag: 1928) (in German).
 16. A. Reuss, Berechnung der Fließgrenze von Mischkristallen auf Grund der Plastizitätsbedingung für Einkristalle, *Z. Angew. Math. Mech.*, **9**: No 1: 49 (1929) (in German).
 17. R. Hill, *Proc. Phys. Soc. A*, **65**, No 3: 349 (1952).
 18. V. F. Korshak, Yu. A. Shapovalov, A. L. Samsonik, and P. V. Mateichenko, *Phys. Met. Metallogr.*, **113**, No. 2: 190 (2012).
 19. S. A. Golovin, A. Pushkar, and D. M. Levin, *Uprugie i Neuprugie Svoystva Konstruktsionnykh metallicheskih Materialov* [Elastic and Inelastic Properties of Structural Metal Materials] (Moskva: Metallurgiya: 1987) (in Russian).
 20. V. F. Korshak, A. P. Kryshchal', Yu. A. Shapovalov, and A. L. Samsonik, *Phys. Met. Metallogr.*, **110**, No. 4: 385 (2010).
 21. V. F. Korshak, R. A. Chushkina, Yu. A. Shapovalov, and P. V. Mateichenko, *Phys. Met. Metallogr.*, **112**, No. 1: 72 (2011).

PACS numbers: 61.72.jj, 66.30.je, 66.30.jp, 81.05.Bx, 81.40.Lm, 81.65.Kn, 88.30.Nn

Kinetics of Hydrogen Penetration into Palladium in Stationary Mode

Eh. P. Feldman and O. M. Liubymenko*

*Branch for Physics of Mining Processes,
the M. S. Polyakov Institute of Geotechnical Mechanics, N.A.S. of Ukraine,
2-a Simferopol's'ka Str.,
UA-49600 Dnipro, Ukraine*
**Donetsk National Technical University,
56 Potebnya Str.,
UA-43018 Lutsk, Ukraine*

It is proposed to use the idea of the rate of hydrogen crossing the metal boundary for the calculation of the hydrogen permeability of palladium-containing membranes. The corresponding kinetic coefficient of proportionality between the hydrogen flux density and the hydrogen chemical-potential jump at the metal boundary is introduced. Criteria for distinguishing between diffusion-limited and surface-limited regimes based on the introduced kinetic coefficients are established. This coefficient is amenable to relatively simple experimental determination by a bending–rebending study of a palladium cantilever. The hydrogen flux density through the membrane is calculated as a function of the diffusion coefficient, membrane thickness, and kinetic coefficients at the entrance and exit surfaces. As revealed, the hydrogen flux density and concentration profile within the membrane are influenced by membrane thickness and the rates of hydrogen penetration at the input and output surfaces. Furthermore, it is proposed a simple scheme for calculating the hydrogen permeability of palladium-containing membranes, providing insights for membrane design and optimization. The concentration of atomic hydrogen at the inlet and outlet of the membrane is determined. The results of hydrogen-permeability calculation converge with relevant literature data. This study sheds light on the factors governing the hydrogen permeability in palladium membranes and offers valuable insights for the

Corresponding author: Eduard Petrovych Feldman
E-mail: edward.feldman.40@gmail.com

Citation: Eh. P. Feldman and O. M. Liubymenko, Kinetics of Hydrogen Penetration into Palladium in Stationary Mode, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **46**, No. 11: 1139–1148 (2024). DOI: [10.15407/mfint.46.11.1139](https://doi.org/10.15407/mfint.46.11.1139)

development of high-performance hydrogen-separation technologies.

Key words: hydrogen, palladium, diffusion, concentration, hydrogen stresses, bending–rebending, penetration.

