

Vol. 46, **No. 6**
June **2024**

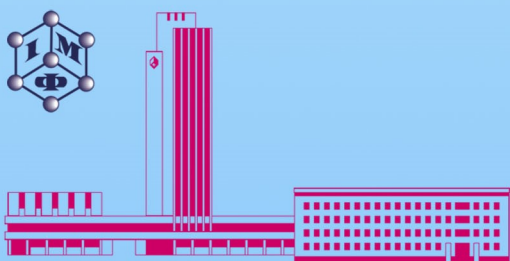
ISSN 1024-1809

METALLOPHYSICS and ADVANCED TECHNOLOGIES

МЕТАЛОФІЗИКА ТА НОВІТНІ ТЕХНОЛОГІЇ

METALLOFIZIKA I NOVEISHIE TEKHNologii

Том 46, № 6 (2024)



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

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

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

Щомісячний науковий журнал • A Monthly Research Journal

РЕДАКЦІЙНА КОЛЕГІЯ

В. А. ТАТАРЕНКО *головний редактор, чл.-кор. НАН України (Інститут металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України, Київ)*

С. В. АХОНІН *акад. НАН України (Інститут електроварування ім. Є. О. Патона НАН України, Київ)*

М. О. БІЛОГОЛОВСЬКИЙ *проф. (Київський академічний університет НАН та МОН України, Київ)*

Т. М. БРИК *чл.-кор. НАН України (Інститут фізики конденсованих систем НАН України, Львів)*

М. О. ВАСИЛЬЄВ *проф. (Інститут металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України, Київ)*

В. Г. ГАВРИЛЮК *проф. (Інститут металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України, Київ)*

О. С. ГАЦЕНКО *канд. фіз.-мат. наук (Інститут металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України, Київ)*

Г. С. ГРЕЧНЕВ *проф. (Фізико-технічний інститут низьких температур ім. Б. І. Веркіна НАН України, Харків)*

Т. В. ЗАПОРОЖЕЦЬ *проф. (Черкаський національний університет імені Богдана Хмельницького МОН України, Черкаси)*

О. М. ІВАСИШІН *акад. НАН України (Інститут металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України, Київ)*

Ю. М. КОВАЛЬ *чл.-кор. НАН України (Інститут металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України, Київ)*

О. А. КОРДЮК *акад. НАН України (Київський академічний університет НАН та МОН України, Київ)*

С. О. КОТРЕЧКО *заступник головного редактора, чл.-кор. НАН України (Інститут металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України, Київ)*

Ю. В. КУДРЯВЦЕВ *проф. (Інститут металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України, Київ)*

С. Г. ЛЕНЬ *заступник головного редактора, проф. (Інститут металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України, Київ)*

В. В. ЛІЗУНОВ *проф. (Інститут металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України, Київ)*

В. Ф. ЛОСЬ *проф. (Інститут магнетизму НАН та МОН України, Київ)*

П. Є. МАРКОВСЬКИЙ *д-р техн. наук (Інститут металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України, Київ)*

Б. М. МОРДЮК *д-р фіз.-мат. наук (Інститут металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України, Київ)*

В. М. НЕСТЕРЕНКОВ *чл.-кор. НАН України (Інститут електроварування ім. Є. О. Патона НАН України, Київ)*

О. Д. ПОГРЕБНЯК *проф. (Сумський державний університет, МОН України, Суми)*

Ю. М. ПОДРЕЗОВ *д-р фіз.-мат. наук (Інститут проблем матеріалознавства ім. І. М. Францевича НАН України, Київ)*

Т. М. РАДЧЕНКО *д-р фіз.-мат. наук (Інститут металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України, Київ)*

О. Д. РУДЬ *проф. (Інститут металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України, Київ)*

В. М. УВАРОВ *чл.-кор. НАН України (Інститут металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України, Київ)*

А. І. УСТИНОВ *проф. (Інститут електроварування ім. Є. О. Патона НАН України, Київ)*

О. В. ФІЛАТОВ *д-р фіз.-мат. наук (Інститут металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України, Київ)*

С. О. ФІРСТОВ *акад. НАН України (Інститут проблем матеріалознавства ім. І. М. Францевича НАН України, Київ)*

Т. С. ЧЕРЕПОВА *д-р техн. наук (Інститут металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України, Київ)*

EDITORIAL BOARD

V. A. TATARENKO *Editor-in-Chief, Cor. Member of the N.A.S.Ukr., G.V. Kurdyumov Institute for Metal Physics, N.A.S.Ukr., Kyiv*

S. V. AKHONIN *Member of the N.A.S.Ukr., E.O. Paton Electric Welding Institute, N.A.S.Ukr., Kyiv*

M. O. BELOGOLOVSKIY *Professor, Kyiv Academic University, N.A.S.Ukr. & M.E.S.Ukr., Kyiv*

T. M. BRYK *Cor. Member of the N.A.S.Ukr., Institute for Condensed Matter Physics, N.A.S.Ukr., Lviv*

M. O. VASILIEV *Professor, G.V. Kurdyumov Institute for Metal Physics, N.A.S.Ukr., Kyiv*

V. G. GAVRILJUK *Professor, G.V. Kurdyumov Institute for Metal Physics, N.A.S.Ukr., Kyiv*

O. S. GATSENKO *Executive Managing Editor, Ph.D. (Phys.-Math.), G.V. Kurdyumov Institute for Metal Physics, N.A.S.Ukr., Kyiv*

G. E. GRECHNEV *Professor, B. Verkin Institute for Low Temperature Physics and Engineering, N.A.S.Ukr., Kharkiv*

T. V. ZAPOROZHETS *Professor, Bohdan Khmelnytsky National University of Cherkasy, M.E.S.Ukr., Cherkasy*

O. M. IVASISHIN *Member of the N.A.S.Ukr., G.V. Kurdyumov Institute for Metal Physics, N.A.S.Ukr., Kyiv*

YU. M. KOVAL' *Cor. Member of the N.A.S.Ukr., G.V. Kurdyumov Institute for Metal Physics, N.A.S.Ukr., Kyiv*

O. A. KORDYUK *Member of the N.A.S.Ukr., Kyiv Academic University, N.A.S.Ukr. & M.E.S.Ukr., Kyiv*

S. O. KOTRECHKO *Deputy Editor-in-Chief, Cor. Member of the N.A.S.Ukr., G.V. Kurdyumov Institute for Metal Physics, N.A.S.Ukr., Kyiv*

YU. V. KUDRYAVTSEV *Professor, G.V. Kurdyumov Institute for Metal Physics, N.A.S.Ukr., Kyiv*

E. G. LEN *Deputy Editor-in-Chief, Professor, G.V. Kurdyumov Institute for Metal Physics, N.A.S.Ukr., Kyiv*

V. V. LIZUNOV *Professor, G.V. Kurdyumov Institute for Metal Physics, N.A.S.Ukr., Kyiv*

V. F. LOS *Professor, Institute of Magnetism, N.A.S.Ukr. & M.E.S.Ukr., Kyiv*

P. E. MARKOVSKY *Dr. Sc. (Tech.), G.V. Kurdyumov Institute for Metal Physics, N.A.S.Ukr., Kyiv*

B. M. MORDYUK *Dr. Sc. (Phys.-Math.), G.V. Kurdyumov Institute for Metal Physics, N.A.S.Ukr., Kyiv*

V. M. NESTERENKOV *Cor. Member of the N.A.S.Ukr., E.O. Paton Electric Welding Institute, N.A.S.Ukr., Kyiv*

O. D. POGREBNJAK *Professor, Sumy State University, M.E.S.Ukr., Sumy*

YU. M. PODREZOV *Dr. Sc. (Phys.-Math.), I. M. Frantsevych Institute for Problems of Materials Science, N.A.S.Ukr., Kyiv*

T. M. RADCHENKO *Dr. Sc. (Phys.-Math.), G.V. Kurdyumov Institute for Metal Physics, N.A.S.Ukr., Kyiv*

O. D. RUB' *Professor, G.V. Kurdyumov Institute for Metal Physics, N.A.S.Ukr., Kyiv*

V. M. UVAROV *Cor. Member of the N.A.S.Ukr., G.V. Kurdyumov Institute for Metal Physics, N.A.S.Ukr., Kyiv*

A. I. USTINOV *Professor, E.O. Paton Electric Welding Institute, N.A.S.Ukr., Kyiv*

O. V. FILATOV *Dr. Sc. (Phys.-Math.), G.V. Kurdyumov Institute for Metal Physics, N.A.S.Ukr., Kyiv*

S. O. FIRSTOV *Member of the N.A.S.Ukr., I. M. Frantsevych Institute for Problems of Materials Science, N.A.S.Ukr., Kyiv*

T. S. CHEREPOVA *Dr. Sc. (Tech.), G.V. Kurdyumov Institute for Metal Physics, N.A.S.Ukr., Kyiv*

EDITORIAL ADVISORY BOARD MEMBERS AND REGIONAL EDITORS

Professor Ing. Ivo DLOUHÝ
Institute of Physics of Materials, Czech Academy of Sciences, Brno, Czech Republic

Professor Han DONG
School of Materials Science and Engineering, Shanghai University, Shanghai, P.R. China

Professor Janusz DUBOWIK
Institute of Molecular Physics, Polish Academy of Sciences, Poznań, Poland

Professor Leszek B. MAGALAS
AGH University of Science and Technology, Faculty of Metals Engineering and Industrial Computer Science, Kraków, Poland

Professor Elena V. PERELOMA
University of Wollongong, School of Mechanical, Materials and Mechatronic Engineering, Wollongong, Sydney Area, Australia

Dr. Patrice E. A. TURCHI
Lawrence Livermore National Laboratory, Condensed Matter and Materials Division, Livermore, CA, U.S.A.

AN INTERNATIONAL RESEARCH JOURNAL

METALLOPHYSICS AND ADVANCED TECHNOLOGIES

(Metallofizika i Noveishie Tekhnologii)

FOUNDED IN SEPTEMBER, 1979

Volume 46, No. 6; June 2024

CONTENTS

Editorial Announcements	Information for Foreign Subscribers	V
	Information for Contributors	VII
Electronic Structure and Properties	Inhomogeneous Resistivity of Transparent Superconductor Films Revealed by the Van Der Pauw Technique <i>A. SHAPOVALOV, D. MENESENKO, E. ZHITLUKHINA, A. PARRA, A. ALIEV, V. SHAMAEV, M. GREGOR, and T. PLECENIK</i>	517
Metallic Surfaces and Films	Vibration Dynamics of the Ordered Bimetallic Surface Alloy System Pt(110)-(2×1)Cu <i>N. LAOUICI, E. SAKHER, R. TIGRINE, R. CHADLI, and S. BOUCHARÉB</i>	531
	Correlation between Structural, Morphological and Hydrophobic Properties of MgO Coating of Aluminium Substrate <i>Zehira BELAMRI</i>	549
Phase Transformations	Features of Alloying and Heat Treatment of High-Strength Casting Aluminium-Copper Alloys <i>O. M. SMIRNOV, A. L. BEREZINA, T. O. MONASTYRSKA, V. M. FIKSSEN, O. V. YASHCHENKO, Yu. P. SKOROBAGATKO, M. S. GORYUK, A. Yu. SEMENKO, E. O. KARPUKHI, and O. D. RUD</i>	559
	Creation of an Equation for Determining the Loss of Potential Resistivity of a Continuously Cast Billet during the Cycle <i>O. M. KHOROSHYLOV</i>	575

Physics of Strength and Plasticity	Analysis of Extreme Values of Stress and Strain Invariants in Multiphase Polycrystals <i>V. Yu. MARINA and V. I. MARINA</i>	591
Crystal-Lattice Defects	Broadening of the Martensite X-Ray Diffraction Lines of Carbon Steels <i>V. A. LOBODYUK</i>	609

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

Executive Managing Editor—*O. S. Gatsenko*

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

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

Editorial Office Address:

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

36 Academician Vernadsky Boulevard, UA-03142 Kyiv, Ukraine

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

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

State Registration Certificate of the Printed Mass Medium: 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.46.06>

МЕТАЛОФІЗИКА ТА НОВІТНІ ТЕХНОЛОГІЇ

МІЖНАРОДНИЙ НАУКОВИЙ ЖУРНАЛ
ЗАСНОВАНИЙ У ВЕРЕСНІ 1979 р.

Том 46, № 6; червень, 2024

ЗМІСТ

Редакційні оголошення	Інформація для закордонних передплатників	V
	Інформація для авторів	VII
Електронні структура та властивості	Неоднорідний питомий опір прозорих надпровідних плівок, виявлений методом Ван-дер-Пау <i>А. ШАПОВАЛОВ, Д. МЕНЕСЕНКО, Є. ЖИТЛУХІНА, А. ПАРРА, А. АЛІЄВ, В. ШАМАЄВ, М. ГРЕГОР, Т. ПЛЕЦЕНІК</i>	517
Металічні поверхні та плівки	Вібраційна динаміка впорядкованої біметалічної поверхневої системи стопу Pt(110)-(2×1)Cu <i>Н. ЛАУЇЧІ, Е. САХЕР, Р. ТІГРІН, Р. ШАДЛІ, С. БУШАРЕБ</i>	531
	Кореляція між структурними, морфологічними та гідрофобними властивостями MgO-покриття алюмінієвої підкладки <i>Зехіра БЕЛАМРІ</i>	549
Фазові перетворення	Особливості легування та термічного оброблення високоміцних ливарних алюмінієво-мідних стопів <i>О. М. СМІРНОВ, А. Л. БЕРЕЗІНА, Т. О. МОНАСТИРСЬКА, В. М. ФІКССЕН, О. В. ЯЩЕНКО, Ю. П. СКОРОБАГАТЬКО, М. С. ГОРЮК, А. Ю. СЕМЕНКО, Є. О. КАРПУХІ, О. Д. РУДЬ</i>	559
	Створення рівняння щодо визначення втрат потенційної резистивності безперервно литої заготовки впродовж циклу <i>О. М. ХОРОШИЛОВ</i>	575
Фізика міцності та пластичності	Аналіза екстремальних значень інваріантів напружень і деформацій у багатофазних полікристалах <i>В. Ю. МАРІНА, В. І. МАРІНА</i>	591
Дефекти	Розширення рентгенівських дифракційних ліній	

Наукові редактори випуску: *О. С. Гаценко, В. А. Татаренко*
Відповідальний секретар редакційної колегії *О. С. Гаценко*
Редактор-коректор *О. С. Гаценко*
Технічні редактори *І. В. Загорулько, Л. І. Макаренко, М. В. Маніло*
Художні редактори *І. В. Загорулько, Л. І. Макаренко, М. В. Маніло*
Оригінал-макет для прямого репродукування виготовлено комп'ютерною групою РВВ Інституту металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України
Адреса редакції:
Інститут металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України, РВВ—Редакція «МНТ»
бульв. Акад. Вернадського, 36; 03142 Київ, Україна
Тел.: +380 44 4249042; факс: +380 44 4242561
Ел. пошта: mfint@imp.kiev.ua
Свідоцтво суб'єкта видавничої справи: ДК № 5875 від 13.12.2017 р.
Свідоцтво про державну реєстрацію друкованого засобу масової інформації: 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 27.06.2024 р. Формат 70 × 100/16.
Ум. друк. арк. 8,53. Обл.-вид. арк. 7,85.
Тираж 55 пр. Зам. № 7360 від 29.07.2024 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.46.06>

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). Світлини 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: 73.63.Rt, 74.25.Gz, 74.78.-w, 74.81.-g, 75.47.Lx, 84.37.+q, 85.25.Am

Inhomogeneous Resistivity of Transparent Superconductor Films Revealed by the Van Der Pauw Technique

A. Shapovalov^{*}, D. Menesenko^{*,**}, E. Zhitlukhina^{***,****}, A. Parra^{*****},
A. Aliev^{*****}, V. Shamaev^{*****}, M. Gregor^{***}, and T. Plecenik^{****}

^{*}*Kyiv Academic University, N.A.S. of Ukraine and M.E.S. of Ukraine,
36 Academician Vernadsky Blvd.,
UA-03142 Kyiv, Ukraine*

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

^{***}*Donetsk Institute for Physics and Engineering Named after O. O. Galkin,
N.A.S. of Ukraine,
46 Nauky Ave.,
UA-03028 Kyiv, Ukraine*

^{****}*Centre for Nanotechnology and Advanced Materials, Faculty of Mathematics,
Physics and Informatics, Comenius University Bratislava,
F2 Mlynská dolina,
84248 Bratislava, Slovak Republic*

^{*****}*Alan G. MacDiarmid NanoTech Institute, University of Texas at Dallas,
800 West Campbell Road.,
TX-75080 Richardson, USA*

^{*****}*Donetsk National Technical University,
2 Shybankov Sqr.,
UA-85300 Pokrovs'k, Ukraine*

Detection of structural and transport inhomogeneities in superconducting thin films using the standard four-probe method requires multiple measurements and may be inaccurate. A new approach to extract the information about the inhomogeneous transition into the superconducting state using van der Pauw technique is presented. The proposed method is applied to an elec-

Corresponding author: Andriy Petrovych Shapovalov
E-mail: shapovalovap@gmail.com

Citation: A. Shapovalov, D. Menesenko, E. Zhitlukhina, A. Parra, A. Aliev, V. Shamaev, M. Gregor, and T. Plecenik, Inhomogeneous Resistivity of Transparent Superconductor Films Revealed by the Van Der Pauw Technique, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, 46, No. 6: 517–529 (2024). DOI: [10.15407/mfint.46.06.0517](https://doi.org/10.15407/mfint.46.06.0517)

trochemically-reduced In–Sn-oxide (ITO) films known to be simultaneously transparent and superconducting. Relationship between the processing parameters and superconducting characteristics of the ITO films is considered, and prospects for using such samples in integrated photonic-superconducting chips for quantum-information processing are discussed.

Key words: transparent superconductivity, doped In–Sn oxide, four-point resistance, temperature and angular dependences.

Виявлення структурної та транспортної неоднорідностей у надпровідних тонких плівках за допомогою стандартного чотироточкового методу вимагає багаторазових мірянь і може бути неточним. Представлено новий підхід щодо одержання інформації про неоднорідний перехід у надпровідний стан за допомогою методики ван-дер-Пау. Запропонований метод застосовано до електрохімічно відновлених плівок оксиду Індію й Стануму (ICO), які є водночас прозорими та надпровідними. Розглянуто зв'язок між параметрами оброблення та надпровідними характеристиками плівок ICO й обговорено перспективи використання таких зразків в інтегрованих фотон-надпровідних чіпах для квантового оброблення інформації.

Ключові слова: прозора надпровідність, легований In–Sn-оксид, чотироточковий опір, температурна та кутова залежності.

(Received 8 April, 2024; in final version, 6 May, 2024)

1. INTRODUCTION

The most popular technique for finding resistivity of a homogeneous material is the four-probe method. When the resistance R of a rectangular sample with a cross sectional area A and voltage probe separation l is measured, the resistivity ρ can be easily calculated as $\rho = RA/l$. In heterogeneous films, the standard four-point procedure requires many measurements and may be hence imprecise due to the difficulty of accurately measuring the geometric A/l factor [1]. In non-uniform materials, an additional source of error arises from insufficient number of measurements. Because of this, new methods using planar samples were proposed. One such approach developed by van der Pauw (vdP) [2, 3] can be applied to films of arbitrary shape and uses four point contacts on the sample periphery. The most important issue of this technique is that measurements using the vdP method give a weighted average of local resistances of the sample, whereas the traditional linear layout of the four contacts provides knowledge of resistivity only in the probing direction [4].

In the vdP configuration, a current is flowing along one edge of the sample (for instance, I_{12}) while the voltage bias is applied across the opposite edge (in this case, V_{34}). The ratio of the potential drop V_{34} and the current I_{12} has units of resistance and is known as the ‘four-probe

resistance' $R_{12,34} = V_{34}/I_{12}$ [4, 5]. According to the reciprocity theorem, when the current I in one branch of a reciprocal network composing of linear elements produces a voltage drop V in opposite side, the insertion of I into the opposite side must give the same voltage drop V in the first branch: $R_{12,34} = R_{34,12}$ [4]. It is clear that this statement is valid only for electrical circuits without non-reciprocal (*e.g.*, a rectifying diode) and/or nonlinear elements destroying reciprocity.

Therefore, in a network of ordinary impedances, additional information within a four-probe method can be obtained only by rotating the contact system to 90 degrees while current flows between 2 and 3 points and voltage is applied to 4 and 1 contacts. In this case, $R_{23,41} = V_{41}/I_{23}$. Solving the general problem of potential distribution in thin conductive layers, van der Pauw showed that the sheet resistance R of samples with arbitrary shapes can be found from the relation:

$$\exp(-\pi R_{12,34} / R) + \exp(-\pi R_{23,41} / R) = 1. \quad (1)$$

In general, the van der Pauw's formula (1) cannot be reformulated to determine R in terms of conventional functions. The most important exception to this statement is when $R_{23,41} = R_{12,34} = R^*$; then, the sheet resistance is given by the simple expression:

$$R = \pi R^* / \ln 2 = 4.53 R^*. \quad (2)$$

Although the vdP method seems relatively simple and universal, it has a number of important limitations. The thickness d of the studied film, which should not have holes and/or islands of highly conductive material, has to be uniform and small in relation to the distance between the probes. Besides, the samples must be homogeneous and isotropic. The authors of the work [4] drew attention to the fact that the vdP technique can lead to non-physical results in rather inhomogeneous samples and, to confirm this, proposed a simplified four-resistor model that was applied in Ref. [4] to a square sample. Following the model, where a square thin layer is conditionally divided into four resistive regions, we propose an equivalent circuit with a current source and four resistors R_i ($i = 1, 2, 3, 4$) for the analysis of resistance measurements in superconducting films (see below Fig. 1).

This study focuses on expanding vdP measurements to superconducting layers at temperatures near the critical temperature T_c , when the resistance of the sample abruptly drops from a finite value to zero. In this regard, local inhomogeneities of the superconducting films, namely, spatial variations in T_c and the widths of the resistance drop ΔT_c are directly reflected in the measured four-probe characteristics [6, 7]. The main focus is on the thin layers of indium-tin oxide (ITO), a degenerate semiconductor material with wide band gap and high con-

ductivity that is obtained by doping high-mobility semiconductor In_2O_3 with a small amount of Sn [8]. The most important property for our work is the ability of ITO to exhibit superconductivity under specific processing conditions [9–11]. Below, we present our method to analyse the inhomogeneity of the superconducting order parameter that is applied to $\text{In}_{2-y}\text{Sn}_y\text{O}_{3-\delta}$ ($y \cong 0.2$) thin films electrochemically reduced in an aqueous solution by sodium or magnesium ions. Our main concern is about the relationship between processing parameters and superconducting characteristics of the ITO films and prospects for using such samples in integrated photonic-superconducting chips for quantum information processing [12].

2. MODELLING

The simplified four-resistor model for analysing the vdP measurement data is shown in Fig. 1 for two configurations A and B used in the vdP formalism and discussed above. Below, we use these two contact arrangements in order to analyse near- T_c resistance *vs.* temperature data for superconducting ITO films. Let us start with the A case. Using first and second Kirchhoff laws, we obtain the following relationships for currents in the circuit (see Fig. 1): $I = I'' + I'$ and $I''(R_{23} + R_{34} + R_{41}) - I'R_{12} = 0$. Their combination gives us the following result: $I'(R_{12} + R_{23} + R_{34} + R_{41}) = IR_{12}$; hence, $I = I'(R_{12} + R_{23} + R_{34} + R_{41})/R_{12}$. The ratio of the potential drop $V = I'R_{34}$ across the resistor R_{34} and the applied current I is the ‘four-probe resistance’ $R^{(A)} = V/I$ [4,

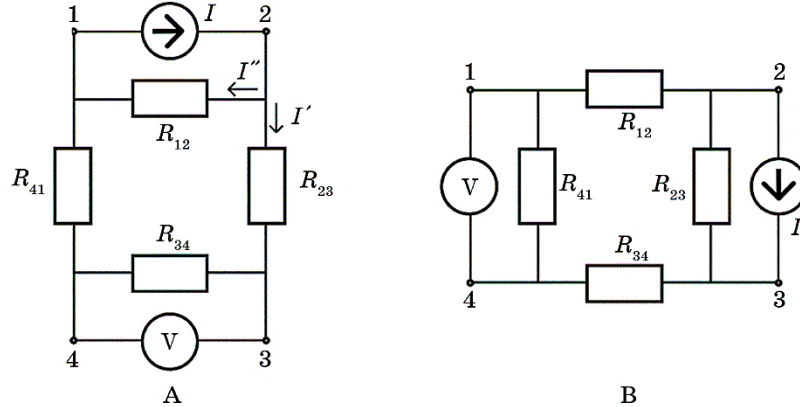


Fig. 1. Four-resistor equivalent circuits (A and B configurations) for vdP resistive measurements of a square superconducting layer conditionally divided into four resistive regions. The analysed resistance $R(A)$ is the ratio of the voltage drop across R_{34} to the total applied current $I_{1,2}$ through the network, while $R(B)$ is the ratio of the voltage drop across R_{41} to the applied current $I_{2,3}$.

5]. Thus, for the configurations A and B, we get:

$$R^{(A)} = \frac{R_{12}R_{34}}{R_{12} + R_{23} + R_{34} + R_{41}}, R^{(B)} = \frac{R_{23}R_{41}}{R_{12} + R_{23} + R_{34} + R_{41}}. \quad (3)$$

In contrast with previous works, we are dealing with a comparatively sharp variation of the resistances which will be approximated by identical formulas $R(T) = R^*(1 + \text{th}((T - T_c)/\Delta T_c))$, where R^* is identified with a middle point of the resistive transition usually determined as a value between 10 and 90% resistivity drop. In the case of superconducting granularity, different resistors in the equivalent circuit picture are representing different sectors of the layer which may have slightly different transition temperatures T_c and the transition widths ΔT although in the normal state, the samples are homogeneous. Figures 2 and 3 demonstrate how the shape of $R^{(A)}(T)$ and $R^{(B)}(T)$ curves can be radically distorted with relatively small local changes in T_c and ΔT_c values.

In particular, it relates a near- T_c resistive peak in R vs. T curves sometimes associated with such physical effects as the mismatch between quasiparticle and cooper pair potentials [13], phase-slip events [14], an interaction between superconducting fluctuations and conduction electrons [15], proximity-caused effects at the superconductor/ferromagnetic interface [16]. Figure 3 shows resistance characteristics imitating re-entrant superconductivity phenomenon [17]. There-

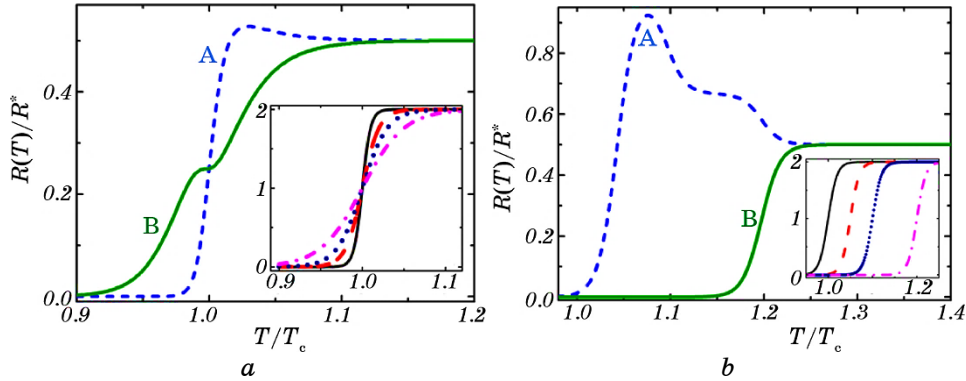


Fig. 2. Calculated resistance-*versus*-temperature characteristics for two different scenarios A and B, $R_A(T)$ (dashed curve) and $R_B(T)$ (solid curve), respectively: superconducting transition widths in the film sections $\Delta T_{c12} = 0.01T_c$, $\Delta T_{c23} = 0.03T_c$, $\Delta T_{c34} = 0.02T_c$, $\Delta T_{c41} = 0.05T_c$, while T_c is the same: $T_{c12} = T_{c23} = T_{c34} = T_{c41} = T_c$ (a), and the critical temperature in the film sections differs from each other $T_{c12} = T_c$, $T_{c23} = 1.1T_c$, $T_{c34} = 1.05T_c$, $T_{c41} = 1.2T_c$, while ΔT_c is the same $\Delta T_{c12} = \Delta T_{c23} = \Delta T_{c34} = \Delta T_{c41} = 0.02T_c$ (b). The insets show $R(T)$ curves for the sections 12, 23, 34, and 41 (solid, dashed, dotted, and dashed-dotted curves, respectively).

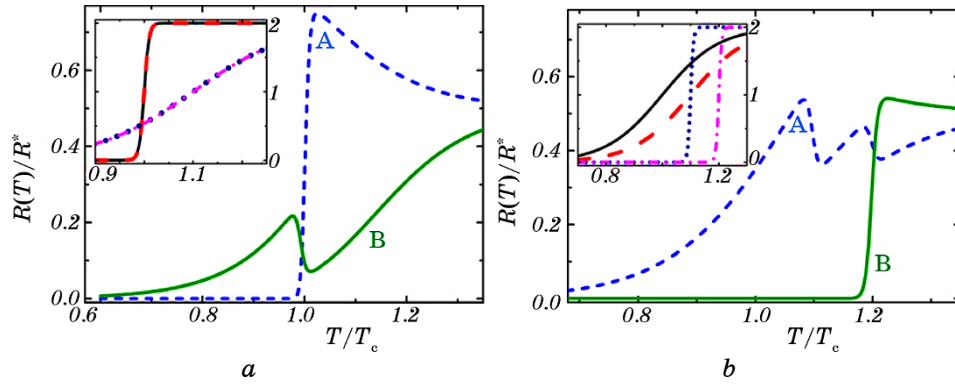


Fig. 3. Calculated resistance-versus-temperature characteristics for two different scenarios A and B, $R_A(T)$ (dashed curve) and $R_B(T)$ (solid curve), respectively: superconducting transition widths in the film sections $\Delta T_{c12} = \Delta T_{c34} = 0.01T_c$, $\Delta T_{c23} = \Delta T_{c41} = 0.2T_c$, while T_c is $T_{c12} = T_{c34} = T_c$, $T_{c23} = T_{c41} = 1.1T_c$ (a), and the critical temperatures in the film sections differ from those in the others $T_{c12} = T_c$, $T_{c23} = T_{c34} = 1.1T_c$, $T_{c41} = 1.2T_c$, while $\Delta T_{c12} = \Delta T_{c34} = 0.2T_c$, $\Delta T_{c23} = \Delta T_{c41} = 0.01T_c$ (b). The insets show $R(T)$ curves for the sections 12, 23, 34, and 41 (solid, dashed, dotted, and dashed-dotted curves, respectively).

fore, as argued in our previous publications [6, 7], an unusual shape of the vdP resistance *vs.* temperature traces and strong difference between the characteristics for the two configurations A and B can serve as a qualitative indicator of the presence of superconducting granularity in the sample studied.

3. CHARACTERIZATION OF THE ITO FILMS

The electrochemical processing of thin films is a powerful method for tuning physical and chemical properties of the base material whose structural evolution is expected to be more striking than that of bulk counterparts making it easier to explore new physics in the quantum limit [18, 19]. It was previously shown that such treatment leads to an improvement of superconducting characteristics [10, 11]. In our case, this technique was applied to commercially available ITO layers with thickness of about 350 nm. The control of charge injection was performed by varying charging times at a fixed current of 0.1 mA/cm² in an aqueous solution of 2 mol NaCl or MgCl. Such treatment led to the enhancement of superconducting properties from the critical temperature T_c lower than 0.3 K for the parent compound to $T_c = 4\text{--}5$ K, at that the films acquire colour from transparent yellowish to dark brown, possibly by increasing the electron density.

X-ray spectra of our ITO films reduced with magnesium chloride show an increase in the presence of a reduced metal layer on the surface (Fig. 4). When the charge injection time is less than 1000 s, the transparency of the film allows visual monitoring of inhomogeneity using an optical microscope. Most often, the colouring turned out to be uneven.

The SEM results in Fig. 5 show that the surface structure of the investigated ITO films changes significantly with increasing reduction time. For a shorter time (Fig. 5, *a*), we see islands or clusters of two types, with a longitudinal grain boundary and with a rounded boundary, while all grains are more or less commensurate. In addition, there are dark areas that look very similar to holes. On the other hand, when the reduction is shortened by approximately 8000 seconds (Figs. 5, *b* and *c*), the image transforms into a more homogeneous medium with different sizes of grain boundaries and some regions where the grains do not seem to be connected to the sample area, as seen in Fig. 5, *c*.

Structural analysis based on the XRD data shows the appearance of indium metal peaks and the smoothing of ITO peaks depending on the increase in the time of electrochemical reduction of the samples. SEM images reveal strong surface structural variations observed by other authors using aqueous electrolytes as well [20]. Such changes are explained by composition deoxidation, which leads to the formation of metallic indium and tin phases in the material.

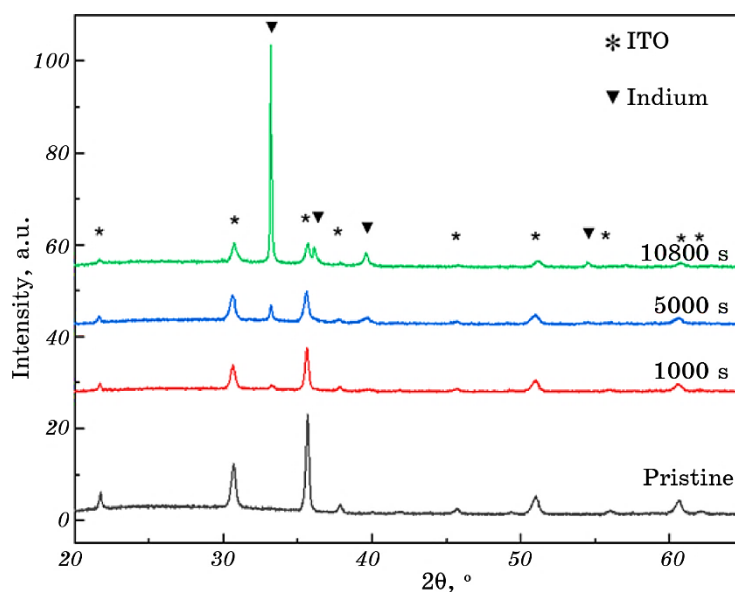


Fig. 4. XRD spectra of pristine ITO (G002), 1000 s, 5000 s and 10800 s, reduced ITO in 2 mol MgCl at a current density of 0.1 A/cm². Peaks associated with ITO and metallic indium are marked with asterisks and triangles, respectively.

