

Vol. 46, **No. 7**
July **2024**

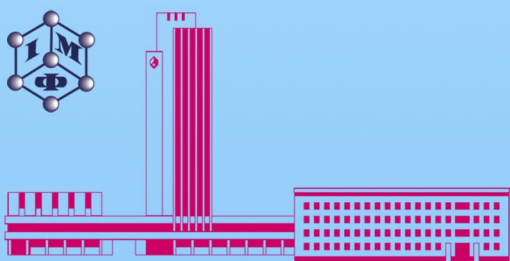
ISSN 1024-1809

METALLOPHYSICS and ADVANCED TECHNOLOGIES

МЕТАЛОФІЗИКА ТА НОВІТНІ ТЕХНОЛОГІЇ

METALLOFIZIKA I NOVEISHIE TEKHNologii

Том 46, № 7 (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. RUD' *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. 7; July 2024

CONTENTS

Editorial Announcements	Information for Foreign Subscribers	V
	Information for Contributors	VII
Electronic Structure and Properties	Effects of ‘Orbital Glass’. 5. Spin–Orbit Coupling in Metals <i>O. I. MITSEK and V. M. PUSHKAR</i>	615
Structure and Properties of Nanoscale and Mesoscopic Materials	Magnetocaloric Properties of Cylindrical Nickel and Iron Nanowires Containing a Cross Domain Wall <i>A. B. SHEVCHENKO</i>	621
Physics of Strength and Plasticity	Methodology for Selecting Compatible Metal Materials for Friction Pairs During Fretting-Corrosion Wear <i>M. V. KINDRACHUK, V. V. KHARCHENKO, V. Ye. MARCHUK, I. A. HUMENIUK, and D. V. LEUSENKO</i>	637
	Crystallographic Aspects of the Formation and Development of Deformation Relief as an Indicator of Accumulated Fatigue Damage (Review of Sources) <i>T. P. MASLAK, S. R. IGNATOVYCH, M. V. KARUSKEVYCH, O. M. KARUSKEVYCH, and T. V. TURCHAK</i>	649
	Effect of Heat Input During Welding on the Microstructure and Mechanical Properties of the Heat-Affected Zone of MIL-A-46100 Armour Steel <i>O. A. SLYVINS'KYY, V. V. KVASNYTS'KYY, I. A. VLADYMYRSKYI, S. P. BISYK, Ye. P. CHVERTKO, and V. L. KOVALENKO</i>	663
	Effect of Intense Ultrasonic Impact Treatment on the	

	<p>Microstructure and Mechanical Properties of the Surface of the Co–Cr–Mo–W Alloy Obtained by Means of the Selective Laser Melting of the Powder <i>S. M. VOLOSHKO, A. P. BURMAK, I. A. VLADYMYRSKYI, B. M. MORDYUK, M. O. VASYL'YEV, V. I. ZAKIYEV, M. M. VORON, and P. O. HURYN</i></p>	679
	<p>Influence of Deformation Processing Modes on the Structure and Mechanical Properties of a High-Temperature Titanium Alloy of the Ti–Al–Zr–Mo–Nb–Sn System <i>S. V. AKHONIN, A. Yu. SEVERYN, V. O. BEREZOS, V. A. KOSTIN, M. M. KUZMENKO, O. M. SHEVCHENKO, and I. F. KRAVCHENKO</i></p>	705

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 ‘Akadempriodyka’, 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.46.07>

МЕТАЛОФІЗИКА ТА НОВІТНІ ТЕХНОЛОГІЇ

МІЖНАРОДНИЙ НАУКОВИЙ ЖУРНАЛ
ЗАСНОВАНИЙ У ВЕРЕСНІ 1979 р.

Том 46, № 7; липень, 2024

ЗМІСТ

Редакційні оголошення	Інформація для закордонних передплатників	V
	Інформація для авторів	VII
Електронні структура та властивості	Ефекти «орбітального скла». 5. Спін-орбітальний зв'язок у металах <i>О. І. МІЦЕК, В. М. ПУШКАР</i>	615
Будова та властивості наномасштабних і мезоскопічних матеріалів	Магнетокалоричні властивості циліндричних нікелевого та залізного нанодротів, які містять поперечну доменну стінку <i>А. Б. ШЕВЧЕНКО</i>	621
Фізика міцності та пластичності	Методика вибору сумісних металевих матеріалів для пар тертя за фреттинг-корозійного зношування <i>М. В. КІНДРАЧУК, В. В. ХАРЧЕНКО, В. Є. МАРЧУК, І. А. ГУМЕНЮК, Д. В. ЛЕУСЕНКО</i>	637
	Кристалографічні аспекти формування та розвитку деформаційного рельєфу як показника накопиченого втомного пошкодження (огляд джерел) <i>Т. П. МАСЛАК, С. Р. ІГНАТОВИЧ, М. В. КАРУСКЕВИЧ, О. М. КАРУСКЕВИЧ, Т. В. ТУРЧАК</i>	649
	Вплив підведення тепла під час зварювання на мікроструктуру та механічні властивості зони термічного впливу броньової сталі МІЛ-А-46100 <i>О. А. СЛИВІНСЬКИЙ, В. В. КВАСНИЦЬКИЙ, І. А. ВЛАДИМИРСЬКИЙ, С. П. БІСИК, Є. П. ЧВЕРТКО, В. Л. КОВАЛЕНКО</i>	663
	Вплив інтенсивної ультразвукової ударної дії на мікроструктуру та механічні властивості поверхні стопу Со-Ст-Мо-W, одержаного селективним лазерним топленням порошку <i>С. М. ВОЛОШКО, А. П. БУРМАК,</i>	

	<i>І. А. ВЛАДИМИРСЬКИЙ, Б. М. МОРДЮК, М. О. ВАСИЛЬЄВ, В. І. ЗАКІЄВ, М. М. ВОРОН, П. О. ГУРИН</i>	679
	Вплив режимів деформаційного оброблення на структуру та механічні властивості високотемпературного титанового стопу системи Ti– Al–Zr–Si–Mo–Nb–Sn <i>С. В. АХОНІН, А. Ю. СЕВЕРИН, В. О. БЕРЕЗОС, В. А. КОСТИН, М. М. КУЗЬМЕНКО, О. М. ШЕВЧЕНКО, І. Ф. КРАВЧЕНКО</i>	705

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 16.07.2024 р. Формат 70 × 100/16.

Ум. друк. арк. 8,86. Обл.-вид. арк. 8,15.

Тираж 65 пр. Зам. № 7369 від 14.08.2024 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.46.07>

INFORMATION (GUIDELINES) FOR CONTRIBUTORS

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

Submission of a paper to *'Metallophysics and Advanced Technologies'* (transliteration: *'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: 71.10.Fd, 71.70.Ej, 75.10.Dg, 75.30.Et, 75.50.Lk, 75.60.Ch, 75.70.Tj

Ефекти «орбітального скла». 5. Спін-орбітальний зв'язок у металах

О. І. Міцек, В. М. Пушкар

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

Спін-орбітальний зв'язок у групах ($3d$, $4f$, $5f$)-йонів через сегрегацію їхніх орбітальних моментів L_r утворює нову речовину — орбітальне скло. В представленні багатоелектронних операторних спінорів спін-орбітальний зв'язок у морі зонних ферміонів (f_r або h_r) виражається через їхню густину (n_e електронів або n_h дірок). Вплив орбітального скла на зонні спектри $\varepsilon_k(e, h)$ квадратично виражається через енергії збуджень сегрегації. Дробові спіновий S і орбітальний L моменти $3d$ -елементів визначаються спін-орбітальним зв'язком. Легкі $4f$ -елементи мають орбітальний момент $L < 0$ за зарядів електронів $e_r < 0$, а важкі — $L > 0$ за зарядів дірок $h_r > 0$.

Ключові слова: спін-орбітальний зв'язок, орбітальне скло.