Запропоновано використовувати ідею швидкості переходу Гідрогену через межу металу для розрахунку водневої проникності паладійових мембран. Введено відповідний кінетичний коефіцієнт пропорційності між густиною потоку Гідрогену та стрибком хемічного потенціалу Гідрогену на межі металу. На основі введених кінетичних коефіцієнтів встановлено критерії розмежування дифузійно-обмеженого та поверхнево-обмеженого режимів. Цей коефіцієнт піддається відносно простому експериментальному визначенню за допомогою дослідження вигину та розпрямлення паладійового кантилевера, закріпленого з однієї сторони під час взаємодії з Гідрогеном. Густина потоку Гідрогену через мембрану розраховується як функція коефіцієнта дифузії, товщини мембрани та кінетичних коефіцієнтів на вході та виході поверхонь. Результати показують, що на густина потоку Гідрогену та профіль концентрації всередині мембрани впливають товщина мембрани та швидкість проникнення Гідрогену на вхідну та вихідну поверхні. Крім того, пропонується проста схема для розрахунку водневої проникності мембран, що містять паладій, надаючи розуміння дизайну й оптимізації мембран. Визначено концентрацію атомарного Гідрогену на вході та виході з мембрани. Результати розрахунку водневої проникності збігаються з відповідними літературними даними. Дане дослідження проливає світло на чинники, що визначають проникність Гідрогену в паладійових мембранах, і пропонує цінну інформацію для розробки високоефективних технологій розділення водню.

Ключові слова: Гідроген, паладій, дифузія, концентрація, водневі напруження, вигин, проникнення.

(Received 8 May, 2024; in final version, 9 July, 2024)

1. INTRODUCTION

In light of the rapid development of hydrogen energy and a number of high technologies in various industries, the interest in efficient ways of producing pure hydrogen has increased. One of the most promising, productive and economically profitable ways to produce high-purity hydrogen from industrial gas mixtures containing more than 30% hydrogen is diffusion through metal membranes made of palladium alloys whose permeability for other gases is extremely low (10^{-10} – 10^{-8} cm·s⁻¹·Pa^{-1/2} [1–3]).

The main characteristics of palladium membranes for hydrogen extraction from gas mixtures are the rate of hydrogen penetration through the membrane, their selectivity and stability under working conditions [4–10].

The use of thermodynamically open Pd–H systems is in demand not

only because of palladium's unique hydrogen permeability, but also because of the relative simplicity of its phase diagram [11–13]. This allows the use of palladium as a model material to study the basic interactions of hydrogen with metals. However, the use of pure palladium is limited to temperatures below 300°C and pressures up to 2 MPa and to hydride phases, the transitions between which lead to the destruction of diffusion membranes after several cycles of heating and cooling in a hydrogen atmosphere [13, 14].

The problem of creating industrial membrane separators has not yet been solved, since there are no high-performance palladium alloys that have high selectivity for hydrogen, low ability to expand when saturated with hydrogen, high resistance to corrosive gases and durability in operation above 300°C [15–20]. Given that the membranes are foil and microtubes, the alloys must have high plasticity [21–24]. Therefore, the task of studying the hydrogen permeability of the palladium membrane is topical [25–28].

Our work consists of studying the kinetics (specifically, finding the rate) of the process of hydrogen passing through the membrane [29]. To do this, it is necessary to know the corresponding kinetic coefficients. For the first time, we introduced a clearly defined kinetic γ coefficient, which can be found from a detached experiment.

2. EXPERIMENTAL DETAILS

According to the classical scheme of membrane permeability by hydrogen, the process consists of the following stages [6, 7]: 1) dissociation and chemical adsorption of hydrogen on a metal surface (in our case, palladium), 2) overcoming the surface energy barrier, 3) diffusion flux of atomic hydrogen from the inlet to the outlet surface, 4) transition of hydrogen atoms across the outlet surface, 5) the union of hydrogen atoms into molecules and the desorption of molecular hydrogen from the outlet surface.

In a phenomenological description of hydrogen permeability, we can interconnect processes 1) and 2) at the input surface, as well as 4) and 5) at the output surface. This integration is based on the notion that the hydrogen flux density is proportional to the jump $\mu_{\text{H}_2}/2 - \mu_{\text{H}}$ of the chemo potential at the transition across the interface. Here, μ_{H_2} is the chemo potential of molecular hydrogen, μ_{H} is the potential of atomic hydrogen.