4. RESISTIVE MEASUREMENTS AND DISCUSSION

Resistance *vs.* temperature characteristics of the ITO films $R_A(T)$ and $R_B(T)$ were measured using the physical property measurements system (PPMS, DynaCool, Quantum Design, Inc.) for the two combinations of current-carrying and voltage contacts shown in Fig. 1 in magnetic fields from zero to 1 T in 0.2 T increments and the orientations varied from zero (perpendicular to the layer) to 90° (parallel to the surface of the layer) in 30° increments. The measured curves were analysed using Eqs. (3) with temperature-dependent resistances.

Figures 6 and 7 show representative $R_A(T)$ and $R_B(T)$ traces normalized to the above- T_c resistance value R_{10} measured at 10 K for different reduction time. Figures 8 and 9 demonstrate an impact of the spatial orientation of a fixed magnetic field on representative $R_A(T)$ and $R_B(T)$ curves normalized to the resistance value R_{10} at 10 K for samples with relatively large reduction times.

The main conclusions following from the dependence of resistance on temperature and angular dependence are as follows. A near- T_c resistive peak in Fig. 6 indicates huge heterogeneity of superconducting properties of the films reduced in NaCl electrolyte at relatively short reduction times up to 500 s. At the same time, films reduced in MgCl (Fig. 7) exhibit rather uniform properties and, at reduction time of 750 s, the resistance *vs.* temperature curves are practically identical for two configurations A and B.

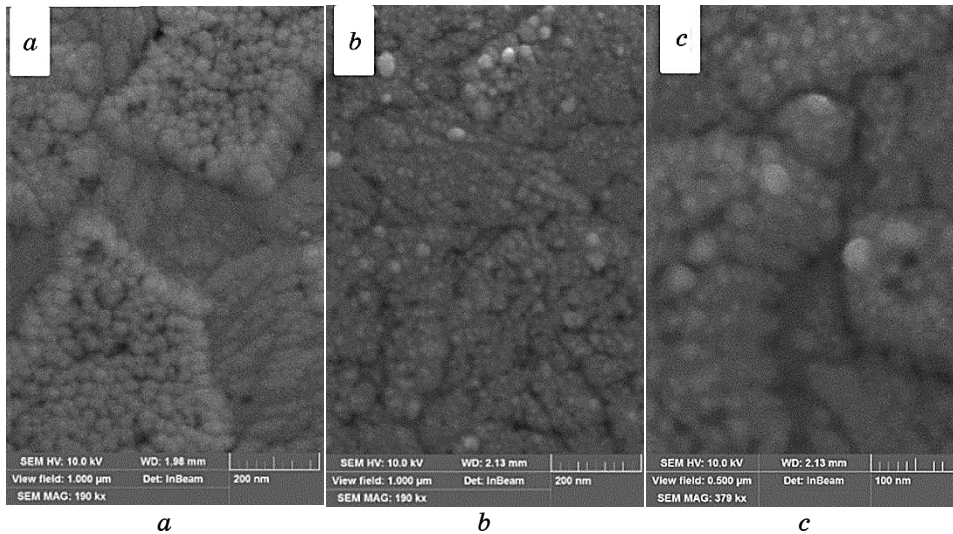


Fig. 5. SEM images of two reduced ITO superconducting films in the MgCl water electrolyte for reduction times of 500 seconds (*a*) and 8000 seconds (*b*, *c*).

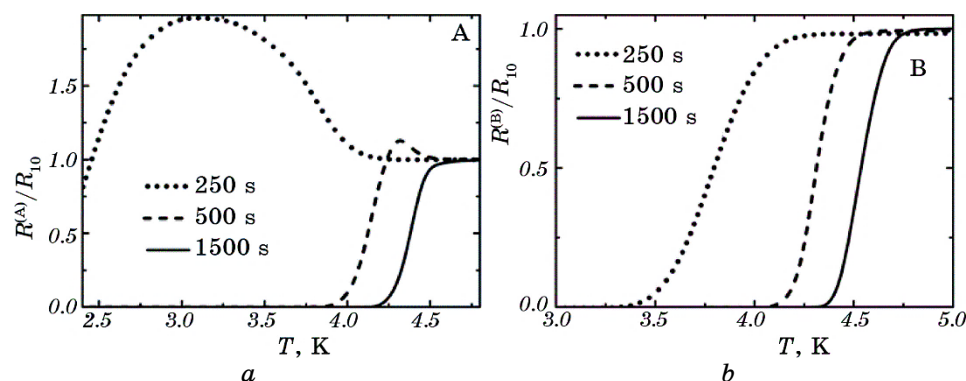


Fig. 6. Representative four-probe $R^{(A)}(T)$ and $R^{(B)}(T)$ curves normalized to the resistance value R_{10} at 10 K for two different contact arrangements (see Fig. 1) measured on three reduced in NaCl ITO superconducting films with increasing reduction times of 250, 500, and 1500 seconds.

The next issue is the dimensionality of the superconducting state in studied samples [7] and the effect of the surface scatterings on resistivity of thin films [21].

The angular dependencies of the film resistances (Figs. 8 and 9) show that the samples with the reduction times of 1000 s and more are conventional three-dimensional superconductors with a very small surface-derived effect, see the related discussion in our paper [7]. This result contradicts the assumption of the authors of the work [22] that the electrochemical reduction lead to the formation of a dense thin film of nanoparticles on top of the ITO layer which is the source of the dissipa-

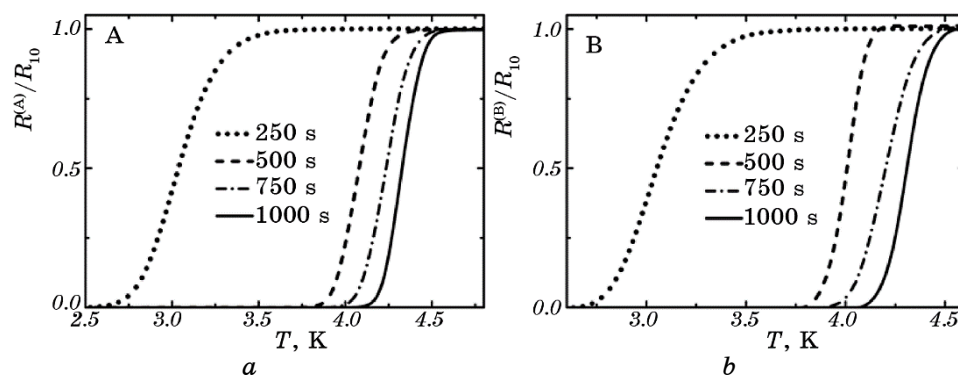


Fig. 7. Representative four-probe $R^{(A)}(T)$ and $R^{(B)}(T)$ curves normalized to the resistance value R_{10} at 10 K for two different contact arrangements (see Fig. 1) measured on four reduced in MgCl ITO superconducting films with increasing reduction times of 250, 500, 750 and 1000 seconds.

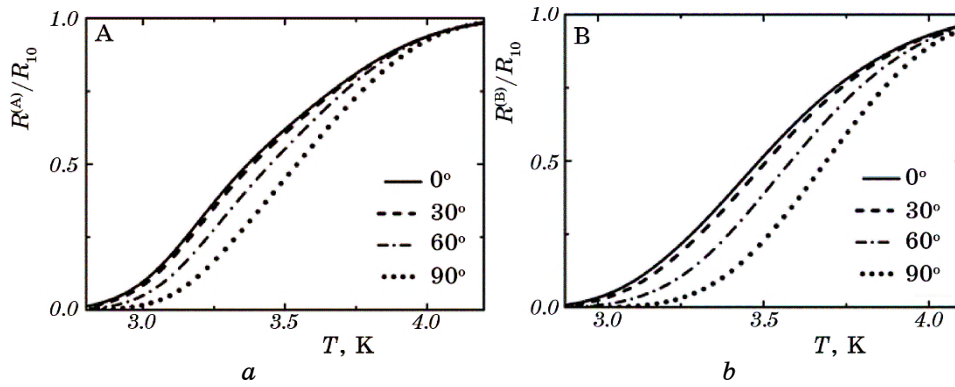


Fig. 8. Angular dependence of four-probe $R^{(A)}(T)$ and $R^{(B)}(T)$ characteristics for reduced in NaCl ITO superconducting film with a 1000 s reduction time in the field of 0.2 T for different contact arrangements (see Fig. 1). The angles are formed by the field with a normal to the film surface.

tionless superconducting state. The observed three-dimensional superconductivity also indicates that bulk structural changes are occurring.

Let us briefly discuss why ITO samples are transparent. The optical band gap measured using optical techniques determines the energy required for excitation of a single electron from the valence band maximum to the conduction band minimum. To ensure optical transparency, it should be larger than 3 eV that corresponds to the maximum wavelength of visible photons. For many materials, the onset of strong absorption occurs at the direct band gap, when the edge states of the two bands correspond to the same wave vector \mathbf{k} in the reciprocal space.

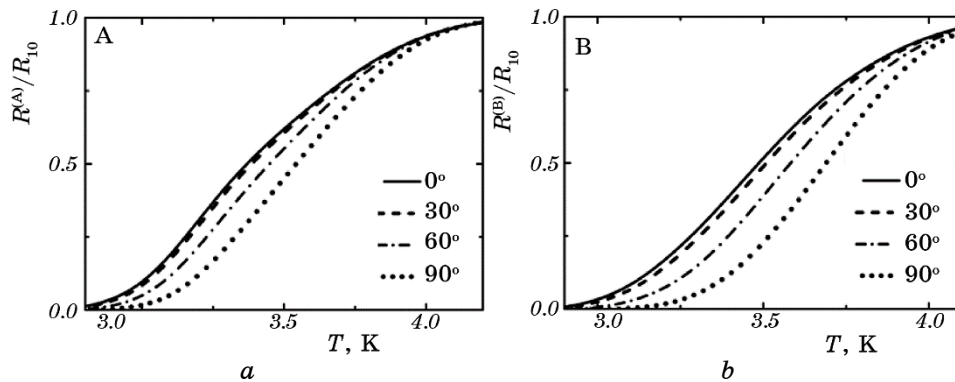


Fig. 9. Angular dependence of four-probe $R^{(A)}(T)$ and $R^{(B)}(T)$ characteristics for reduced in MgCl ITO superconducting film with a 1000 s reduction time in the field of 0.2 T for different contact arrangements (see Fig. 1). The angles are formed by the field with a normal to the film surface.

Then an incident photon with sufficient energy can cause an electron to transfer between the states with a momentum of the resulting electron–hole pair very close to zero. However, some direct transitions can be forbidden due to specific selection rules governing symmetry, parity, and spin such that the onset of the absorption edge occurs at higher energies than the direct gap. For example, it relates the n -type Sn-doped In_2O_3 (ITO) oxide with a fundamental direct band gap of 2.9 eV where the first strong transitions occur from valence bands 0.81 eV below the valence-band maximum [23]. In addition to the increase from the Burstein–Moss effect, it leads to the onset of strong optical absorption at 3.75 eV [23].

As was emphasized by Woods-Robinson *et al.* [24], the presence of forbidden optical transitions at gap edges can be an important factor in enhancing transparency. To address this, the authors computed absorption spectra across nearly 18,000 inorganic compounds in the Materials Project database, showing that over half of the selected semiconductors exhibit forbidden or weak absorption edges. From this set of materials, the authors suggested a list of candidates for n - or p -type transparent conducting materials with forbidden band edge transitions and promising optical and electronic characteristics. Their main methodological conclusion is that in the search for new materials that are both transparent and conductive, metrics representing absorption spectra, not just bandgap, should be used.

We believe that the ITO and similar films can form a basis of novel hybrid electronics integrating optical and superconducting components since the use of transparent superconducting materials provides a perfect solution to avoid significant losses due to photon absorption in such on-chip circuits. This also applies to data transmission in a quantum network formed by quantum computers based on superconducting qubits [25]. Important application is single-photon detectors for sensing based on the cooper-pair breaking effect. At last, integration of photonic components offering few-photon and light-speed communication with superconducting ones providing fast and energy-efficient computation in neuromorphic applications ensures synaptic time constants spanning four orders of magnitude from hundreds of nanoseconds to milliseconds [26].

5. SUMMARY

In the paper, we have used the van der Pauw contact placement and four-probe resistance measurements for two configurations in order to analyse near- T_c resistance *vs.* temperature data for transparent superconducting ITO films. As was shown in our previous publications [6, 7], unusual shape of such nonlocal four-probe resistance characteristics can serve as a qualitative indicator of the presence of superconducting

granularity in the sample studied. The angular variations in film resistivity indicate that the samples subjected to a reduction time of 1000 seconds or more exhibit characteristics similar to those of conventional three-dimensional superconductors with a minimal surface effect. At last, we hope that this technique applied to transparent conducting oxides will be useful for further progress of the transparent superconducting electronics, which is currently still in its very early stages.

The research of transparent superconductors is supported by the NATO Science for Peace and Security Program, project SPS G6082. This work was supported in part by the Slovak Research and Development Agency under contracts no. APVV-19-0365 and APVV-19-0303 as well as under the Operational Program Integrated Infrastructure for the projects Advancing University Capacity and Competence in Research, Development and Innovation (ACCORD, ITMS2014+: 313021X329) and UpScale of Comenius University Capacities and Competence in Research, Development and Innovation (USCCORD, ITMS 2014+: 313021BUZ3), co-financed by the European Regional Development Fund. E.Zh. acknowledges the EU NextGenerationEU financial support through the Recovery and Resilience Plan for Slovakia under the project No. 09I03-03-V01-00140.

REFERENCES

1. H. Wang, W. Porter, H. Bottner, J. Konig, L. Chen, S. Bai, T. Tritt, A. Mayolet, J. Senawiratne, C. Smith, F. Harris, P. Gilbert, J. Sharp, J. Lo, H. Kleinke, and L. Kiss, *J. Electron. Mater.*, **42**: 654 (2013).
2. L. J. van der Pauw, *Philips Res. Rep.*, **13**: 1 (1958).
3. L. J. van der Pauw, *Philips Tech. Rev.*, **20**: 220 (1958).
4. D. W. Koon and C. J. Knickerbocker, *Rev. Sci. Instrum.*, **63**: 207 (1992).
5. S. B. Kjeldby, O. M. Evenstad, S. P. Cooil, and J. W. Wells, *J. Phys.: Condens. Matter*, **29**: 394008 (2017).
6. M. Poláčková, E. Zhitlukhina, M. Belogolovskii, M. Gregor, T. Plecenik, and P. Seidel, *Eur. Phys. J. Plus*, **138**: 486 (2023).
7. M. Belogolovskii, M. Poláčková, E. Zhitlukhina, B. Grančič, L. Satrapinsky, M. Gregor, and T. Plecenik, *Sci. Rep.*, **13**: 19450 (2023).
8. H. Ohta, M. Orita, M. Hirano, H. Tanji, H. Kawazoe, and H. Hosono, *Appl. Phys. Lett.*, **76**: 2740 (2000).
9. N. Mori, *J. Appl. Phys.*, **73**: 1327 (1993).
10. A. E. Aliev, K. Xiong, K. Cho, and M. B. Salamon, *Appl. Phys. Lett.*, **101**: 252603 (2012).
11. A. E. Aliev, M. Jung de Andrade, and M. B. Salamon, *J. Supercond. Nov. Magn.*, **29**: 1793 (2016).
12. X.-B. Xu, W.-T. Wang, L.-Y. Sun, and C.-L. Zou, *Chip*, **1**: 100016 (2022).
13. Y. K. Kwong, K. Lin, P. J. Hakonen, M. S. Isaacson, and J. M. Parpia, *Phys. Rev. B*, **44**: 462 (1991).
14. E. Rudenko, D. Solomakha, I. Korotash, P. Febvre, E. Zhitlukhina, and

- M. Belogolovskii, *IEEE Trans. Appl. Supercond.*, **27**: 1800105 (2016).
15. J. M. Gordon and A. M. Goldman, *Phys. Rev. B*, **34**: 1500 (1986).
 16. A. K. Singh, U. Kar, M. D. Redell, T. C. Wu, W. H. Peng, B. Das, S. Kumar, W.-C. Lee, and W. L. Lee, *npj Quantum Mater.*, **5**: 45 (2020).
 17. S. V. Postolova, A. Yu. Mironov, M. R. Baklanova, V. M. Vinokur, and T. I. Baturina, *Sci. Rep.*, **7**: 1718 (2017).
 18. J. Wan, S. D. Lacey, J. Dai, W. Bao, M. S. Fuhrer, and L. Hu, *Chem. Soc. Rev.*, **45**: 6742 (2016).
 19. M. S. Stark, K. L. Kuntz, S. J. Martens, and S. C. Warren, *Adv. Mater.*, **31**: 1808213 (2019).
 20. L. Liu, S. Yellinek, I. Valding, A. Donval, and D. Mandler, *Electrochim. Acta*, **176**: 1374 (2015).
 21. M. A. Belogolovskii, Y. F. Revenko, A. Y. Gerasimenko, V. M. Svistunov, E. Hatta, G. Plitnik, V. E. Shaternik, and E. M. Rudenko, *Low Temp. Phys.*, **28**: 391 (2002).
 22. E. Batson, M. Colangelo, J. Simonaitis, E. Gebremeskel, O. Medeiros, M. Saravanapavanantham, V. Bulovic, P. D. Keathley, and K. K. Berggren, *Supercond. Sci. Technol.*, **36**: 055009 (2023).
 23. A. Walsh, J. L. Da Silva, S.-H. Wei, C. Körber, A. Klein, L. Piper, A. DeMasi, K. E. Smith, G. Panaccione, P. Torelli, D. J. Payne, A. Bourlange, and R. G. Egdell, *Phys. Rev. Lett.*, **100**: 167402 (2008).
 24. R. Woods-Robinson, Y. Xiong, J.-X. Shen, N. Winner, M. K. Horton, M. Asta, A. M. Ganose, G. Hautier, and K. A. Persson, *Matter*, **6**: 3021 (2023).
 25. E. Zhitlukhina, M. Belogolovskii, and P. Seidel, *IEEE Trans. Appl. Supercond.*, **28**: 1700205 (2018).
 26. S. Khan, B. A. Primavera, J. Chiles, A. N. McCaughan, S. M. Buckley, A. N. Tait, A. Lita, J. Biesecker, A. Fox, D. Olaya, R. P. Mirin, S. W. Nam, and J. M. Shainline, *Nat. Electron.*, **5**: 650 (2022).

PACS numbers: 63.20.D-, 63.20.kp, 63.22.Np, 65.40.Ba, 65.40.gd, 68.65.-k, 81.05.Zx

Vibration Dynamics of the Ordered Bimetallic Surface Alloy System Pt(110)–(2×1)Cu

N. Laouici*, E. Sakher**, R. Tigrine***, R. Chadli***, and S. Bouchareb*

**Université Ahmed Draia,
6 Nationale Route,
1000 Adrar, Algeria*

***Environmental Research Centre,
Boughazi Saïd Ave.,
23000 Annaba, Algeria*

****Laboratoire de Physique et Chimie Quantique,
Université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou,
B.P. 17 RP,
15000 Tizi-Ouzou, Algeria*

In the present investigation, we examine systematically the dynamical behaviour of the architecturally complex bimetallic surface alloy, namely, Pt(110)–(2×1)Cu, which is characterized by a half-monolayer (0.5 ML) of copper atoms deposited on a platinum (110) substrate. By leveraging Newtonian mechanics within the harmonic approximation, we construct the dynamic matrix pertinent to the bulk material. The extraction of eigenvalues and eigenvectors is pivotal in formulating a robust theoretical framework, anchored in the Green's function approach explicitly designed for our model system. Utilizing this sophisticated theoretical model, we are able to elucidate the phonon dispersion relationships traversing the high-symmetry pathways ΓY , YS , SX , and $X\Gamma$ of the surface Brillouin zone, as well as deduce the associated local vibrational densities of states. An extensive interpretation of the computational results reveals a notable phenomenon, namely, the electron redistribution between the platinum and copper atoms within the alloy interface, which, in turn, altered the interfacial force constants. This electron redistribution

Corresponding author: Nourelhouda Laouici
E-mail: nou.laouici@univ-adrar.edu.dz

Citation: N. Laouici, E. Sakher, R. Tigrine, R. Chadli, and S. Bouchareb, Vibration Dynamics of the Ordered Bimetallic Surface Alloy System Pt(110)–(2×1)Cu, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **46**, No. 6: 531–547 (2024).
DOI: [10.15407/mfint.46.06.0531](https://doi.org/10.15407/mfint.46.06.0531)

prompts significant divergences in the vibrational density of states at the individual platinum and copper atomic sites at the Cu/Pt(110) juncture, as opposed to the undisturbed Pt(110) surface, suggesting potential pathways for innovative platinum-catalysed surface reactions. Furthermore, our research delineates the variation of several thermodynamic properties as a function of surface composition and thermal parameters, which may offer insights into the stability and reactivity of such bimetallic surfaces.

Key words: alloyed surfaces, phonon surface properties, vibrational density of states, eigenvalue matching techniques, Green's function methods.

В статті систематично досліджено динамічну поведінку складного біметалевого приповерхневого стопу Pt(110)-(2×1)Cu, який складається з пів моношару (0,5 ML) міді, нанесеного на платинову (110) підкладку. На основі використання класичної механіки в рамках гармонічного наближення побудовано динамічну матрицю для об'ємного матеріалу. Знаходження власних значень і власних векторів є ключовим для створення надійної теоретичної основи, заснованої на методі Грінових функцій, знайдених явно для нашої модельної системи. Використовуючи цей теоретичний модель, можна знайти фононні дисперсійні співвідношення для високосиметричних напрямків ΓY , YS , SX і $X\Gamma$ Бріллюєнової зони, а також розрахувати відповідні локальні густини коливних станів. Аналіза результатів обчислень показала, що перерозподіл електронів між атомами Платини та Купруму на інтерфейсі приводить до зміни міжфазних силових констант. Цей перерозподіл електронів зумовлює істотну різницю між густинами коливних станів для окремих атомів Платини та Купруму на контакті Cu/Pt(110) та для поверхні Pt(110), що вказує на потенційні шляхи для реалізації каталізованої платиною поверхневої реакції. Крім того, встановлено, що термодинамічні властивості досліджуваної системи залежать від складу поверхні та теплових параметрів, що може пояснити стабільність і реакційну здатність таких біметалевих поверхонь.

Ключові слова: леговані поверхні, фононні властивості поверхні, густина коливних станів, методи знаходження власних значень, метод Грінових функцій.

(Received 4 December, 2023; in final version, 25 December, 2023)

1. INTRODUCTION

In recent years, there has been an uptick in both theoretical and experimental studies focusing on the stability and dynamics of both ordered and disordered alloy surfaces [1–6]. The intrigue surrounding these surfaces stems from their diverse applications in myriad technological arenas, from novel catalyst and sensor development to surface corrosion protection [7, 8]. One can achieve alloyed surface configurations by overlaying one metal onto a precisely defined monocrystalline face of another. Post heat treatment and apt annealing, which facilitate the dissolution of both metals, various surface alloy configurations

emerge [9]. It is crucial to highlight that the fabrication and detailed analysis of these bimetallic interfaces and definitive surface alloys, especially in rigorous vacuum environments, have become feasible due to cutting-edge surface diagnostic techniques [10]. Of particular interest are bimetal pairings that feature platinum. These alloys have garnered substantial interest given their promise in catalytic applications. Notably, copper, when interfaced with a Pt substrate, showcases heightened catalytic prowess in the oxygenation reaction, outperforming the pure Pt(110) surface [11, 12]. Various alloying schemes involving Pt and Cu have been commercialized as catalysts in hydrogenation processes [13].

The Pt(110) substrate has also been the focal point of extensive research, indicative of the genesis of the Pt(110)-(2×1)Cu surface reconstruction alloy upon Cu monolayer deposition, peaking at 830 K, resulting from the substitution of Cu adatoms on the platinum substrate's exterior layer [14–16]. However, investigations centred on (110) faces have been scantier, given the more complex growth dynamics associated with copper deposition on this face [17]. Tunnelling electron microscopy has emerged as a potent modality to probe the deposition-induced growth dynamics and topological attributes of these surfaces [18, 19].

The existence of such interfaces is pivotal in both catalytic activities and crystalline propagation. Structural anomalies have been identified as chemically receptive zones, favoured for uptake by various atomic and molecular species. Depending on the extant conditions, these can either catalyse or inhibit surface-bound reactions. To decode the energy interplay in these phenomena, elucidating the vibrational mode landscape on the interface is paramount. Motivated by this, our study seeks to determine the vibrational dynamics of the surface alloy Pt(110)-(2×1)Cu, stemming from varying Cu concentrations on a Pt(110) substrate.

To our understanding, no prior work has ventured into the vibrational dynamics of the Cu/Pt(110) interface. This alloyed configuration is depicted in Fig. 1. Predominantly, research efforts have been channelled towards pure platinum (110) surfaces and reconformed surfaces of other metallic entities.

Our manuscript is structured as follows: Sec. 2 elucidates the matching formalism tailored for our generalized model, aimed at ascertaining surface-specific phonons and boundary vibrational spectra; Subsec. 2.1 operationalizes this theoretical framework to compute surface phonons for the Cu/Pt(110) ordered alloy, termed Pt(110)-(2×1)Cu; herein, we also furnish our vibrational calculations for Cu, both in bulk and on the surface, for benchmarking, showcasing a congruence with extant experimental and theoretical findings; Sec. 3 harnesses this model to derive the localized vibrational densities of states at the Pt and Cu sites on the alloyed interface. We conclude with Sec. 4,

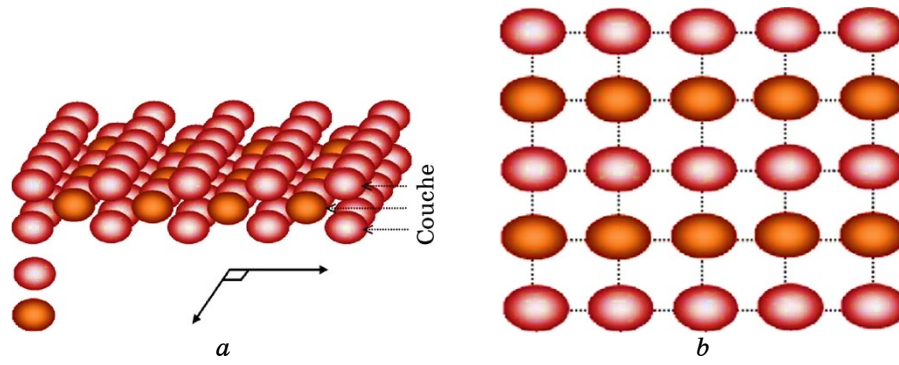


Fig. 1. Schematic representation of the ordered surface alloy Pt(110)–(2×1)Cu: model of Cu atoms deposited on the Pt(110) substrate (*a*), detailed view of the first atomic layer highlighting Cu atoms (denoted by heavy shaded (brown) circles) and Pt atoms (denoted by light shaded (grey) circles) (*b*).

offering overarching takeaways.

2. THEORETICAL APPROACH

The imposition of a boundary surface within an infinite semi-solid medium induces a defect, thereby, perturbing the translational symmetry along the axis orthogonal to this boundary. This perturbation gives rise to a complex relationship governing the vibrational amplitudes of constituent atoms along Cartesian axes. Specifically, this relationship manifests between an atom situated within a discrete crystalline plane p , and another within a disparate but parallel plane p' , both congruent with respect to the surface yet embedded in the solid's volumetric confines. The ensuing co-ordination relationship is critical for the mathematical description of this system:

$$u_{\alpha}(l', p', \omega) = u_{\alpha}(l, p, \omega) z^{(p'-p)} e^{i\mathbf{q}\mathbf{r}(l,l')}. \quad (1)$$

Within this framework, the term z denotes a phase factor, which is predicted to be oriented normal to the metallic interface, subject to the constraint $|z| \leq 1$. Concurrently, q represents a wave vector situated within the confines of the first Brillouin zone. Additionally, α serves as an identifier for one of the Cartesian coordinates, namely x , y , or z . Upon integrating Eq. (1) into the equation of motion, a comprehensive system of linear equations is formulated for the displacement vectors at the atomic lattice points within the volumetric matrix. These vectors, denoted by $|u\rangle$, encompass the displacement vectors $|u_{\alpha}(l, \omega)\rangle$ for each atomic site within the elementary lattice. This system is succinctly expressible in a matrix notation, encapsulating the intricate inter-

play between the atomic displacements and the lattice dynamics. The mathematical expression of this relationship can be succinctly captured as follows:

$$(\Omega^2 I - M(\varphi_x, \varphi_y, \zeta, \lambda)) = |0\rangle. \quad (2)$$

In this analytical context, the variables φ_x and φ_y are delineated through their dependence on q_x and q_y , which represent the components of the wave vector \mathbf{q} along the Cartesian co-ordinates x and y within the reciprocal lattice framework. The scalar λ is introduced as a descriptor of the interatomic force constants, encompassing interactions between both nearest and next-nearest neighbours within the crystalline array.

The normalized frequency Ω is defined as the ratio of the frequency ω to a characteristic frequency ω_0 of the bulk material, where ω_0 is determined by the equation $\omega_0^2 = K_1 / M_l$. Here, K_1 symbolizes the force constant governing the interactions among the first neighbours in the flawless region of the bulk, and M_l represents the atomic mass.

The matrix-system compatibility condition unlocks the possibility of deriving a polynomial equation for each (\mathbf{q}, Ω) pair, the solutions of which delineate distinct vibrational modes within the bulk that are normal to the metallic boundary. Propagative modes are those for which $|z| = 1$, whereas evanescent modes, which decay from the surface into the bulk, satisfy the condition $|z| < 1$.

The preliminary step in discerning phonon states localized proximate to a planar metallic interface with imperfections within a semi-infinite solid mandates the calculation of these evanescent modes in the (\mathbf{q}, Ω) space. Following this, the equations governing vibrational movements, as stipulated by Eq. (2), are ascertained for atoms situated at strategic locations within the three delineated regions. This culminates in the formulation of a non-square matrix equation system, denoted by M_d , where the quantity of equations is less than the number of unknown atomic displacements.

To resolve such an equation system, it is requisite to condense the number of indeterminatenesses, thereby, fabricating a homogeneous set of linear equations. For each collected data set (\mathbf{q}, Ω) , the atomic displacements are characterized by evanescent modes, which are portrayed as a linear superposition of n vibrational modes derived from the comprehensive bulk dynamics investigation, oriented normally to the metallic interface. These n modes correspond to the z roots meeting the criterion $|z| < 1$. Thus, the displacement at each atomic site is formulated by the ensuing relationship, which is yet to be explicitly defined in the equation

$$u_\alpha(l, \omega) = \sum_{v=1}^n z_v^{p-p'} A(\alpha, v) R_v. \quad (3)$$

In this model, u_α denotes the amplitude of vibrational displacement parallel to the Cartesian axis α , with p being the third spatial coordinate of an atom l , which conforms to the condition $p \geq p_s$ and, here, represents the third co-ordinate of the planar surface. The index α encapsulates the three Cartesian axes: x , y , and z . The symbol n signifies the count of evanescent modes, which are determined through the analysis of bulk dynamics. Moreover, R_ν is a unit vector that characterizes the ν -th evanescent mode within the set $\{R\}$, and z_ν is the phase factor associated with the ν -th evanescent mode as derived from the dynamic matrix in the bulk material. The coefficient $A(\alpha, \nu)$ quantifies the weighted contribution of the ν -th evanescent mode in the direction of α .

The simultaneous resolution of the phase factors z_ν , which define the evanescent modes, and the pertinent eigenvectors that emanate from the bulk dynamic analysis, facilitates the construction of a corresponding matrix, henceforth indicated as M_R as per the elaborations in Refs. [20, 25]. The product of the matrices M_d and M_R , as previously defined, culminates in the formation of a square matrix M_S . This matrix characterizes a homogeneous system of equations where non-trivial solutions can be derived, indicating the presence of non-zero vibrational states within the system. These solutions are instrumental in describing the behaviour of evanescent modes and their contributions to the overall vibrational characteristics of the material, particularly in regions proximate to structural defects or surfaces:

$$\det(\Omega^2 I - M_S(\varphi_x, \varphi_y, \zeta, \lambda)) = 0. \quad (4)$$

This equation facilitates the identification of vibrational modes localized in proximity to the metallic surface. Consequently, it becomes feasible to compute the dispersion branches of localized phonons and other metallic surface properties.

2.1. Localized States of Clean Surface

The manifestation of a surface within a solid medium induces significant modifications to the interatomic bonding configurations, particularly within the surface immediate atomic strata. These alterations exert a profound impact on the vibrational attributes of the atoms in close proximity to the surface, leading to behaviours distinct from those in the homogenous bulk material. It is therefore of paramount importance to conduct a meticulous investigation of the vibrational properties of atoms within these surface layers, as they play a crucial role in phenomena such as adsorption, scattering, and crystal growth processes at the surface. The study of lattice dynamics at the surface is an essential tool for elucidating the physical properties of surfaces and complements other surface analyses concerning structural and electronic properties.

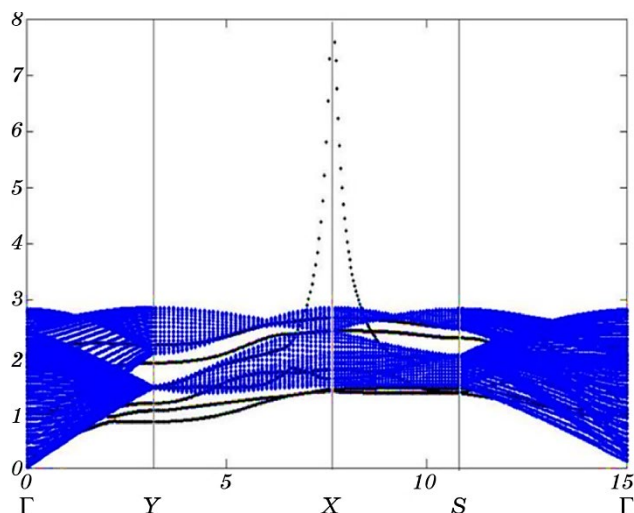


Fig. 2. Calculated surface phonon and resonance dispersion for the Pt(110) clean surface, indicated by the black curves. The shaded regions represent the projected bulk phonon bands.