Spin-orbit coupling in groups of ($3d$, $4f$, $5f$) ions by means of the segregation of their orbital moments L_r creates new substance—orbital glass. In many-electron operator-spinors' representation, spin-orbit coupling in sea of band fermions (f_r or h_r) is expressed by their density (n_e of electrons or n_h of holes). The orbital-glass influence on band spectra $\varepsilon_k(e, h)$ is expressed by segregation-excitation energies. Fractional spin (S) and orbital (L) moments of $3d$ -elements are determined by spin-orbit coupling. Light $4f$ -elements have orbital moment $L < 0$ due to electron charges $e_r < 0$, but heavy elements have orbital moment $L > 0$ due to hole charges $h_r > 0$.

Key words: spin-orbit coupling, orbital glass.

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

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

Citation: O. I. Mitsek and V. M. Pushkar, 'Orbital Glass' Effects. 5. Spin-Orbit Coupling in Metals, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **46**, No. 7: 615–620 (2024) (in Ukrainian). DOI: [10.15407/mfint.46.07.0615](https://doi.org/10.15407/mfint.46.07.0615)

(Отримано 30 травня 2024 р.; остаточн. варіант — 6 червня 2024 р.)

1. ВСТУП

В термінах багатоелектронних операторних спінорів (БЕОС) розраховуємо фазові діаграми (ФД) металів зі спіновим S_r [1] і орбітальним L_r моментами. Метод БЕОС є аналогічним розрахункам атомних ФД [2]. Сегрегація L_r [3] утворює орбітальне скло, що зручно інтерпретує властивості стопів [4].

Взаємодія S_r і L_r з морем зонних електронів приводить до енергії спін-орбітального зв'язку E_{s-o} . Її величина E_{s-o} явно виражається через густину зонних ферміонів. У $3d$ -металах (групи Fe) спостерігається залежність зменшення локального спіну (S_T) і орбітального моменту (L_T) від густини n_e зонних електронів. Аналогічний результат — для легких рідкісноземельних металів, де $L_T < 0$ (із $S_T > 0$) виражається через густину $n_e < 0$. Йони важких РЗМ (Gd та ін.) заповнюються дірками з густиною $n_h > 0$, що дає $L_T > 0$.

Розпад стопу виділяє нові фази у формі домен груп Галуа (GG-3 та ін.) [5]. Набір пласкопаралельних включень Co в матриці $Cu_{1-x}Co_x$ зумовлений сегрегацією L_r -моментів Co домени Галуа, розташованих у площині (xOz). Виділення діамантоподібних домен Галуа C_x^{12} створює булатну крицю [5, 6].

2. $3d$ -МЕТАЛИ (ГРУПА Fe)

2.1. Зони f_r -електронів

Нульові Гамільтоніани:

$$H^f = \sum \tilde{\epsilon}_k f_k^+ f_k, H^S = S_q^+ S_q^- (1 + \delta_{q0}), H^L = \sum \Gamma(q) L_q^+ L_q^- (1 + \delta_{q0}). \quad (2.1)$$

Взаємодійні внески:

$$H^{fS} = \sum \gamma^S f_k^+ (S_q^+ + S_q^-) f_{k\mp q}, H^{fL} = \sum \gamma^L f_k^+ (L_q^+ + L_q^-) f_{k\mp q}. \quad (2.2)$$

Грінові функції (боголюбівські):

$$G_k^{0f} = \langle\langle f_k | f_k^+ \rangle\rangle, E - \tilde{\epsilon}_k G_k^{0f} + \langle\langle (S_q^+ + S_q^-) f_{k\mp q} | f_k^+ \rangle\rangle + \sum \gamma_q^L G^{1L} = 1, \quad (2.3)$$

де

$$G^{1L} = \langle\langle (L_q^+ + L_q^-) f_{k\mp q} | f_k^+ \rangle\rangle. \quad (2.3')$$

Наступний крок: у виразі

$$[E - \tilde{\varepsilon}_{k\mp q} + A(q)]G^{1S} + \sum [\gamma^S G^{2S} + \gamma^L G^{2L}], \quad (2.4)$$

де

$$\begin{aligned} G^{2S} &= \lll (S_q^+ + S_q^-)(S_{q'}^+ + S_{q'}^-)f_k \delta_{kk'} \mid f_k^+ \ggg, \\ G^{2L} &= \lll (S_q^+ + S_q^-)(L_{q'}^+ + L_{q'}^-)\delta_{kk'}f_{k'} \mid f_k^+ \ggg, \end{aligned} \quad (2.4')$$

апроксимуємо їх так:

$$G^{2S} \cong N_q^S G^{0f}, \quad G^{2L} = \langle S_q^+ L_q^- + S_q^- L_q^+ \rangle G_k^{0f}. \quad (2.5)$$

Тут

$$N_q^S = \langle S_q^+ S_q^- \rangle, \quad N_q^L = \langle L_q^+ L_q^- \rangle, \quad N^{LS} = \langle S_q^+ L_q^- \rangle. \quad (2.6)$$

Підставляємо їх у попередні формули і далі одержуємо перенормування:

$$\tilde{\varepsilon}_k^{(1)} = \tilde{\varepsilon}_k + \Delta\varepsilon_k, \quad \Delta\varepsilon_k = \sum_q [(\gamma_q^S)^2 N_q^S + (\gamma_q^L)^2 N_q^L + \gamma_q^S \gamma_q^L N^{LS}] \varepsilon. \quad (2.7)$$

Маємо внесок спіно-орбітального зв'язку:

$$\Delta\varepsilon_k^{s-o} \approx N^{LS} = \langle S_q^+ L_q^- \rangle. \quad (2.8)$$

2.2. Спін-орбітальний зв'язок. Корелятор

Виходимо з формули $G_q^{s-o} = \lll S_q^+ \mid S_q^- \ggg$.

Маємо

$$(E - A_1)G_q^{s-o} + \sum_k \gamma_k^S S^0 G^1 = 0, \quad \text{де } G_1 = \lll f_k^+ f_{k-q} \mid L_q^- \ggg, \quad (2.9)$$

а також

$$(E - \varepsilon_k + \varepsilon_{k-q})G^1 + \sum_q \gamma_{qk}^L G^{L2} + \dots = 0, \quad (2.9')$$

де

$$G^{L2} = \lll f_k^+ \delta_{k-q,k'} f_{k'-q'}^+ L_{q'}^+ \mid L_q^- \ggg \delta_{qq'} \cong n_k^e G_q^{L2}. \quad (2.10)$$

Підставляємо (2.10) в (2.9') й одержуємо:

$$G^{s-o} = (E - A_q)^{-1} \sum_k [\gamma_k^S \gamma_k^L / (E - \varepsilon_k + \varepsilon_{k-q})] n_k^e G_q^{s-o} \quad (2.11)$$

або

$$\langle S_q^+ L_q^- \rangle \cong [\gamma^S \gamma^L / (E - A_q) \varepsilon_F] N_q^L. \quad (2.12)$$

Внесок спіно-орбітального зв'язку в $\Delta \tilde{\varepsilon}_k$, —

$$\Delta \varepsilon_k^{s-o} = \sum [\gamma_q^S \gamma_q^L n_k^e / \varepsilon_F (E - A_q)] N_q^L, \quad (2.13)$$

залежить від густини зонних електронів (n_k^e) і збуджень сегрегації, де збудження сегрегації —

$$N_k^e = N_q^L(E_{Lq}), E_{Lq} \sim \Gamma_q. \quad (2.14)$$

3. ГРУПА 4f (Ce ..., Eu ..., Yb).

У легкій частині (Ce–Eu) моменти L_r утворено електронами, у важкій частині (Gd–Yb) — дірками ($L_r \uparrow \uparrow S_r$).