In turn, this jump is proportional to the difference $c_e - c_s$, where c_e is the equilibrium of atomic hydrogen at given pressures and temperatures, c_s is the current concentration of atomic hydrogen immediately below the surface on the metal side.

According to these notions, the hydrogen flux density j through the inlet surface of the membrane (index 1) is

$$j_1 = \gamma_1(c_{e1} - c_1), \quad (1)$$

where γ_1 is the kinetic coefficient of velocity dimensionality, which depends on temperature, surface condition (impurities, defects, roughness), *etc.*, c_{e1} is the equilibrium concentration of hydrogen at the inlet surface of the membrane, c_1 is the current concentration of the atomic immediately below the inlet surface.

This coefficient determines the rate at which two processes occur simultaneously: the separation of hydrogen molecules into atoms on the input surface (or recombination on the output surface) and the penetration of hydrogen atoms through the input surface (passage through the output surface).

The coefficient γ can be called the rate of hydrogen penetration through the surface. Its role and possibilities of experimental determination will be discussed later. The hydrogen flux density through the outlet surface of the membrane is written similarly to (1):

$$j_2 = \gamma_2(c_2 - c_{e2}), \quad (2)$$

where γ_2 is the penetration rate at the exit surface, c_2 is the current concentration on the output side, c_{e2} is hydrogen concentration at the outlet surface.

In the general case with different structure and defectiveness of the input and output surfaces, $\gamma_1 \neq \gamma_2$.

The flux density of hydrogen inside the metal is determined by diffusion processes. In the stationary mode, the flux density is

$$j_i = \frac{D(c_1 - c_2)}{h}, \quad (3)$$

where D is the effective diffusion coefficient of hydrogen, h is the thickness of the membrane.

The above relationship is illustrated by a scheme (Fig. 1) that comes from Wang's classical scheme [30], but it differs significantly from it in the introduction of concentration jumps on the inlet and outlet sides of the membrane and their analytical description.

If hydrogen does not accumulate in the metal, then, all three fluxes j_1 , j_2 and j_i in the stationary mode, should be equal to each other:

$$j_1 = j_2 = j_i, \quad (4)$$

$$\gamma_1(c_{e1} - c_1) = \gamma_2(c_2 - c_{e2}) = \frac{D(c_1 - c_2)}{h}. \quad (5)$$

From the set of equations (5), we find the total flux j , as well as the concentrations c_1 and c_2 of hydrogen on the inlet and outlet surfaces, respectively,

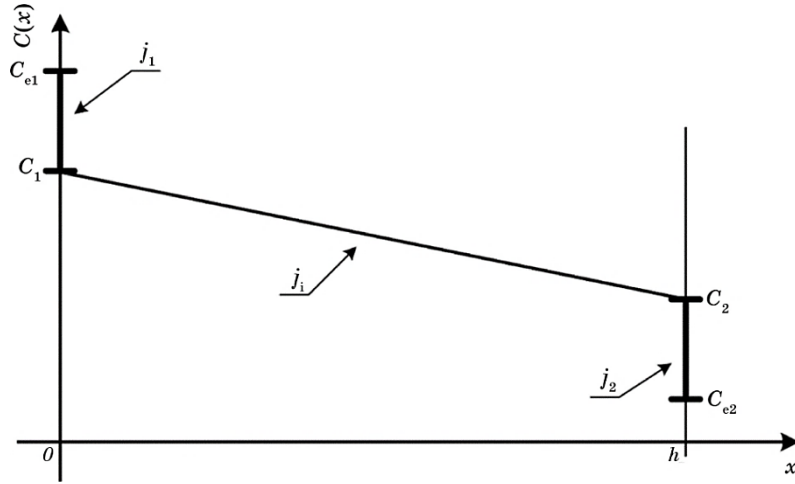


Fig. 1. Concentration profile of hydrogen in the membrane in the stationary-state mode.