The impetus for such studies is derived from the extensive applications that these surfaces find across various technological fields. This includes the development of novel catalysts, sensors, and materials designed to mitigate corrosion. The presence of the surface introduces a disruption in symmetry along the vertical z -axis, leading to the manifestation of localized states, which are absent in the bulk. The multiplicity of these localized vibrational modes is intrinsically linked to the nature of the surface irregularity, and is directly influenced by the size of the defect matrix, which is obtained from the application of Newton's equations at the surface inaugural layers.

Advancements in experimental techniques, particularly inelastic electron tunnelling spectroscopy (IETS), have provided a powerful means to assay surface phonons with high precision. These methodologies permit the measurement of surface vibrations across a broad energy range, encompassing all wave vectors within the Brillouin zone. Such capabilities have significantly enhanced our ability to derive accurate surface phonon dispersion curves (Fig. 2), thereby, deepening our understanding of surface dynamics.

2.2. Dynamic Properties of Surface Alloys

In the current analysis, we conduct an in-depth examination of the dynamical attributes of the Pt(110)-(2×1)Cu metal alloy surface system, employing the application of Eq. (4) as the theoretical underpinning.

Our primary objective is to ascertain the characteristics of surface phonons pertaining to the pristine Pt(110) surface, which we employ as a baseline reference. This comparative approach allows us to quantify rigorously the influence that copper atom incorporation exerts on the vibrational landscape of the surface. The computed phonon spectra, designated by dotted lines in our graphical representations, encompass both the unalloyed Cu(110) surface and the bimetallic Pt(110)–(2×1)Cu alloy surface. These spectra are mapped along the principal symmetry vectors of the surface Brillouin zone, specifically along the pathways ΓY , YS , SX , and $X\Gamma$, as delineated in Fig. 3. This methodology enables a meticulous delineation of the modifications induced by the copper deposition, thereby enhancing our comprehension of the altered vibrational dynamics within the bimetallic surface system.

Within this study, the findings are contextualized through the lens of interatomic bond lengths between specific atomic sites. Precisely, leveraging the computational framework of our model, we ascertain the force constants corresponding to the bond lengths of both nearest neighbour interactions—denominated as $(\text{Cu-Cu})^1$, $(\text{Pt-Pt})^1$, $(\text{Cu-Pt})^1$ —and next-nearest neighbour interactions— $(\text{Cu-Cu})^2$, $(\text{Pt-Pt})^2$, $(\text{Cu-Pt})^2$. The determination of these bond lengths is grounded in the optimized atomic positions at the interfacial boundary of the Cu/Pt (110) surface alloy. The calculated force constants, which are fundamental to the vibrational properties of the surface, are systematically compiled and presented in Table 1. This data serves as a crucial element for the in-depth analysis of the mechanical stability and dynamical be-

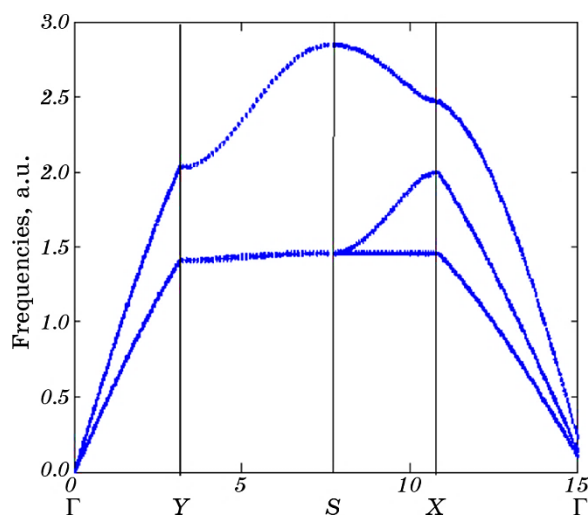


Fig. 3. Calculated phonon dispersion curve for bulk Pt following the directions of high symmetry in the f.c.c. crystal.

haviour of the surface structure under investigation.

As a fundamental step in our verification process, we conducted calculations of the phonon dispersion curves for bulk platinum, utilizing the $(\text{Pt-Pt})^1$ and $(\text{Pt-Pt})^2$ force constants delineated in Table 1. These calculations traverse the high-symmetry vectors of the platinum Brillouin zone (BZ). The graphical depiction of these phonon dispersion curves is presented in Fig. 4. In the analysis of the Δ direction within the BZ, our computations revealed the presence of two distinct acoustic phonon branches: transverse (T) and longitudinal (L), a pattern that is replicated along the Λ direction. Notably, at the high symmetry point X, we observe a degeneration of the transverse acoustic phonon mode, which bifurcates into two separate modes.

TABLE 1. Interatomic distances and transferable force constants for an f.c.c. bulk copper unit cell: assignment of the nearest and next-nearest neighbours' distances and empirical determination of force constants as a function of bond lengths [49].

Pair type	Bond length, Å	Force constants, J/m ²
(Cu-Cu) ¹	2.566	27.5
(Cu-Cu) ²	3.615	1.4
(Pt-Pt) ¹	3.28	35.24
(Pt-Pt) ²	3.77	1.203
(Cu-Pt) ¹	2.67	28.64
(Cu-Pt) ²	3.77	1.02

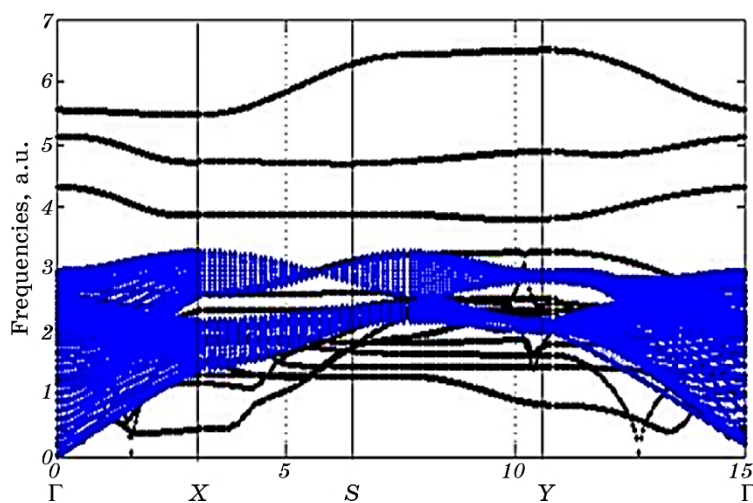


Fig. 4. Calculated surface phonon and resonance dispersion for the Pt(110)-(2 \times 1)Cu surface alloy, indicated by the black curves. The shaded regions represent the projected bulk phonon bands.

Further examination along the Σ direction unveils three acoustic phonon branches: a single longitudinal (L) and two transverse (T_1 and T_2) branches. The results from these comprehensive analyses exhibit a consistent concordance with the spectrum of findings reported in both experimental and theoretical studies conducted by other researchers, as referenced in [26–31].

Expanding upon these investigations, the surface phonon spectra and associated resonances for the structured-surface alloy system Pt(110)–(2×1)Cu were calculated across the high-symmetry directions in the two-dimensional BZ. These trajectories include $\bar{\Gamma}\bar{Y}$, $\bar{Y}\bar{S}$, $\bar{S}\bar{X}$, $\bar{X}\bar{\Gamma}$, adhering to the comprehensive theoretical framework outlined in Sec. 2. The outcomes of these intricate computations are illustrated in Fig. 3. The phonon spectra of the surface alloy superstructure are characterized by a distinct count and arrangement of surface vibrational modes. These modes embody a fusion of individual branches coalescing surface phonons and resonances both external to and within the confines of the projected bulk phonon bands, respectively.

3. VIBRATIONAL DENSITY OF STATE OF THE SURFACE AND SURFACE ALLOY

The spectral densities, along with the state densities related to various modes proximal to the surface, can be articulated through the following generalized equation:

$$D_s(\Omega) = \sum_{\varphi_y} \sum_{p\alpha} \zeta_{(\alpha,\alpha)}^{(p,p)}(\varphi_y, \Omega) = -\frac{2\Omega}{\pi} \sum_{\varphi_\alpha} \sum_{p,\alpha} \lim_{\varepsilon \rightarrow 0} (\text{Im } G_{\alpha\alpha}^{pp}(\varphi_y, \Omega + i\varepsilon)). \quad (5)$$

Elastic excitations are known to be the progenitors of a multitude of intriguing physical properties, which can be elucidated through the computational analysis of the vibrational state density [32]. It is observed that the state density per atomic layer begins to converge with the volumetric state density from the fourth layer onwards, presenting only marginal deviations. The most pronounced differences when compared to the bulk are observed within the inaugural Pt atomic layer and the subsequent Pt–Cu intermixed layer.

Figure 6, *a–f* present correspondingly our calculated density of states (DOS) results for the defined considered surface alloys, namely Pt(110)–(2×1)Cu. In each of these figures, we also present the normalized spectra (dotted) on the same scale, for the DOS of the equivalent Cu atomic sites for the Pt(110) surface boundary of the pure Cu crystal.

In our investigations, we have meticulously computed the phonon state densities for the Cu and Pt atoms within the alloyed layer, treating each species discretely. The vibrational modes associated with atomic displacements in the Pt–Cu alloy layer exhibit a widespread

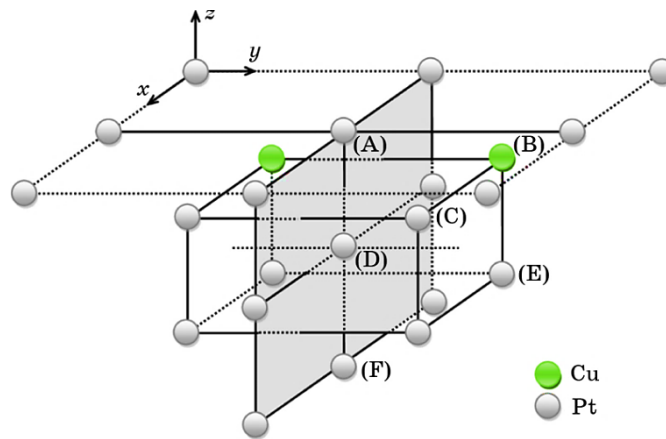


Fig. 5. Schematic analysis of atomic density in Pt(110)-(2x1)Cu alloy surface [32].

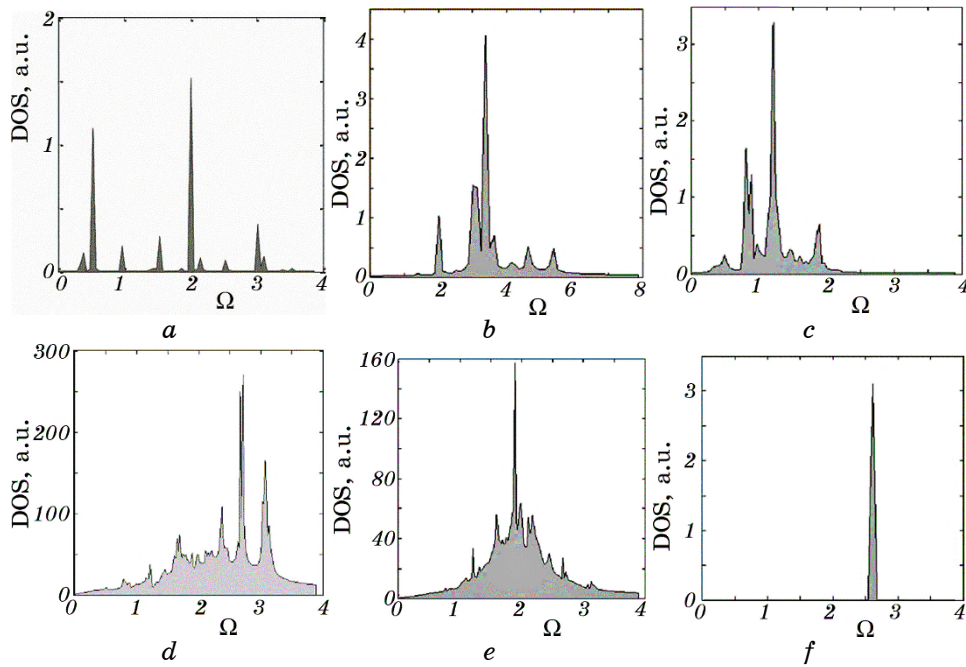


Fig. 6. Densities of vibrational states of the sites belonging to the interface Pt-Cu: state density of atoms (a), (b), (c), (d), (e) and (f) in perturbed zone.

distribution, extending from lower frequency domains to higher energy thresholds, as evidenced by the multifarious peaks present in the state density spectra of both atomic types.

A particularly notable feature within the vibrational state density

spectra for the Pt–Cu alloy is the prevalence of peaks associated with Cu atom displacements over those associated with Pt atom displacements. This observation corroborates the presence of new phonon branches within the dispersion curves (illustrated in Fig. 3) for the structured Pt(110)–(2×1)Cu alloy surface, predominantly originating from the copper atom vibrations perpendicular to the Pt–Cu interfacial plane. The root of this disparity in vibrational contributions stems from the significant mass differential between Cu and Pt atoms.

In contrast, a conspicuous aspect of the vibrational state density spectra for the ordered Pt(110)–(2×1)Cu surface alloy is the manifestation of Cu-related vibrational peaks at frequencies lower than those of the bulk state densities, with these Cu peaks occurring at reduced frequencies relative to their Pt counterparts, particularly near the transverse bands in the bulk. The most prominent peaks in the first layer correlate with vibrations of the outermost platinum layer in a direction orthogonal to the surface.

The calculated local vibrational DOS for each constituent atom offers distinctive local fingerprints for the surface alloys in question. These DOS calculations are instrumental for the subsequent derivation of all pertinent thermodynamic properties for the systems under study, utilizing the partition function framed within the harmonic approximation of lattice dynamics. Within this context, the vibrational contributions to the free energy denoted as F emerge as a focal point of the investigation, providing insights into the energetic landscape of the surface alloys.

4. THERMODYNAMIC PROPERTIES

Phonons, rooted in the foundations of quantum mechanics and embodying the principle of wave–particle duality, exert a profound influence on a plethora of solid-state properties. These include critical thermal attributes such as vibrational specific heat [1, 2], vibrational free energy [33, 34], vibrational internal energy [1–3], and vibrational entropy [3–5]. Consequently, the theory of lattice vibrations becomes indispensable for the inclusion of phonon contributions in the computation of thermodynamic properties.

Within the realm of statistical physics, the partition function Z serves as a cornerstone concept that facilitates the deconvolution of the composite system into its harmonic oscillators. This leads to a scenario where the partition function manifests as the product of the individual partition functions corresponding to each vibrational mode [35, 36]. The expression for this pivotal function is articulated as follows:

$$Z = \sum_{n_s(q)} \exp(-E_{(q,s)} / k_B T). \quad (6)$$

The density of states is recognized as an exceptionally utilitarian metric in the realm of physics, not only for its direct measurability but also for its conceptualization as a continuous function in the context of the thermodynamic limit. This facilitates the calculation of a myriad of thermodynamic properties, contingent upon the computation of the vibrational density of states, thus, serving as a vital precursor to further thermodynamic inquiry [37, 38].

In the framework of thermodynamics, the total energy of a system, commonly referred to as the internal energy (U or E), particularly, within the volume, where the particle count is held constant to preserve unchanged energy levels, is intricately linked to and derivable from the partition function Z . The relationship between the internal energy and the partition function is not only fundamental but also quantifiable, allowing a robust method to compute the internal energy [37]:

$$U = \partial \ln Z / \partial \beta . \quad (7)$$

Considering the density of vibrational states $D(\omega)$, the internal energy U is transformed into the form [38]:

$$U_{\text{vib}} = k_B T \int_0^{\infty} \frac{h\omega}{k_B T} \text{cth} \left(\frac{h\omega}{k_B T} \right) D(\omega) d\omega . \quad (8)$$

The free energy F of a system can be expressed as:

$$F_{\text{vib}} = k_B T \int_0^{\infty} \ln(2 \text{sh}(h\omega / (2k_B T))) D(\omega) d\omega . \quad (9)$$

The cohesive interrelation that seamlessly ties the free energy and internal energy in a thermodynamic system paves the way to unearth a pivotal thermodynamic quantity: the vibrational entropy denoted as S_{vib} . Mathematically, vibrational entropy is expounded as:

$$S_{\text{vib}} = k_B \int_0^{\infty} \left[\left(\frac{h\omega}{k_B T} \right) \text{cth} \left(\frac{h\omega}{k_B T} \right) - \ln 2 \text{sh} \left(\frac{h\omega}{2k_B T} \right) \right] D(\omega) d\omega . \quad (10)$$

Vibrational entropy is distinctively defined as a thermodynamic variable intrinsically associated with a system state of particulate constituents. Its quintessential role is to quantify the level of disorder or the extent of randomness present within a system. Embracing the postulate that entropy exists as a tangible attribute, particularly, in the analysis of a substantial aggregate of particles conceived as a continuum, we proceed to its quantification within the thermodynamic limit. The introduction of the vibrational density of states function $D(\omega)$

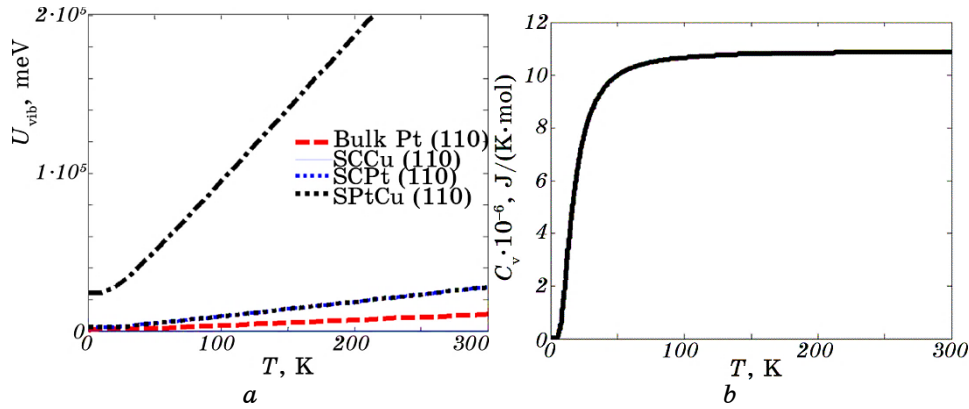


Fig. 7. Thermal properties of the material as a function of temperature: variation of internal energy U (a), changes in vibrational specific heat (b).

permits the establishment of an expression for vibrational entropy, providing a formulaic representation of this concept [38–41]:

$$S_{\text{vib}} = k_B \int_0^{\infty} \left[\left(\frac{h\omega}{k_B T} \right) \text{cth} \left(\frac{h\omega}{k_B T} \right) - \ln 2 \text{sh} \left(\frac{h\omega}{2k_B T} \right) \right] D(\omega) d\omega. \quad (11)$$

Specific heat, another essential material property, involves two primary forms of energy conduction in a solid: electronic and through atomic vibrations. Focusing on the phonon contribution (atomic vibration) and specifically the specific heat at constant volume due to its fundamental nature for solids, it is defined by [33–49]:

$$C_v = k_B \int_0^{\infty} \left[\left(\frac{h\omega}{k_B T} \right)^2 \text{sh}^{-2} \left(\frac{h\omega}{2k_B T} \right) \right] D(\omega) d\omega. \quad (12)$$

It is crucial to note that the vibrational specific heat encompasses the energy density variation associated with network vibrations as per temperature. The total system energy, encompassing the contributions of all particles within the system, is derived concerning the temperature T .

5. GENERAL CONCLUSIONS

This compendium delineates the outcomes from a comprehensive theoretical analysis of the vibrational phenomena within Cu/Pt(110) surface alloy systems, synthesized via the deposition of copper atoms upon a platinum (110) substrate. We have meticulously quantified and illustrated the dispersion branches of the surface phonons, resonances, and

the vibrational density of states for the Pt(110)-(2×1)Cu surface alloys. These vibrational features serve as definitive indicators of the structural order and elucidate the unique elastic properties intrinsic to these alloys. The resonance of our results with extant theoretical constructs and empirical data underscores the efficacy of our methodology in predicting the thermophysical properties of these alloys.

Phonons are collective excitations representing lattice vibrations, with surface phonons specifically denoting the vibrational modes that are localized to surface structures, arising due to the periodicity, symmetry, and truncation of the bulk crystal lattice at the solid interface. The exploration of surface phonons is imperative for understanding the structural configuration and distinctive properties of surfaces, which often exhibit significant deviations from bulk characteristics. Experimental techniques such as neutron inelastic scattering and Raman scattering of x-rays are pivotal in determining the dispersion relations of lattice vibrations within the bulk, while electron-energy loss spectroscopy and inelastic helium atom scattering are instrumental in probing the surface phonons.

Thermal neutrons, with energies commensurate with lattice vibrations and wavelengths akin to crystal lattice spacing, are adept at capturing phonon dispersion relations through the analysis of neutron scattering energy and direction. Owing to their minimal interaction with matter, they provide deep insights into the bulk phonon-dispersion patterns.

Moreover, the specific heat represents a critical material property reflecting the capacity for thermal energy storage and conduction within a solid, occurring predominantly through electronic or phonon pathways. Our focus is confined to the phonon contributions, which are crucial for understanding thermal energy management in solids. Discussions henceforth will centre on the specific heat at constant volume—a parameter of fundamental importance for solid-state physics. The vibrational specific heat pertains to the variations in energy density correlated with the lattice vibrations as a function of temperature, encapsulating the aggregate energy contributions of the system's particles.

REFERENCES

1. T. Wei, J. Wang, and D. W. Goodman, *J. Phys. Chem. C*, **111**: 8781 (2007).
2. W. Fei, A. Kara, and T. S. Rahman, *Phys. Rev. B*, **61**: 16105 (2000).
3. Y. Lu, M. Przybylski, W. H. Wang, L. Yan, Y. Shi, J. Barthel, and J. Kirschner, *J. Appl. Phys.*, **101**: 103901 (2007).
4. I. Wilkinson, R. J. Hughes, Z. Major, S. B. Dugdale, M. A. Alam, E. Bruno, B. Ginatempo, and E. S. Giuliano, *Phys. Rev. Lett.*, **87**: 216401 (2001).
5. I. Yu. Sklyadneva, G. G. Rusina, and E. V. Chulkov, *Phys. Rev. B*, **68**: 045413

- (2003).
6. M. L. Grant, B. S. Swartzentruber, N. C. Barteltand, and J. B. Hannon, *Phys. Rev. Lett.*, **86**: 4588 (2001).
 7. A. de Siervo, E. A. Soares, R. Landers, and G. G. Kleiman, *Phys. Rev. B*, **71**: 115417 (2005).
 8. O. Skibbe, K. Berge, G. Meister, and A. Goldmann, *Phys. Rev. B*, **66**: 235418 (2002).
 9. R. Xu, S. Bao, and G. Liu, *Surf. Sci.*, **234**, Iss. 3: 335 (1990).
 10. S. Piccinin, C. Stampfl, and M. Scheffler, *Phys. Rev. B*, **77**: 075426 (2008).
 11. A. Valcarcel, D. Loffreda, F. Delbecq, and L. Piccolo, *Phys. Rev. B*, **76**: 125406 (2007).
 12. P. Delichère and J. C. Bertolini, *Surf. Interface Analysis*, **34**, Iss. 1: 116 (2002).
 13. M. Abel, Y. Robach, and L. Porte, *Surf. Sci.*, **498**, Iss. 3: 244 (2002).
 14. S. V. Eremeev, G. G. Rusina, and E. V. Chulkov, *Surf. Sci.*, **601**, Iss. 17: 3640 (2007).
 15. J. Sun, J. B. Hannon, G. L. Kellogg, and K. Pohl, *Phys. Rev. B*, **76**: 205414 (2007).
 16. L. Li, K. Xun, Y.-M. Zhou, D.-S. Wang, and S.-C. Wu, *Phys. Rev. B*, **71**: 075406 (2005).
 17. N. P. Blanchard, D. S. Martin, A. M. Davarpanah, S. D. Barrett, and P. Weightman, *phys. status solidi (a)*, **188**, Iss. 4: 1505 (2001).
 18. R. A. Bennett, S. Poulston, N. J. Price, J. P. Reilly, P. Stone, C. J. Barnes, and M. Bowker, *Surf. Sci.*, **433–435**: 816 (2002).
 19. P. W. Murray, S. Thorshaug, I. Stensgaard, F. Besenbacher, E. Lægsgaard, A. V. Ruban, K. W. Jacobsen, G. Kopidakis, and H. L. Skriver, *Phys. Rev. B*, **55**, Iss.3: 1380 (1997).
 20. T. E. Feuchtwang, *Phys. Rev.*, **155**: 731 (1967).
 21. J. Szeftel and A. Khater, *J. Phys. C: Solid State Phys.*, **20**: 4725 (1987).
 22. A. Khater, O. Rafil, Y. Labaye, and Y. Pennec, *Solid State Comm.*, **87**, Iss. 1: 53 (1993).
 23. A. Virlouvet, H. Grimech, A. Khater, Y. Pennec, and K. Maschke, *J. Phys.: Cond. Matter*, **8**: 7589 (1996).
 24. R. Tigrine, A. Khater, M. Belhadi, and O. Rafil, *Surf. Sci.*, **580**, Iss. 1–3: 1 (2005).
 25. B. Bourahla, A. Khater, and R. Tigrine, *Thin Solid Films*, **517**, Iss. 24: 6857 (2009).
 26. A. A. Maradudin, R. F. Wallis, and L. Dobrzynski, *Handbook of Surfaces and Interfaces* (New York: Garland STPM Press: 1980).
 27. H. Grimech and A. Khater, *Surf. Sci.*, **323**, Iss. 3: 198 (1995).
 28. E. A. Wimmer, *Nature Biotechnology*, **23**: 432 (2005).
 29. E. J. Wu, G. Ceder, and A. van de Walle, *Phys. Rev. B*, **67**: 134103 (2003).
 30. I. Y. Sklyadneva, G. G. Rusina, and E. V. Chulkov, *Phys. Rev. B*, **68**: 045413 (2003).
 31. L. Li, K. Xun, Yu.-M. Zhou, D.-S. Wang, and S.-C. Wu, *Phys. Rev. B*, **71**: 075406 (2005).
 32. A. Khater, R. Tigrine, and B. Bourahla, *phys. status solidi (b)*, **246**, Iss. 7: 1614 (2009).
 33. A. Kara, S. Durukanoglu, and T. S. Rahman, *Phys. Rev. B*, **53**: 15489 (1996).
 34. S. Iikubo, H. Ohtani, and M. Hasebe, *Mater. Trans.*, **51**, Iss. 3: 574 (2010).

35. H. L. Yu, G. W. Yang, Y. Xiao, X. H. Yan, Y. L. Mao, Y. R. Yang, and Y. Zhang, *Chem. Phys. Lett.*, **417**, Iss. 1–3: 272 (2006).
36. I. Atanasov and M. Hou, *phys. status solidi (c)*, **7**, Iss. 11–12: 2604 (2010).
37. W. Fei, A. Kara, and T. S. Rahman, *Phys. Rev. B*, **61**: 16105 (2000).
38. H. Beckmann and G. Bergmann, *Phys. Rev. Lett.*, **85**: 1584 (2000).
39. N. W. Ashcroft and N. D. Mermin, *Physique des Solides* (Paris: 2002) (in French).
40. H. T. Diep, *Physique de la Matière Condensée* (Paris: 2003).
41. C. Ngô and H. Ngô, *Physique Statistique* (Paris: 2007).
42. S. Vaclair, *Eléments de Physique Statistique* (Paris: 1993).
43. T. S. Rahman, J. D. Spangler, and A. Al-Rawi, *J. Phys.: Condens. Matter*, **14**: 5903 (2002).
44. H. Yildirim, A. Kara, and T. S. Rahman, *J. Phys.: Condens. Matter*, **21**: 084220 (2009).
45. S. Durukanoglu, A. Kara, and T. S. Rahman, *Phys. Rev. B*, **67**: 235405 (2003).
46. T. S. Chen, G. P. Alldredge, and F. W. De Wette, *Surf. Sci.*, **62**, Iss. 2: 675 (1977).
47. H. Yildirim, A. Kara, S. Durukanoglu, and T. S. Rahman, *Surf. Sci.*, **600**, Iss. 2: 484 (2006).
48. J. Hertz, *J. Phys. IV France*, **122**: 3 (2004).
49. L. Dobrzynski and J. Friedel, *Surf. Sci.*, **12**, Iss. 3: 469 (1968).

PACS numbers: 68.35.Ja, 68.37.Hk, 68.37.Vj, 68.47.Gh, 78.30.Hv, 81.15.Pq, 82.45.Qr

Correlation between Structural, Morphological and Hydrophobic Properties of MgO Coating of Aluminium Substrate

Zehira Belamri

*Phase Transformation Laboratory,
Department of Physics,
Frères Mentouri of Constantine 1 University,
DZ-25000 Constantine, Algeria*

In this work, we investigate how the molarity of the solution affects the physical characteristics of MgO coatings. By oxidizing simply thermally magnesium that had been electrodeposited on aluminium substrates, stable MgO thin films are produced. The samples are characterized by x-ray diffraction (XRD), Raman spectroscopy, and scanning electron microscopy (FEG-SEM) equipped with energy dispersive x-ray analysis (EDX), a profilometer. The wettability properties of the synthesized films are estimated by measuring the contact angle between the surface of the films and a deposited water drop (WCA). The optimal MgO nanostructure coating crystallizes when magnesium layers are electroplated with 0.2 M of the solution for two hours at 500°C. The MgO-coating crystal orientation is influenced by the molarity of the solution. Data from the XRD analysis are corroborated by Raman-spectroscopy results. Normal vibrational modes, which are compatible with the MgO structure, are visible in the acquired spectra. The study findings suggest that the vibrational mode of the MgO coating described in this work is affected by changing the solution molarity. This form may be responsible for the MgO_{0.2} layer best hydrophobicity, which is caused by air trapping between the nanowires (fibres) to prevent water from clinging to the film.

Key words: MgO coating, aluminium substrate, molarity, electroplating, best hydrophobicity, nanowires.

У цій роботі було досліджено, як молярність розчину впливає на фізичні характеристики покриттів MgO. Шляхом простого термічного окиснення

Corresponding author: Belamri Zehira
E-mail: belamri.zehira@umc.edu.dz

Citation: Zehira Belamri, Correlation between Structural, Morphological and Hydrophobic Properties of MgO Coating of Aluminium Substrate, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, 46, No. 6: 549–557 (2024). DOI: [10.15407/mfint.46.06.0549](https://doi.org/10.15407/mfint.46.06.0549)

магнію, який був електроосаджений на алюмінієві основи, було одержано стабільні тонкі плівки MgO. Зразки були досліджені методами рентгенівської дифракції, Раманової спектроскопії та сканувальної електронної мікроскопії з використанням енергодисперсійної рентгенівської аналізи, профілометра. Змочуваність синтезованих плівок оцінювали шляхом мірвання кута контакту між поверхнею плівок і краплею води, що осаджується. Оптимальне наноструктурне покриття MgO кристалізується під час гальванічного осадження шарів магнію 0,2 М-розчином протягом двох годин за температури у 500°C. На кристалічну орієнтацію покриття MgO впливає молярність розчину. Дані рентгеноструктурної аналізи підтверджуються результатами спектроскопії комбінаційного розсіяння світла. В одержаних спектрах було помітно нормальні коливні моди, сумісні зі структурою MgO. Результати дослідження уможливають припустити, що описана в цій роботі форма коливань покриття MgO залежить від зміни молярності розчину. Ця форма може бути відповідальною за найліпшу гідрофобність шару MgO_{0.2}, що зумовлена утримуванням повітря між нанодротоми (волокнами), яке запобігає прилипанню води до плівки.

Ключові слова: покриття MgO, алюмінієва підкладка, молярність, гальванічне покриття, найліпша гідрофобність, нанодроти.

(Received 7 February, 2024; in final version, 11 April, 2024)

1. INTRODUCTION

Many inorganic materials have been investigated as effective anticorrosive coating components and corrosion inhibitors for a number of metallic substrates that are susceptible to environmental corrosion such as NaCl solution, fuel oil, simulated body fluid, and gas turbine environments [1]. One of the best ways to inhibit corrosion on metal surfaces is to form a passivation coating [2, 3]. Wettability, or the surface affinity for water, is the most significant property of this coating material. As a measure of a surface wettability, hydrophobicity is determined by its chemical composition, structure, morphology, and the contact angle (CA) that a liquid has with the surface. These characteristics allow surfaces to be categorized into various domains, including superhydrophilic (CA = 5° in 0.5 sec), hydrophilic (CA = 90°), hydrophobic (CA > 90°), and superhydrophobic (CA = 150°–180°) [4–14]. Several materials are used in this field of application, such as ZnO [15–20]. Magnesium oxide (MgO) is chosen in this present work for deposition as a thin film on aluminium substrate due to its excellent physical and non-toxicology properties. Magnesium oxide thin films have significant application features that are generating a lot of interest in science and technology [21]. These films find wide applications in solar cells, photodetectors, light-emitting diodes, optoelectronic devices, and sensors [22, 23]. MgO exhibits exceptional band gap characteristics with chemical and thermal stability [21, 22].

In recent years, a number of techniques have been developed for the fabrication of magnesium oxide (MgO) thin films and coatings. These techniques include pulsed-laser deposition (PLD), magnetron sputtering, electron beam evaporation, metal organic chemical vapour deposition (MOCVD), and spray pyrolysis [24–29]. Nonetheless, the choice of synthesis process is contingent upon the particular demands of the application, the intended film thickness, uniformity, and surface states, in addition to the equipment and resources at hand. By varying the electrolyte composition and applied voltage, the electrodeposition approach offers appropriate and controllable methods for generating composite films on a variety of diverse substrates [30]. Furthermore, it is the most widely used and reasonably priced method of producing surface roughness on metal. It has been shown that water-repellent coatings on aluminium substrates vary in their wetting qualities, durability, roughness, and anti-icing ability [31].

The present work is a new one where we have investigated the impact of the solution molarity on the structural, morphological, and hydrophobic properties of MgO thin films deposited on aluminium substrate using a low-cost electrodeposition method without adding corrosion inhibitors or surface modifications, which are expensive and can lead to toxicity and environmental issues.