Для ферміонних полів електронів — $N_e < 0$, $L_r < 0$, а дірок — $N_e > 0$, $L_r > 0$. Їхні спектри

$$H^f = \sum \tilde{\varepsilon}_k^{(e,h)} f_k^+ f_k \quad \text{для } f_k = f_k^e, f_k^h \quad (3.1)$$

взаємочинять з моментами L_q і S_q :

$$H_{sn}^{(e,h)} = \sum \gamma_{q(e,h)} f_k^+ \{L_q^\pm | S_q^\pm\} f_{k\mp q}. \quad (3.2)$$

Виходимо з Грінових функцій

$$G_q^0 = \langle\langle f_q | f_q^+ \rangle\rangle: H_{in} = \sum \gamma_r^{S,L} f_r^+ [S_r | L_r] f_r = \sum_q \gamma_{qp}^{S,L} \langle f_q^+ (S_p^\pm | L_p^\pm) f_{q\pm p} \rangle. \quad (3.3)$$

Рівняння руху —

$$(E - \tilde{\varepsilon}_q^0) G_q^0 + \sum_p \gamma^{S,L} \{G_{kq}^1 [L] + G_{kq}^1 [S]\}, \quad (3.4)$$

де

$$G^{(1L)} [L^\pm] = \langle\langle \delta_{qp} L_p^\pm f_{q\pm p} | f_q^+ \rangle\rangle, G^{(1S)} [S_q^\pm] = \langle\langle \delta_{qp} S_p^\pm f_{q\pm p} | f_q^+ \rangle\rangle. \quad (3.5)$$

Вводимо дві групи 4f-електронів — f_{er} і f_{hr} :

$$H^{el} = \sum_k \tilde{\varepsilon}_{ke} f_{er}^+ f_{er} + \sum_k \tilde{\varepsilon}_{kh} f_{rh}^+ f_{rh}; \quad (3.6)$$

відповідно, й дві групи Грінових функцій:

$$G_k^{e0} = \langle\langle f_{ke} | f_{ke}^+ \rangle\rangle, G_k^{eh} = \langle\langle f_{hk} | f_{hk}^+ \rangle\rangle. \quad (3.7)$$

Для легких рідкісноземельних металів обмежимося G_k^{e0} . Взаємо-

дійний внесок —

$$H_{\text{in}} = \sum \gamma_{qk'}^{eL(S)} f_k^+ [L_q^+(S_q^+) + L_q^-(S_q^-)] f_{k'\pm q} + \sum \gamma^{hL(S)} f_{hk}^+ [L_q^+(S_q^+) + L_q^-(S_q^-)] f_{k'\pm q}. \quad (3.8)$$

Маємо рівняння

$$(E - \tilde{\varepsilon}_{ke}) G_k^{e0} + \sum_q \gamma_{qk}^{eL} \ll (L_q^+ + L_q^-) \delta_{kk'} f_{e,k'\pm q} | f_{ek}^+ \gg \quad (3.9)$$

для функцій першого порядку

$$G_{kq}^{1\pm} = \ll L_q^\pm f_{e,k\pm q} | f_{ek}^+ \gg. \quad (3.10)$$

4. ВПЛИВ СПІН-ОРБИТАЛЬНОГО ЗВ'ЯЗКУ НА ЗОННІ ФЕРМІОНИ

Вводимо Грінову функцію

$$G_k^f = \ll f_k | f_k^+ \gg. \quad (4.1)$$

Рівняння для неї

$$(E - \tilde{\varepsilon}_k) G_k^f - \sum_q \gamma_S \ll \delta_{kp} S_q^+ f_{p-q} | f_k^+ \gg, G_{kq}^1 = \ll S_q^+ f_{p-q} | f_k^+ \gg, \quad (4.2)$$

$$(E - \Gamma_q + \tilde{\varepsilon}_{p-q}) G_{kq}^1 + \sum_t \gamma_L(t) \ll \delta_{kq} S_q^+ \delta_{p-q,t} L_{q'}^- f_{t-q'} | f_k^+ \gg, \quad (4.3)$$

$$G^2 \cong \ll \delta_{kq} S_q^+ \delta_{p-q,t} L_{q'}^- f_{t-q'} | f_k^+ \gg \approx \langle S_q^+ L_{q'}^- \rangle \delta_{kq} \delta_{p-q,t} G_k^f \quad (4.4)$$

або

$$(E - \tilde{\varepsilon}_k) G^1 = \sum_p (E - \Gamma_k + \tilde{\varepsilon}_{p-q})^{-1} \gamma_{S,p} \langle S_q^+ L_{q'}^- \rangle \delta_{kq} \delta_{p-q,t} G_k^f. \quad (4.5)$$

Після перенормування маємо

$$\varepsilon_k^{(1)} = \tilde{\varepsilon}_k - \sum_p (E - \Gamma_k + \tilde{\varepsilon}_{k-q})^{-1} \gamma_S(p) \gamma_L(p) \langle S_q^+ L_q^- \rangle. \quad (4.6)$$

Через спіно-орбітальний зв'язок

$$\Delta \varepsilon_{s-o} = Q_1 \langle S_q^+ L_q^- \rangle, \varepsilon_k^1 = \tilde{\varepsilon}_k + \Delta \varepsilon_k, \quad (4.7)$$

$$n_k = (e^{\beta} + 1)^{-1}, F = [n_k^0] + \Delta F(\Delta \varepsilon_k^s). \quad (4.8)$$

Розрахунок решти Грінових функцій першого порядку (типу (4.5)) і другого порядку (типу (4.4)) дає енергетичний член

$$\Delta F^{s-o} = Q_{s-o} [S_r \times L_r]. \quad (4.9)$$

З (4.9) маємо ферміонний термодинамічний потенціал і його спін-орбітальний зв'язок:

$$Q_{s-o} = Q_0 \times Q_1, \quad (4.10)$$

$$Q_1 = \sum_p \frac{|\gamma_p|^2}{\varepsilon_F} K(n_f), \quad \gamma(p) \cong 0,1 - 1 \text{ eV}, \quad \varepsilon_F \cong 10 \text{ eV}. \quad (4.11)$$

Корелятор K густини ферміонних станів n_f оцінюємо з (4.11): для $K \cong 1$ маємо $\gamma \cong 0,1$ eV. Вплив орбітального моменту на величину спіну можна оцінити для Fe, Co, Ni.

5. ВИСНОВКИ

1. Спін-орбітальний зв'язок перенормує зонні ферміони $\tilde{\varepsilon}_k$. Виділено енергію E_{s-o} цього зв'язку.
2. Інтерпретовано спостережуване зменшення спіну S_T й орбітального моменту L_T йонів у Co, Ni, ... Їх виражено через енергії E_{s-o} .
3. В ряду 4f-йонів (рідкісноземельних лантанідів) E_{s-o} впливає на легкі рідкісноземельні метали; їхні $S_T > 0$ і $L_T < 0$ виражено через зонні електрони ($e^- < 0$). У важких рідкісноземельних металах на $L_T > 0$ впливає зона дірок ($h^+ > 0$).

ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА

1. С. В. Вонсовский, *Магнетизм* (Москва: Наука: 1971).
2. А. А. Смирнов, *Теория сплавов внедрения* (Москва: Наука: 1979).
3. О. І. Міцек, В. М. Пушкар, *Металлофіз. новітні технол.*, **42**, №9: 1315 (2020).
4. А. В. Дерягин, А. В. Андреев, *ЖЭТФ*, **71**, №9: 1166 (1976).
5. Г. Шульце, *Металлофизика* (Москва: Мир: 1971) (пер. з нім.).
6. Н. Чеботарев, *Основы теории Галуа* (Москва: Государственное технико-теоретическое издательство: 1934).

REFERENCES

1. S. V. Vonsovsky, *Magnetizm* [Magnetism] (Moskva: Nauka: 1971) (in Russian).
2. A. A. Smirnov, *Teoriya Splavov Vnedreniya* [Theory of Interstitial Alloys] (Moskva: Nauka: 1979) (in Russian).
3. O. I. Mitsek and V. M. Pushkar, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **42**, No. 9: 1315 (2020) (in Ukrainian).
4. A. V. Deryagin and A. V. Andreev, *ZhETF*, **71**, No. 9: 1166 (1976) (in Russian).
5. G. E. R. Schulze, *Metallofizika* [Metal Physics] (Moskva: Mir: 1971) (Russian translation).
6. N. Chebotarev, *Osnovy Teorii Galua* [Basics of Galois Theory] (Moskva: Gosudarstvennoye Tekhniko-Teoreticheskoye Izdatel'stvo: 1934) (in Russian).