$$c_1 = c_{e1} - \frac{c_{e1} - c_{e2}}{\gamma_1(h/D + 1/\gamma_1 + 1/\gamma_2)}, \quad (6)$$

$$c_2 = c_{e2} + \frac{c_{e1} - c_{e2}}{\gamma_2(h/D + 1/\gamma_1 + 1/\gamma_2)}, \quad (7)$$

$$j = \frac{c_{e1} - c_{e2}}{h/D + 1/\gamma_1 + 1/\gamma_2}. \quad (8)$$

3. RESULTS AND DISCUSSION

First of all, note that the equilibrium concentrations, according to Sieverts' law [6, 7], are proportional to the square root of the corresponding pressure [31]:

$$c_{e1} = f(T)P_1^{1/2}, \quad (9)$$

$$c_{e2} = f(T)P_2^{1/2}, \quad (10)$$

where P_1 is the inlet pressure of molecular hydrogen, P_2 is the output, $f(T)$ is a temperature-dependent inverse Sieverts' constant having the dimensionality [$\text{Pa}^{-1/2}$].

From formula (8), we see that the flux density is determined by three parameters: D/h and two permeability rates, γ_1 and γ_2 . If

$$\gamma_1 h / D \gg 1 \text{ and } \gamma_2 h / D \gg 1, \quad (11)$$

then,

$$j = \frac{D}{h}(c_{e1} - c_{e2}) = \frac{D}{h}f(T)(P_1^{1/2} - P_2^{1/2}). \quad (12)$$

If, in the experiment [4], hydrogen is pumped from the outlet side, and the inlet pressure is $P_1 = P$, then, the flux density:

$$j = \frac{D}{h}f(T)P^{1/2}, \quad (13)$$

that is the classical form of Richardson [31] in the DRL (diffusion-limited regime).

In the reverse limiting case, when at least one of two parameters ($\gamma_1 h/D$, $\gamma_2 h/D$) much less than one the SRL mode (surface limited regime) is realized:

$$\frac{\gamma h}{D} \ll 1, (\gamma_1 \rightarrow \gamma), \quad (14)$$

flux density

$$j = \gamma f(T)P^{1/2}, \quad (15)$$

where γ is the smaller of the two (γ_1, γ_2) parameters.

In both limiting cases, the flux density is proportional to $P^{1/2}$, and the proportional coefficients, which can be called hydrogen permeabilities, are determined by different parameters: in the case of DRL, the hydrogen permeability is equal to $(D/h)f(T)$, and, in the case of SRL, it is equal to $\gamma f(T)$.

In general terms, the above reasoning and conclusions are known (see *e.g.*, [30, 32]). However, we found criterion (12) and formula (13), which includes the rate of hydrogen passing through the boundary (γ). The physical meaning and experimental determination of this parameter are discussed in detail in our works [32–36]. In particular, a method for determining the hydrogen penetration rate in palladium from simple bending–unbending experiments of a palladium cantilever is indicated.

Under the conditions of our experiment, maximum bending is achieved in $t_s = 21$ s. The coefficient γ is calculated by the simple formula:

$$\gamma = h / t_s,$$

where $h = 0.27 \cdot 10^{-3}$ m is the thickness of the plate. In the way, we get $\gamma = 1.3 \cdot 10^{-3}$ m/s.

We tested a series of experiments on the bending and unbending of a palladium cantilever at temperatures from 110°C to 350°C. At these temperatures, a solution of hydrogen in palladium is a pure α -phase.

The difference for different temperatures in this range is only in the duration of the experiment and the convenience of recording the results. In this regard, a temperature of 180°C is representative.

The test sample in the form of a thin plate with dimensions (68×5.5×0.27 mm) made of pure palladium (99.98%) was annealed at 700°C for 60 minutes and cooled in a furnace. One side of the annealed sample was electrolytically coated with copper.

In the working chamber of the hydrogen–vacuum installation, the sample was fixed into the holder with one end so that the side of the sample with copper coating was at the top. To remove residual stresses, the fixed sample was subjected to low-temperature vacuum annealing directly in the working chamber: it was slowly heated to the experimental temperature at a rate of 3°C/min and then cooled in the furnace.