2. EXPERIMENTAL DETAILS

2.1. Substrate Preparation and Deposition of Thin Films

In the current work, pure aluminium is utilized as the substrate; to achieve a flat shape with a thickness of roughly 2 mm, it must be mechanically polished using abrasive paper. Preparing for usage, the substrates were cleaned using distilled water and methanol for 15 minutes each in ultrasonic baths. For the deposition of MgO thin films, an aqueous solution of 0.1 M and 0.2 M magnesium nitrate ($\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) precursor was dissolved in distilled water. A cleaned aluminium substrate is used as a cathode and the platinum plate as an anode; both electrodes were vertically immersed in the as-prepared solution and kept at a distance of 1.5 cm. A voltage of -10 V DC was applied for 15 minutes. In order to guarantee the complete oxidation of Mg, after deposition, the thin Mg layers were annealed at 500°C for 2 hours.

2.2. Characterization

The structural properties of the as-prepared samples were determined using a PANALYTICAL empyrean diffractometer (XRD, $\lambda_{\text{Cu}} = 1.540$

Å). The data from XRD were examined using X'Pert High Score software. The Raman spectra were measured on a HORIBA LabRAM HR Evolution spectrometer at room temperature with a monochromatic light source of 473 nm. The morphological and elemental analyses were executed using a Field Emission Gun Scanning Electron Microscope (FEG-SEM, JEOL FEG JSM-7100F) equipped with an energy dispersive x-ray spectrometer (EDS). The measurement of the water contact angle (WCA (θ)) has been used to determine the surface wettability of the elaborated MgO thin films. A light source of the LEYBOLD type (6 V, 30 W) was used for lighting and projecting the drops' image onto the sample, together with a projection lens that allowed the image to be magnified onto a transparent screen of dimensions $30 \times 30 \text{ cm}^2$.

3. RESULTS AND DISCUSSIONS

3.1. Structural Studies

The structure of the elaborated MgO coating has been identified by x-ray diffractometer, using the existing databases in the form of ICSD cards No.: 96-901-3200. The samples were analysed between 20° and 80° diffraction angles at room temperature. The XRD spectra show the different diffraction peaks observed at $2\theta = 38.45^\circ$, 44.66° , 65.07° and 78.22° , which are attributed respectively to the (111), (020), (022) and (131) lattice planes of the MgO structure (Fig. 1), and which check the successful elaboration of MgO thin films. For the $\text{MgO}_{0.1}$ sample, the

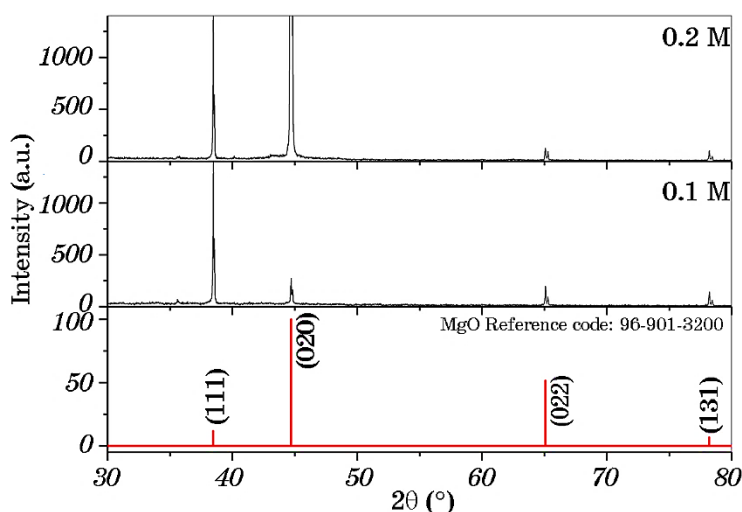


Fig. 1. X-ray diffraction spectra of elaborated MgO thin films (the molarity of solution is indicated inside the figures).

dominant peak is (111) and with varying the solution molarity to 0.2 M, the crystal orientation changes with the (020) peak. The sharpest peaks with the greatest intensities sign a good crystallinity and a larger grain boundary dimension [32, 33]. The migration of molecules onto a growing surface may provide an explanation for the observed link between the degree of preferred orientation and the molarity of the solution. It is believed that when nucleating, MgO will attain a favoured orientation of (020) with a lower energy configuration. A change in crystallite size can also account for this difference in the analysed sample peak intensities. Scherrer's formula [34] has been applied to calculate the crystallite size of the MgO thin film, using the full width at half maximum (FWHM) of the highly oriented peak (020) located around 44.65° in the XRD spectrum (Fig. 1):

$$D = \frac{0.9\lambda}{\beta \cos \theta}, \quad (1)$$

where $\lambda = 0.1540$ nm—x-ray wavelength, θ —Bragg-diffraction angle, and β —FWHM.

Table 1 summarizes the position of the (020) peak and estimated crystallite size. The obtained results reveal that the crystallite size is on the nanometric scale. The crystallite size decreases from 144 nm for the MgO_{0.1} thin film to 115 nm for the MgO_{0.2} sample.

Until now, the interpretation of the Raman spectrum of MgO is not clear, but we will try to base it on some previous results to understand the origin of the vibration modes appearing on the Raman spectra of the samples studied in this present work. It was found that the Raman modes of MgO compounds were dependent on their size and shape, while other modes were rather constant and identified as surface phonon modes [35]. Visweswaran *et al.* [36] reported that, from group theory, the Raman active modes are as follow:

$$T_{1u} \times T_{1u} = A_{1a} + E_a + T_{1a} + T_{2a}. \quad (2)$$

In this work, the Raman spectra of the elaborated MgO coating are shown in Fig. 2. For MgO_{0.2}, six Raman peaks appear around 137, 487,

TABLE 1. Structural parameters of elaborated MgO thin films as a function of the solution molarity

Sample	$2\theta_{020}$ (°)	FWHM (°)	Crystallite size D (nm)	Dislocation density $\delta \times 10^{14}$ (line/m ²)	Lattice deformation ($\varepsilon \times 10^{-3}$)
MgO _{0.1}	44.7087	0.0624	144	0.484	0.252
MgO _{0.2}	44.6421	0.0780	115	0.756	0.315

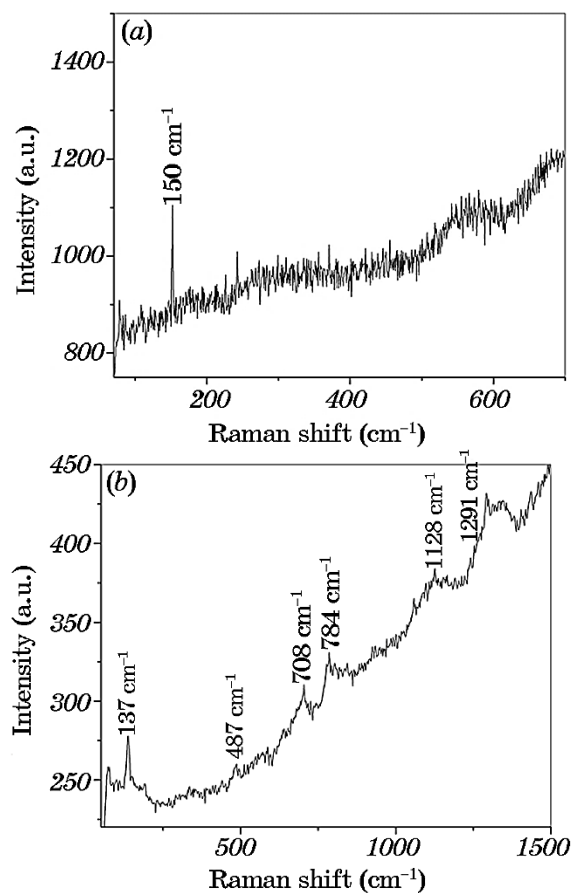


Fig. 2. Raman spectra of the MgO thin films on aluminium substrate: MgO_{0.1} (a), MgO_{0.2} (b).

708, 784, and 1128 cm⁻¹. The vibrational modes at 137 cm⁻¹ similar to those of ZnO named E_2^{low} [19, 20], can be associated with the vibration of the lattice of Mg atoms. The band centred at 487 cm⁻¹ is designated E_2^{high} first-order Raman modes [36]. In the spectrum of MgO, second-order Raman bands appear around 1088 cm⁻¹ [37]. In this work, band around 708, 784, 1128 and 1300 cm⁻¹ may be related to the second-order Raman modes.

3.2. Morphological and Wettability Studies

Different atomic rearrangement processes involved during the thermal oxidation of MgO thin films obtained with different molarity on the aluminium substrates are responsible for the different surface

morphologies of these studied layers.

Figure 3 shows the micrographs obtained by the Field Emission Gun Scanning Electron Microscope (FEG–SEM) of these samples. It is clearly appearances that the $\text{MgO}_{0.1}$ film morphology is asymmetrical and flaky (Fig. 3, *a*). Hence, with the increase of the solution molarity, the morphology of MgO films changes. The $\text{MgO}_{0.2}$ sample presents the nanowires (fibres), which are dispersed homogeneously and all over the films surface. This morphology may be responsible for the best hydrophobicity of the $\text{MgO}_{0.2}$ layer, where air trapping between the nanowires (fibres) prevents water from adhering to the film. Compacted

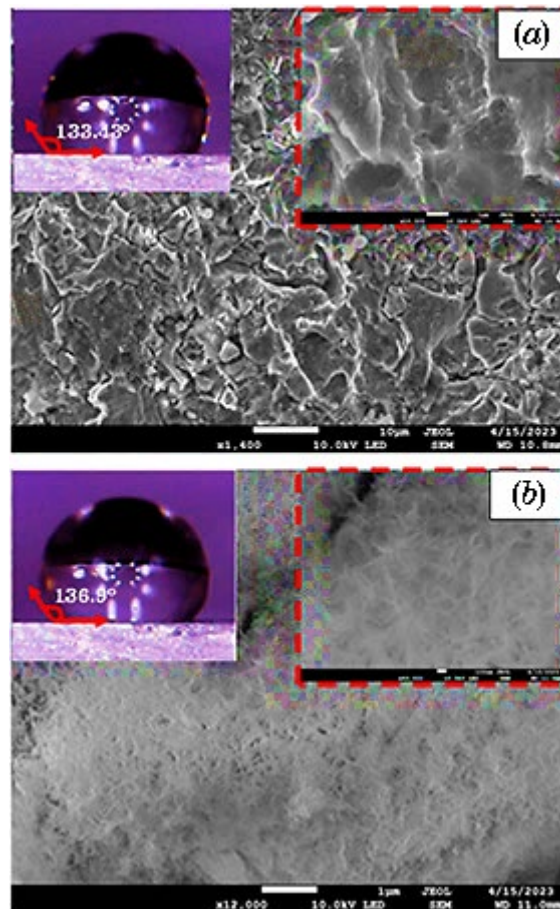


Fig. 3. FEG-SEM images of MgO thin films: $\text{MgO}_{0.1}$ (inset right image shows the nanowires with a High-magnification, and left image shows contact angle of the water drops) (*a*), $\text{MgO}_{0.2}$ (inset right image shows the nanowires with a High-magnification, and left image shows contact angle of the water drops) (*b*).

fibres that cover the MgO_{0.2} surface lead to a hydrophobic surface with a WCA of 136.93°.

4. CONCLUSION

In this work, we performed a study on the impact of the solution molarity on the physical properties of MgO coatings. Stable MgO thin films were obtained by simple thermal oxidation of electrodeposited Mg on aluminium substrates.

The treatment for 2 h at 500°C of electroplating Mg layers with 0.2 M of the solution, leads to the best crystallization of the MgO nanostructure coating. The solution molarity has an effect on the crystal orientation of MgO coating.

Results from Raman spectroscopy support those from the XRD analysis. The obtained spectra showed normal vibrational modes that are consistent with the MgO structure. The study results indicate that increasing the solution molarity has an impact on the vibration mode of the MgO coating elaborated in this work.

The MgO_{0.2} layer optimal hydrophobicity, which results from air trapping between the nanowires (fibres) to keep water from sticking to the film, may be attributed to this shape.

REFERENCES

1. P. Banerjee, R. Hasda, M. Murmu, and H. Hirani, *Anti-Corros Method* (Elsevier: 2022).
2. L. Feng, Y. Che, Y. Liu, Z. Yan, Y. Wang, and X. Qiang, *Surf. Interface Anal.*, **48**: 1320 (2016).
3. S. Zheng, C. Li, Q. Fu, W. Hu, T. Xiang, Q. Wang, M. Du, X. Liu, and Z. Chen, *RSC Adv.*, **6**: 79389 (2016).
4. K. Manoharan and S. Bhattacharya, *J. Manuf. Process.*, **2**: 59 (2019).
5. H. Gau, S. Herminghaus, P. Lenz, and R. Lipowsky, *Science*, **283**: 46 (1999).
6. N. Labbortt, J. P. Folkers, and G. M. Whitesides, *Science*, **257**: 1317 (1992).
7. P. Lenz, *Adv. Mater.*, **11**: 1531 (1999).
8. S. Abbott, J. Ralston, G. Reynolds, and R. Hayes, *Langmuir*, **15**: 8923 (1999).
9. D. Yoo, S. S. Shiratori, and M. F. Rubber, *Macromolecules*, **31**: 4309 (1998).
10. L. Jiang, R. Wang, B. Yang, T. J. Li, D. A. Tryk, A. Fujishima, K. Hashimoto, and D. B. Zhu, *Pure Appl. Chem.*, **72**: 73 (2009).
11. M. H. Hui and M. J. Blunt, *J. Phys. Chem. B*, **104**: 3833 (2000).
12. W. Chen, A. Y. Fadeev, M. C. Hsieh, D. Oner, J. Youngblood, and T. J. McCarthy, *Langmuir*, **15**: 3395 (1999).
13. J. P. Youngblood and T. J. McCarthy, *Macromolecules*, **32**: 6800 (1999).
14. D. Oner and T. J. McCarthy, *Langmuir*, **16**: 7777 (2000).
15. S. Patra, S. Sarkar, S. K. Bera, R. Ghosh, and G. K. Paul, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **42**: 075301 (2009).
16. Y. Li, M. Zheng, L. Ma, M. Zhong, and W. Shen, *Inorg. Chem.*, **47**: 3140 (2008).

17. N. Mufti, D. Arista, M. Diantoro, A. Fuad, A. Taufiq, and Sunaryono, *IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng.*, **202**: 012006 (2017).
18. G. Kenanakis, D. Vernardou, and N. Katsarakis, *Applied Catalysis A: General*, **411–412**: 7 (2012).
19. Zehira Belamri, W. Darenfad, and N. Guermat, *J. Nano-Electron. Phys.*, **15**: 02026 (2023).
20. Zehira Belamri, Leila Boumaza, Smail Boudjadar, *Phys. Scr.*, **98**: 125949 (2023).
21. G. Carta, N. El Habra, L. Crociani, G. Rossetto, P. Zanella, A. Zanella, G. Paolucci, D. Barreca, and E. Tondello, *Chem. Vap. Depos.*, **13**: 185 (2007).
22. A. M. Ezhil Raj, L. C. Nehru, M. Jayachandran, and C. Sanjeeviraja, *Cryst. Res. Technol.*, **42**: 867 (2007).
23. S. Visweswaran, R. Venkatachalapathy, M. Haris, and R. Murugesan, *J. Mater. Sci. Mater. Electron.*, **31**: 14838 (2020).
24. T. Ishiguro, Y. Hiroshima, and T. Inoue, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **33**: 3537 (1996).
25. I. Shih, S. L. Wu, L. Li, C. X. Qiu, P. Grant, and M. W. Denhoff, *Mater. Lett.*, **11**: 161 (1991).
26. J. Talacchio, G. R. Wagner, and H. C. Pohl, *Physica C*, **659**: 162 (1989).
27. Z. Lu, R. S. Feigelson, R. K. Route, S. A. Di Carolis, R. Iliskes, and R. D. Jacowitz, *J. Cryst. Growth*, **128**: 788 (1993).
28. X. Yi, W. Wenzhong, Q. Yitai, Y. Li, and C. Zhiwen, *Surf. Coat. Technol.*, **82**: 291 (1996).
29. Y. Lee, H. Kim, and Y. Roh, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **40**: 2423 (2001).
30. M. Moradi, R. Saidi, B. Hoomehr, and K. Raeissi, *Ceram. Int.*, **49**: 9239 (2023).
31. F. J. Montes Ruiz-Cabello, P. Ibacez-Ibacez, G. Paz-Gomez, M. Cabrerizo-Vilchez, and M. A. Rodriguez-Valverde, *J. Vis. Exp.*, **138**: e57635 (2018).
32. P. M. Perillo, M. N. Atia, and D. F. Rodriguez, *Rev. Mater.*, **23**, No. 2: e-12133 (2018).
33. M. F. Malek, M. H. Mamat, M. Z. Sahdan, M. M. Zahidi, Z. Khusaimi, and M. R. Mahmood, *Thin Solid Films*, **527**: 102 (2013).
34. G. Kenanakis, E. Stratakis, K. Vlachou, D. Vernardou, E. Koudoumas, and N. Katsarakis, *Appl. Surf. Sci.*, **254**: 5695 (2008).
35. M. Dekermenjian, A. Peter Ruedige, and A. Merlen, *RSC Adv.*, **13**: 26683 (2023).
36. S. Visweswaran, R. Venkatachalapathy, M. Haris, and R. Murugesan, *J. Mater. Sci. Mater. Electron.*, **31**: 14838 (2020).
37. J. P. Singh and L. Gupta, *Int. J. Math. Eng. Manag. Sci.*, **4**: 619 (2019).

PACS numbers: 61.66.Dk, 61.72.Ff, 62.20.Qp, 81.07.Bc, 81.40.Cd, 81.40.Gh, 83.60.Np

Features of Alloying and Heat Treatment of High-Strength Casting Aluminium–Copper Alloys

O. M. Smirnov, A. L. Berezina*, T. O. Monastyrskaya*, V. M. Fikssen,
O. V. Yashchenko, Yu. P. Skorobagatko, M. S. Goryuk, A. Yu. Semenko,
E. O. Karpukhi, and O. D. Rud*

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

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

There are studied the structure formation of the high-strength casting Cu–Al alloys. Providing high level of properties for such alloys is connected by maintaining the necessary Cu content and alloying special strengthening additives. The most effective additives are unfortunately toxic Cd or expensive Ag. It is proposed to remove such components from the composition of alloys. To provide the structure dispersion and an increasing of properties, other alloying and modifying components, in particular, Mn and Zr, should be used. There are developed the technological bases for obtaining master alloys Al–Mn and Al–Zr with applying the energy of electromagnetic fields and magnetodynamic equipment. Modes for adding made master alloys into experimental liquid high-strength casting Cu–Al alloy are worked. As result, it is provided the substantiate refining of the cast alloy structure. To provide further structural transformations and to increase the properties of the experimental alloy, as well as due to a change in its chemical composition, the modes of its heat treatment are clarified. The proposed mode is similar to T6 and includes two-stages' homogenization (annealing) under quenching in water and subsequent artificial ageing. The further development of research consists in determining

Corresponding author: Oleksiy Mykolayovych Smirnov
E-mail: alexey.smirnov55@gmail.com

Citation: O. M. Smirnov, A. L. Berezina, T. O. Monastyrskaya, V. M. Fikssen, O. V. Yashchenko, Yu. P. Skorobagatko, M. S. Goryuk, A. Yu. Semenko, E. O. Karpukhi, and O. D. Rud, Features of Alloying and Heat Treatment of High-Strength Casting Aluminium–Copper Alloys, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **46**, No. 6: 559–573 (2024). DOI: [10.15407/mfint.46.06.0559](https://doi.org/10.15407/mfint.46.06.0559)

the new alloying components for such alloys. These components should make a strengthening effect on the structure, promote properties' increasing, and, at the same time, are non-toxic and relatively cheap.

Key words: high-strength casting alloys, Al–Cu, magnetohydrodynamic processing, master alloys, refining, structure, heat treatment.

Досліджено структуроутворення високоміцних ливарних стопів Cu–Al. Забезпечення високого рівня властивостей таких стопів пов'язано з підтримкою необхідного вмісту Cu та легувальними спеціальними зміцнювальними добавками. Найефективнішими добавками є, на жаль, токсичний Cd або дорогий Ag. Такі компоненти пропонується вилучити зі складу стопів. Для забезпечення диспергування структури та підвищення властивостей потрібно використовувати інші легувальні та модифікувальні компоненти, зокрема Mn і Zr. Розроблено технологічні основи одержання лігатур Al–Mn і Al–Zr із застосуванням енергії електромагнетних полів і магнетодинамічного обладнання. Розроблено режими додавання виготовлених лігатур у експериментальний рідкий високоміцний ливарний стоп Cu–Al. В результаті забезпечується істотне модифікування структури литого стопу. Для забезпечення подальших структурних перетворень і підвищення властивостей дослідного стопу, а також за рахунок зміни його хемічного складу уточнено режими його термічного оброблення. Запропонований режим аналогічний T6 і включає двостадійну гомогенізацію (відпал) із загартуванням у воді та подальшим штучним старінням. Подальший розвиток досліджень полягає у визначенні нових легувальних компонентів для таких стопів. Ці компоненти мають надавати зміцнювальну дію на структуру, сприяти підвищенню властивостей і при цьому бути нетоксичними та порівняно дешевими.

Ключові слова: високоміцні ливарні стопи, Al–Cu, магнетогідродинамічне оброблення, лігатура, модифікування, структура, термічне оброблення.

(Received 11 January, 2024; in final version, 11 March, 2024)

1. INTRODUCTION

As known, high-strength casting Al–Cu alloys are dispersion-hardening alloys. Their operational properties are determined mainly by the structure, morphology, volume fraction, and surface energy of the strengthening particles formed at aging of the supersaturated solid solution [1–4]. The basis of the structure of such alloys is α -solid solution of Cu in Al and a eutectic consisting of Al and CuAl_2 . The decomposition of the supersaturated solid solution during the aging leads to the formation of a strengthening nanoscale metastable θ' -phase. At the same time, for the majority of such industrial alloys, the optimal Cu content is considered to be in the range of 4.5–5% by weight [5–11]. This is due to the fact that decreasing Cu content in the alloy below 4% by weight leads to a decrease in its strength at room tempera-

tures. Excessively high Cu content (more than 5.5% by weight) provokes excessive release of the CuAl_2 phase, which embrittles the alloy not only at 20°C, but also at elevated temperatures due to the development of diffusion ductility, which sharply reduces its heat resistance.

Additional alloying and microalloying of the Al–Cu alloys with elements with a low diffusion coefficient in aluminium helps to reduce the rate of development of diffusion processes, increases the stability of the finely dispersed θ' -phase at room and high temperatures and the stability of the fine structure at elevated temperatures, which leads to an increase in the tensile strength [1–4].

The most effective alloying additives are Cd and Ag. However, due to its extreme toxicity and danger to human health, the use of Cd in the production of alloys, as well as the operation of products made of such materials, is currently prohibited in almost all developed countries of the world, and the use of Ag significantly increases the cost of the alloy [12, 13].

Therefore, from a practical and economic point of view, it is more promising to use already known, more readily available and cheaper components of the alloy, primarily low-soluble transition elements (Mn, Zr, Ti) [2, 3, 14–18]. They form refractory intermetallides, which affect the nature of liquations in the alloy and prevent the migration of grain boundaries during the homogenization process [3]. At the same time, Zr performs not only a modifying function (as part of the intermetallide Al_3Zr), but also acts as a microalloying additive that is part of the solid solution, *i.e.*, it helps to improve both the strength and plastic properties of the alloy [3, 8, 9, 15–18]. Moreover, zirconium improves the casting and technological properties of Al–Cu alloys in the solid–liquid state and in the pre-crystallization period, in particular, by reducing the tendency of the alloy to form hot cracks [15].

In the course of earlier studies [19], the specialists of the Physico-Technological Institute of Metals and Alloys of the National Academy of Sciences of Ukraine, taking into account the trends in the use of high-strength casting Al–Cu alloys, modern environmental and economic requirements for their production [7–9], based on the use of energy of electromagnetic fields, proposed solutions to the main problems of technological processes for the preparation and casting of such alloys, in particular, as follow.

- Complex refining and magnetohydrodynamic (MHD) processing of the experimental alloy in liquid state in casting magnetodynamic installation made it possible to ensure a sufficiently high level of basic mechanical properties. Thus, the tensile strength of the experimental Al–Cu alloy was on average 80%, and the elongation was 2.5 times higher than the values required by the standards for such alloys containing strengthening additives—toxic Cd, which is prohibited for use in almost all industrial developed countries of the world, or expensive

Ag [19].

- At the same time, the level of the main technological properties of the experimental alloy—fluidity and propensity to form hot cracks—was ensured in accordance with the standards. This indicates the possibility of manufacturing from such alloys not only ingots and cast billets, but also thin-walled parts of complex configuration, obtained by various casting methods.

Priority areas for further research were also formulated, which are intended to ensure the development of the proposed solutions:

- to further increase the strength properties, it is necessary to consider the possibility of using strengthening additives—alloying (microalloying) and modifying components that can ensure the formation of the necessary alloy structure and achieve a high set of properties;

- it is necessary to study the peculiarities of introducing components into the initial melt (both in pure form and master alloys), including under conditions of electromagnetic influences;

- in connection with a possible change in the chemical composition of high-strength alloys, special attention should be paid to the issues of clarifying the modes of heat treatment of cast products in order to ensure the maximum strengthening effect.

2. EXPERIMENT PROCEDURE

2.1. Obtaining Experimental Master Alloys

It is known that the macro- and microstructure of modified alloys strongly depends on the microstructure of master alloys & ligature modifiers [15, 18]. In order to avoid the influence on the quality of experimental alloys of the used master alloys (having different chemical composition, obtained by different methods of smelting from different charge materials from different manufacturers, *etc.*), it was decided to manufacture the main master alloys (Al–Mn and Al–Zr) independently.

The Al–Mn master alloy was prepared in the magnetodynamic casting installation MDN-6A for aluminium alloys [19]. Al of technical purity and metallic Mn were used as the initial charge materials. The Mn content in the experimental master alloy was chosen for the following reasons:

- to eliminate the saturation of the melt with H₂ and its accelerated oxidation, excessive overheating of Al (more than 10% of its melting point, which is about 660°C) should not be allowed when Mn is added;

- since the Mn content in the most popular high-strength casting Al–Cu alloys is in the range of 0.35–0.80% by weight [10, 11], the Mn content of the master alloy should ensure that such values are relatively easy to achieve with relatively low weight and convenient for insert-

ing ligature portions into the alloy.

Therefore, it was decided to ensure that the Mn content in the experimental master alloy was about 4% by weight. In this case, according to the state diagram of Al–Mn [3, 4], the liquid ligature temperature will be no more than 710°C, which is about 50°C (or 7–8%) higher than the melting point of Al. In order to ensure the required residual content of Mn in the final alloy, it is necessary to add 0.12–0.25 kg of such master alloy per 1 kg of initial melt.

In the production of the Al–Mn master alloy, the main task was to ensure the rapid dissolution of manganese in aluminium with a slight overheating over the liquidus temperature, as well as the uniform distribution of Mn in Al. The magnetodynamic installation MDN-6A has wide range of capabilities to create various modes of melt circulation in its crucible and channels [19, 20]. To control the process of dissolution and stirring, it was necessary to develop a special device installed on the central mouth of the W-shaped induction channel of the magnetodynamic installation MDN-6A (Fig. 1).

For example, at the channel mouth, a graphite insert is installed under the melt level, inside which ceramic foam filter is installed, and Mn is placed on its surface in the form of pieces of 10–20 mm in size. It then passes through the filter, enters the central branch of the MDN-6A channel, exits through the lateral mouths of the W-shaped channel,

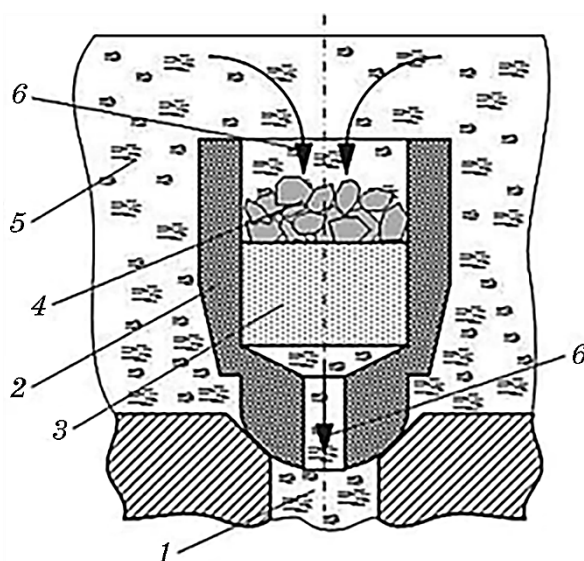


Fig. 1. Diagram of the introduction of metal Mn into Al when obtaining the Al–Mn master alloy: the mouth of the channel central branch (1), graphite body (2), ceramic foam filter (3), manganese pieces (fraction 10–20 mm) (4), aluminium melt (5), direction of melt movement (6).

mixes with the bath melt and passes through the device again. In this way, the melt is repeatedly circulated through the graphite insert with Mn along the 'liquid metal bath-channel' circuit. After complete dissolution of Mn, the master alloy was poured into ingots and further used for the preparation of experimental alloys.

As for the Al-Zr master alloy, in order to provide a strengthening effect on the structure of the processed alloy, it must contain zirconium in a solid solution with aluminium, and to modify effectively the structure, it must contain a sufficient amount of dispersed particles of Al_3Zr intermetallic compound. At the same time, the residual content of Zr in the Al-Cu alloys ranges from 0.10 to 0.40% by weight [8–11]. In industrial master alloys, the zirconium content reaches 85% by weight, but under normal conditions of melting and crystallization, the resulting intermetallides acquire a needle-like shape and a length of up to 150 μm (Fig. 2) [20]. In this form, they are not able to exert any effective modifying effect on the structure. In addition, the ligature oxidizes strongly at a temperature of about 400°C.

Therefore, in order to ensure intensive effect on liquid state of the Al-Zr master alloy, its preparation was carried out in a special crucible with a capacity of about 2 kg of aluminium melt. The crucible is equipped with a resistance-heating element (nichrome coil) with a maximum heating power of up to 2 kW. It is mounted on the pole of an electromagnetic stirrer to produce a master alloy under intense electromagnetic exposure (Fig. 3).

The preparation of the Al-master alloy was carried out as follows. In a crucible (see Fig. 3), technical purity Al was melted, overheated, and

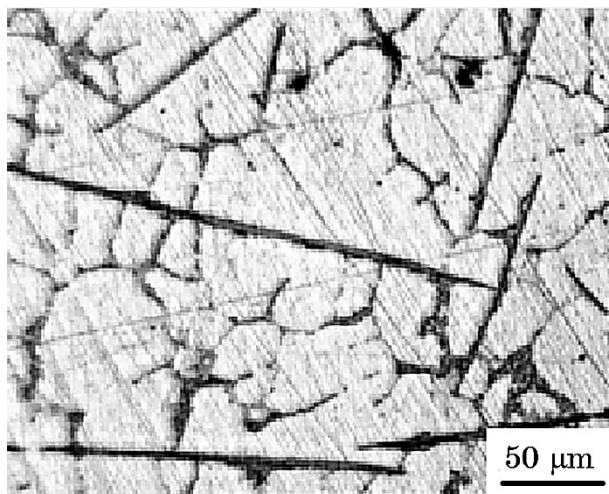


Fig. 2. Microstructure of standard (Al-85% wt. Zr) master alloy [18].

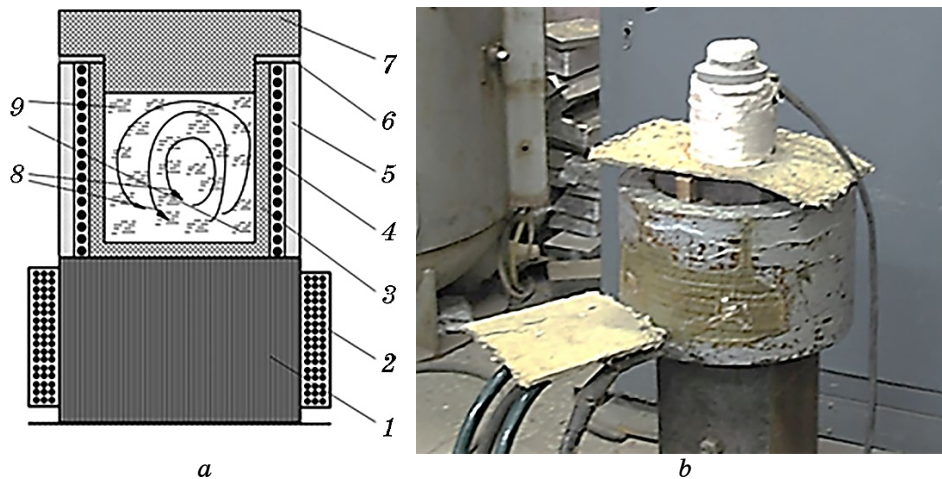


Fig. 3. Diagram (a) and appearance (b) of the Al-Zr master alloy device: electromagnetic core (1), EMF winding (2), crucible (3), heating electro-resistance element (4), thermal insulation (5), sealing gasket (6), cover (7), direction of melt mixing (8), aluminium melt (9).

then an (Al-85% wt. Zr) master alloy was added. The choice of this fraction is due to the fact that the finer material is poorly immersed in liquid Al, floats on its surface and burns. Next, the electromagnetic stirrer was switched on and the intensity of melt stirring was substantially increased. After the complete dissolution of the solid pieces, the resulting melt was poured into metal moulds heated to a temperature of 200°C. Heating of the moulds is necessary to obtain a cast surface without irregularities. At the same time, the cooling rate of the cast billets was no more than 50 K/s. Thus, batches of master alloys with a Zr content of 3%, 5% and 6% by weight, respectively, were obtained.

2.2. Features of the Heat Treatment for High-Strength Casting Al-Cu Alloys

At present, the main methods of obtaining castings for machine-building purposes from high-strength casting Al-Cu alloys are die casting and sand moulds, while additional physical effects (centrifugal forces, electromagnetic fields, ultrasound, vibration, vacuuming of the mould itself, *etc.*) can be used to improve the filling of the mould, affect the casting structure during crystallization, *etc.* [8, 9, 21, 22].