PACS numbers: 65.80.-g, 75.30.Sg, 75.45.+j, 75.50.Bb, 75.50.Cc, 75.60.Ch, 75.75.Fk

Магнетокалоричні властивості циліндричних нікелевого та залізного нанодротів, які містять поперечну доменну стінку

А. Б. Шевченко

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

Оглянуто магнетокалоричний ефект (МКЕ) у циліндричних феромагнетних нанодротах (ФН), магнетна структура яких характеризується локальною просторовою областю із Неєлевим типом перетворення вектора намагнетованості \mathbf{M} — поперечною доменною стінкою (ДС). На прикладі нікелевого та залізного нанодротів показано, що вплив теплового руху ДС у слабкому магнетному полі, істотно меншому за $2\pi M$, приводить до негативного МКЕ в системі. У разі відсутності ДС у дротах має місце позитивний МКЕ. Оцінки показують, що, використовуючи негативний МКЕ, можна зменшити (збільшити за зворотної зміни магнетного поля) температуру компактів із 10^3 – 10^4 нікелевих (залізних) нанодротів на 1 К. Наведені в огляді результати мають практичне значення у контексті розробки модернових технологій, які ґрунтуються на магнетокалоричних властивостях циліндричних ФН, які містять поперечну ДС.

Ключові слова: циліндричний феромагнетний нанодріт, поперечна доменна стінка, магнетне поле, магнетокалоричний ефект, ентропія.

The magnetocaloric effect (MKE) in cylindrical ferromagnetic nanowires (FN), the magnetic structure of which is characterized by a local spacing region with a Néel's type of transformation of magnetization vector \mathbf{M} —a cross domain wall (DW), is reviewed. For nickel and iron nanowires, it is shown that the influence of the thermal motion of DW in a weak magnetic field

Corresponding author: Andriy Borysovych Shevchenko
E-mail: andborshev@ukr.net

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

Citation: A. B. Shevchenko, Magnetocaloric Properties of Cylindrical Nickel and Iron Nanowires Containing a Cross Domain Wall, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **46**, No. 7: 621–636 (2024) (in Ukrainian). DOI: [10.15407/mfint.46.07.0621](https://doi.org/10.15407/mfint.46.07.0621)

smaller significantly than $2\pi M$ causes a negative MKE. In the absence of DW, there is a positive MKE in wires. Estimates show that it is possible by means of a negative MKE to reduce (or to increase with the reverse change of the magnetic field) the temperature of a compact comprised of 10^3 – 10^4 nickel (iron) nanowires by 1 K. The results presented in review are of practical importance in the context of the development of state-of-the-art technologies, which are based on the magnetocaloric properties of cylindrical FN with a cross DW.

Key words: cylindrical ferromagnetic nanowire, cross domain wall, magnetic field, magnetocaloric effect, entropy.

(Отримано 25 травня 2024 р.; остаточн. варіант — 6 червня 2024 р.)

1. ВСТУП

Одним із перспективних напрямів пошуку нових методів охолодження/розігріву є розробка твердотільних кріоелектронних інтегральних систем, пов'язаних із калоричними ефектами різної фізичної природи, які мають місце у твердих тілах. У загальному випадку ці явища спричинено зміною ентропії та температури термодинамічних систем із зміною узагальнених зовнішніх полів (електричних, магнетних, зовнішніх напружень, тиску) в ізотеричному й адіабатичному процесах відповідно. Воднораз ефект охолодження/розігріву виникає за рахунок взаємодії зовнішніх полів із мікро/наноструктурними складовими самого твердого тіла: доменами, домішками, йонами, ядрами.

Серед калоричних явищ у твердих тілах вирізняють електро-, баро-, еласто- та магнетокалоричний ефекти. У подальшому зупинимось на останньому. Даний ефект був відкритий П. Вейссом та А. Піккардом у 1918 році [1], а його перші системні вимірювання було виконано в роботі [2]. Магнетокалоричний ефект (МКЕ) є дієвим фізичним механізмом, який уможливорює впливати на температуру й ентропію магнетних матеріалів. У процесі адіабатної зміни величини зовнішнього магнетного поля розрізнять позитивний і негативний магнетокалоричні ефекти. У першому випадку температура системи із збільшенням (зменшенням) амплітуди поля зростає (понижується), у другому — понижується (зростає). Використовуючи цей ефект, можна досліджувати магнетну ентропію та тепломісткість магнетика, дані про які дають інформацію щодо взаємозв'язку між його термодинамічними та магнетними характеристиками, а також доповнюють відомості про його магнетне впорядкування. Крім того, МКЕ характеризує поведінку магнетика у зовнішньому магнетному полі. Більш докладно про дане явище, методи мірювання, матеріали, у яких воно відбувається, практичні аспекти та перспективи його застосування можна ознайомитися в

оглядах [3–10].

Сучасний стан розвитку фізичної науки зумовлює особливий інтерес до наномасштабних феромагнетних матеріалів [11], серед яких окремо вирізняють протяжні системи: наносмуги, нанодроги, нанонитки тощо. Унікальні структурні та термодинамічні властивості цих об'єктів роблять їх вельми привабливими щодо застосування в перспективних нано-, біо- та медичних технологіях [12]. У даному контексті слід відмітити роботу [13], у якій вперше МКЕ досліджувався у циліндричному феромагнетному нанодроті (ФН), який містив поперечну доменну стінку (ДС). Було встановлено, що у ферит-гранатовому нанодроті у слабких магнетних полях, величина яких істотно менша за поле магнетування дроту, чинник теплового руху ДС зумовлює негативний МКЕ. Водночас сам ефект має яскраво виражений розмірний характер: слабшає із збільшенням діаметра нанодроту. Крім того, у роботі [14] було показано, що процес адіабатичної зміни зовнішнього магнетного поля у нанодротах, які містять ДС, узгоджується із засадничим принципом саморегульованих систем Ле Шательє–Брауна [15]. МКЕ у залізного та нікелевого нанодротах, магнетна структура яких характеризується поперечною ДС, вивчався у статті [16].

Окрім циліндричних ФН, МКЕ досліджували також і в нанодротах, одержаних електроосадженням Гойслерових стопів (див., наприклад, роботи [17–20]). Так, у статті [17] МКЕ вивчали у дротах на основі сполуки Ni–Mn–Ga. Авторами було встановлено ізотермічний стрибок ентропії в області мартенситного перетворення дротів. Аналогічне явище було зафіксовано і в роботі [18] для нанодротів на основі Ni₂MnGa, вкритих скляною оболонкою, та у статтях [19, 20] для мікродротів на основі стопів Ni–Mn–Ga–Co–Gd і Ni₂FeGa відповідно. Воднораз сам ефект у вказаних вище матеріалах відбувався, як і у випадку циліндричних ФН із поперечною ДС, у області слабких магнетних полів. Зазначимо, що дані матеріали вельми затребувані в якості холодоагентів, приводів, давачів, сенсорів, термореле тощо.

Зазначені вище роботи започатковують новий актуальний напрям у фізиці наномасштабних систем — вивчення калоричних явищ у протяжних наносистемах із широким спектром функціональних можливостей. Вочевидь, що він мав би також включати й дослідження впливу нанорозмірних домішок на перебіг самих калоричних процесів. Так, наприклад, за допомогою поперечної ДС можна не тільки впливати на термодинамічні стани нанодротів [21, 22], але й змінювати температурний знак МКЕ [16], який в них відбувається. Саме розгляду МКЕ у циліндричних нікелевому та залізному нанодротах із поперечною ДС і присвячено дану роботу. Сформульовані в ній на основі результатів статей [13, 14, 16] і монографії [23] висновки й узагальнення мають сприяти формуванню вка-

заного напрямку досліджень.