The experiments were carried out in the following order. The sample was slowly (3°C/min) heated to 180°C and kept at this temperature for 20 min. After this, under isothermal conditions, diffusion-purified hydrogen was supplied to the working chamber to a given pressure, thus saturating the plate to the alloy composition $\alpha\text{-PdH}_n$, where n is the equilibrium concentration of hydrogen in palladium. Then it was kept in such conditions until the plate returned to its original state. From the start of hydrogen supply ($t = 0$ s), changes in the cantilever deflection through a quartz window in the working chamber were recorded using a cathetometer and a video camera. The resulting video recordings were analysed frame by frame in the Sony Vegas program, which makes it possible to obtain the dependence of the sample deflection arrow on time.

It turned out, for example, that at a temperature of 180°C, palladium plate thickness $h = 0.27 \cdot 10^{-3}$ m and concentration $c_e = 9 \cdot 10^{-3}$ the permeation rate $\gamma = 1.3 \cdot 10^{-5}$ m/s. For such a membrane thickness and for this temperature, with a diffusion coefficient $D = 10^{-9}$ m²/s, $\gamma h/D = 3.5$, that is, criterion (9) is satisfied, and hence Richardson's formula works.

For a specific numerical determination of hydrogen permeability, it is necessary to know the inverse Sieverts' coefficient. In estimating it, we used the values of the enthalpy of hydrogen dissolution in palladium $\Delta H = 4620$ cal/mol [6, 7] and the residual entropy $\Delta S = 25.5$ cal/(K·mol) [6]. As a result, we obtained that:

$$f(T) = 0,53 \cdot 10^{-5} \cdot 10^{502/T} \text{ Pa}^{-1/2}, \quad (16)$$

where T is the temperature in Kelvin's degrees.

For the hydrogen permeability in the SLT mode, using the results we obtained earlier [32–36] for γ , we obtain:

$$\gamma f(T) \approx 10^{-7} \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1/2}.$$

The corresponding flux density at a pressure of 10^4 Pa is of 10^{-5} cm/s, which is close in order to the flux density for the coated sample [4] studied in [4, 32–36].

Thus, the calculated and experimentally obtained [32, 33] values of the rate γ of hydrogen penetration through the palladium–molecular hydrogen interface make it possible, using our model, to estimate with the accepted accuracy the hydrogen permeability of palladium-containing membranes. It seems to us that our scheme can also be applied to calculate the hydrogen permeability of other metallic membranes.

Let us consider further, the distribution of hydrogen over the membrane thickness in the stationary-state mode. For certainty, let us consider the case when hydrogen is pumped out of the working chamber from the side of the outlet surface. In this case, $c_{e2} = 0$. The inlet and outlet concentrations of atomic hydrogen, according to (6) and (7), have the form, respectively:

$$c_1 = c_{e1} \left(1 - \frac{1}{\gamma_1(h/D + 1/\gamma_1 + 1/\gamma_2)} \right), \quad (17)$$

$$c_2 = \frac{c_{e1}}{\gamma_2(h/D + 1/\gamma_1 + 1/\gamma_2)}. \quad (18)$$

From formulas (17) and (18) it is clear, that at low permeation rates through the outlet surface of the membrane ($\gamma_2 \rightarrow 0$) both concentrations c_1 and c_2 , are close to c_{e1} . This means that atomic hydrogen fills the entire membrane with a concentration close to the equilibrium concentration at a given pressure of molecular hydrogen at the inlet. If $\gamma_1 \rightarrow 0$, however, the hydrogen concentration in the membrane is close to zero, *i.e.*, hydrogen hardly penetrates the membrane. In both of these cases, the hydrogen permeability of the membrane is small in proportion to the smallness of γ_1 or γ_2 .