After obtaining castings, depending on the required level of properties, they must be subjected to heat treatment according to various modes: T4—homogenization for hardening; T5—homogenization for hardening and short-term (incomplete) artificial ageing;

T6—homogenization for hardening and complete artificial aging; T7—homogenization for q hardening and stabilizing tempering [2, 10, 11, 18, 22]. The goals of such heat treatment are to eliminate intracrystalline liquation that occurs during dendritic crystallization, to control the processes of dissolution of components and separation of phases, to disperse the structure, *etc.* [23].

Standardized homogenization temperature values within (527–547°C) are based on the following considerations. The upper limit shall not exceed the melting point of the eutectic of 547°C to prevent contact reflow, and the lower temperature shall be above the temperature of 527°C, at which the ultimate solubility of Cu in a solid solution of aluminium is 5% by weight.

However, taking into account the changes in the chemical composition of the experimental high-strength casting Al–Cu alloy in comparison with standard alloys, the issue of refinement, development and possible adjustment of heat treatment modes becomes important and requires separate studies.

2.3. Research Methods

The studies were carried out using metallographic, x-ray, calorimetric, resistometric and durometric analyses. Phase transformations in alloys were evaluated using durometric, resistometric and calorimetric methods. Vickers hardness was measured with TP-2 at a load of 5 kg. Calorimetric analysis was carried out differential scanning calorimetry (DSC) method using NETZSCH 404 F1 Pegasus®, in dynamic mode at heating rate of 20 K/s in temperature range of 20–780°C. Temperature intervals of aging were determined by changes in the reduced temperature coefficient of electrical resistance $\alpha_T = R^{-1}dR/dT$ at continuous heating at a rate of 3 K/min in the temperature range of 20–600°C.

Metallographic studies were carried out on the Neophot-2 optical microscope. For etching thin sections, Keller's reagent was used: HNO₃—2.5 ml, HCl—1.5 ml, HF—1 ml, H₂O—95 ml. The phase composition and structural state of the alloys were studied by x-ray diffraction analysis on the DRON-4 standard diffractometer with CuK _{α} -radiation.

3. RESULTS AND DISCUSSION

3.1. Structure of Produced Al–Zr Master Alloy

Metallographic studies of the obtained master alloy showed the following. In its structure, Al₃Zr intermetallides are observed, which have a

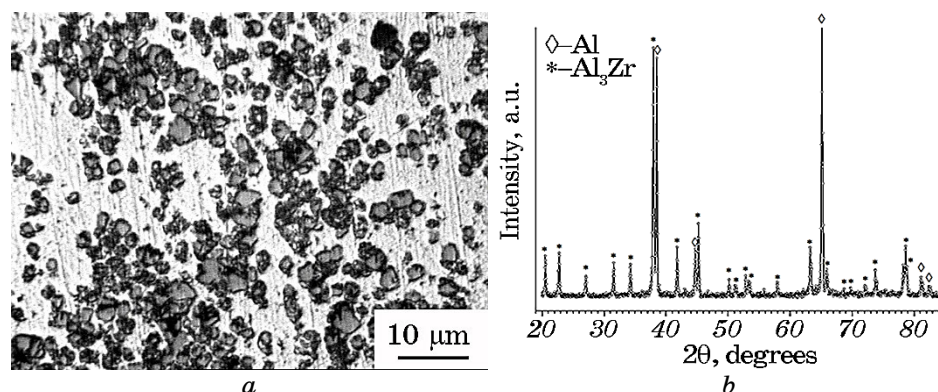


Fig. 4. Microstructure (*a*) and x-ray diagram (*b*) of the Al-5% wt. Zr master alloy.

compact shape and dimensions of predominantly 2–5 μm (Fig. 4, *a*), in contrast to needle-like intermetallides of standard master alloys up to 150 μm long (see Fig. 2). In general, the inclusions of intermetallides are evenly distributed over the volume of the sample. The diffractogram (Fig. 4, *b*) shows the presence of two phases—Al (64%) and Al_3Zr (36%). No peaks of other phases (*e.g.*, Zr, Zr_3Al , *etc.*) were detected.

It is important to emphasize that the resulting intermetallic compound is not a metastable phase, which is known to have a strong modifying effect. However, the stable phase obtained in the experiments should also be a good modifier, since it has the form of compact polyhedron with a predominant size of up to 5 μm . It is known from the theory of crystallization [5, 7] that coherent crystallization of an alloy containing a modifying particle in the form of a polyhedron occurs as follows. The addition of alloy atoms occurs first at the vertices of the polyhedron, then at its edges, and then at its faces. Since a single particle of intermetallide has many of these geometric elements, each of them creates many centres of crystallization (on average, their number is equal to the sum of the number of their vertices, edges, and faces).

3.2. Specification of Heat Treatment Modes for the Experimental Alloy

The previously obtained Al-Cu alloy [19] was used in further experiments. At the initial stage, in order to avoid metal losses and excessive energy consumption, as well as to test the efficiency of various options for MHD-processing, a scheme for small portions of the alloy was used (Fig. 3). In the alloy, which does not contain harmful (Cd) and expensive (Ag) strengthening additives, Zr was added with previously manufactured Al-Zr master alloy in modes without MHD-effects and with their application. As a result, an experimental high-strength casting

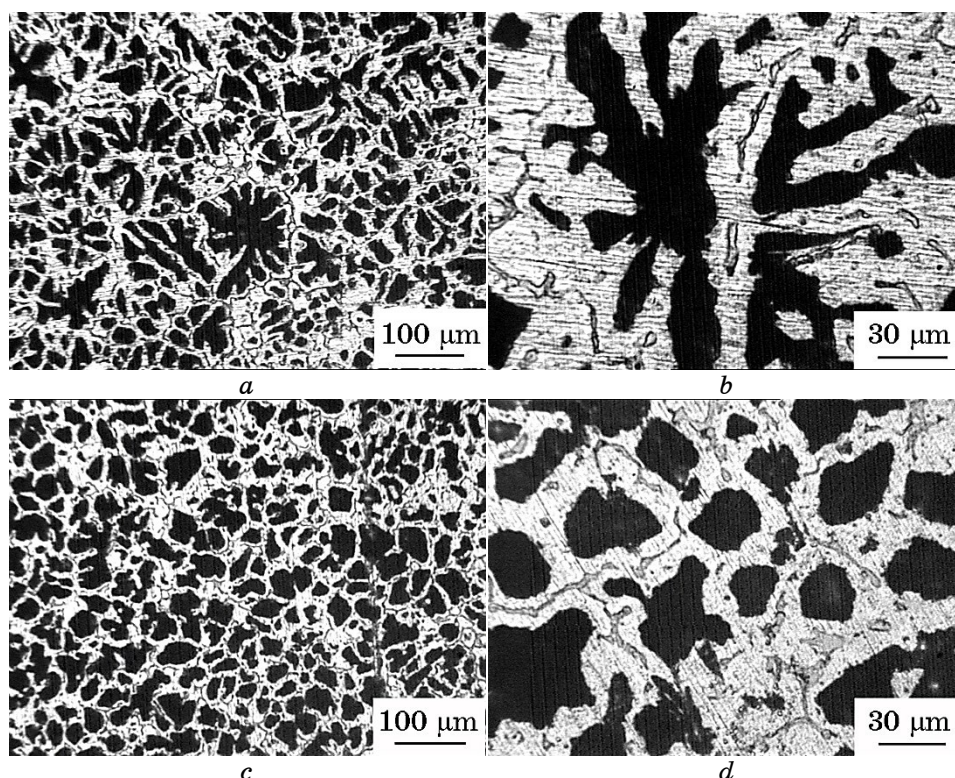


Fig. 5. Structure of the experimental high-strength casting Al-Cu alloy (in cast state): without external actions (*a, b*); under MHD-processing (*c, d*).

Al-Cu alloy was obtained with the following chemical composition, % by weight: Al—base; Cu—4.65; Mn—0.43; Ti—0.19; Zr—0.17; Si—0.18; Fe—0.06; Mg—0.01; Ni—< 0.01; Zn—< 0.01.

The microstructure of the alloy is shown in Fig. 5. It is absolutely identical to the structure of the initial casting alloy Al-Cu of a similar chemical composition (but without Zr) obtained in the magnetodynamic casting installation MDN-6A using electromagnetic actions and MHD-effects [19].

For example, in the absence of processing, the alloy in the cast state has a dendritic structure, and after MHD-processing, the dendrites acquire an almost globular cellular structure. This unequivocally testifies to the effectiveness of such an impact on the liquid alloy in order to control its structure and properties in the solid state, confirms the correctness of theoretical prerequisites and technical solutions, as well as the technological reproducibility of the results.

To eliminate the intracrystalline liquation that occurs during dendritic crystallization, the alloy was subjected to high-temperature an-

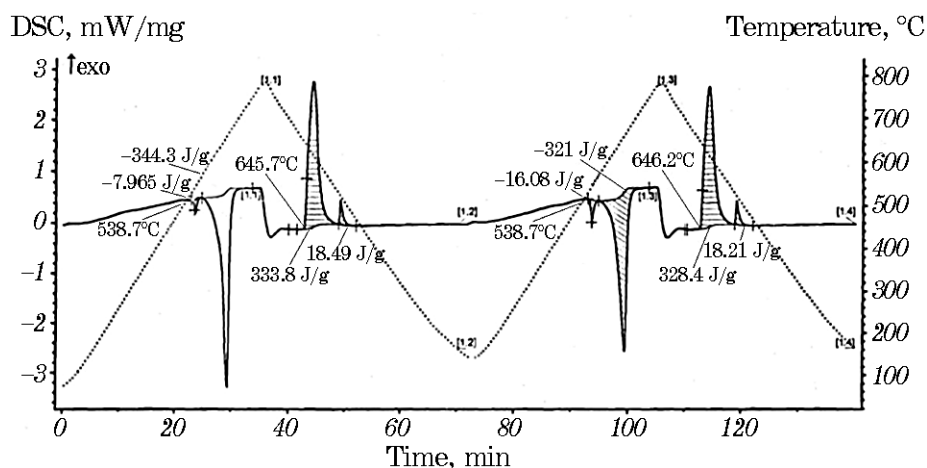


Fig. 6. DSC scans of experimental high-strength casting Al-Cu alloy registered during two heating and cooling cycles of the alloy in temperature range of 20–780°C.

nealing (homogenization for hardening). Studies of the structural state of the experimental alloy during homogenization under standard modes showed the presence of melting along the grain boundaries. In order to refine the homogenization modes using the differential scanning calorimetry (DSC) method, an analysis of changes in thermal effects over two periods of two years was carried out. Cycles of continuous heating and cooling of the alloy in the temperature range from 20°C to 780°C, and a low-temperature reflow peak at a temperature of 538.7°C was detected (Fig. 6).

As follows from metallographic studies (Fig. 7, *a, b*), after homogenization (annealing) for hardening according to the standard mode (535°C for 5 hours) the hereditary crystallization structure is preserved: the excess phase of Al_2Cu at the grain boundaries does not dissolve, the grain size does not increase, but melting is observed at the grain joints (black areas in Fig. 7, *b*). Transition to two-stage mode with an initial temperature increase to 545°C (Fig. 7, *c*) is accompanied by the dissolution of the Al_2Cu phase and the migration of grain boundaries. A new two-stage homogenization at low temperatures was proposed: annealing 510°C, 2 hours + 530°C, 10 hours, which made it possible to prevent melting along the grain boundaries (Fig. 7, *d*).

After homogenization, the samples were quenched into water. To characterize the degree of homogeneity of the solid solution and its ability to age in different annealing temperature ranges, the temperature coefficient of electrical resistance α_T at continuous heating at a rate of 3 K/min in the temperature range from 20°C to 500°C was measured. Resulting dependencies are given at Fig. 8, *a*.

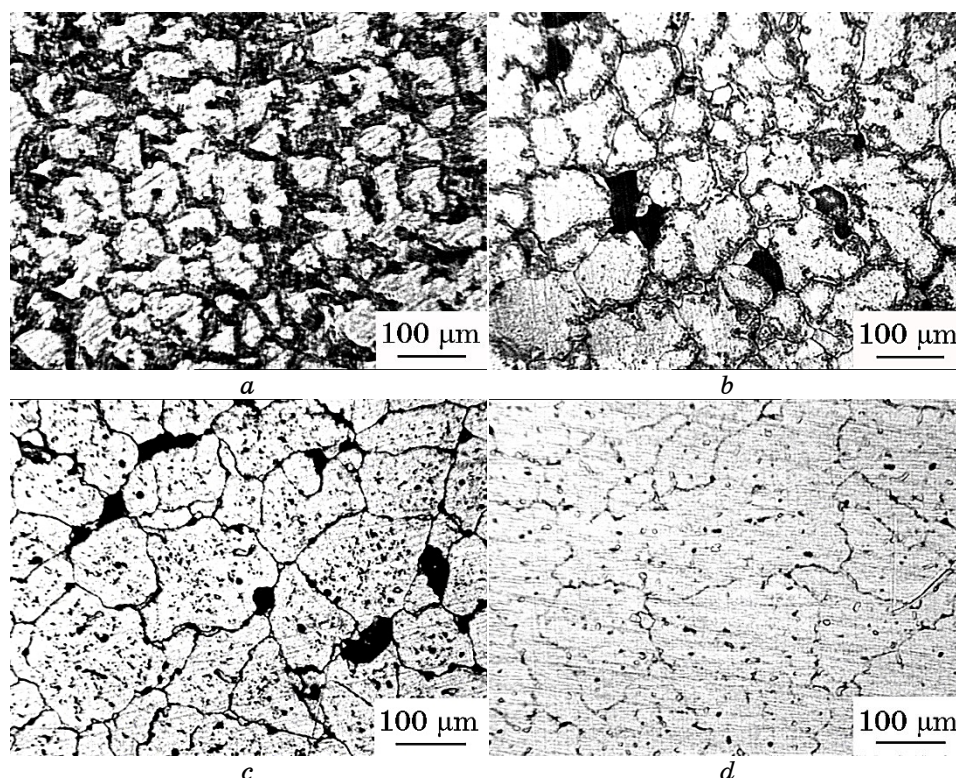


Fig. 7. Microstructure of experimental alloy: initial alloy (*a*); standard homogenization (annealing) at $T = 535^{\circ}\text{C}$, 5 hours (*b*); two-stage standard homogenization (annealing) at 535°C , 5 hours + 545°C , 5 hours (*c*); proposed mode—two-stage homogenization (annealing) 510°C , 2 hours + 530°C , 10 hours (*d*).

After homogenization (at 510°C , 2 hours + 530°C , 10 hours), a minimum appears on the curve, which indicates supersaturation of the Cu matrix. The parameters of the peak, the temperature of the minimum, its width and amplitude characterize the kinetics of the release of phases of the Al_2Cu type during dynamic aging in the process of continuous heating.

For the selection of isothermal aging modes, isochrones were constructed in the temperature range of $100\text{--}230^{\circ}\text{C}$ for 5 and 10 hours of aging (Fig. 8, *b*). The ascending branch characterizes coalescence processes, which are accompanied by a decrease in the density of Al_2Cu particles and, accordingly, a drop in strength.

Based on the analysis of the above data, the following heat treatment mode was proposed for further studies of experimental high-strength casting Al–Cu alloys: two-stage homogenization (annealing)

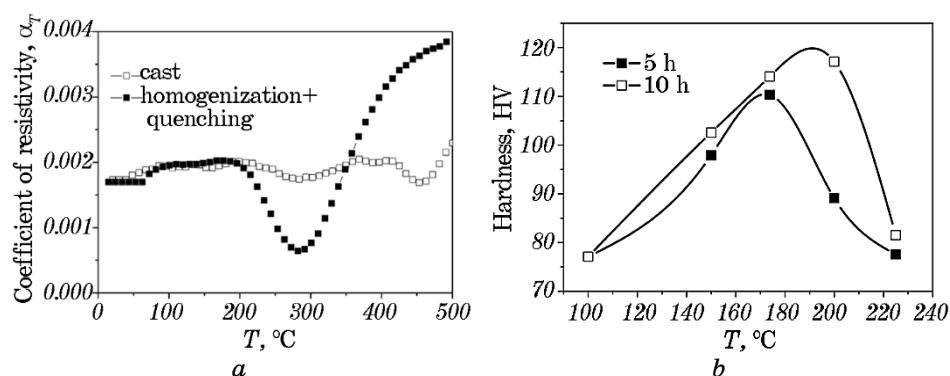


Fig. 8. Change in the temperature coefficient of electrical resistance of experimental high-strength alloy in cast and hardened states after homogenization (a) and hardness at isochronal ageing (b).

for hardening (510°C , 2 hours + 530°C , 10 hours), hardening into water from the homogenization temperature and subsequent aging at 190°C for 10 hours.

4. CONCLUSIONS

Thus, in the development of the initiated research, the technological foundations for the preparation of master alloys for the production of high-strength casting Al–Cu alloys, which do not contain harmful (Cd) and expensive (Ag) additives, were developed.

Due to some changes in the phase composition of such alloys, the modes of their heat treatment have been specified.

The purpose of further research is to select strengthening additives instead of Cd and Ag, which will significantly increase the strength properties of such alloys. It should be based on an approach that meets the following requirements: 1) the dispersed structure of the alloy already in the cast state; 2) high volume fraction of aluminides; 3) tendency to spheroidize (without coarsening) the structure during annealing.

Among the possible strengthening additives, based on world experience, the most interesting are transition metals, primarily rare earth metals (Sc, Y, La and lanthanides), as well as elements that are included along with Cd in the so-called ‘triad’ of low-melting and low-soluble elements in Al, namely Sn and In, which are able to modify the processes of nucleation and coalescence of the strengthening metastable θ' -phase.

The work was carried out within the framework of projects of competitive research programs of the National Academy of Sciences of

Ukraine. The authors are grateful to Prof. A. M. Verkhovlyuk, Head of the Department of Physical Chemistry of Alloys of the PTIMA, N.A.S. of Ukraine, for his assistance in conducting the DSC analysis of the experimental alloy.

REFERENCES

1. I. J. Polmear, *Light Alloys: From Traditional Alloys to Nanocrystals / Fourth Edition* (United Kingdom: Elsevier Butterworth-Heinemann: 2006).
2. *Mechanical Engineering: Vol. II-3: Non-Ferrous Metals and Alloys. Composite Metallic Materials* (Ed. I. N. Friedlander) (Moskva: Mashinostroenie: 2001) (in Russian).
3. *Aluminium. Properties and Physical Metallurgy: A Handbook Lane* (Ed. J. Hatch) (Metals Park, Ohio: American Society for Metals: 1989).
4. *Condition Diagrams of Binary Metallic Systems* (Ed. N. P. Lyakishev) (Moskva: Mashinostroenie: 1996–2000) (in Russian).
5. *GOST 1583-93. Casting Aluminium Alloys: Specifications* (in Russian).
6. E. A. Chernyshov, *Casting Alloys and Their Foreign Analogues* (Moskva: Mashinostroenie: 2006) (in Russian).
7. I. F. Kravchenko, *Visn. Nac. Acad. Nauk Ukr.*, **6**: 47 (2021) (in Ukrainian).
8. L. Kniewallner, M. Rafetzeder, B. Stauder, M. Djurdjevic, und F. J. Feikus, *Entwicklung und Anwendung einer AlCu basierten Hochleistungsgusslegierung für Zylinderkuppe*, VDI Berichte 2254., Giesstechnik im Motorenbau 2015, (Magdeburg, 10–11. February 2015), p. 115.
9. M. Rafetzeder, B. Stauder, M. B. Djurdjevic, L. Kniewallner, und F. J. Feikus, *Potential einer AlCu-basierten Gusslegierung für Hochleistungs-Zylinderköpfe*, 59 Österreichische Giessereitagung, 23/24 April 2015, Leoben, Giesserei Rundschau 62 (2015) Heft 5/6, p.147.
10. *ASM Specialty Handbook. Aluminum and Aluminum Alloys* (Ed. J. R. Davis) (ASM International–The Materials Information Society: 1993).
11. Ch. Schmitz, *Handbook of Aluminium Recycling: Fundamentals Mechanical Preparation Metallurgical Processing Plant Design* (Vulkan-Verlag: 2006).
12. <http://www.kbmaffilips.com> is the website of KBM Affilips (Netherlands–Belgium).
13. <http://www.lityo.com.ua> is the website of Soyuz-Castye (in Russian).
14. *Aviation and Space Materials and Technologies* (Ed. V. A. Boguslaev) (Zaporizhzhia: MotorSich Publishing House: 2009) (in Russian).
15. V. Z. Kutsova et al., *Aluminum and Aluminum-Based Alloys* (Dnipropetrovsk: Porogi Publishing House: 2004) (in Ukrainian).
16. *Handbook of Aluminum: Vol. 1 & 2* (Eds. George E. Totten and D. Scott MacKenzie) (CRC Press–Taylor & Francis Group: 2003).
17. J. Gilbert Kaufman, *Introduction to Aluminum Alloys and Tempers* (ASM International: 2000)
18. *Encyclopedia of Aluminum and Its Alloys. Two-Volume Set* (Print) (Eds. George E. Totten, Murat Tiryakioglu, and Olaf Kessler) (CRC Press–Taylor and Francis Group: 2018).
19. O. M. Smirnov, O. D. Rud, V. N. Fikssen, Yu. P. Skorobagatko, T. O. Monastyrskya, M. S. Goryuk, A. Yu. Semenko, and O. V. Yashchenko,

- Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **45**, No. 9: 1125 (2023).
20. V. I. Dubodelov, V. N. Fikssen, A. V. Yashchenko, N. A. Slazhnev, Yu. P. Skorobogatko, and M. S. Goryuk, *Protsessy Litya*, **6**: 48 (2013) (in Russian).
 21. D. G. Eskin, *Physical Metallurgy of Direct Chill Casting of Aluminum Alloys / Series 'Advances in Metallic Alloys'* (CRC Press–Taylor & Francis Group: 2008).
 22. V. I. Dubodelov, V. N. Fikssen, A. L. Berezina, M. S. Goryuk, T. A. Monastyrskaya, A. V. Yashchenko, N. A. Slazhnev, Yu. P. Skorobogatko, and A. V. Kotko, *Protsessy Litya*, **4**: 62 (2014) (in Russian).
 23. J. R. Kissell and Robert L. Ferry, *Aluminum Structures: A Guide to Their Specifications and Design* (John Wiley & Sons Inc.: 2002).

PACS numbers: 64.70.dg, 65.40.gd, 81.05.Bx, 81.30.Fb, 81.40.Ef, 81.40.Pq, 89.20.Bb

Створення рівняння щодо визначення втрат потенційної резистивності безперервно литої заготовки впродовж циклу

О. М. Хорошилов

*Українська інженерно-педагогічна академія,
вул. Університетська, 16,
61003 Харків, Україна*

Робота стосується визначення складових частин упорядкованого та неупорядкованого процесів, що відбуваються під час циклічного руху заготовки та за їхньою допомогою дослідити як впливають технологічні параметри безперервного лиття на втрату потенційної резистивності заготовки. Розроблено методику, за якою було створено вектори дій упорядкованих і неупорядкованих процесів, що дало змогу створити рівняння щодо визначення втрати потенційної резистивності ΔR_{zt} заготовки впродовж циклу за допомогою підсумування скалярних величин проєкцій векторів на осі заготовки неупорядкованих $L_{рух}^B$ і упорядкованих процесів ξ_{Γ}^B для точки В, за допомогою співвідношення проєкцій скалярних величин головних векторів неупорядкованих $L_{рух}^B$ і упорядкованих $\xi_{\sigma_{ТВ}}^B$ процесів для точки В визначено коефіцієнт корисної дії упорядкованих процесів. Таким чином, в роботі визначено складові частки як упорядкованих, так і неупорядкованих процесів і вплив на них технологічних параметрів процесу безперервного лиття, що дало змогу: визначити, за яких умов та яким чином технологічні процеси впливають на показник втрати потенційної резистивності ΔR_{zt} , визначити за яких умов маємо змогу зменшити показник ΔR_{zt} або зробити його сталою величиною. В роботі також наведено, як впливають технологічні параметри процесу безперервного лиття на такі складові твердіння заготовки як швидкість кристалізації ξ за нормального перебігу часу, на коефіцієнт твердіння $k_{ТВ}$ і на втрату ΔR_{zt} .

Corresponding author: Oleh Mykolayovych Khoroshylov
E-mail: Olegkhoroshilov2020@gmail.com

*Ukrainian Engineering Pedagogics Academy,
16 Universytetska Str., UA-61003 Kharkiv, Ukraine*

Citation: O. M. Khoroshylov, Creation of an Equation for Determining the Loss of Potential Resistivity of a Continuously Cast Billet during the Cycle, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, 46, No. 6: 575–590 (2024) (in Ukrainian).
DOI: [10.15407/mfint.46.06.0575](https://doi.org/10.15407/mfint.46.06.0575)

Ключові слова: втрата резистивності заготовки, упорядковані та неупорядковані процеси, швидкість твердіння товщі шару отверділої заготовки, коефіцієнт твердіння заготовки.

The work is concerned with determining the constituent parts of the ordered and disordered processes, which occur during the cyclic movement of the billet, and with their use, investigating how the technological parameters of continuous casting affect the loss of the potential resistivity of the billet. A technique is developed, according to which action vectors of the ordered and disordered processes are created that made it possible to create the equation to determine the loss of potential resistivity ΔR_{zt} of the billet during the cycle by summing the scalar values $L_{\text{pyx}}^{\text{B}}$ of vector projections on the billet axis of the disordered and ordered processes ξ_{Γ}^{B} for point B; using the ratio of the projections of the scalar values $L_{\text{pyx}}^{\text{B}}$ of the main vectors of the disordered and ordered processes $\xi_{\text{TB}}^{\text{B}}$ for point B, the efficiency coefficient of ordered processes is determined. Thus, the work defines the constituent parts of both ordered and disordered processes and the influence on them of the technological parameters of the continuous casting process that made it possible to determine under which conditions and how technological processes affect the indicator of loss of potential resistivity ΔR_{zt} , to determine under which conditions we can reduce the ΔR_{zt} indicator or make its value constant. The paper also shows how the technological parameters of the continuous casting process affect such components of the billet hardening as the crystallization rate $\dot{\xi}$ during the normal course of time, the hardening coefficient k_{TB} and the loss of ΔR_{zt} .

Key words: loss of resistivity of the billet, ordered and disordered processes, rate of hardening of the thick of the hardened billet layer, coefficient of hardening of the billet.

(Отримано 5 грудня 2023 р.; остаточна версія — 11 березня 2024 р.)

1. ВСТУП

Для визначення ізотерми фронту кристалізації циклічного руху безперервно литої заготовки застосуємо відоме рівняння [1]:

$$\xi = k_{\text{TB}} \sqrt{t_{\text{ц}}}, \quad (1)$$

де ξ — товщина шару твердої фази заготовки в момент часу $t_{\text{ц}}$ [м], k_{TB} — коефіцієнт твердіння (кристалізації) металів і сплавів [м/с^{1/2}], $t_{\text{ц}}$ — тривалість циклу [с].

В роботі [2] наведено рівняння щодо визначення швидкості кристалізації заготовки впродовж часу t :

$$\frac{\delta \xi}{\delta t} = \dot{\xi} = \frac{K}{2\sqrt{t}} \text{ або } \dot{\xi} = \frac{k_{\text{TB}}}{2\sqrt{t_{\text{ц}}}}, \quad (2)$$

де ξ та $\dot{\xi}$ — товщина шару, що затвердів (закристалізувався) впродовж циклу, та швидкість кристалізації заготовки, t — час кристалізації (для наших досліджень він дорівнюватиме тривалості циклу: $t = t_{\text{ц}}$), K — коефіцієнт, який згідно з рівнянням (1) приймемо за $k_{\text{ТВ}}$, тобто $K = k_{\text{ТВ}}$.

В роботі [3] було застосовано експериментальні дані стосовно визначення траєкторії твірних ліній твердіння заготовки з бронзи марки БрО5Ц5С5, яких було одержано методом виливання рідкої фази з лунки заготовки.

В роботі [4] було розроблено математичний модель для розрахунку положення вершини А параболи траєкторії твірних ліній у кристалізаторі горизонтальної машини безперервного лиття заготовок (ГМБЛЗ) (рис. 1). В роботі [4] було завдання визначити віддаль ΔX від вершини А параболи 7 до вихідного торця кристалізатора 6 і підтримувати деяку задану віддаль в залежності від технологічних параметрів процесу безперервного лиття.

З іншого боку є проблема щодо пониження механічних властивостей безперервно литих заготовок з деяких матеріалів. Так, в робо-

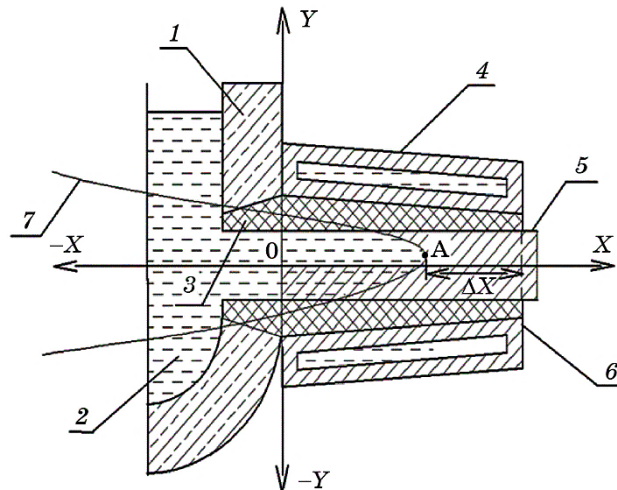


Рис. 1. Вузол твердіння (кристалізації) ГМБЛЗ із мідних стопів [3]: 1 — корпус металоприймача, 2 — рідкий розтоп, 3 — графітова втулка кристалізатора, 4 — кожух з водяним охолодженням для примусового відбору тепла від заготовки, 5 — заготовка, що затверділа, 6 — вихідний торець кристалізатора, 7 — траєкторія твірних ліній.

Fig. 1. Hardening (crystallization) unit of HCCM for copper alloys [3]: 1 is body of the metal receiver, 2 is liquid melt, 3 is graphite sleeve of the crystallizer, 4 is casing with water cooling for forced removal of heat from the hardening node, 5 is hardened billet, 6 is the outlet end of the crystallizer, 7 is the trajectory of the creative lines.

тах [5–8] показано дослідження різних варіантів резистивності заготовок. А в роботах [9–12] наведено різні методи вдосконалення процесу безперервного лиття щодо поліпшення якості заготовок.

Метою даної статті є розв'язання наступних задач. 1. Визначити, що являють собою упорядковані та неупорядковані процеси, які відбуваються під час формоутворення заготовки на ГМБЛЗ, і з яких складових частин складаються ці процеси. 2. Створити рівняння для розрахунку втрати потенційної резистивності заготовки ΔR_{zt} на основі порівняння результату дій упорядкованих і неупорядкованих процесів. 3. За допомогою рівняння визначити вплив окремих складових частин неупорядкованого процесу (НП) під час безперервного лиття мідних стопів на швидкість втрати потенційної резистивності заготовки ΔR_{zt} . 4. Визначити умови процесу безперервного лиття для перетворення коефіцієнта твердіння $k_{тв}$ зі сталої величини на змінну (тобто перетворення у швидкість твердіння заготовки в часі, що підкоряється закону квадратного кореня). 5. На основі співвідношення проєкцій скалярних величин векторів неупорядкованих та упорядкованих процесів створення рівняння щодо визначення коефіцієнта корисної дії твердіння заготовки впродовж циклу.

2. ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНІ ТА ТЕОРЕТИЧНІ МЕТОДИКИ

Зазначимо припущення, зроблені в статті.

1. Результатом дії упорядкованого процесу формоутворення заготовки є кристалізація розтопу за рівнянням (1).

2. У результаті дії НП виникає ентропія за рахунок поширення тепла в заготовці, яке виникає через подолання сили тертя ковзання (СТК).

3. Показниками НП є швидкість $V_{рух}$, тривалість $t_{рух}$ і величина просування заготовки в циклі $L_{рух}$, які зв'язані рівнянням:

$$L_{рух} = V_{рух} t_{рух}, \quad (3)$$

де $L_{рух}$ — просування (за напрямом) заготовки в циклі [м], $V_{рух}$ [м/с] і $t_{рух}$ [с] — скалярні величини швидкості та тривалості руху заготовки в циклі (рис. 2).

4. Показниками упорядкованого процесу (УП) є величина отверділого шару заготовки $\xi_{тв}$ (1), коефіцієнт твердіння $k_{тв}$ і тривалість циклу $t_{ц}$, яка підкоряється закону квадратного кореня ($[с^{1/2}]$).

5. Вільна енергія, яка залишилася в заготовці після формоутворення в процесі безперервного лиття потенційно може бути витраченою на опір руйнуванню (резистивність) заготовки під час випробування на розтяг тощо. Тому вільну енергію в даному випадку можемо умовно назвати енергією потенційної резистивності. А втра-

ти цієї енергії впродовж циклу будемо ідентифікувати як втрату потенційної резистивності заготовки впродовж циклу та позначатимемо її як R_{zt} .

6. Звідси випливає, що ΔR_{zt} заготовки впродовж циклу може бути визначено у вигляді рівняння за результатом підсумовування скалярних величин проекцій різноспрямованих векторів упорядкованого та неупорядкованого процесів на горизонтальну вісь заготовки.

2.1. Наслідки, які відбуваються в результаті дій упорядкованих і неупорядкованих процесів під час формоутворення заготовки в кристалізаторі машини безперервного лиття

Вузол кристалізації (ВК) горизонтальної машини безперервного лиття заготовок (ГМБЛЗ) можемо назвати системою, в якій здійснюються як УП, так і НП. Загальну конструкцію ВК ГМБЛЗ наведено в роботі [3].

З таблиці 1 випливає наступне: УП визначається за експериментальними даними за наявності товщини отверділої корки заготовки (рис. 2); під час циклічного руху заготовки в кристалізаторі ГМБЛЗ за умов подолання СТК виникає НП ентропії — необоротне поширення тепла з ланок тертя по об’єму заготовки.

В даному випадку будемо досліджувати взаємопов’язані УП та НП, які можуть мати різноспрямовані вектори.

ТАБЛИЦЯ 1. Причинно-наслідкові зв’язки у процесах, які відбуваються в заготовці, що твердіє в кристалізаторі ГМБЛЗ.

TABLE 1. Cause-and-effect relations in processes, which are found in billet that solidifies in the crystallizer of HSCM.