2. МАГНЕТНА ЕНТРОПІЯ ЦИЛІНДРИЧНОГО ФН, ЯКИЙ МІСТИТЬ ПОПЕРЕЧНУ ДС

Вважаючи процес адіабатичним, із умови $dS = 0$ (S — ентропія системи) одержуємо залежність між зміною амплітуди зовнішнього магнетного поля $h_z \ll 1$ ($h_z = H_z / (4\pi M)$, вісь Oz Декартової системи координат напрямлено вздовж довгої осі циліндра) та температурою T нанодроту, який містить поперечну ДС:

$$\frac{dh_z}{dT} = - \frac{c_{V,h_z} / T}{(\partial S_{\text{DW}} / \partial h_z)_{V,T} + (\partial S_m / \partial h_z)_{V,T}}, \quad (1)$$

де c_{V,h_z} — теплоємність дроту, S_{DW} — ентропія, зумовлена тепловим рухом ДС у магнетному полі H_z , S_m — ентропія магнетонів.

У відповідності до [23] ентропію теплового руху поперечної ДС запишемо наступним чином:

$$S_{\text{DW}} = \frac{Nk_B c e^{-a}}{2\delta_t} \times \left[(1+a) \left(1 + \ln D - \frac{1}{2} \ln a + \ln(\text{sh}(ah_z) / (ah_z)) \right) + \frac{3}{2} - ah_z \text{cth}(ah_z) \right], \quad (2)$$

де k_B — Больцманова стала, c — параметер ґратниці матеріалу нанодроту, $a = \pi^{3/2} A^{1/2} M d^2 / (k_B T)$, A — параметер обміну, d — діаметер нанодроту, $\delta_t = (A / (\pi M^2))^{1/2}$ — параметер ширини поперечної ДС. Вираз для S_{DW} було одержано нами за формулою

$$S_{\text{DW}} = -\partial F_{\text{DW}} / \partial T, \quad (3)$$

де $F_{\text{DW}} = -Nk_B T (c / (2\delta_t)) e^{-a} (1 + \ln D - 2^{-1} \ln a + \ln(\sinh(ah_z) / (ah_z)))$ — вільна енергія теплового руху поперечної ДС, $D = d^2 A^{1/2} / (2\sqrt{2}\gamma\hbar)$, γ — гіромагнетне відношення, \hbar — Планкова стала.

Використовуючи F_{DW} , можна також визначити \bar{M} — середній магнетний момент нанодроту, спричинений тепловим рухом ДС:

$$\bar{M} = -\frac{1}{2\pi M} \frac{\partial F_{\text{DW}}}{\partial h_z} = VM e^{-a} L(ah_z), \quad (4)$$

де $L(x) = \text{cth}x - 1/x$ — Лянжевенієва функція.

Зважаючи на те, що зазвичай $a \ll 1$, із (4) для множини частинок, поперечний розмір яких складає $2\delta_t$, можна одержати вираз

для середньої намагнетованості ансамблю парамагнетних йонів у зовнішньому магнетному полі (див. формулу (23.52) у монографії [24]). Більш докладно із властивостями \bar{M} можна ознайомитись за роботою [22].

Диференціюючи далі за полем h_z вираз (2), одержуємо наступне співвідношення:

$$\frac{\partial S_{\text{DW}}}{\partial h_z} = N k_B \frac{c}{2\delta_t} a e^{-a} \left(aL(ah_z) - ah_z \frac{\partial L(ah_z)}{\partial ah_z} \right). \quad (5)$$

Враховуючи (4), вираз (5) перепишемо у вигляді:

$$\frac{\partial S_{\text{DW}} / N_t}{\partial H_z} = \frac{a\bar{M} - H_z \partial \bar{M} / \partial H_z}{T},$$

де $N_t = \pi d^2 / (4c^2)$ — кількість фонових у поперечному напрямку нанодроту.

Нехтуючи членом $a\bar{M} / T$, останню формулу можна перетворити наступним чином:

$$\frac{\partial \bar{S}_{\text{DW}}}{\partial H_z} = \frac{\bar{M}}{T}, \quad (6)$$

де $\bar{S}_{\text{DW}} = S_{\text{DW}} / N_t + \bar{M} H_z$ — середня ентропія (на одиницю квазічастинки), визначена з точністю до сталої (див. формулу (3)), яка залежить від поля H_z .

Легко бачити, що вираз (6) узгоджується із відомим співвідношенням між ентропією та середнім магнетним моментом квазічастинки [15].

У свою чергу, ентропію S_m знаходимо із термодинамічного потенціалу системи магніонів у феромагнетикі Ω_m :

$$S_m = -\partial \Omega_m / \partial T, \quad (7)$$

який, згідно з [24], має вигляд

$$\Omega_m = -N \frac{k_B T}{6\pi^2} \left(\frac{T}{T_K} \right)^{3/2} \int_0^{\pi/2} d\theta I(\theta, \alpha, \beta) \sin \theta, \quad (8)$$

де $\alpha = 4\pi \mu_B M / (k_B T)$, $\beta = 2\mu_B H_z / (k_B T)$, μ_B — Борів магнетон, а

$$I(\theta, \alpha, \beta) = \int_{\sqrt{\beta^2 + \alpha \beta \sin^2 \theta}}^{\infty} \frac{dx}{e^x - 1} [(\alpha^2 \sin^4 \theta + x^2)^{1/2} - (\alpha \sin^2 \theta + \beta)]^{3/2}.$$

Неважно бачити, що $h_z = \beta / \alpha$. Враховуючи даний факт, інтеграл $I(\theta, \alpha, \beta)$ у (8) перепишемо наступним чином:

$$I(\theta, \alpha, \beta) = I(\theta, \alpha, h_z) = \int_{a(\theta, h_z)}^{\infty} dx f(x, \theta, \alpha, h_z), \quad (9)$$

де $f(x, \theta, \alpha, h_z) = \frac{\alpha^{3/2} \left([1 + x^2 / (\alpha^2 \sin^4 \theta)]^{1/2} - (1 + h_z \sin \theta) \right)^{3/2} \sin^3 \theta}{e^x - 1}$, а

нижня границя $a(\theta, h_z) = \alpha \sqrt{h_z^2 + 2h_z \sin^2 \theta}$.

Вочевидь, що у випадку слабких магнетних полів ($h_z \ll 1$) вираз (9) можна розвинути в ряд за степенями h_z . Тоді (для спрощення сприйняття формул опускаємо в них залежність від змінних θ і α):

$$I(h_z) = I(0) + \left(\frac{\partial I(h_z)}{\partial h_z} \right)_{h_z=0} h_z, \quad (10)$$

де у відповідності до формули Ньютона–Ляйбніца

$$\frac{\partial I(h_z)}{\partial h_z} = \int_{a(h_z)}^{\infty} dx \frac{\partial}{\partial h_z} f(x, h_z) - f(a(h_z), h_z) \frac{\partial a(h_z)}{\partial h_z}.$$

Записуючи даний вираз, ми врахували, що доданок, який відповідає верхній границі інтегрування, обертається в нуль.

Враховуючи, що $\alpha \ll 1$, після підстановки першого доданку із формули (10) у (8) та інтегрування одержаного результату за полярним кутом θ одержуємо відомий вираз для термодинамічного потенціалу системи магніонів Ω_m^0 за відсутності зовнішнього магнетного поля [24]:

$$\Omega_m^0 = -N \frac{k_B T}{6\pi^2} \left(\frac{T}{T_K} \right)^{3/2} \Gamma(5/2) \zeta(5/2),$$

де $\Gamma(x)$ — гамма-функція.