In the symmetric case, when $\gamma_1 = \gamma_2 = \gamma$, that is, when both surfaces have the same permeability, the hydrogen flux density:

$$J = \frac{c_{e1} - c_{e2}}{h/D + 2/\gamma} = \frac{D}{h} \frac{c_{e1} - c_{e2}}{1 + 2D/\gamma h}. \quad (19)$$

The multiplier $1/2$ appears in the criterion for the applicability of the Richardson formula, that is, the DLT mode,

$$\gamma h / 2D \gg 1. \quad (20)$$

In the reverse limiting case, in the SLT mode, with $\gamma_1 = \gamma_2 = \gamma$, it follows from formulas (17) and (18) that the concentrations c_1 and c_2 are close to each other. If, in addition, hydrogen is pumped from the outlet

side, *i.e.*, $c_{e2} = 0$, then $c_1 \approx c_2 \approx (1/2)c_{e1}$. This means that the hydrogen concentration is homogeneous over the thickness of the membrane, and that only half of the hydrogen approaching the inlet side penetrates the metal.

4. CONCLUSION

1. A simple scheme for calculating the hydrogen permeability of palladium-containing membranes based on the notion of the rate of hydrogen penetration through the hydrogen–metal interface has been proposed.

2. The hydrogen flux density and hydrogen concentration profile in stationary-state mode as a function of membrane thickness, diffusion coefficient, and hydrogen penetration rates through metal boundaries were calculated. Formulas have been introduced that quantify the increase in hydrogen permeability and membranes with the increase in the coefficients we introduced, γ_1 and γ_2 .

3. It is indicated that it is quite possible to use the results of calculations and experiments on bending–rebending of palladium cantilevers outlined in our papers to determine the penetration rate.

4. It was found that the hydrogen concentration in the metal, in the stationary mode, is close to zero, when the penetration rate of the input surface is low and close to the equilibrium concentration when the crossing rate of the output surface is low.

5. The criteria for the implementation of the DLT (diffusion limited regime) and SLT (surface limited regime) modes are written using the kinetic coefficients we introduced, such as the hydrogen crossing rates of metal surfaces.

REFERENCES

1. G. S. Burkhanov, N. B. Gorina, N. B. Kolchugina, and N. R. Rosai, *Russian Chem. J.*, **50**: 36 (2006).
2. L. P. Didenko, M. S. Voronetsky, L. A. Sementsova et al., *Int. Sci. J. Alternative Energy Ecology*, **90**: 154 (2010).
3. S. M. Jokar, A. Farokhnia, M. Tavakolian M. Pejman, P. Parvasi, J. Javanmardi, F. Zare, M. Clara Gonçalves, and A. Basile, *Int. J. Hydrogen Energy*, **18**, Iss. **16**: 6451 (2023).
4. G. P. Glazunov, V. M. Azhazha, A. A. Andreev, D. I. Baron, E. D. Volkov, A. L. Konotopskiy, I. M. Neklyudov, and A. P. Svinarenko, *VANT*, **91**: 13 (2007) (in Russian).
5. A. A. Pisarev, I. V. Tsvetkov, E. D. Marenkov, and S. S. Yarko, *Pronitsayemost' Vodoroda Cherez Metally* [Permeability of Hydrogen through Metals] (Moskva: MIFI: 2008) (in Russian).
6. G. Alefeld and S. Völkl, *Hydrogen in Metals* (Berlin: Springer Verlag: 1978).
7. E. Fromm and E. Gebhardt, *Gases and Carbon in Metals* (Berlin–Heidelberg–New York: Springer Verlag: 1976).