Дії, які передують процесам	Процеси, на які витрачається енергія системи	Процеси, які відбуваються в заготовці	Наслідки дії вказаних процесів
Процесу твердіння передуює природній і примусовий відбір тепла від заготовки	Частина вільної енергії системи перетворюється в енергію твердіння (кристалізації) $E_{кр}$	Відбувається процес твердіння завдяки примусовому видаленню теплоти з заготовки за допомогою кристалізатора	Позитивні наслідки: наростає товща шару твердої фази заготовки ξ
Процесу ентропії передуює тертя в парі заготовка–кристалізатор під час подолання СТК	Частина вільної енергії системи перетворюється в теплоту та необоротно поширюється в заготовці	Відбувається неупорядкований процес (необоротного поширення тепла–ентропії E_{Ts}) в заготовці	В наслідок додаткового потрапляння тепла у заготовку понижується швидкість ξ її твердіння

2.2. Створення енергетичного рівняння, що описує результат дії УП та НП під час циклічного руху заготовки в кристалізаторі машини безперервного лиття

Для процесу безперервного лиття будемо відстежувати зміну енергій системи ВК ГМБЛЗ в залежності від зміни технологічних параметрів процесу безперервного лиття. Уявімо, що вільна енергія системи витрачається на наступні процеси:

$$E^{**} = E_{кр} - TS, \quad (4)$$

де E^{**} — вільна енергія системи ВК, $E_{кр}$ — частка енергії системи, витрачена на кристалізацію заготовки УП, T — абсолютна температура [К], TS — «енергія ентропії», яка витрачається на НП, тобто створення та необоротне поширення тепла у заготовці.

Тепло в заготовці виникає в результаті тертя поверхонь заготовки та кристалізатора.

Вільну енергію системи E^{**} далі будемо ідентифікувати як потенційну енергію резистивності до повного руйнування заготовки, яка може витрачатися під час випробування зразків за розтягання:

$$E^{**} = E(R_{zt}), \quad (5)$$

де $E(R_{zt})$ — енергія резистивності.

Зробимо припущення, що решту вільної енергії системи E^{**} можна ідентифікувати як потенційну резистивність заготовки R_{zt} , що може бути витрачена на опір заготовки під час її випробування до руйнування.

В континуальній теорії пошкоджуваності наведено, що величина $(1 - \omega)$ є ефективним показником для визначення реологічного стану конструкційного матеріалу [10]. В нашому випадку безрозмірний показник $(1 - \omega)$ є безрозмірним параметром резистивності, тобто потенційною мірою опору під час руйнування заготовки R_{zt} :

$$1 - \omega = R_{zt}, \quad (6)$$

де ω — безрозмірний параметр пошкоджуваності, R_{zt} — параметр резистивності, який в нашому випадку визначимо складовим показником міри втрати потенційної резистивності заготовки під час її формоутворення.

Виходячи з рівнянь (3) та (4) визначимо часткову втрату потенційної енергії резистивності за один цикл в системі ВК:

$$\Delta E(R_{zt}) = E_{кр} - TS, \quad (7)$$

де $\Delta E(R_{zt})$ — часткова втрата потенційної енергії резистивності в

заготовці впродовж циклу.

В даній статті в енергетичній системі ВК визначимо три енергетичних складових, зміни яких будемо досліджувати: вільна енергія, яка виникає в заготовці від початку її формоутворення та витрачається на УП та НП, частина вільної енергії, яка витрачається на процес кристалізації (УП), частина вільної енергії, яка витрачається на тепло, що виникає через подолання СТК.

Крім того, на основі допущення було створено рівняння (5), яке свідчить про те, що решта вільної енергії є потенційною енергією опору руйнуванню (тобто потенційною енергією резистивності).

Далі R_{st} будемо визначати показником втрати потенційної резисти-

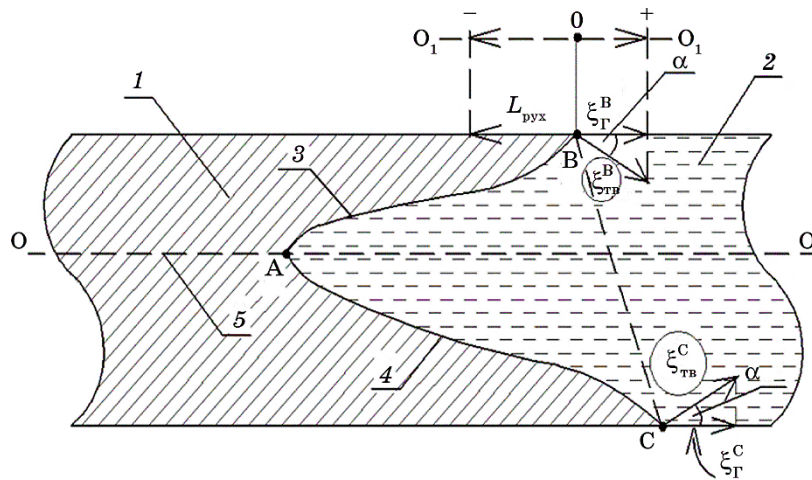


Рис. 2. Схема дії УП та НП в заготовці на ділянці кристалізації: 1 — тверда частина заготовки, 2 — рідкий стоп бронзи марки Бр05Ц5С5, 3 та 4 — верхня та нижня твірні лінії фронту кристалізації твердого металу, 5 — центральна вісь заготовки, яку спрямовано в горизонтальному напрямку, α — кут, розташований між векторами ξ_{TB}^B та проекцією скалярної величини ξ_{Γ}^B , В — точка контакту кристалізатора та заготовки (ділянка з якої вимірюємо величини ξ_{TB}^B і ξ_{Γ}^B в кінці циклічного руху заготовки), ξ_{TB}^B — вектор першого (із зовні) отверділого шару заготовки в точці В, О-О — теплова вісь заготовки, О₁-О₁ — вісь, паралельна тепловій осі заготовки.

Fig. 2. Scheme of action of OP and DP in the billet at the crystallization site: 1 is solid part of the billet, 2 is liquid bronze alloy of the Бр05Ц5С5 brand, 3 and 4 are upper and lower generating lines of the solid-metal crystallization front, 5 is the central axis of the billet, which is directed along the horizontal direction, α is the angle between the vectors ξ_{TB}^B and the projection of the scalar ξ_{Γ}^B value, В is the point of contact between the crystallizer and the billet (the area, from which we measure the values ξ_{TB}^B and ξ_{Γ}^B at the end of the cyclic movement of the billet), О-О is the thermal axis of the billet, О₁-О₁ is the axis parallel to the thermal axis of the billet.

вности заготовки впродовж одного циклу руху заготовки за рівнянням (7).

Таким чином, на основі визначення конкретних УП та НП було створено рівняння (4) щодо розподілу вільної енергії системи на дії цих процесів.

2.3. Методика розташування скалярних величин різноспрямованих векторів УП та НП на тепловій (або центральній) осі заготовки

Під час циклічного руху заготовки у кристалізаторі здійснюються наступні процеси: УП — це твердіння заготовки, яке утворюється за рахунок примусового відбору тепла від поверхні заготовки за законом твердіння, що відбувається за рівнянням (1); НП пов'язується з подоланням СТК, що приводить до виділення та необоротного поширення тепла в заготовці, що впливає на УП шляхом зменшення швидкості процесу кристалізації (табл. 1).

Робимо припущення, що для розрахунку втрати потенційної резистивності ΔR_{zt} заготовки необхідно: створити систему оцінки величин векторів УП та НП в однаковій розмірності та на одній осі координат (наприклад на горизонтальній осі заготовки) ГМБЛЗ, підсумувати скалярні величини векторів на горизонтальній осі; а результатом буде втрата показника ΔR_{zt} впродовж одного циклу руху заготовки.

Головний результат УП ξ буде вимірюватися лінійним розміром за рівнянням (1) або за рівнянням:

$$\xi = \dot{\xi} t_{\text{ц}}. \quad (8)$$

де $\dot{\xi}$ — швидкість зростання величини отверділого шару (складова частина УП) заготовки, наведена в роботах [2, 3], [м/с].

Головний результат дії НП ідентифікуємо просуванням заготовки в кристалізаторі ($L_{\text{рух}}$). Рівняння (3) носить дисипативний характер, який проявляється в наступному: під час руху заготовки в кристалізаторі виникає тертя в парі «заготовка–кристалізатор» і виділяється теплота, яка потім необоротно поширюється в заготовці, знижуючи водночас швидкість кристалізації.

Згідно з рисунком 2, вектор твердіння в точці В $\xi_{\text{ТВ}}^{\text{В}}$ спрямований перпендикулярно до твірної лінії в точці В, а проекція вектора твердіння на горизонтальну вісь буде мати скалярну величину $\xi_{\text{Г}}^{\text{В}}$ на осі, яка паралельна тепловій осі заготовки О–О. Якщо використаємо кут α між векторами $\xi_{\text{ТВ}}^{\text{В}}$ і $\xi_{\text{Г}}^{\text{В}}$, то скалярна величина твердіння заготовки в горизонтальному напрямку для точки В (рис. 2) буде визначатися так:

$$\xi_{\text{Г}}^{\text{В}} = \xi_{\text{ТВ}}^{\text{В}} \cos \alpha. \quad (9)$$

З рисунку 2 випливає, що за допомогою рівняння (3) можемо визначити величину просування заготовки $L_{\text{рух}}^{\text{B}}$ впродовж циклу для точки В.

За допомогою рівняння (1) визначимо величину товщини отверділого шару заготовки $\xi_{\text{ТВ}}^{\text{B}}$ впродовж циклу ($t_{\text{ц}}$), а за допомогою рівняння (9) для точки В розрахуємо скалярну величину $\xi_{\text{Г}}^{\text{B}}$ вектора твердіння на тепловій осі заготовки. Тобто за значення кута α (рис. 2), яке в даному випадку дорівнює 30° , випливає, що внесок енергії системи в горизонтальну складову процесу твердіння дорівнює приблизно 50%.

2.4. Створення рівняння визначення втрати потенційної резистивності заготовки (ΔR_{zt}) в процесі безперервного лиття

Підсумуємо горизонтальні проекції на вісь О–О заготовки круглого поперечного перерізу для визначення втрати показника ΔR_{zt} впродовж циклу (рис. 2). Відносно точки В на осі О–О розташуємо скалярні величини проекції (показник НП $L_{\text{рух}}^{\text{B}}$) та проекцію УП $+\xi_{\text{Г}}^{\text{B}}$.

За аналогією з рівнянням (6) проведемо підсумовування величин проекцій скалярних величин УП та НП й одержимо втрату потенційної резистивності впродовж циклу ΔR_{zt} за рівнянням

$$\Delta R_{zt} = K(\xi_{\text{Г}}^{\text{B}} \cos \alpha - L_{\text{рух}}^{\text{B}}), \quad (10)$$

де K — коефіцієнт [1/м], $\xi_{\text{Г}}^{\text{B}} = k_{\text{ТВ}} \sqrt{t_{\text{ц}}}$.

Таким чином, визначено, що результати дії УП та НП мають однакову розмірність (метри). В такому випадку показник ΔR_{zt} можна визначити як результат підсумовування скалярних величин проекцій різноспрямованих векторів УП $\xi_{\text{Г}}^{\text{B}}$ та НП $L_{\text{рух}}^{\text{B}}$ на горизонтальній осі заготовки (рис. 2).

2.5. Роль проекцій скалярних величин векторів на горизонтальну вісь заготовки у визначенні коефіцієнта корисної дії УП безперервного лиття

Якщо вектор руху заготовки $L_{\text{рух}}$ з точки В спрямований паралельно осі заготовки, то вектор твердіння заготовки $\xi_{\text{ТВ}}^{\text{B}}$ спрямований з цієї ж точки під кутом 90° до траєкторій твірної лінії (3 на рис. 2). Тобто скалярна величина вектора $\xi_{\text{ТВ}}^{\text{B}}$ на осі заготовки має горизонтальну складову $\xi_{\text{Г}}^{\text{B}}$.

З рисунку 2 випливає, що точка В на твірній лінії (3 на рис. 2) являє собою співвідношення УП та НП під час твердіння заготовки для конкретної тривалості твердіння (одного циклічного руху заготовки).

Звідси випливає, що відношення скалярних величин УП та НП для точки В можливо перетворити в коефіцієнт корисної дії за допомогою співвідношення

$$\eta_B = \frac{\xi_{ТВ}^B}{L_{пyx}^B} - 100\%, \quad (11)$$

де η_B — коефіцієнт корисної дії УП (твердіння заготовки в точці В) в порівнянні з НП (ентропії) за умов, що на ці процеси виділялося однакову та достатню кількість енергії з вільної енергії системи, $\xi_{ТВ}^B$ — результат дії УП (просування фронту твердіння заготовки) впродовж циклу [м], $L_{пyx}^B$ — результат дії НП (просування заготовки впродовж циклу) за виділення та поширення тепла в заготовці [м].

2.6. Роль горизонтальних проєкцій скалярних величин векторів у визначенні втрати потенційної резистивності заготовки впродовж циклу

В рівняння (10) замість ξ_{Γ}^B підставимо його значення для точки В з (1) $\xi_{\Gamma}^B = k_{ТВ} \sqrt{t_{ц}}$ й одержимо

$$\Delta R_{zt} = K(k_{ТВ} \sqrt{t_{ц}} \cos \alpha - L_{пyx}). \quad (12)$$

Із застосуванням рівняння (8) одержимо

$$\Delta R_{zt} = K(2\xi_{ц}^{\dot{}} \cos \alpha - L_{пyx}). \quad (13)$$

Таким чином, в методичному розділі: було ідентифіковано УП і НП (та їхні складові) за характером їхньої дії під час формоутворення заготовки на ГМБЛЗ; крім того, на основі рівняння (5) створено рівняння для визначення втрати потенційної резистивності заготовки (R_{zt}) за умов, що

$$E^{**} = R_{zt}; \quad (14)$$

створено два рівняння на основі скалярних величин проєкцій векторів неупорядкованих та упорядкованих процесів: за допомогою підсумування скалярних величин проєкцій головних векторів неупорядкованих $L_{пyx}^B$ та упорядкованих ξ_{Γ}^B процесів для точки В створено рівняння (11)–(13) щодо ідентифікації втрати потенційної резистивності ΔR_{zt} заготовки; за допомогою співвідношення проєкцій скалярних величин головних векторів неупорядкованих та упорядкованих процесів для довільного часу процесу твердіння заготовки створено рівняння (10) для визначення коефіцієнта корисної дії твердіння заготовки впродовж циклу.

3. ОБГОВОРЕННЯ ВПЛИВУ СКЛАДОВИХ ЧАСТИН УП ТА НП НА ВТРАТУ ПОТЕНЦІЙНОЇ РЕЗИСТИВНОСТІ ЗАГОТОВКИ

Визначення показників процесів, що проходять в кристалізаторі машини безперервного лиття під час циклічного руху заготовок, будемо оцінювати окремо для кожного випадку за умов $V_{\text{рух}} = \text{const}$, $L_{\text{рух}} = \text{const}$ і $t_{\text{рух}} = \text{const}$.

3.1. Визначення залежностей складових частин УП та НП від тривалості циклічного руху заготовки $t_{\text{ц}}$ за умов $V_{\text{рух}} = \text{const}$

Визначимо як змінюються показники $\xi \cdot 10^{-3}$ м, $k_{\text{ТВ}}, 10^{-3} \cdot \text{м/с}^{1/2}$, $\dot{\xi} \cdot 10^{-3}$, м/с, $L_{\text{рух}}$ та $\Delta R_{zt} \cdot 10^{-3}$ залежно від тривалості циклу $t_{\text{ц}}$ заготовки.

Визначимо вплив технологічного параметра $t_{\text{ц}}$ на показники $k_{\text{ТВ}}$, $\dot{\xi}$ та ΔR_{zt} в процесі безперервного лиття за умов $V_{\text{рух}} = \text{const}$.

Визначено, що під час формування заготовки в ГМБЛЗ здійснюються наступні УП та НП: 1) УП характеризується тим, що за видалення тепла від заготовки формуються твірні лінії (2 та 3 на рис. 2), які переміщуються за вектором $\xi_{\text{ТВ}}^{\text{В}}$ зі швидкістю $\dot{\xi}$ (8) або $k_{\text{ТВ}}$ (1); 2) за умов процесу безперервного лиття НП виникає в наслідок тертя двох поверхонь через подолання СТК, що приводить до наступних дій: по-перше, енергія, забрана з вільної системи, перетворюється в тепло, яке необоротно розсіюється в об'ємі заготовки, по-друге, додавання теплоти в систему «заготовка–кристалізатор» понижує швидкість кристалізації стопу, по-третє, на рис. 3 (4) збільшення $L_{\text{рух}}$ в 3,0 рази приводить до зменшення показника $\xi_{\text{ТВ}}^{\text{В}}$ тільки в 1,73 рази (тобто він зменшується в $3^{1/2} \cong 1,73$ рази, що становить 57,7%), з чого випливає, що зі 100% вільної енергії, витраченої з системи, тільки 57,7% витрачається на твердіння заготовки $\xi_{\text{ТВ}}^{\text{В}}$, а решта 42,3% енергії витрачається на дисипативний процес необоротного поширення тепла в заготовці.

З рисунку 3 простежується зв'язок показників НП та УП. Так, показано, що для $V_{\text{рух}} = \text{const}$ (НП) коефіцієнт $k_{\text{ТВ}}$ (УП) є сталою величиною. Крім того, з рисунку 3 випливає, що одночасне зростання показників НП ($L_{\text{рух}}$) і $t_{\text{рух}}$ приводить, з одного боку, до пониження показників УП, таких як швидкість твердіння заготовки ($\dot{\xi}$, 3 на рис. 3), а з іншого боку, приводить до збільшення товщини корки заготовки $\xi_{\text{ТВ}}^{\text{В}}$ із одночасним збільшенням показників технологічного (НП) процесу: $t_{\text{ц}}$ та $L_{\text{рух}}$ (4).

Також необхідно додати, що показник R_{zt} в даних умовах має більшу інтенсивність своєї втрати (в 4,27 рази), ніж інтенсивність зміни показника $L_{\text{рух}}$ (в 3,0 рази).

Залежності 3 та 5 (рис. 3) за умов $V_{\text{рух}} = \text{const}$ мають прямо пропорційну залежність — $\Delta R_{zt} = f(L_{\text{рух}})$.

Крім того, дослідження показали, що $L_{\text{рух}}$ і $t_{\text{ц}}$ є не тільки техноло-

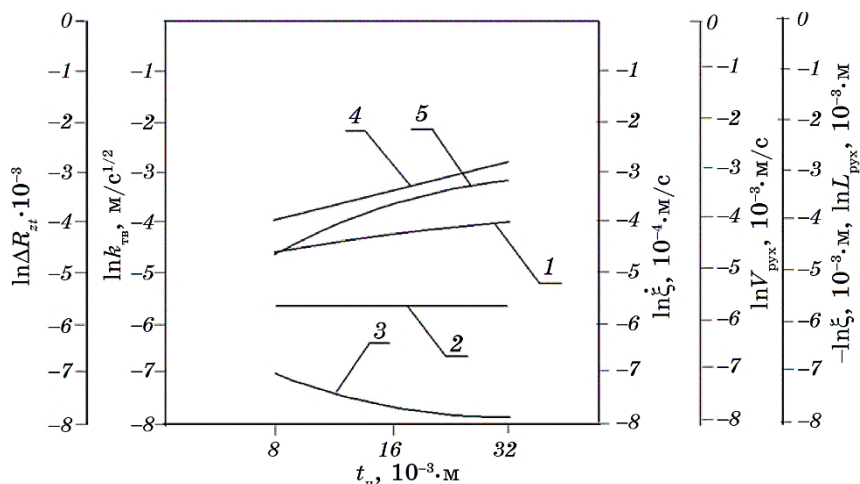


Рис. 3. Вплив тривалості руху заготовки $t_{\text{рух}}$ на складові частини УП та НП і на часткову втрату потенційної резистивності ΔR_{zt} за умов, що швидкість циклічного руху $V_{\text{рух}} = \text{const}$: 1 — товщина отверділої корки заготовки продовж циклу $\xi_{\text{ТВ}}^{\text{B}}$, 2 — коефіцієнт твердіння заготовки $k_{\text{ТВ}} \cdot 10^{-3}$, 3 — швидкість кристалізації заготовки $\xi \cdot 10^{-3}$, 4 — величина просування заготовки упродовж циклу $L_{\text{рух}} \cdot 10^{-3}$, 5 — втрати потенційної резистивності заготовки $\Delta R_{zt} \cdot 10^{-3}$.

Fig. 3. The influence of the duration of the movement of the billet $t_{\text{рух}}$ on the components of OP and DP and on the partial loss of potential resistivity ΔR_{zt} under the conditions that the speed of cyclic movement $V_{\text{рух}} = \text{const}$: 1 is the thickness of the hardened crust of the billet during the cycle $\xi_{\text{ТВ}}^{\text{B}}$, 2 is hardening coefficient of the billet $k_{\text{ТВ}} \cdot 10^{-3}$, 3 is velocity of crystallization of the billet $\xi \cdot 10^{-3}$, 4 is the size of the advance of the billet during the cycle $L_{\text{рух}} \cdot 10^{-3}$, 5 is partial loss of the potential resistivity of the billet $\Delta R_{zt} \cdot 10^{-3}$.

гічними параметрами процесу безперервного лиття, але й показниками НП в системі «кристалізатор–заготовка».

3.2. Визначення залежностей складових частин УП та НП від тривалості циклічного руху заготовки $t_{\text{ц}}$ за умов $L_{\text{рух}} = \text{const}$

Визначимо вплив технологічного параметра $V_{\text{рух}}$ за умов $L_{\text{рух}} = \text{const}$ на показники $k_{\text{ТВ}}$ і ξ в процесі безперервного лиття.

З рисунку 4 за умови, що $L_{\text{рух}} = \text{const}$ та зі збільшенням $V_{\text{рух}}$ в 3,0 рази і одночасним зменшенням тривалості циклу $t_{\text{ц}}$ в 3,0 рази, одержали наступні результати.

1. Коефіцієнт $k_{\text{ТВ}}$ перейшов зі сталого стану ($k_{\text{ТВ}} = \text{const}$) у змінний ($k_{\text{ТВ}} = \text{var}$), зі зміною тривалості циклу $t_{\text{ц}}$ в 3,0 рази збільшився в 1,73 рази і показує залежність $k_{\text{ТВ}}$ за законом квадратного кореня.

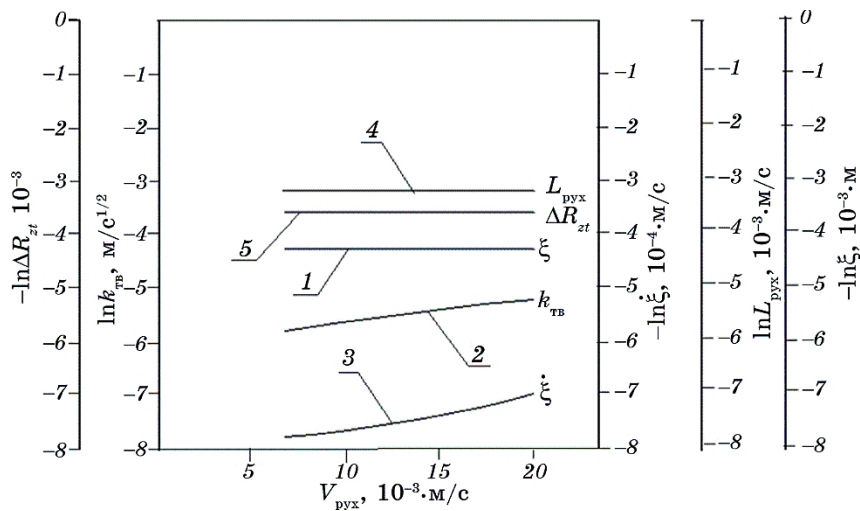


Рис. 4. Вплив швидкості руху заготовки V_{pyx} на складові частини УП та НП і на часткову втрату потенційної резистивності ΔR_{zt} за умов, що тривалість циклічного руху $L_{\text{pyx}} = \text{const}$: 1 — товщина отверділої корки заготовки продовж циклу ξ , 2 — коефіцієнт твердіння заготовки $k_{\text{tv}} \cdot 10^{-3}$, 3 — швидкість кристалізації $\dot{\xi} \cdot 10^{-3}$, 4 — величина просування заготовки упродовж циклу $L_{\text{pyx}} \cdot 10^{-3}$, 5 — втрати потенційної резистивності $\Delta R_{zt} \cdot 10^{-3}$.

Fig. 4. The influence of the speed of movement of the billet V_{pyx} on the components of OP and DP and on the partial loss of potential resistivity ΔR_{zt} under the conditions that the duration of the cyclic movement $L_{\text{pyx}} = \text{const}$: 1 is the thickness of the hardened crust of the billet during the cycle ξ , 2 is hardening coefficient of the billet $k_{\text{tv}} \cdot 10^{-3}$, 3 is speed of crystallization $\dot{\xi} \cdot 10^{-3}$, 4 is the size of the advance of the billet during the cycle $L_{\text{pyx}} \cdot 10^{-3}$, 5 is partial loss of potential resistivity $\Delta R_{zt} \cdot 10^{-3}$.

2. Показник $\dot{\xi}$ також залежить від тривалості циклу (8), показуючи, що швидкість кристалізації, яку розраховують за рівнянням (2), змінюється із нормальним перебігом часу.

3. За умови $L_{\text{pyx}} = \text{const}$ чітко висвітлився зв'язок показника ΔR_{zt} з показником L_{pyx} , оскільки $\Delta R_{zt} = \text{const}$. Крім того, маємо, що L_{pyx} є головним чинником НП в системі «заготовка-кристалізатор», який впливає на показник ΔR_{zt} . Це має наступне пояснення: за сталого показника L_{pyx} в заготовку потрапляє стабільна кількість тепла, що й обумовлює стабільне значення показника ΔR_{zt} .

3.3. Визначення залежностей складових частин УП та НП від швидкості руху заготовки V_{pyx} за умов $t_{\text{pyx}} = \text{const}$

Визначимо вплив технологічного параметра V_{pyx} за умови $t_{\text{ц}} = \text{const}$

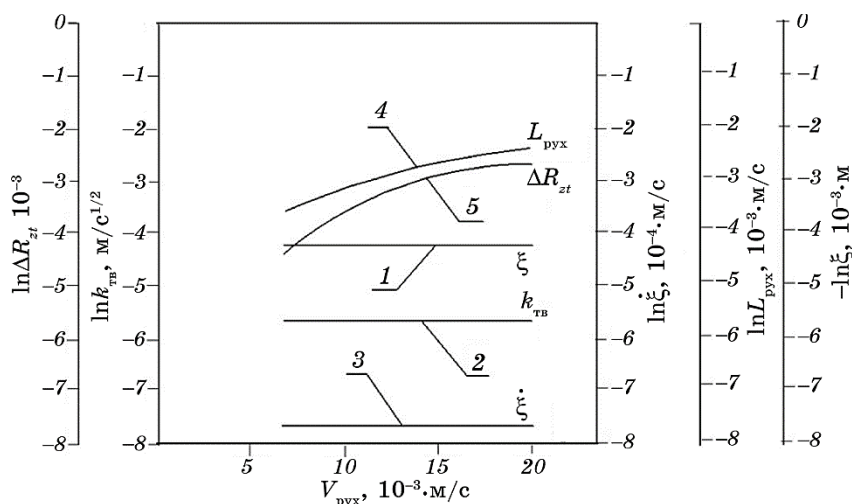


Рис. 5. Вплив швидкості руху заготовки $V_{рух}$ на складові частини УП та НП і на часткову втрату потенційної резистивності ΔR_{zt} за умов, що тривалість циклічного руху $t_{ц} = \text{const}$: 1 — товщина отверділої корки заготовки упродовж циклу ξ , 2 — коефіцієнт твердіння заготовки $k_{ТВ} \cdot 10^{-3}$, 3 — швидкість кристалізації $\xi \cdot 10^{-3}$, 4 — величина просування заготовки упродовж циклу $L_{рух} \cdot 10^{-3}$, 5 — втрати потенційної резистивності $\Delta R_{zt} \cdot 10^{-3}$.

Fig. 5. The influence of the speed of movement of the billet $V_{рух}$ on the components of OP and DP and on the partial loss of potential resistivity ΔR_{zt} under the conditions that the duration of cyclic movement $t_{ц} = \text{const}$: 1 is the thickness of the hardened crust of the billet during the cycle ξ , 2 is hardening coefficient of the billet $k_{ТВ} \cdot 10^{-3}$, 3 is speed of crystallization $\xi \cdot 10^{-3}$, 4 is the size of the advance of the billet during the cycle $L_{рух} \cdot 10^{-3}$, 5 is partial loss of potential resistivity $\Delta R_{zt} \cdot 10^{-3}$.

на показники $L_{рух}$ і ΔR_{zt} в процесі безперервного лиття.

На рисунку 5 також показано зв'язок показників НП та УП. За сталого показника НП ($t_{рух} = \text{const}$) показник УП $k_{ТВ}$ також є сталою величиною.

4. ВИСНОВКИ

1. В статті визначено, що являють собою УП та НП, які здійснюються під час формоутворення заготовок на ГМБЛЗ, в тому числі заготовок з мідних стопів: до УП відноситься процес кристалізації, який визначається за рівнянням (1) і має складові частини — коефіцієнт твердіння $k_{ТВ}$ і тривалість процесу твердіння, який підкоряється закону квадратного кореня; до НП відноситься процес тертя під час циклічного руху заготовки в парі «кристалізатор—заготовка», що приводить до виділення та необоротного поширен-

ня теплоти в об'ємі заготовки, що приводить до зменшення швидкості ξ твердіння (кристалізації). В роботі ідентифіковано технологічні параметри процесу безперервного лиття стосовно чинників НП, які мають наступну ієрархію: головним чинником процесу безперервного лиття є величина просування заготовки $L_{\text{рух}}$ та її складові за рівнянням (3) $V_{\text{рух}}$ і $t_{\text{рух}}$; до головного чинника УП відноситься величина отверділого шару заготовки ξ за рівнянням (1), а до другорядних чинників УП відносяться $k_{\text{тв}}$ і $t_{\text{ц}}$.

2. Створено рівняння (11)–(13) для визначення втрати потенційної резистивності під час руху заготовки впродовж одного циклу як результат дії двох різноспрямованих векторів.

3. Розрахунки за формулами (12) або (13) показали наступні показники втрати потенційної резистивності заготовки ΔR_{zt} в залежності від змін технологічних параметрів безперервного лиття: за умов $V_{\text{рух}} = \text{const}$ (рис. 3) із збільшенням показників $t_{\text{рух}}$ і $L_{\text{рух}}$ в 3,0 рази одержали збільшення втрати показника ΔR_{zt} в 4,27 рази; однак за умов $L_{\text{рух}} = \text{const}$ (рис. 4) результатом стало $\Delta R_{zt} = \text{const}$, тобто одержали, що показник ΔR_{zt} прямо пропорційно залежить від показника $L_{\text{рух}}$; за умов збільшення величин показників $V_{\text{рух}}$ і $L_{\text{рух}}$ в 3,0 рази одержали збільшення втрати показника ΔR_{zt} в 5,23 рази (рис. 5); взагалі відмітимо, що впродовж одного циклу величина показника ΔR_{zt} знаходиться в пропорційній залежності від $L_{\text{рух}}$, але варіабельна пара « $V_{\text{рух}}$ і $L_{\text{рух}}$ » схильна до більших втрат ΔR_{zt} , аніж пара « $t_{\text{рух}}$ і $L_{\text{рух}}$ ».

4. Визначено умови для перетворення коефіцієнта твердіння заготовки $k_{\text{тв}}$ зі сталої величини $k_{\text{тв}}$ в змінну величину; за умов $V_{\text{рух}} = \text{const}$ і $t_{\text{рух}} = \text{const}$ коефіцієнт $k_{\text{тв}}$ є сталою величиною; коефіцієнт $k_{\text{тв}}$ за умов $L_{\text{рух}} = \text{const}$ і збільшення $V_{\text{рух}}$ в 3,0 рази став змінною величиною та збільшився в 1,73 рази, тобто $k_{\text{тв}}$ перетворився в швидкість твердіння заготовки в часі, що підкоряється закону квадратного кореня.

5. Таким чином, в роботі визначено складові частки УП і НП та вплив на них технологічних параметрів процесу безперервного лиття, що дало змогу: визначити, за яких умов та яким чином технологічні процеси впливають на показник втрати потенційної резистивності ΔR_{zt} ; визначили, за яких умов маємо змогу зменшити показник ΔR_{zt} або зробити цей показник сталою величиною.

6. На основі співвідношення проєкцій скалярних величин векторів НП та УП було створено рівняння (10) щодо визначення коефіцієнта корисної дії твердіння заготовки впродовж циклу.

ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА

1. Л. П. Горущкіна, *Теорія ливарних процесів* (Київ: НМК ВО: 1993).
2. J. Savage, *J. Iron and Steel Institute*, **200**: 41 (1962).

3. О. М. Хорошилов, О. С. Подоляк, О. І. Пономаренко, *Металлофиз. новейшие технол.*, **44**, № 2: 175 (2022).
4. О. Н. Хорошилов, *Процессы литья*, № 1: 22 (2001).
5. Ю. Я. Мешков, С. О. Котречко, К. Ф. Сорока, *Металлофиз. новейшие технол.*, **44**, № 10: 1377 (2022).
6. P. Steblyanko, K. Domichev, and A. Petrov, *Металлофиз. новейшие технол.*, **43**, № 1: 107 (2021).
7. Ю. Я. Мешков, Г. П. Зіміна, *Металлофиз. новейшие технол.*, **43**, № 10: 1377 (2021).
8. Yu. Ya. Meshkov, G. P. Zimina, and N. M. Stetsenko, *Progress in Physics of Metals*, **23**, No. 4: 744 (2022).
9. В. В. Наумик, *Нові матеріали і технології в металургії та машинобудуванні*, № 1: 99 (2010).
10. O. Khoroshylov, V. Kuryliak, and O. Podoliak, *History Sci. Technol.*, **10**, Iss. 2: 217 (2020).
11. J. Yamaguchi, T. Sawai, and T. Nakashima, *Change and Development of Continuous Casting Technology* (Metallurgy: 2013).
12. Р. В. Тельович, Ю. А. Гарасим, Г. В. Кречковська, Н. О. Бондаревська, *Металлофиз. новейшие технол.*, **40**, № 11: 1489 (2018).