Далі, виходячи із розвинення (10), після ряду нескладних перетворів знаходимо

$$\left(\frac{\partial I(h_z)}{\partial h_z} \right)_{h_z=0} = -\frac{3}{2} \alpha^{1/2} \Gamma(3/2) \zeta(3/2) \sin^2 \theta. \quad (11)$$

Враховуючи формули (7), (8), (11), одержуємо вирази для термодинамічного потенціалу Ω_{m, h_z} й ентропії S_{m, h_z} системи феромагнетних магніонів у слабкому магнетному полі H_z :

$$\Omega_{m, h_z} = \frac{N \gamma \hbar M \zeta(3/2)}{6\pi^{1/2}} \left(\frac{T}{T_K} \right)^{3/2} h_z, \quad S_{m, h_z} = -\frac{N k_B}{4\pi^{1/2}} \zeta(3/2) \frac{\gamma \hbar M}{k_B T} \left(\frac{T}{T_K} \right)^{3/2} h_z. \quad (12)$$

Таким чином, використовуючи співвідношення (5), (12), знаходимо $g(a, h_z) = \left((\partial S_{\text{DW}} / \partial h_z)_{V, T} + (\partial S_m / \partial h_z)_{V, T} \right) / (Nk_B)$ — магнетну ентропію нанодроту, знак якої, у відповідності до (1), визначає тип його термодинамічної взаємодії із зовнішнім магнетним полем H_z :

$$g(a, h_z) = \frac{c}{2\delta_t} a e^{-a} \left(aL(a h_z) - a h_z \frac{\partial L(a h_z)}{\partial a h_z} \right) - \frac{\zeta(3/2) \gamma \hbar M a \delta_t}{4\pi^{3/2} d^2 A} \left(\frac{\pi d^2 A}{a \delta_t k_B T_K} \right). \quad (13)$$

Так, якщо $g(a, h_z) > 0$, температура системи зменшується із збільшенням величини поля H_z , а якщо $g(a, h_z) < 0$, має місце зворотній ефект. Дані температурні режими нанодроту являють собою так звані магнетокалоричні властивості, які характеризують зміну його температури у зовнішньому магнетному полі. Відповідно, в першому випадку в ФН відбувається негативний МКЕ, в другому — позитивний МКЕ.

Використовуючи наступні чисельні дані: $c_{\text{Ni}} = 3,524 \cdot 10^{-8}$ см, $c_{\text{Fe}} = 2,866 \cdot 10^{-8}$ см, $M_{\text{Ni}} = 5 \cdot 10^2$ Гс, $M_{\text{Fe}} = 1,7 \cdot 10^3$ Гс, $A_{\text{Ni}} = 10^{-6}$ ерг·см⁻¹, $A_{\text{Fe}} = 2 \cdot 10^{-6}$ ерг·см⁻¹, проводимо розрахунок функцій $g(a, h_z)$ для нікелевого та залізного нанодротів (див. рис. 1 і 2 відповідно).

Легко бачити, що в обох випадках є температурні інтервали $\Delta T_{\text{Ni, Fe}}$, в межах яких $g(a, h_z) > 0$, тобто в даних системах відбувається негативний МКЕ. Водночас ширини зазначених інтервалів зрос-

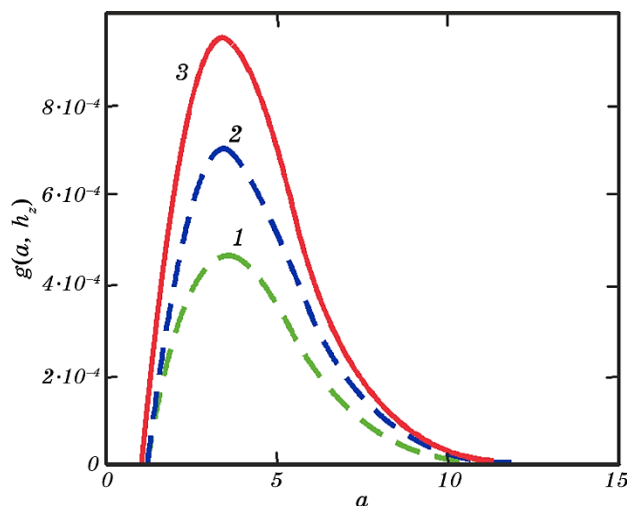


Рис. 1. Температурні залежності функції $g(a, h_z)$ для нікелевого нанодроту діаметром $d = 1,25$ нм за різних значень поля h_z : 1 — $h_z = 0,1$, 2 — $h_z = 0,15$, 3 — $h_z = 0,2$.

Fig. 1. Temperature dependences of function $g(a, h_z)$ for nickel nanowire of diameter $d = 1.25$ nm at various values of field h_z : 1 — $h_z = 0.1$, 2 — $h_z = 0.15$, 3 — $h_z = 0.2$.

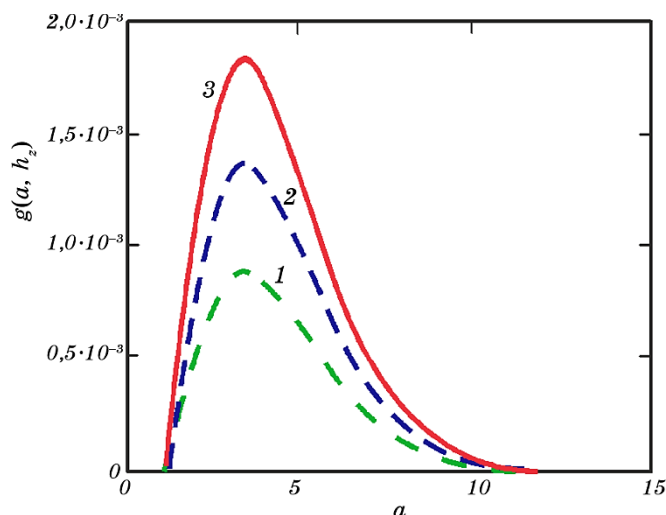


Рис. 2. Температурні залежності функції $g(a, h_z)$ для залізного нанодроту діаметром $d = 1$ нм за різних значень поля h_z : 1 — $h_z = 0,1$, 2 — $h_z = 0,15$, 3 — $h_z = 0,2$.

Fig. 2. Temperature dependences of function $g(a, h_z)$ for iron nanowire of diameter $d = 1$ nm at various values of field h_z : 1— $h_z = 0.1$, 2— $h_z = 0.15$, 3— $h_z = 0.2$.

тають із збільшенням амплітуди магнетного поля. Так, для нікелевого нанодроту ($d = 1,25$ нм) маємо: $277,7 \text{ К} \geq \Delta T_{\text{Ni}} \geq 28,5 \text{ К}$ ($h_z = 0,1$), $288,7 \text{ К} \geq \Delta T_{\text{Ni}} \geq 27,3 \text{ К}$ ($h_z = 0,15$), $303,7 \text{ К} \geq \Delta T_{\text{Ni}} \geq 26,1 \text{ К}$ ($h_z = 0,2$); для залізного нанодроту ($d = 1$ нм): $819,3 \text{ К} \geq \Delta T_{\text{Fe}} \geq 92,1 \text{ К}$ ($h_z = 0,1$), $860 \text{ К} \geq \Delta T_{\text{Fe}} \geq 88 \text{ К}$ ($h_z = 0,15$) і $917 \text{ К} \geq \Delta T_{\text{Fe}} \geq 83,6 \text{ К}$ ($h_z = 0,2$).

Таке ж явище має місце й для температур $T_{\text{max Ni, Fe}}$, які відповідають максимумам функцій $g(a, h_z)$. Це демонструють наступні ряди значень для нікелевого нанодроту ($d = 1,25$ нм): $T_{\text{max Ni}} = 92 \text{ К}$ ($h_z = 0,1$), $T_{\text{max Ni}} = 92,7 \text{ К}$ ($h_z = 0,15$), $T_{\text{max Ni}} = 94,6 \text{ К}$ ($h_z = 0,2$) та й залізного нанодроту ($d = 1$ нм): $T_{\text{max Fe}} = 283,2 \text{ К}$ ($h_z = 0,1$), $T_{\text{max Fe}} = 285 \text{ К}$ ($h_z = 0,15$), $T_{\text{max Fe}} = 291 \text{ К}$ ($h_z = 0,2$).