8. V. N. Lobko and I. N. Beckman, *Int. Sci. J. Alternative Energy Ecology*, **10**: 36 (2010).
9. A. Gondolini, A. Bartoletti, E. Mercadelli, P. Gramazio, A. Fasolini, F. Basile, and A. Sanson, *J. Membrane Sci.*, **684**: 121865 (2023).
10. W.-Y. Yu, M. G. Mullen, and C. B. Mullins, *J. Phys. Chem. C*, **117**, Iss. 38: 19535 (2013).
11. K. Hubkowska, M. Pajak, and A. Czerwinski, *Materials*, **16**, Iss. 13: 4556 (2023).
12. C. Goyhenex and L. Piccolo, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **19**: 32451 (2017).
13. H. Duncan and A. Lasia, *Electrochimica Acta.*, **53**, Iss. 23: 6845 (2008).
14. H. Wang, W. Li, H. Liu, Z. Wang, X. Gao, X. Zhang, Y. Guo, M. Yan, S. Zhang, L. Sun, H. Liu, Z. Wang, and H. Peng, *ACS Applied Nano Materials*, **6**, Iss. 13: 12322 (2023).
15. L. Moumaneix, A. Rautakorpi, and T. Kallio, *ChemElectroChem*, **10**, Iss. 14: e202300111 (2023).
16. F. A. Lewis, *Int. J. Hydrogen Energy*, **21**, Iss. 6: 461 (1996).
17. E. A. Crespo, S. Claramonte, M. Ruda, and S. Ramos, *Int. J. Hydrogen Energy*, **35**, Iss. 11: 6037 (2010).
18. H. Cheng, *Separations*, **10**, Iss. 5: 317 (2023).
19. B. Roy, E. L. Pointe, A. Holmes, D. Camarillo, B. Jackson, D. Mathew, and A. Craft, *Materials*, **16**, Iss. 1: 291 (2023).
20. S. Ryu, A. Badakhsh, J. G. Oh, H. C. Ham, H. Sohn, S. P. Yoon, and S. H. Choi, *Membranes*, **13**, Iss. 1: 23 (2023).
21. I. S. Petriev, I. S. Lutsenko, P. D. Pushankina V. Yu. Frolov, Yu. S. Glazkova, T. I. Mal'kov, A. M. Gladkikh, M. A. Otkidach, E. B. Sypalo, P. M. Baryshev, N. A. Shostak, and G. F. Kopytov, *Russ. Phys. J.*, **65**: 312 (2022).
22. J. Tang, S. Yamamoto, T. Koitaya, Y. Yoshikura, K. Mukai, S. Yoshimoto, I. Matsuda, and J. Yoshinobu, *Appl. Surf. Sci.*, **463**: 1161 (2019).
23. A. K. Chawla, Sh. Wadhwa, A. B. Dey, F. Bertram, S. A. Khan, R. Pandey, M. Gupta, V. Chawla, A. U. Rao, and D. K. Avasthi, *Int. J. Hydrogen Energy*, **47**, Iss. 71: 30613 (2022).
24. S. B. Eadi, J. S. Oh, Ch. Kim, G. Sim, K. Kim, H. Y. Kim, J. J. Kim, H. R. Do, S.-I. Chu, S. H. Jung, and H. D. Lee, *Int. J. Hydrogen Energy*, **48**, Iss. 33: 12534 (2023).
25. A. Ledovskikh, D. Danilov, and P. Notten, *Phys. Rev.*, **76**: 064106 (2007).
26. M. L. Bosko, A. D. Fontana, A. Tarditi, and L. Cornaglia, *Int. J. Hydrogen Energy*, **46**, Iss. 29: 15572 (2021).
27. W.-H. Chen, Ch.-H. Lin, Y.-L. Lin, C.-W. Tsai, R.-Y. Chein, and C.-T. Yu, *Chem. Eng. J.*, **305**: 156 (2016).
28. S. T. Oyinbo, T.-Ch. Jen, Q. Gao, and X. Lu, *Vacuum*, **183**: 109804 (2021).
29. E. P. Feldman, A. D. Alexeev, T. N. Melnik, and L. N. Gumen, *Int. J. Hydrogen Energy*, **30**, Iss. 5: 509 (2005).
30. J. Wang, *Math. Proc. Cambridge Phil. Society*, **32**, Iss. 4: 657 (1936).
31. O. Richardson, J. Nicol, and T. Parnell, *Phil. Mag.*, **8**, Iss. 43: 1 (1904).
32. E. P. Feldman, O. M. Lyubimenko, and K. V. Gumennyk, *J. Applied Phys.*, **24**: 245104 (2020).
33. E. P. Feldman and O. M. Lyubimenko, *Acta Mech.*, **234**: 1619 (2023).
34. O. M. Lyubimenko, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **45**, No. 2: 363 (2023) (in Ukrainian).
35. O. M. Lyubimenko, *Mater. Sci.*, **58**: 801 (2023).
36. O. M. Lyubimenko, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **44**, No. 7: 899 (2022) (in Ukrainian).