REFERENCES

1. L. P. Horushkina, *Teoriya Lyvarnykh Protseviv* [Theory of Casting Processes] (Kyiv: NMK VO: 1993) (in Ukrainian).
2. J. Savage, *J. Iron and Steel Institute*, **200**: 41 (1962).
3. О. М. Khoroshylov, О. С. Podolyak, and О. І. Ponomarenko, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **44**, No. 2: 175 (2022) (in Ukrainian).
4. О. Н. Khoroshilov, *Protseivy Lit'ya*, No. 1: 22 (2001) (in Russian).
5. Yu. Ya. Meshkov, S. O. Kotrechko, and K. F. Soroka, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **44**, No. 10: 1377 (2022) (in Ukrainian).
6. P. Steblyanko, K. Domichev, and A. Petrov, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **43**, No. 1: 107 (2021) (in Ukrainian).
7. Yu. Ya. Meshkov and H. P. Zimina, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **43**, No. 10: 1377 (2021) (in Ukrainian).
8. Yu. Ya. Meshkov, G. P. Zimina, and N. M. Stetsenko, *Progress in Physics of Metals*, **23**, No. 4: 744 (2022).
9. V. V. Naumyk, *Novi Materialy i Tekhnolohiyi v Metalurhiyi ta Mashynobuduvanni*, No. 1: 99 (2010) (in Ukrainian).
10. O. Khoroshylov, V. Kuryliak, and O. Podoliak, *History Sci. Technol.*, **10**, Iss. 2: 217 (2020).
11. J. Yamaguchi, T. Sawai, and T. Nakashima, *Change and Development of Continuous Casting Technology* (Metallurgy: 2013).
12. R. V. Teliovich, J. A. Garasym, H. V. Krechkovska, and N. O. Bondarevska, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **40**, No. 11: 1489 (2018) (in Ukrainian).

PACS numbers: 02.70.Dh, 46.15.-x, 46.50.+a, 62.20.D-, 62.20.mm, 83.80.Fg

Analysis of Extreme Values of Stress and Strain Invariants in Multiphase Polycrystals

V. Yu. Marina and V. I. Marina

*Technical University of Moldova,
168 Shtefan cel Mare Blvd.,
MD-2004 Kishinev, Moldova*

The limits of change in stress/strain invariants in the phases of polycrystalline materials with cubic lattices are investigated. The relationship between the local and macroscopic parameters is established on the basis of the following principles: averaged connections, orthogonality of fluctuations of the stress and strain tensors, extremum of discrepancy between the macroscopic measures and suitable average values of microscopic analogues. General expressions for extreme values of stress/strain deviator invariants for the polycrystal phases are obtained. The non-monotonic nature of changes in the extreme values of the invariants of stress/strain deviators and volumetric stresses/strains depending on the phase concentration is revealed. In case of a two-phase polycrystal, as the harder phase increases, the invariants first increase, reaching their maximum value at a concentration of less than 5%, and then, monotonically decrease. Volumetric macrostress has a nonlinear effect on the patterns of changes in volumetric stresses in the grains of a polycrystalline material.

Key words: stress, strain, invariants, averaged connections, orthogonality, anisotropy.

Досліджуються межі зміни інваріантів напруження/деформації у фазах полікристалічних матеріалів з кубічними ґратницями. Взаємозв'язок між локальними та макроскопічними параметрами встановлюється на основі принципів: середніх зв'язків, ортогональності флюктуацій тензорів напружень і деформацій, екстремуму невідповідності макроскопічних величин з відповідними середніми значеннями мікроскопічних ана-

Corresponding author: Vasiliu Iurie Marina
E-mail: vasilemarina21@yahoo.com

Citation: V. Yu. Marina and V. I. Marina, Analysis of Extreme Values of Stress and Strain Invariants in Multiphase Polycrystals, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **46**, No. 6: 591–608 (2024). DOI: [10.15407/mfint.46.06.0591](https://doi.org/10.15407/mfint.46.06.0591)

логів. Одержано загальні вирази для екстремальних значень інваріантів дев'яторів напруження/деформації у полікристалічних фазах. Показано, що за фактора анізотропії, більшого за одиницю, максимальні значення інваріантів дев'яторів напруження виникають у зернах, кристалографічні осі яких співвісні з макросистемою, в якій діагональні компоненти дев'ятора дорівнюють нулю, а мінімальні — у зернах, кристалографічні осі яких співвісні з главами. Встановлено немонотонний характер змін екстремальних значень інваріантів дев'яторів напружень/деформацій та об'ємних напружень/деформацій від концентрації фаз. Для двофазного полікристалу зі зростанням вмісту більш твердої фази інваріанти спочатку збільшуються, досягаючи найбільшого значення за концентрації, меншої за 5%, а потім монотонно зменшуються. Об'ємне макронапруження нелінійно впливає на закономірності змін об'ємних напружень у зернах полікристалічного матеріалу.

Ключові слова: напруження, деформація, інваріанти, усереднені зв'язки, ортогональність, анізотропія.

(Received 4 December, 2023; in final version, 6 May, 2024)

1. INTRODUCTION

The construction of constitutive equations relating macrostresses t_{ij} and macrostrains d_{ij} based on the known constitutive equations at the level of structural elements, $\tilde{t}_{ij} = \tilde{d}_{ij}$ is one of the main problems in the mechanics of a deformed solid. There are three main approaches: statistical [1–8], self-consistent [9–16] and direct [3, 10, 17]. Static models include models that consider elements of the lowest scale level with a sufficient degree of independence from each other; the transition to a higher scale for some characteristics is carried out by averaging, for the other part, on the basis of accepted kinematic (Voigt hypothesis), static (Reuss hypothesis) or intermediate type (Kroener-type hypotheses). Self-consistent models are based on considering a mesolevel element surrounded by a material matrix with effective characteristics, determined iteratively from the properties of mesolevel elements using the adopted procedure for averaging the latter. Direct models consider the solution of a boundary value problem for a set of crystals with a priori given physical equations, which are unknown for irreversible processes. Numerical implementation in direct methods is usually based on the finite element method.

Currently, when studying reversible processes, two-level models are most widespread, in which the relationship between the local and macroscopic parameters is based on linear relationships between stress and strain fluctuations

$$\tilde{d}_{ij} = \tilde{\varepsilon}_{ij} + \tilde{\varepsilon}_0 \delta_{ij},$$

where only the D and B parameters depend on the model. Based on variational methods [9, 10, 18], it was found that the limiting options $B_{ijnm} = \infty$ (homogeneous strain state $\tilde{d}_{ij} = d_{ij}$) and $B_{ijnm} = 0$ (homogeneous stress state $\tilde{t}_{ij} = t_{ij}$) correspond to the upper and lower limits of the effective elastic constants for composite materials of arbitrary structure. Because of this, intermediate options $0 < B_{ijnm} < \infty$ have become widespread.

It was shown in [4] that linear relationships between fluctuations of stress and strain do not agree with the first law of thermodynamics and give overestimated internal stresses in the irreversible region of deformation. In particular, the inequality was established

$$\left\langle \int \tilde{t}_{ij} \dot{\tilde{d}}_{ij} dt \right\rangle < \int \langle \tilde{t}_{pq} \rangle \langle \dot{\tilde{d}}_{pq} \rangle dt$$

for any options for changing isotropic tensor B_{ijnm} , with the exception of limiting values: $B_{ijnm} = 0$, $B_{ijnm} = \infty$.

Nonlinear equations for the connection between local and macroscopic parameters are based on three principles formulated in [4, 5, 19]: averaged connections, orthogonality of fluctuations of stress and strain tensors, the extremum of the discrepancy between the macroscopic measure and a suitable average value of the microscopic analogue.

In Refs. [4–7, 19, 20], nonlinear coupling equations were used to describe deformation processes in single-phase polycrystalline materials. In this article, we will analyse the patterns of changes in the limiting values of stress and strain invariants in multiphase polycrystals with cubic lattices.

2. GENERAL PROVISIONS OF THE CONSTITUTIVE MODEL

Based on the equilibrium equations of continuous medium and geometric Cauchy relations, the following expressions have been established [13, 14]:

$$t_{ij} = \langle \tilde{t}_{ij} \rangle = \frac{1}{\Delta V_0} \int_{\Delta V_0} \tilde{t}_{ij} dV, \quad d_{ij} = \langle \tilde{d}_{ij} \rangle, \quad \langle \tilde{t}_{ij} \tilde{d}_{ij} \rangle = t_{pq} d_{pq}, \quad (1)$$

where \tilde{t}_{ij} , \tilde{d}_{ij} are the stress and strain tensors at each point of the region ΔV_0 , respectively, and $\langle \rangle$ is the sign of averaging over the volume ΔV_0 . When deriving (1), it is assumed that the boundary conditions $\tilde{u}_{i/S_0} = u_i = d_{ij} x_j$, $d_{ij} = \text{const}$, $p_{i/S_0}^{(n)} = t_{ij} n_j$, $t_{ij} = \text{const}$ are satisfied on the surface S_0 .

Three equations (1) can be represented as one relation

$$\langle (\tilde{t}_{ij} - t_{ij})(\tilde{d}_{ij} - d_{ij}) \rangle = 0. \quad (2)$$

From Eq. (2), it follows that the average value of the scalar product of fluctuations of the stress and strain tensors in the representative volume is cancelled. In Refs. [13–15], it was assumed that relation (2) is satisfied for each material particle. This position is formulated in the form of a postulate about the orthogonality of fluctuations of stress and strain tensors in each element of the structure:

$$(\tilde{t}_{ij} - t_{ij})(\tilde{d}_{ij} - d_{ij}) = 0. \quad (3)$$

Having expanded the stress and strain tensors into deviatoric and spherical components in (3), we obtain

$$\tilde{t}_{ij} = \tilde{\sigma}_{ij} + \tilde{\sigma}_0 \delta_{ij}, \tilde{d}_{ij} = \tilde{\varepsilon}_{ij} + \tilde{\varepsilon}_0 \delta_{ij}, t_{ij} = \sigma_{ij} + \sigma_0 \delta_{ij}, d_{ij} = \varepsilon_{ij} + \varepsilon_0 \delta_{ij}. \quad (4)$$

Let us establish one fundamental equation for the connection between macro and microstates

$$(\tilde{\sigma}_{ij} - \sigma_{ij})(\varepsilon_{ij} - \tilde{\varepsilon}_{ij}) = 3(\tilde{\sigma}_0 - \sigma_0)(\tilde{\varepsilon}_0 - \varepsilon_0). \quad (5)$$

We will establish an expression for fluctuations of stress and strain deviators based on the condition of equality of the mechanical work of the system of structural elements and the body element. It was shown in Ref. [5, 19] that this condition is satisfied by applying the simplest expression to fluctuations of deviatoric quantities

$$\tilde{\sigma}_{ij} - \sigma_{ij} = B(\varepsilon_{ij} - \tilde{\varepsilon}_{ij}), \quad (6)$$

where B is an internal parameter, which contains information about the microscopic characteristics of material particles. In what follows, parameter B will be called the heterogeneity parameter.

In accordance with [5, 19], microscopic variables that have a certain physical meaning are divided into two categories: variable averaged values of which depend only on data on the surface of a representative volume and variable averaged values of which depend not only on data on the surface, but also on characteristics structures. In particular, in [5, 19], it is shown that natural macroscopic measures of the energy of change in volume and shape do not coincide with the corresponding averaged micromasures. It is natural to assume that variables containing information about the characteristics of the microstructure of a material have certain fundamental properties. In [5, 19], a principle was proposed according to which in real interactions the discrepancy between a macroscopic measure and a suitable average value of a microscopic analogue takes on an extreme value. In particular,

$$\Delta = \langle \tilde{\sigma}_{ij} \tilde{\varepsilon}_{ij} \rangle - \langle \tilde{\sigma}_{ij} \rangle \langle \tilde{\varepsilon}_{ij} \rangle = \text{Extremum}. \quad (7)$$

Expressions (1), (5)–(7) represent a closed system of equations for the relationship between macro- and microstates. They do not contain references to the properties of the material; therefore, they are valid for describing both reversible and irreversible deformation processes. On their basis, it is possible to construct constitutive equations at the macroscopic level if the constitutive equations at the microscopic level are known.

3. DETERMINATION OF MACROSCOPIC ELASTIC CONSTANTS OF MULTIPHASE POLYCRYSTALLINE MATERIALS AND HETEROGENEITY PARAMETER

Based on (1), (6) and (7), we analyse the influence of the elastic characteristics of the phases and their volumetric content on the macroscopic elasticity constants and the heterogeneity parameter. When analysing the behaviour of crystals with a cubic lattice, we will use three independent elastic parameters that have a clear physical meaning: C_{44} is shear constant (relates shear stress to shear strain), A is anisotropy factor, K is volumetric deformation modulus.

The physical equations of crystals, in the crystallographic coordinate system x'_i , have the form $\sigma'_{ij} = 2C_{44}\tilde{\varepsilon}'_{ij}/A$ if $i=j$ and $\sigma'_{ij} = 2C_{44}\tilde{\varepsilon}'_{ij}$ if $i \neq j$, $\sigma_0 = 3K\varepsilon_0$. Taking into account these expressions in (6), we establish the following relations between local and macroscopic deformations:

$$\tilde{\varepsilon}'_{11} = \frac{(B + 2G)\tilde{r}_{1n}\tilde{r}_{1m}\varepsilon_{nm}}{B + 2C_{44}/A}, \quad \tilde{\varepsilon}'_{ij} = \frac{(B + 2G)\tilde{r}_{in}\tilde{r}_{jm}\varepsilon_{nm}}{B + 2C_{44}}, \quad i \neq j, \quad r_{ij} = \cos(x'_i, x_j). \quad (8)$$

Here, ε_{ij} is the macroscopic deviator of the deformation tensor in the global co-ordinate system x_i , which coincides with the main system. Let us further agree to denote the elasticity constants of crystals, stress and strain in phase with weight f_k through: $C_k = C_{44,k}$, A_k , K_k , $\tilde{\sigma}_{ij,k}$, $\tilde{\varepsilon}_{ij,k}$. Then, macroscopic stresses σ_{ij} and strains ε_{ij} can be expressed through the averaged values of stresses $\langle \tilde{\sigma}_{ij,k} \rangle$ and strains $\langle \tilde{\varepsilon}_{ij,k} \rangle$ in the phases of the polycrystal:

$$\sigma_{ij} = \sum_{k=1}^n \langle \tilde{\sigma}_{ij,k} \rangle f_k, \quad \varepsilon_{ij} = \sum_{k=1}^n \langle \tilde{\varepsilon}_{ij,k} \rangle f_k, \quad \sum_{k=1}^n f_k = 1. \quad (9)$$

Expression (6) for each phase can be represented as

$$\tilde{\sigma}_{ij,k} - \sigma_{ij} = B(\varepsilon_{ij} - \tilde{\varepsilon}_{ij,k}). \quad (10)$$

Writing (8) in the global co-ordinate system and taking into account expressions (9), (10), after integration over the orientation factor of the crystal lattice, we obtain

$$\frac{5}{2G + B} = \sum_{k=1}^n \left(\frac{3}{2C_{44} + B} + \frac{2A_k}{2C_k + A_k B} \right) f_k. \quad (11)$$

The expression for the extremum of the discrepancy between measures Δ (7) can be represented as

$$\Delta = \sum_{k=1}^n \langle \tilde{\sigma}_{ij,k} \tilde{\varepsilon}_{ij,k} \rangle f_k - \sigma_{ij} \varepsilon_{ij} = \text{Extremum}. \quad (12)$$

Taking into account relations (1) and (10) in (12), we obtain

$$-B \sum_{k=1}^n \langle (\tilde{\varepsilon}'_{ij,k} - \varepsilon'_{ij})(\tilde{\varepsilon}_{ij,k} - \varepsilon_{ij}) \rangle f_k = \text{Extremum}. \quad (13)$$

Substituting into (13), expressions (8) for each phase and taking into account that $\tilde{\varepsilon}'_{ij,k} \tilde{\varepsilon}_{ij,k} = \tilde{\varepsilon}_{ij,k} \tilde{\varepsilon}_{ij,k}$, $\varepsilon'_{ij} \varepsilon_{ij} = \varepsilon_{ij} \varepsilon_{ij}$ are invariant quantities, after integrating over the crystal lattice orientation factor, we find:

$$-\frac{\sigma_{nm} \varepsilon_{nm} B}{10G} \sum_{k=1}^n \left[2 \left(\frac{(B + 2G)A_k}{2C_k + A_k B} \right)^2 + 3 \left(\frac{B + 2G}{2C_k + B} \right)^2 - 5 \right] f_k = \text{Extremum}. \quad (14)$$

Based on system (11), (14), it is possible to establish patterns of change in the shear modulus G and inhomogeneity parameter B in multiphase materials.

The patterns of changes in parameters G and B scales $X \cdot 10^{-4}$ MPa depending on the volumetric content of the harder phase f ($f_2 = f$, $f_1 = f$)

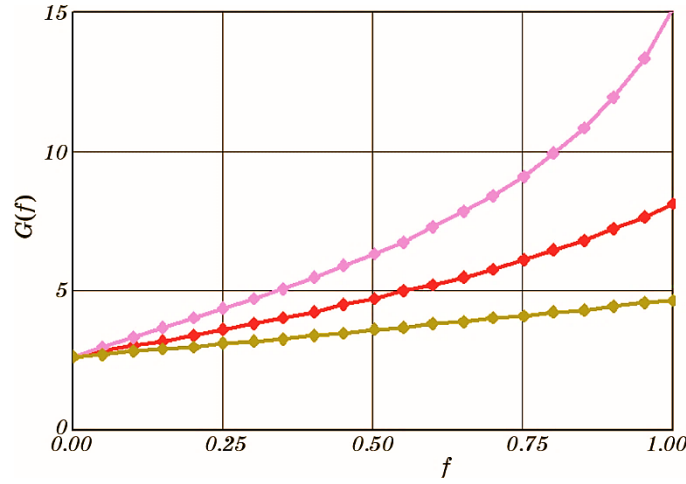


Fig. 1. The influence of volumetric content of harder phase on the alloy shear modulus.

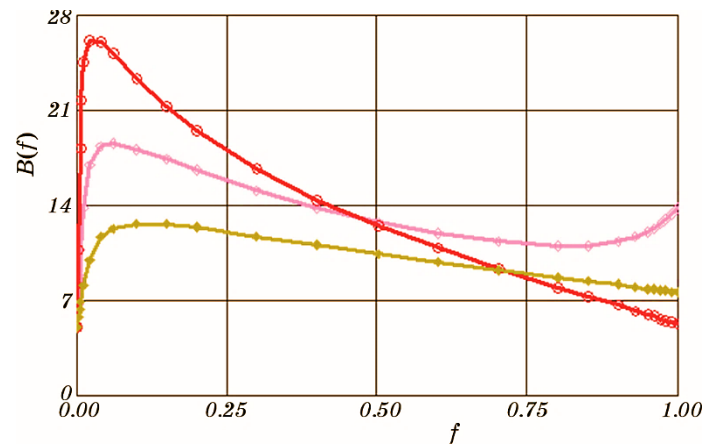


Fig. 2. The influence of volumetric content of the harder phase on the alloy heterogeneity parameter.

were studied using examples of three two-phase materials: Al–Fe, Al–W, Al–Cu, having the following elastic characteristics [21]:

$$M\sigma(f, \mathbf{k}) \leq \sqrt{\tilde{I}_{2\sigma, k} / I_{2\sigma}}, \sqrt[3]{\tilde{I}_{3\sigma, k} / I_{3\sigma}} \leq N\sigma(f, k)A_k,$$

$$\text{Fe}(A_1 = 2.417, C_2 = 11.6c), \text{W}(A_1 = 0.99, C_2 = 15.14c),$$

$$\text{Cu}(A_2 = 3.209, C_2 = 7.54c), c = 10^4 \text{ MPa}.$$

The results of numerical studies for the shear modulus are presented in Fig. 1. The curve marked in red corresponds to Al–Fe alloy, in lilac corresponds to Al–W alloy, and in brown corresponds to Al–Cu alloy. According to Fig. 1, macroscopic shear modulus $G = G(f)$ increases monotonically with increasing f .

Diagrams for the parameter $B = B(f)$ presented in Fig. 2 have a more complex appearance compared to the diagram $G = G(f)$. For all studied materials, a nonmonotonic dependence of the heterogeneity parameter on f .

4. ANALYSIS OF LIMITING VALUES OF STRESS/STRAIN INVARIANTS IN POLYCRYSTALLINE PHASES

The patterns of changes in the limiting values of stress/strain invariants in single-phase polycrystalline materials with a cubic lattice were studied in [7]. The analysis showed that, along with the main macroscopic co-ordinate system $x_i^{(m)}$, in which the non-diagonal components of the deviator are equal to zero (main co-ordinate system), there is also a system $x_i^{(n)}$, in which the diagonal components are cancelled (auxil-

iary system). To determine the position of the auxiliary co-ordinate system $x_i^{(n)}$ relative to the main system $x_i^{(m)}$, a parameter of the type of stress tensor deviator is introduced into consideration

$$d = \sigma_1/\sigma_3, |\sigma_1| \geq |\sigma_2| \geq |\sigma_3|, -0.5 \leq d \leq 0. \quad (15)$$

Indices for the eigenvalues $\sigma_1, \sigma_2, \sigma_3$ of the stress deviator σ_{ij} are assigned based on the condition that inequality (15) is satisfied. The form of the stress tensor deviator d can be expressed in terms of deviator invariants σ_{ij}

$$\frac{\sqrt[3]{-d(d+1)}}{\sqrt{2(d^2+d+1)}} = \pm \frac{\sqrt[3]{I_{3\sigma}}}{\sqrt{I_{3\sigma}}}, I_{2\sigma} = \sigma_{ij}\sigma_{ij}, I_{3\sigma} = \det|\sigma_{ij}\sigma_{ij}|.$$

In this equality, the sign '+' corresponds to a positive value of the component $\sigma_1 > 0$ and the sign '-' to a negative value $\sigma_1 < 0$. The orientation of the auxiliary co-ordinate system $x_i^{(n)}$ relative to the main system $x_i^{(m)}$ is determined by the following values of the Euler angles [7]

$$\varphi = \frac{\pi}{2}, \theta = \frac{\pi}{4}, \psi(d) = \arccos\left(\sqrt{\frac{1+d}{2+d}}\right), \frac{\pi}{4} \leq \psi(d) \leq \frac{\pi}{4} + 0.17. \quad (16)$$

The relationship between the deviator components in the auxiliary co-ordinate system $x_i^{(n)}$ and the main values is determined by the equalities [7]

$$\sigma_{12}^{(n)} = \sigma_{21}^{(n)} = -\sigma_3, \sigma_{32}^{(n)} = \sigma_{23}^{(n)} = \sigma_{13}^{(n)} = \sigma_{31}^{(n)} = \pm\sqrt{-\sigma_1\sigma_2/2}.$$

According to (23), there are simple relations between the deviator components of any symmetric tensor in co-ordinate systems with zero diagonal components and zero non-diagonal components. The sign '-' corresponds to the value $\sigma_1 > 0$, and the sign '+' corresponds to the value $\sigma_1 < 0$. The listed properties for single-phase polycrystals are also preserved in the case of multiphase polycrystals.

Let us pass in (9) from the components of strain deviators to the components of stress deviators, we obtain the relations

$$\tilde{\sigma}_{ij,k} = \begin{cases} M\sigma_k \tilde{r}_{in} \tilde{r}_{jm} \sigma_{nm}, i = j, \\ N\sigma_k \tilde{r}_{in} \tilde{r}_{jm} \sigma_{nm}, i \neq j, \end{cases} \tilde{r}_{ij} = \tilde{r}_{ij}(\varphi, \theta, \psi), \quad (17)$$

$$M\sigma_k = \frac{2G+B}{2C_k+A_k} \frac{C_k}{B}, N\sigma_k = \frac{2G+B}{2C_k+B} \frac{C_k}{G}, \quad (18)$$

where φ, θ, ψ are the Euler angles (they specify the orientation of the orthogonal axes of crystallites relative to the main macroscopic co-

ordinate system). Note that, in (17), (18), both individual characteristics of phases (C_k, A_k) and global characteristics (B, G) appear, which depend both on the elastic characteristics of the phases and on their volumetric content.

Based on (16)–(18) and taking into account the fact that, along with the main co-ordinate system, there is also an auxiliary co-ordinate system, for alloys with cubic crystal lattices, the theorems can be formulated.

Theorem 1. The maximum values of stress deviator invariants ($A_k > 1$) arise in grains whose crystallographic axes are coaxial with the macrosystem in which the diagonal components are equal to zero, and the minimum values occur in grains whose crystallographic axes are coaxial with the main co-ordinate system. When $A_k < 1$, the opposite picture is observed.

Theorem 2. The types of deviators of stress/strain tensors in crystals with extreme values of invariants, in each phase of a polycrystalline material, coincide with the macroscopic form, *i.e.*,

$$\frac{\sqrt[3]{\det|\tilde{\sigma}_{ij,k}|}}{\sqrt{\tilde{\sigma}_{ij,k}\tilde{\sigma}_{ij,k}}} = \frac{\sqrt[3]{\det|\sigma_{ij}|}}{\sqrt{\sigma_{ij}\sigma_{ij}}}, \quad \frac{\sqrt[3]{\det|\tilde{\varepsilon}_{ij,k}|}}{\sqrt{\tilde{\varepsilon}_{ij,k}\tilde{\varepsilon}_{ij,k}}} = \frac{\sqrt[3]{\det|\varepsilon_{ij}|}}{\sqrt{\varepsilon_{ij}\varepsilon_{ij}}}.$$

According to the theorems formulated, the relationship between the extreme values of the stress/strain deviator invariants and the corresponding macroscopic invariants $A_k > 1$ is determined by the relations

$$\begin{aligned} \min \sqrt{\tilde{\sigma}_{ij,k}\tilde{\sigma}_{ij,k}} &= M\sigma_k \sqrt{\sigma_{ij}\sigma_{ij}}, \quad \min \det|\tilde{\sigma}_{ij,k}| = M\sigma_k^3 \det|\sigma_{ij}|, \\ \max \sqrt{\tilde{\sigma}_{ij,k}\tilde{\sigma}_{ij,k}} &= N\sigma_k \sqrt{\sigma_{ij}\sigma_{ij}}, \quad \max \det|\tilde{\sigma}_{ij,k}| = N\sigma_k^3 \det|\sigma_{ij}|, \end{aligned} \quad (19)$$

$$\max \sqrt{\tilde{\varepsilon}_{ij,k}\tilde{\varepsilon}_{ij,k}} = N\varepsilon_k \sqrt{\varepsilon_{ij}\varepsilon_{ij}}, \quad \max \det|\tilde{\varepsilon}_{ij,k}| = N\varepsilon_k^3 \det|\varepsilon_{ij}|, \quad N\varepsilon_k = \frac{(2G+B)A_k}{2C_k + A_k B},$$

$$\min \sqrt{\tilde{\varepsilon}_{ij,k}\tilde{\varepsilon}_{ij,k}} = M\varepsilon_k \sqrt{\varepsilon_{ij}\varepsilon_{ij}}, \quad \min \det|\tilde{\varepsilon}_{ij,k}| = M\varepsilon_k^3 \det|\varepsilon_{ij}|, \quad M\varepsilon_k = \frac{2G+B}{2C_k + B}. \quad (20)$$

If $A_k < 1$, then, in (19), (20), min and max change places.

Let us consider the patterns of changes in the limiting values of deviators stress moduli and strain tensors in the phases of Al–Fe and Al–Cu alloys depending on the volumetric content of the ‘solid’ phase $f_2 = f$. For two-phase polycrystals, relations (18) can be represented in the form

$$\begin{aligned} M\sigma_k &= M\sigma(f, k) = \frac{2G(f) + B(f)}{2C_k + A_k B(f)} \frac{C_k}{G(f)}, \\ N\sigma_k &= N\sigma(f, k) = \frac{2G(f) + B(f)}{2C_k + B(f)} \frac{C_k}{G(f)}, \end{aligned} \quad (21)$$

where the index k , for elastic characteristics C_k, A_k , is assumed to be equal to unity $k=1$ for the soft phase and $k=2$ for the harder phase. Figure 3 shows diagrams of changes in parameters (21) for the Al–Fe alloy. Curves 1 and 2 describe patterns of changes $N\sigma(f, 2), M\sigma(f, 2)$ in the Fe phase, and curves 2 and 4 show patterns of change $N\sigma(f, 1), M\sigma(f, 1)$ in Al phase respectively. For a better perception of the limits of change in the relative values of stress invariants in the grains of each phase, $M\sigma(f, k) \leq \sqrt{\tilde{I}_{2\sigma, k}/I_{2\sigma}}, \sqrt[3]{\tilde{I}_{3\sigma, k}/I_{3\sigma}} \leq N\sigma(f, k)$ the areas between the parameter values $M\sigma(f, k)$ in $N\sigma(f, k)$ the grain system are shaded (red colour corresponds to Fe phase, brown corresponds to Al). From (19), (21) it follows that the specificity of changes pattern in the maximum values of invariants $\tilde{I}_{2\sigma, k}$ in k phase is influenced by only one constant C_k . $\tilde{I}_{3\sigma, k}$ pattern of changes in the minimum values of invariants $\tilde{I}_{2\sigma, k}$ is $\tilde{I}_{3\sigma, k}$ influenced by two constants k of the phase: C_k, A_k . In this case, the width of the zone of change in the limiting values of invariants increases with increasing phase anisotropy factor A_k .

Figure 4 shows diagrams of changes in parameters (21) for the Al–Cu alloy. The region of changes in values $\sqrt{\tilde{I}_{2\sigma, k}/I_{2\sigma}}, \sqrt[3]{\tilde{I}_{3\sigma, k}/I_{3\sigma}}$ in the Cu phase is shaded in red, and in the Al phase is shaded in purple. From those 4 diagrams presented in Fig. 3 and expressions (19), (21), it is clear that the dependences of changes in extreme values of invariants of deviators of stress tensors in alloys are non-monotonic to the function f . With an increase in the volumetric content of the harder phase $M\sigma(f, k)$, the parameters $N\sigma(f, k)$ first increase, reaching their highest value at $f = f^* = 0.034$, in the case of Al–Fe and $f = f^* = 0.06$ in the case of

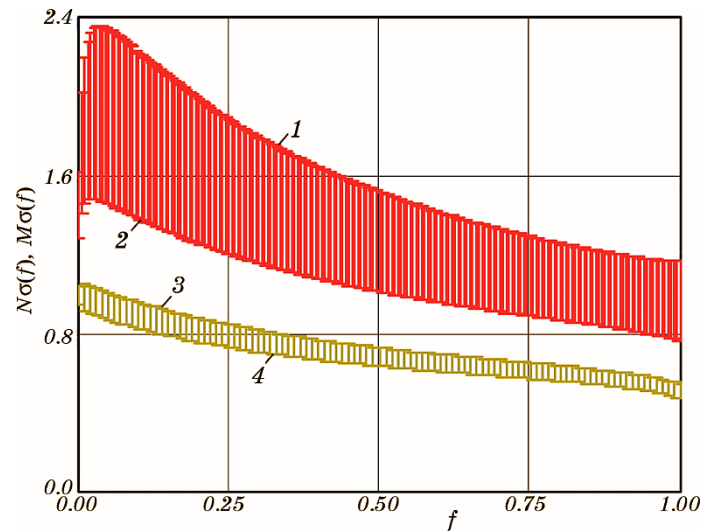


Fig. 3. Effect of volumetric Fe content on parameters reflecting the limits of change in stress invariants in Al–Fe alloy.

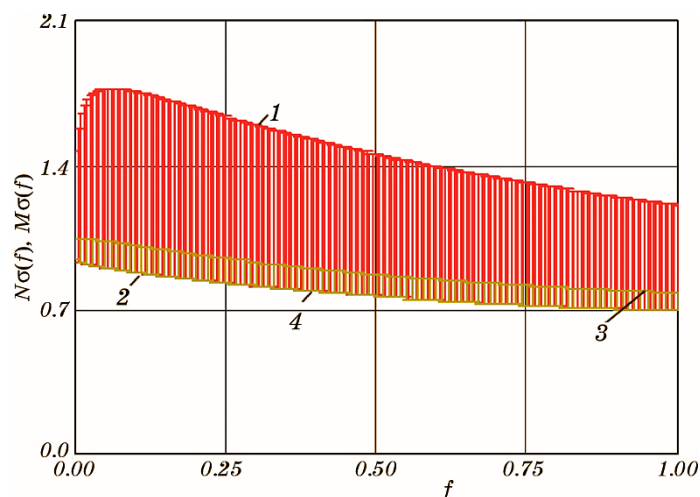


Fig. 4. The influence of the volumetric Cu content on parameters reflecting the limits of change in stress invariants in Al–Cu alloy.

Al–Cu alloy, and then decrease monotonically. For the soft phase, a violation of monotonicity is observed only in the diagram $M\sigma' \sim f$ (the highest value is achieved at $f=0.01$). In the Al–Fe alloy, the highest values of invariants $\max \tilde{\sigma}/\sigma = N\sigma(0.034, 2) = 2.32$ arise $\max \tilde{I}_{3\sigma}/I_{2\sigma} = 2.32^3 = 12.49$ in the Fe phase at $f=0.034$, and in the Al–Cu alloy, $\max \tilde{\sigma}/\sigma = N\sigma(0.06, 2) = 1.77$, $\max \tilde{I}_{3\sigma}/I_{2\sigma} = 5.55$ in the Cu phase at $f=0.06$. Calculations carried out for other alloys showed that as the ratio increases, C_2/C_1 the value $f=f_*$ in the solid phase decreases and $N\sigma(f_*, k)$ increases.

According to Figure 3 in Al–Fe alloy, the zone of change in stress invariants in the Fe phase ($A_2=2.41$) is greater than in the Al phase ($A_1=1.215$). In this case, the zone of changes in the local invariants of stress tensor deviators in the Fe phase does not intersect with the corresponding zone of the Al phase. The Al–Cu alloy variant shown in Fig. 4 looks different. Since A_2 the width of the zone of change in stress invariants increases with growth at a fixed value f , options are possible when the corresponding zones intersect. From Figure 4, it is clear that, in the case of the Al–Cu alloy (Cu:Al = 3.209), the zone of invariants changes in the Al phase completely transforms into the zone of the Cu phase.