Даний результат є наслідком збільшення магнетним полем H_z кількості мікростанів ДС в одиничній комірці $2\delta_t$ її фазового простору. Зрозуміло, що подальше зростання H_z приводить до підсилення цього явища (див. рис. 3, 4), тобто до збільшення ентропії теплового руху ДС. Як наслідок, відбувається збільшення величини $T_{\text{max Ni, Fe}}$, а також граничних значень температурних інтервалів $\Delta T_{\text{Ni, Fe}}$. Крім того, температура верхньої (нижньої) границі інтервалу $\Delta T_{\text{Ni, Fe}}$ підвищується (понижується) також і за рахунок включення в температурний діапазон точок визначення функції $g(a, h'_z)$, які відповідають амплітудам зовнішніх магнетних полів h'_z , менших за

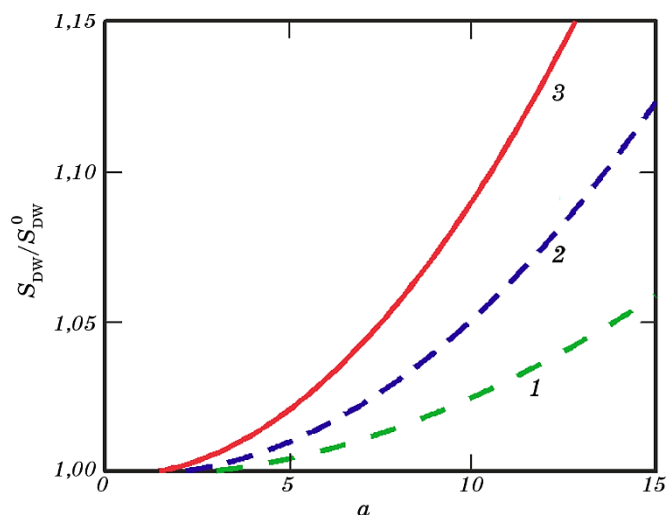


Рис. 3. Температурні залежності відносної ентропії $S_{\text{DW}} / S_{\text{DW}}^0$ (S_{DW}^0 — ентропія теплового руху поперечної ДС без магнетного поля) за різних значень зовнішнього магнетного поля для циліндричного нікелевого нанодроту ($d = 1,25$ нм): 1 — $h_z = 0,1$, 2 — $h_z = 0,15$, 3 — $h_z = 0,2$.

Fig. 3. Temperature dependences of relative entropy $S_{\text{DW}} / S_{\text{DW}}^0$ (S_{DW}^0 is the entropy of thermal motion of a cross DW without magnetic field) at various values of external magnetic field for a cylindrical nickel nanowire ($d = 1.25$ nm): 1— $h_z = 0.1$, 2— $h_z = 0.15$, 3— $h_z = 0.2$.

величини поля h_z .

Температурно-польові залежності, аналогічні до наведених вище, мають місце також і для циліндричного ферит-гранатового нанодроту [14].

Відмітимо, що негативний МКЕ є наслідком порівнянності тепломісткості теплового руху поперечної ДС із магнетною тепломісткістю нанодроту. Як показують розрахунки, виконані в роботах [13, 21, 25], дане явище помітно слабшає за температур, більших за температуру Дебая T_D матеріалів дротів. Втім, негативний МКЕ може бути посилений шляхом зменшення величини намагнетованості нанодроту (див. нижче).

Вочевидь, що збільшення діаметра нанодроту зумовлює послаблення чинника теплового руху ДС. Це, в свою чергу, приводить до зменшення області визначення ефекту, який розглядається. Критичний діаметер d_{cr} нікелевого нанодроту, за якого ще має місце МКЕ, знаходимо з умови рівності кореня рівняння, яке визначає нижню границю інтервалу явища — $g(a_{\text{cr}}, h_z) = 0$, температурі Кюрі нікелю. Відповідні розрахунки, виконані для $h_z = 0,15$, дають $d_{\text{cr, Ni}} = 5,4$ нм. Аналіза кривої $g(a, h_z)$, зроблена для того ж значення

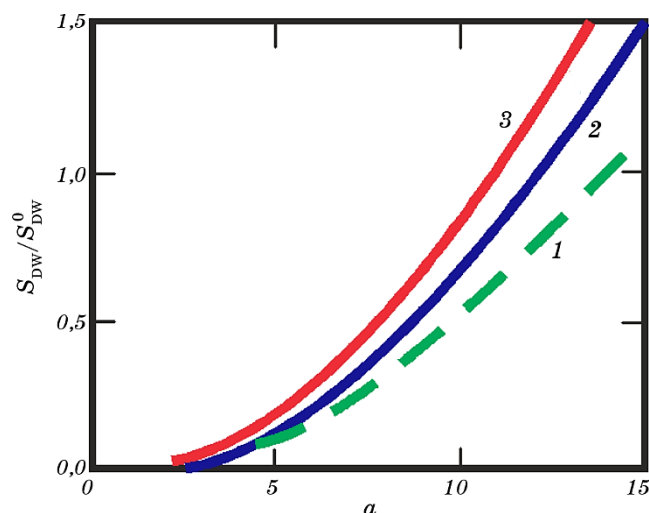


Рис. 4. Температурні залежності відносної ентропії $S_{\text{DW}} / S_{\text{DW}}^0$ за різних значень зовнішнього магнетного поля для циліндричного залізного нанодроту ($d = 1$ нм): 1 — $h_z = 0,1$, 2 — $h_z = 0,15$, 3 — $h_z = 0,2$.

Fig. 4. Temperature dependences of relative entropy $S_{\text{DW}} / S_{\text{DW}}^0$ at various values of external magnetic field for a cylindrical iron nanowire ($d = 1$ nm): 1 — $h_z = 0.1$, 2 — $h_z = 0.15$, 3 — $h_z = 0.2$.

магнетного поля, показує, що для залізного нанодроту $d_{\text{cr,Fe}} = 3,16$ нм. Наведені дані вказують, що розглянутий нами ефект є суто наномасштабним явищем. Крім того, значення критичних радіусів нанодротів помітно перебільшують параметер ґратниці матеріалів, що узгоджується із наближенням застосування формул (12). Разом з тим, дані величини мають бути меншими за радіуси $3,1 \cdot 10^2$ нм для нікелевого і $1,3 \cdot 10^2$ нм для залізного дротів, за яких починає формуватися ДС із Блоховою точкою [26].

У граничному випадку $d \rightarrow \infty$ (перехід до об'ємних ферромагнетиків) безрозмірний параметер $a = 4AS_n / (\delta_t k_B T) = \pi A d^2 / (\delta_t k_B T)$ також прямує до ∞ . Враховуючи цей факт, із формули (13) одержуємо, що магнетна ентропія системи визначається виключно ентропією ферромагнетних магنونів, і в системі відбувається тільки позитивний МКЕ.

Зауважимо, що у роботах [13, 21, 22] було встановлено посилення впливу теплового руху ДС на термодинамічні властивості ФН із зменшенням їхньої намагнетованості. Цей висновок узгоджується із одержаними нами значеннями критичного діаметра ефекту для нанодротів, величина M яких менша за намагнетованість насичу нікелю і заліза: $d_{\text{cr,Ni}} = 8$ нм (збільшення на 48%) для $M_{\text{Ni}} = 2,5 \cdot 10^2$ Гс і $d_{\text{cr,Fe}} = 4,03$ нм (збільшення на 27,5%) для $M_{\text{Fe}} = 1 \cdot 10^3$ Гс ($h_z = 0,15$)

відповідно.

3. ОЦІНКА МКЕ В НІКЛЕВОМУ ТА ЗАЛІЗНОМУ НАНОДРОТАХ, ЯКІ МІСТЯТЬ ПОПЕРЕЧНУ ДС

Оцінимо величину негативного МКЕ в циліндричних ніклевому та залізнному нанодротах. Під час розгляду даного питання будемо враховувати фонону тепломісткість системи, порядок величини якої відповідає даній термодинамічній характеристиці ніклю та заліза. Визначимо верхню границю температурного інтервалу функцій $g_{\text{Ni,Fe}}(a, h_z)$ температурою T_D . Тоді для $T < T_D$ формулу (1) можна переписати у вигляді

$$G(a, h_z)dh_z = \frac{12\pi^4 C^3}{5} da, \quad (14)$$

де $G(a, h_z) = a^4 g(a, h_z)$, $C = \pi^{3/2} d^2 A^{1/2} M / (k_B T_D)$.