The dependence of the stress-tensor deviator modulus on the orientation factor of the crystallographic co-ordinate system $\tilde{\sigma}(\varphi = \theta, \theta, \psi)$ in the Fe phase ($f=0.4$) of the Al–Fe alloy under uniaxial tension ($t_1 = 12$ MPa) is shown in Fig. 5. Horizontal planes in Fig. 5 establishes the limits of change in the deviator modulus of the stress tensor in Fe phase crystals under the given test conditions.

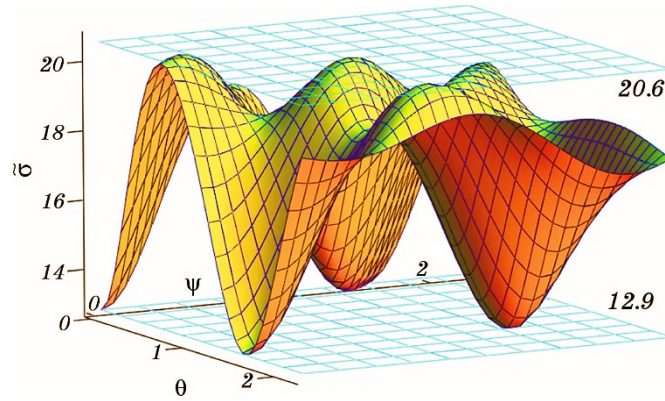


Fig. 5. Dependence of the stress-tensor deviator modulus on the orientation of the crystallographic co-ordinate system in the Fe phase ($f = 0.4$) of the Al-Fe alloy under uniaxial tension ($t_1 = 12$ MPa).

5. ANALYSIS OF THE LIMITING VALUES OF THE FIRST STRESS/STRAIN INVARIANT IN POLYCRYSTAL PHASES

The patterns of changes in volumetric stresses and strains are established on the basis of the postulate about the orthogonality of stress and strain fluctuations (5). If the postulate about the orthogonality of stress and strain fluctuations is extended to each phase, then, Eq. (5), taking into account (10), can be represented in the form

$$(\tilde{\sigma}_{0,k} - \sigma_0)(K\tilde{\sigma}_{0,k} - K_k\sigma_0) = \frac{KK_k}{B}(\tilde{\sigma}'_{ij,k} - \sigma'_{ij})(\tilde{\sigma}'_{ij,k} - \sigma'_{ij}). \quad (22)$$

The quantities $\tilde{\sigma}'_{ij,k} - \sigma'_{ij}$ will be determined based on (17):

$$\tilde{\sigma}'_{ij,k} - \sigma'_{ij} = \begin{cases} (M\sigma_k - 1)\tilde{r}_{in}\tilde{r}_{jn}\sigma_{nm}, & i = j, \\ (N\sigma_k - 1)\tilde{r}_{in}\tilde{r}_{jn}\sigma_{nm}, & i \neq j. \end{cases} \quad (23)$$

When the orientation of the crystallographic co-ordinate system of the crystal coincides with the main macroscopic co-ordinate system, relation (30) taking into account (23) takes the form

$$(\sigma m_k - \sigma_0)(K\sigma m_k - K_k\sigma_0) = \frac{KK_k}{B}(M\sigma_k - 1)^2\sigma_{ij}\sigma_{ij}, \quad (24)$$

where through σm_k denotes the volumetric stress in the grain whose crystallographic system is coaxial with the macrosystem $x_i^{(m)}$. The volumetric stress $\tilde{\sigma}_{0,k}$ in the grain, whose crystallographic system is coaxial with the co-ordinate system $x_i^{(n)}$ (22), will be denoted by σn_k . In this case, we have

$$(\sigma_{n_k} - \sigma_0)(K\sigma_{n_k} - K_k\sigma_0) = \frac{KK_k}{B} (N\sigma_k - 1)^2 \sigma_{ij}\sigma_{ij}. \quad (25)$$

From (24), (25), we establish formulas for extreme values of volumetric stresses in a set of polycrystal grains

$$\sigma_m(f, k) = \frac{K_k + K(f)}{2K(f)} \sigma_0 \pm \sqrt{\left(\frac{K_k - K(f)}{2K(f)} \sigma_0\right)^2 + \frac{K_k(M\sigma(f, k) - 1)^2 \sigma_{ij}\sigma_{ij}}{B(f)}}, \quad (26)$$

$$\sigma_n(f, k) = \frac{K_k + K(f)}{2K(f)} \sigma_0 \pm \sqrt{\left(\frac{K_k - K(f)}{2K(f)} \sigma_0\right)^2 + \frac{K_k(N\sigma(f, k) - 1)^2 \sigma_{ij}\sigma_{ij}}{B(f)}}. \quad (27)$$

Writing (26) and (27), there were used notations: $\sigma_m(f, k) = \sigma_{m_k}$, $\sigma_n(f, k) = \sigma_{n_k}$. Both roots of equations (26), (27) have a physical meaning. According to (26), (27), the extreme values of volumetric stresses in the phases of a polycrystal depend on the elastic characteristics of the crystals and macroscopic stresses: σ_0 , $\sigma = \sqrt{\sigma_{ij}\sigma_{ij}}$. Volume stresses in crystals of arbitrary orientation are determined from (22) taking into account (23).

The patterns of changes in volumetric stresses depending on the volumetric content of the harder phase f were studied for alloys: Al-Fe, Al-W, Al-Cu. Figure 6 shows diagrams $\sigma_n \sim f$ (curve 1 refers to the Fe phase, and curve 3—Al) and $\sigma_m \sim f$ (curve 2—Fe, curve 4—Al) for pure macroscopic shear ($\sigma_0 = 0$, $\sigma = 10$ MPa). The region of possible changes in volumetric stresses in grains of the Fe phase is shaded in red, and Al is shaded in brown. Since in this case solutions (34), (35) differ only in sign, Fig. 6 shows only positive values of the diagrams

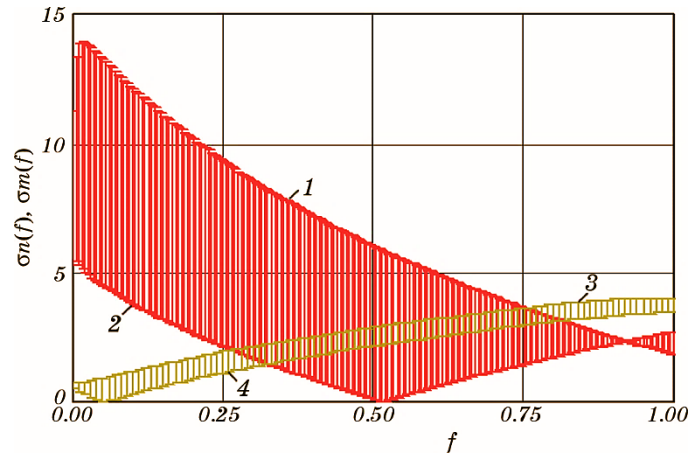


Fig. 6. The influence of the volumetric Fe content on the limits of change in volumetric stresses in the Al-Fe alloy under pure shear.

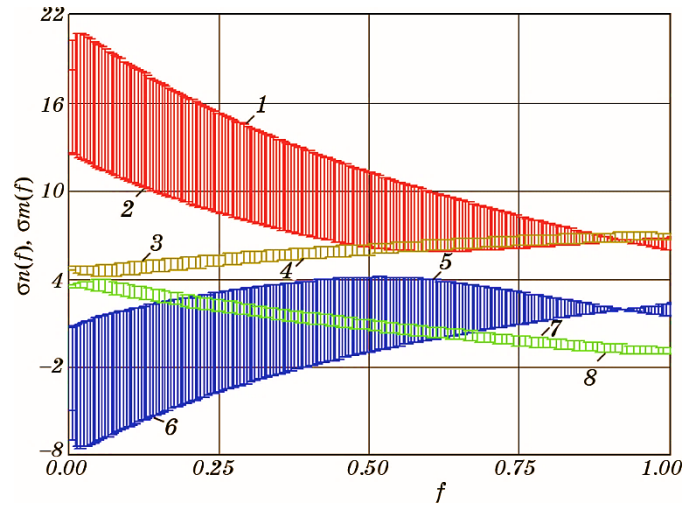


Fig. 7. Effect of volumetric Fe content on the limits of changes in volumetric stresses in the Al–Fe alloy when stretched.

$$\sigma m \sim f, \sigma n \sim f.$$

According to Figure 7, the width of the zone of change in volumetric stresses in the Fe phase is significantly greater than in the Al phase. With the volumetric content of iron $f = f_* = 0.02$ in the solid phase, volumetric stress occurs: $\sigma n(0.02, 1) = \pm 1.4\sigma$. If $f < 0.26$ in all grains of the Fe phase the volumetric stresses are greater than in the Al phase. In $0.26 < f < 0.82$, the range of changes in volumetric stresses in the Fe and Al phases polycrystalline intersect. If $f > 0.75$, the volumetric stresses in the Al phase are greater than in the Fe phase.

Figure 8 presents the results of numerical calculations for the Al–Cu alloy. Diagrams 1 and 2 characterize the limits of changes in invariants in the Cu phase, and diagrams 3, 4—in the Al phase. The region of possible changes in volumetric stresses in grains of the Cu phase is shaded in red, and in Al—brown. Diagrams presented in Figs. 7, 8 correspond to alloys in which the properties of solid phases are qualitatively different: the anisotropy coefficient A_2 for Cu is greater than A_2 for Fe and the elastic constant for Cu is less than C_{44} for Fe. As the constant increases, C_2 the largest values of the stress invariants increase, and with an increase in the anisotropy coefficient, A_2 the width of the zone of changes in the invariants increases. From Figures 7, 8, a very remarkable effect stands out: in the harder phase, in the $f = 0.915$ Al–Fe alloy and in the $f = 0.8$ Al–Cu alloy, the volume stress $\tilde{\sigma}_{0.2}$ in the crystals does not depend on the crystal lattice orientation factor. A similar effect is impossible in a single-phase polycrystal, except in the case of $A = 1$. This effect occurs when in equations (26), (27) the equali-

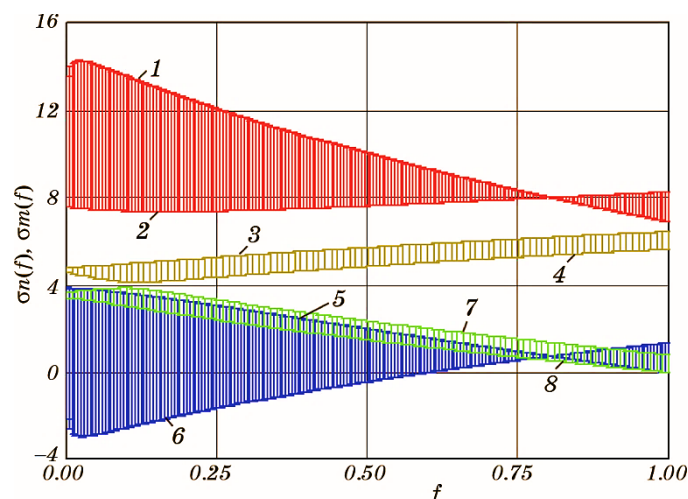


Fig. 8. Effect of volumetric Cu content on the limits of changes in volumetric stresses in the Al–Cu alloy under tension.

ty

$$(N\sigma_k - 1)^2 = (M\sigma_k - 1)^2, N\sigma_k - 1 = 1 - M\sigma_k.$$

Consequently, for a certain group of alloys there is a concentration of the solid anisotropic phase $f = f_*$ at which volumetric stresses are the same as in the isotropic phase. From (26) and (27), it follows that volumetric macrostress σ_0 has a nonlinear effect on the patterns of changes in volumetric stresses in the grains of a polycrystalline material. Let us consider the regions of changes in volumetric stresses $\tilde{\sigma}_0$ in crystals soft two-phase polycrystals: Al–Fe and Al–Cu under uniaxial loading. Figure 7 presents the results of numerical studies for the Al–Fe alloy, and in Fig. 8—results for Al–Cu. For a better perception of the results, a unified diagram notation system and the same external influence conditions are used: $\sigma_0 = 4.08$ MPa, $\sigma = 10$ MPa. Diagrams marked with odd numbers refer to curves $\sigma_n \sim f$, and with odd numbers $\sigma_m \sim f$. Diagrams marked with numbers 3, 4, 7, 8 belong to the soft phase (Al) a diagrams 1, 2, 5, 6—to the solid phase (Fe or Cu). Curves marked with numbers 1–4 correspond to ‘+’ sign in formulas (26) and (27), and 5–8—to ‘-’ sign.

The areas of changes in volumetric stresses $\tilde{\sigma}_0$ in the harder phase are shaded red when there is a ‘+’ sign in (26), (27) and blue when there is a negative sign. In the Al phase, in Figs. 7, 8, the region of changes in volumetric stresses $\tilde{\sigma}_0$ is shaded brown for ‘+’ sign in (26), (27) and green for ‘-’ sign. If the macroscopic volume stress $\sigma_0 > \sqrt{K(f) / B(f)(N_c(f, k) - 1)\sigma}$, then, in all grains of this from, this

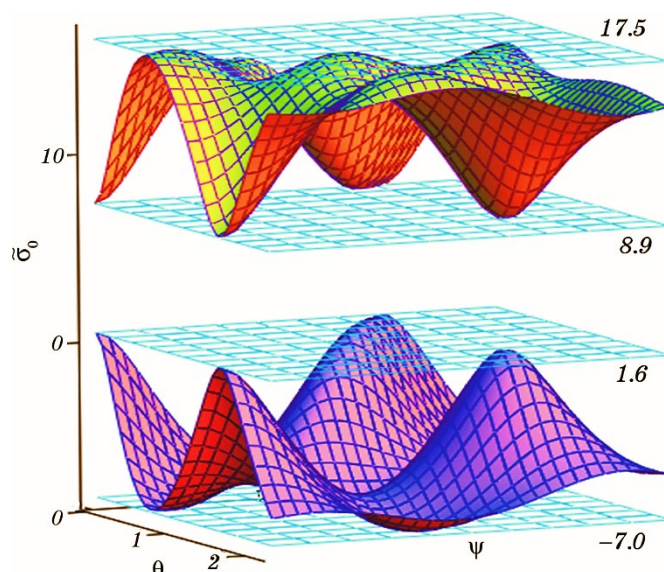


Fig. 9. Dependence of volumetric stresses in the Fe phase ($f = 0.4$, Al–Fe alloy) during tension on the orientation of the crystallographic co-ordinate system.

phase $\tilde{\sigma}_0 > 0$.

Comparing the limiting diagrams of changes in volumetric stresses (Cu:Al = 3.209) in Al–Fe alloys (Fig. 7) and Al–Cu alloy (Fig. 8), we discover a qualitative difference in the laws of change $\sigma m \sim f$. In the case of the Al–Fe alloy, the lower value of volumetric stress $\sigma m(f)$ decreases (diagrams 2 in Fig. 7, 8) to $f = 0.52$, and then grow in the Al–Cu alloy, volumetric stresses $\sigma m(f)$ increase monotonically with increasing f (diagrams 2). Note that the largest range of changes in volumetric stress $\tilde{\sigma}_0$ is observed at a low concentration of one of the phases.

The patterns of changes in volumetric stresses depending on the orientation of the crystallographic co-ordinate system $\tilde{\sigma}_0(\varphi = \theta, \theta, \psi)$ in the Fe phase ($f = 0.4$) of Al–Fe alloy under uniaxial tension ($t_1 = 12$ MPa) are shown in Fig. 9. Calculations were carried out based on expressions (22), (23). The roots for volumetric stresses $\tilde{\sigma}_0$ have the form $\tilde{\sigma}_0 = x \pm \sqrt{y}$. A solution obtained with ‘+’ sign is indicated in orange, and a solution with ‘–’ sign is indicated in blue. Horizontal planes in Fig. 9 establish the limits of possible changes in volumetric stresses $\tilde{\sigma}_0$ in the Fe phase of the Al–Fe alloy.

6. CONCLUSION

A system of equations is established to determine the macroscopic shear modulus and the heterogeneity parameter of alloys, whose crys-

tal symmetry is not lower than cubic one. General expressions are obtained for extreme values of invariants of stress/strain deviators in polycrystal phases, which include both individual characteristics of the phases (anisotropy factor and crystal shear constant) and global characteristics B , G . It is shown that, when the anisotropy factor is greater than one, the maximum values of stress deviator invariants appear in grains, the crystallographic axes of which are coaxial with the macrosystem, in which the diagonal components are equal to zero, and the minimum—in grains, the crystallographic axes of which are coaxial with the main co-ordinate system. When the anisotropy factor is less than one, the opposite picture is observed.

It is shown that the invariants of the deviators of the stress tensors undergo nonmonotonic changes with increasing volumetric content of the harder phase. As the harder phase grows, the invariants first increase, reaching their highest value at $f \cong 0.01 \pm 0.06$, and then, decrease monotonically. Thus, the largest deviations of the limiting values of the invariants of the deviators of the stress tensors are observed at very low values of the concentration of the solid phase.

The specificity of the pattern of changes in the maximum values of stress deviator invariants in a separate phase is influenced only by the corresponding crystal shift constant, and the pattern of changes in the minimum values is influenced by both the shift constant and the anisotropy factor.

REFERENCES

1. A. G. Fokin and T. D. Shermergor, *PMTF*, No. 3: 123 (1968) (in Russian).
2. Z. Hashin and S. Shtrikman, *J. Mech. Phys. Solids*, **10**, Iss. 4: 335 (1962).
3. L. P. Khoroshun, B. P. Maslov, E. N. Shikula, and L. V. Nazarenko, *Statisticheskaya Mekhanika i Ehffektivnyye Svoistva Materialov* [Statistical Mechanics and Effective Properties of Materials] (Kiev: Naukova Dumka: 1993) (in Russian).
4. V. Yu. Marina, *Numerical Investigations in Continuum Mechanics* (Kishinev: 1987), p. 47.
5. V. Yu. Marina, *Appl. Mech.*, **6**: 9 (1997).
6. V. Yu. Marina and V. I. Marina, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **42**, No. 3: 415 (2020) (in Russian).
7. V. Yu. Marina, *Mech. Solids*, **58**: 727 (2023).
8. P. V. Trusov, *News of the Russian Academy of Sciences. MTT*, **1**: 69 (2021) (in Russian).
9. J. R. Willis, *J Appl. Mech.*, **50**: 1202 (1983).
10. B. Flipona, C. Kellera, R. Queyb, and F. Barbea, *Int. J. Solids Structures*, **184**: 178 (2020).
11. Z. Hashin and S. Shtrikman, *J. Mech. Phys. Solids*, **10**, Iss. 4: 335 (1962).
12. Z. Hashin, *J. Mech. Phys. Solids*, **50**: 481 (1983).
13. R. Hill, *Proc. Phys. Soc. A*, **65**: 349 (1952).

14. R. Hill, *Progress in Appl. Mech.*, **99** (1963).
15. E. Kroner, *J. Mech. Phys. Solids*, **15**, Iss. 5: 319 (1967).
16. E. Kroner, *Inst. I. Engng. Sci.*, **1**: 261 (1963).
17. P. V. Trusov, A. I. Shveikin, E. S. Nachaeva, and P. S. Volegov, *Phys. Mesomechanics*, **15**: 58 (2012).
18. S. K. Kanun, *PMTF*, No. 4: 194 (1975) (in Russian).
19. V. Yu. Marina, *News of the Academy of Sciences of Moldova. Mathematics Series*, **2**: 16 (1998).
20. V. Yu. Marina and V. I. Marina, *Int. Appl. Mech.*, **57**: 707 (2022).
21. T. D. Shermergor, *Theory of Elasticity of Microinhomogeneous Media* (Moskva: Nauka: 1977) (in Russian).

PACS numbers: 61.05.cp, 61.50.Ks, 61.66.Dk, 61.72.Bb, 61.72.Dd, 61.72.S-, 81.30.Kf

Broadening of the Martensite X-Ray Diffraction Lines of Carbon Steels

V. A. Lobodyuk

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

The explanation of the broadening of the x-ray diffraction lines of martensite and appearance of the doublets of the diffraction lines is proposed and is based on the representation of the crystal structure of martensite in carbon steels as a system of the lattice blocks with the C atoms on the axes of the blocks.

Key words: carbon steel, martensite, crystal structure, lattice, block, diffraction-line width.

На основі уявлень про кристалічну структуру мартенситу вуглецевих криць як систему блоків із кристалічних ґратниць із атомом С на осі блоків дано пояснення розширення рентгенівських дифракційних ліній мартенситу та появи дублетів дифракційних ліній.

Ключові слова: вуглецева криця, мартенсит, кристалічна структура, ґратниця, блок, ширина дифракційної лінії.

(Received 12 March, 2024; in final version, 9 April, 2024)

The angular width of the x-ray diffraction lines of the martensite phase in carbon steels reaches 10–12° [1, 2]. Such large broadening of the diffraction lines of martensite in steels has been explained as follows. During transformation of the parent f.c.c. γ -phase into the b.c.t. martensite α' -phase, large (micro)stresses arise, and the coherent domains of 30–

Corresponding author: Valentyn Andriyovych Lobodyuk
E-mail: lobodyuk@imp.kiev.ua

Citation: V. A. Lobodyuk, Broadening of the Martensite X-Ray Diffraction Lines of Carbon Steels, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **46**, No. 6: 609–613 (2024). DOI: [10.15407/mfint.46.06.0609](https://doi.org/10.15407/mfint.46.06.0609)

150 nm in size appear. However, an x-ray study performed on the extracted martensite powders (1.0% wt. C steel) showed that, when an influence of the stresses is excluded, the diffraction lines still remain broad [3]. Thus, broadening of the x-ray lines may be caused by other reasons.

The crystalline structure of martensite in carbon steels has proposed to represent as system of the lattice blocks [4, 5]. Each block consists of four lattices with common edge (axis of the block), on which carbon atom is located (Fig. 1). Crystal lattices without C atoms are situated around the blocks. Within the blocks and around them, lattices have edges of the different dimensions and are distorted. The edge sizes depend on the distance to the axis of the block with the C atom. For example, the size of the edge c with carbon atom is $c = d_{\text{Fe}} + d_{\text{C}} = 0.504$ nm, where d_{Fe} and d_{C} are the diameters of the iron and carbon atoms, respectively. The edge change decreases, when the distance to the axis of the block increases. The lattices with the dimensions of the edges of the b.c.c. Fe_α -lattice have the smallest edge values.

The dimensions of the lattice edges were evaluated depending on the distance from the c edge with carbon atom for steel with 1.17% wt. C (5.26 at.% C) for martensite volume of 45 b.c.c. lattices, which includes 90 Fe atoms and 5 C atoms [5] (Table 1).

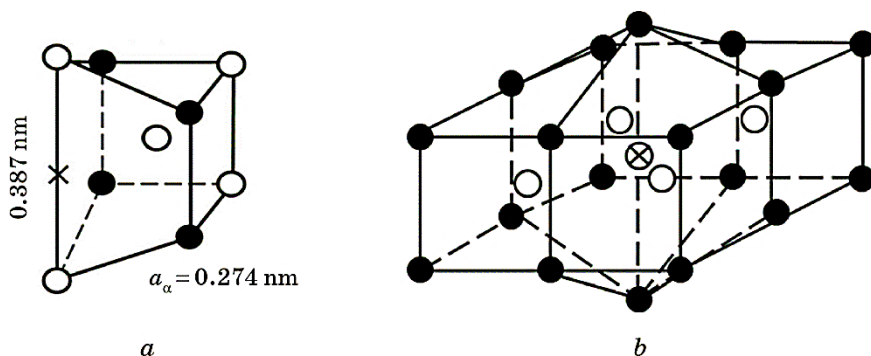


Fig. 1. Distorted b.c.c. lattice with C atom (\times) at c edge (*a*); block of four distorted b.c.c. lattices with common enlarged edge (axis of the block), at which C atom is located (\otimes is C atom, \circ , \bullet are Fe atoms) (*b*).

TABLE 1. Dimension and quantity of the lattice c edges after insertion of atom C at c edge.

Edge number	c_1	c_2	c_3	c_4
Edge size, nm	0.387	0.330	0.308	0.286
Quantity of the identical edges	5	30	20	20

Carbon concentration determines the number of the lattice blocks in steel. The maximal concentration of C in steel is of $\cong 1.7\%$ wt. ($\cong 8.16$ at.%), that is, for every 100 atoms, there are 92 iron atoms (which form 46 b.c.c. lattices) and 8 carbon atoms. Thus, carbon atom may be located only in every sixth lattice of the martensite-crystal structure and only at one lattice edge, in an octahedral pore.

Amount of the lattices without C atoms around one block depends on carbon concentration. This quantity changes from 46 to 6 and to 2 under carbon increase from 1 at.% (0.22% wt.) to 5 at.% (1.12% wt.) and to 8 at.% (1.79% wt.), accordingly [6]. It is necessary to note that the lattice with the C atom at one edge only is not tetragonal. It can be defined rather as distorted b.c.c. or distorted b.c.t. and, perhaps better, as trigonal, because the edges and angles at the lattice tops are different.

In the ordered state of the carbon atoms in steel, the axes of the lattice blocks are located mainly in one crystallographic direction $[001]_M$. Therefore, in the case of the crystalline structure with the blocks, the systems of the identical edges, which have the same interplanar distances d , appear. In this case, each widened reflection really consists of a set of separate overlapping reflections corresponding concrete edge size c .

Angular positions of the diffraction lines depend on the lattice parameter (interplanar distance d). For example, the position of the $(002)_M$ reflection for carbon steel changes from angle $42^\circ 43'$ to angle $32^\circ 26'$ in the interval of the lattice parameter c 0.286–0.362 nm (Table 2). This corresponds really to changes of carbon concentration in steel from 0.2% wt. to 1.4% wt.

These values of the parameters c are closed to the lattice parameters c in the crystal structure of steel with the blocks (Table 1).

The general angular width of the $(002)_M$ reflection for different c_M parameters may be about 10° (Table 2), and this value coincides with the width of the diffraction lines determined in many experimental studies.

TABLE 2. Angular position of the diffraction line $(002)_M$ at different values of the lattice parameter c_M (radiation FeK_α , $\lambda = 0.194$ nm).

c_M , nm	$\sin \varphi$	φ	Note
0.362	0.5359	$32^\circ 26'$	c_{max}
0.342	0.567	$34^\circ 34'$	
0.322	0.602	$37^\circ 04'$	
0.302	0.642	$39^\circ 58'$	
0.292	0.664	$41^\circ 38'$	
0.286	0.678	$42^\circ 43'$	$c_{Fe\alpha'}$
0.319	0.633	$37^\circ 38'$	$c_{average}$

Therefore, for example, the angular width of the martensite line $\{002\}_M$ in steel with 0.45% wt. C reaches 12° [2]; the width of the doublet line $\{112\}_M$ in steel Fe-0.97 C-6.3 Mn (% wt.) is 10° [1]. Other examples of the great width of the martensite diffraction lines of steels can also be given.

Thus, under block crystal structure of the martensite in steels, there are the sets of the identical c parameters in the martensite crystal structure at given carbon concentration in the ordered state of the C atoms. These sets of the identical c parameters in concrete steel arise as the result of the different lattice distortions and the change of the lattice edges, when C atoms are introduced at one edge in the martensite b.c.c. lattices and the lattice blocks are appear in the result.

In the disordered arrangement, carbon atoms can be located at any edge of the lattice a , b , or c , and axes of the blocks are located arbitrarily along the $[100]_M$, $[010]_M$ or $[001]_M$ directions. In this case, the lattice edges have different sizes too, but there is no preferable arrangement of the edges a , b or c of the equal size. As the result, doublets of the diffraction lines do not appear; only broadening of the x-ray lines is observed.

Representation of the crystal structure of the martensite phase in carbon steels as system of the ordered lattice blocks with carbon atom on c axis and lattices without C atom around them well explains the appearance of the doublets of the diffraction lines of large width. In the structure with blocks, there are several identical 'sets' of the lattice edges with corresponding interplanar distances. This is a result of the fact that not every lattice contains the C atom, and the lattice edges are changed differently, depending on the distance to the block axis. However, at concrete C concentration, there are predominant 'sets' of the edges of the equal size and interplanar spacing, that results in the corresponding intensities of the reflection and its width. As the result, the systems of the overlapping reflections in the diffraction doublets appear that brings to widening of the diffraction lines.

Thus, proposed description well explains the x-ray patterns in the case of the lattice block structure with ordered arrangement of the C atoms in the crystal structure of martensite of steels, namely, widening of the diffraction lines and appearance of the x-ray doublets.

Conclusion. Representation of the crystal structure of martensite in carbon steels as system of the lattice blocks with the C atoms at the axes of the blocks permits to explain well the widening of the x-ray diffraction lines of martensite and appearance of the doublets of the diffraction lines. In the martensite crystal structure in the ordered state of the C atoms, there are sets of the identical lattice edges. Each set in concrete carbon steel corresponds to definite value of the lattice parameter c and the diffraction angle. Collections of the differently changed c edges determine the width of the diffraction lines of marten-

site of carbon steels observed experimentally.

Collection of the differently changed lattice edges may arise also in the crystal structures of the b.c.c. metals under alloying by the atoms with the diameter that distinguishes strongly from the basic atoms. In the result, a broadening of the x-ray diffraction line may arise also in the alloys with interstitial atoms.

REFERENCES

1. Yu. L. Alshevskiy, *Fiz. Met. Metalloved.*, **27**, No. 4: 716 (1969) (in Russian).
2. Y. Lu, H. Yu, and R. D. Sisson Jr., *Mater. Sci. Eng. A*, **700**, Iss. 5: 592 (2017).
3. M. P. Arbuzov, *DAN USSR*, **74**, No. 6: 1085 (1950) (in Russian).
4. V. A. Lobodyuk, Yu. Ya. Meshkov, and E. V. Pereloma, *Metallurg. Mater. Trans.*, **50**, No. 1: 97 (2019).
5. V. A. Lobodyuk and Yu. Ya. Meshkov, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **42**, No. 1: 123 (2020) (in Russian).
6. V. A. Lobodyuk and Yu. Ya. Meshkov, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **43**, No. 8: 1031 (2021).

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

**Інформація для передплатників журналу
«МЕТАЛОФІЗИКА ТА НОВІТНІ ТЕХНОЛОГІЇ»**

Редакція журналу МНТ повідомляє читачів про передплату (що починається з будь-якого місяця випуску). Журнал МНТ входить за індексом **74312** до «Каталогу видань України». Рекомендуємо оформити передплату

1) у відділеннях поштового зв'язку через централізоване агентство ДПРПВ «ПРЕСА» (вул. Георгія Кирпи, буд. 2^а, 03999 Київ, Україна; телефакси: +380 44 2890774 / 2480377 / 2480384 / 2487802 / 2480406); e-mail: pod_ukr@presa.ua, rozn@presa.ua, info@presa.ua або

2) через Internet:

http://presa.ua/metallofizika-i-novejschie-tehnologii.html?__SID=U

(передплатний індекс МНТ: 74312) або ж

3) безпосереднім перерахуванням від **170 грн.** за один випуск до **2040 грн.** за один том (12 випусків на рік):

«ОТРИМУВАЧУ»: Інститут металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України

на розрахунковий рахунок № UA058201720313291001201001901 в банку ГУДКСУ в м. Києві

Код банку: 820172

Код єдиного державного реєстру підприємств і організацій України (ЄДРПОУ): 05417331

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

Свідоцтво платника податку на додану вартість (ПДВ) № 36283185, індивідуальний податковий номер (ПН) 054173326066

Код призначення платежу: 25010100

ПРИЗНАЧЕННЯ ПЛАТЕЖУ: за журнал «Металофізика та новітні технології» (том(и), номер(и), рік(роки)) для РВВ ІМФ НАНУ

ПІДСТАВА: передплата 100%.

INFORMATION FOR FOREIGN SUBSCRIBERS

Editorial Board of a Monthly Research Journal 'Metallophysics and Advanced Technologies' (transliteration: 'Metallofizika i Noveishie Tekhnologii') (CODEN: MNTEEU; ISSN: 1024-1809) advertises the subscription on an annual basis. Orders should be placed through one of the methods described below. Besides the subscription *via* the centralized service by State Enterprise 'PRESA' (2^a Georgiy Kyrpa Str., UA-03999 Kyiv, Ukraine; faxes: +380 44 2890774 / 2480377 / 2480384 / 2487802 / 2480406 / 2487809; e-mail: pod_ukr@presa.ua, rozn@presa.ua, info@presa.ua) or *via* Internet:

http://presa.ua/metallofizika-i-novejschie-tehnologii.html?__SID=U

the Editorial Board will take orders sent directly to the Editorial Board. To obtain our journal, the persons and institutions, interested in this title, should made the definite payment sent, according to the order, to the account of the Publisher—G. V. Kurdyumov Institute for Metal Physics of the N.A.S. of Ukraine.

The journal frequency is 12 issues per year. The annual subscription rate for 'Metallophysics and Advanced Technologies' is 156 USD (or 132 EUR), including airmail postage, packing and handling charges. All other-currency payments should be made using the current conversion rate set by the Publisher (subscribers should contact the Editorial Board).

Subscription is valid after obtaining by the Editorial Board of banker's order. Banker's order should be sent to the address:

G. V. Kurdyumov Institute for Metal Physics, N.A.S. of Ukraine,

currency account No. UA603223130000025308000000067, MFO 322313,

in the Kyiv's Branch of JSC 'The State Export-Import Bank of Ukraine' (Public Joint Stock Company 'Ukreximbank') (11^b Bulvarno-Kudryavska Str., UA-04053 Kyiv, Ukraine)

simultaneously with written notice providing the Editorial Board with a copy of banker's order for subscription and detailed address for mailing.

Prepayment is 100%.

Address of the Editorial Board: G. V. Kurdyumov Institute for Metal Physics, N.A.S. of Ukraine, 36 Academician Vernadsky Blvd., UA-03142 Kyiv, Ukraine.

E-mail: mfint@imp.kiev.ua (with subject beginning by word 'mfint')

Fax: +380 44 4242561. Phone: +380 44 4249042, +380 4241221.

After receiving of banker's order, the Editorial Board will send the guarantee letter to the subscriber's address for mailing the journal for a corresponding term.

The Editorial Board of this journal hopes for effective co-operation with its present and future readers and requests to promote the maximum information about its contents to persons and organizations concerned.