Графіки функцій $G(a, h_z)$ для нікелевого та залізного нанодротів наведено на рис. 5 і 6 відповідно. Видно, що $G(a, h_z)$ мають достатньо різкий максимум, в якому, як показують розрахунки,

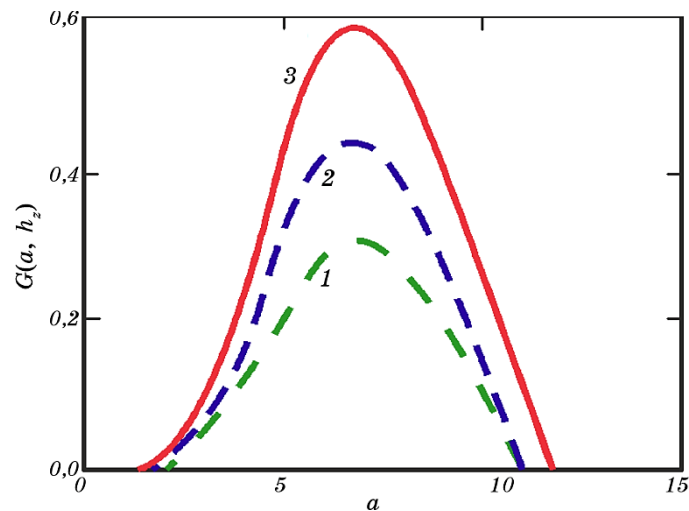


Рис. 5. Температурні залежності функції $G(a, h_z)$ за різних магнетних полів h_z для нікелевого нанодроту діаметром $d = 1,25$ нм: 1 — $h_z = 0,1$, 2 — $h_z = 0,15$, 3 — $h_z = 0,2$.

Fig. 5. Temperature dependences of function $G(a, h_z)$ at various magnetic fields h_z for a nickel nanowire of diameter $d = 1.25$ nm: 1— $h_z = 0.1$, 2— $h_z = 0.15$, 3— $h_z = 0.2$.

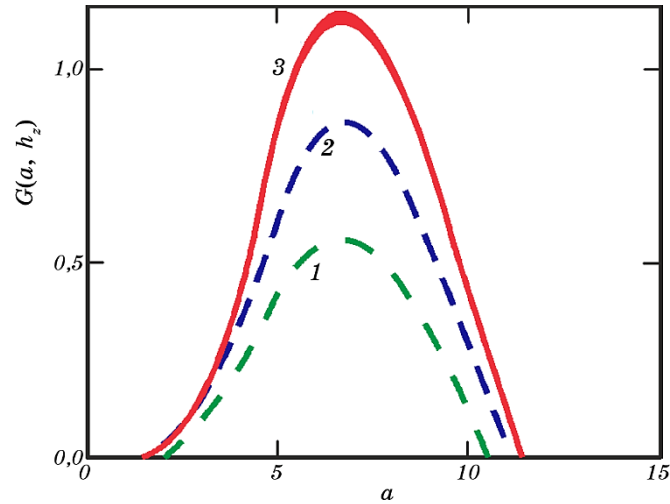


Рис. 6. Температурні залежності функції $G(a, h_z)$ за різних магнетних полів h_z для залізного нанодроту діаметром $d = 1$ нм: 1 — $h_z = 0,1$, 2 — $h_z = 0,15$, 3 — $h_z = 0,2$.

Fig. 6. Temperature dependences of function $G(a, h_z)$ at various magnetic fields h_z for an iron nanowire of diameter $d = 1$ nm: 1— $h_z = 0.1$, 2— $h_z = 0.15$, 3— $h_z = 0.2$.

$$G(a_{\max}, h_z) \gg \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 G}{\partial a^2} \right) \Big|_{a=a_{\max}} .$$

Тому зробимо оцінку МКЕ поблизу точки a_{\max} , оскільки саме в цій області найбільш сильно проявляється дане явище.

Розвиваючи далі в околі a_{\max} функцію $G(a, h_z)$, після інтегрування одержаного виразу із (14) знаходимо:

$$G(a_{\max_c}, h_{z_c}) \Delta h_z = \frac{12\pi^4 C^3 \Delta T}{5T_{\max}}, \quad (15)$$

де a_{\max_c} — значення a_{\max} , яке відповідає середньому значенню магнетного поля h_{z_c} , обраному на інтервалі: $\Delta h_z = h_{z_2} - h_{z_1}$, $\Delta T = T_1 - T_2$, де T_1 — початкова температура нанодроту, T_2 — кінцева.

Для нікелевого нанодроту з діаметром $d = 1,25$ нм для зміни магнетного поля $\Delta h_z = 0,1-0,2$ маємо: $h_{z_c} = 0,15$, $a_{\max_c} = 6,864$, $G(a_{\max_c}, h_{z_c}) = 0,451$, $T_{\max} \cong 46$ К. Тоді з формули (15) знаходимо $\Delta T \cong 2 \cdot 10^{-3}$ К.

Розрахунки показують, що подальше збільшення діаметра нанодроту приводить до послаблення негативного МКЕ. Так, для $d = 2$ нм $T_{\max} \cong 120,3$ К, $\Delta T \cong 3,3 \cdot 10^{-4}$ К; для $d = 2,5$ нм $T_{\max} \approx 188$ К, $\Delta T \cong 1,4 \cdot 10^{-4}$ К. Вочевидь, що зміна магнетного поля в зворотньому напрямку $\Delta h_z = 0,2-0,1$ змінює знак інтервалу ΔT на протилежний.

Оцінка згідно з виразом (15) негативного МКЕ для залізного нанодроту (в тому ж діапазоні магнетних полів) дає наступний ряд значень: для $d = 1$ нм $T_{\max} \cong 142,8$ К, $\Delta T \cong 8,5 \cdot 10^{-4}$ К; для $d = 1,25$ нм $T_{\max} \cong 225$ К, $\Delta T \cong 3,45 \cdot 10^{-4}$ К; для $d = 1,5$ нм $T_{\max} \cong 326,56$ К, $\Delta T \cong 1,7 \cdot 10^{-4}$ К.

Наведені вище розрахунки вказують на можливість зміни за допомогою негативного МКЕ початкової температури масиву із $\sim 10^3-10^4$ ніклевих і залізних нанодротів на величину ~ 1 К. Водночас діаметри нанодротів, які відповідають даному явищу, збільшуються із зменшенням величини їхньої намагнетованості. Наприклад, у ніклевому нанодроті з $M = 10^2$ Гс значення $\Delta T \cong 1,4 \cdot 10^{-4}$ К досягається вже для $d = 5,6$ нм. В свою чергу, в залізному нанодроті з $M = 10^3$ Гс зміна температури $\Delta T \cong 1,7 \cdot 10^{-4}$ К реалізується для $d = 2$ нм.

Зрозуміло, що за відсутності ДС у нанодроті має відбуватися позитивний МКЕ. В цьому випадку функція $g(a, h_z) < 0$.

Далі, виходячи з формул (12), (14), для малої відносної зміни температури системи $\Delta T/T_1 \ll 1$, де $\Delta T = T_2 - T_1$, знаходимо

$$\Delta T = \frac{5\zeta(3/2)\gamma\hbar M}{48\pi^{4,5}k_B T_D} \left(\frac{T_D}{T_K}\right)^{3/2} \left(\frac{T_D}{T_1}\right)^{5/2} \Delta h_z T_1. \quad (16)$$

Оцінка виразу (16) для нікелевого нанодроту для $\Delta h_z = 0,1-0,2$ і температур T_1 із інтервалу $T_1 = 46-188$ К дає наступний діапазон $\Delta T \cong 1,2 \cdot 10^{-4}-1,5 \cdot 10^{-5}$ К; для залізного $\Delta T \cong 6,7 \cdot 10^{-5}-2 \cdot 10^{-5}$ К для $T_1 = 142,8-326,56$ К і $\Delta h_z = 0,1-0,2$.

Зіставлення одержаних вище оцінок $\Delta T_{\text{Ni,Fe}}$ із аналогічними характеристиками для позитивного МКЕ $\Delta T_{\text{Ni,Fe}}$ показує, що $\Delta T_{\text{Ni,Fe}}/\Delta T_{\text{Ni,Fe}} \sim 10$. Таким чином, за відсутності поперечної ДС нанодріт зазнає помітно слабший за негативний позитивний МКЕ. Із збільшенням амплітуди магнетного поля ефект, як це слідує із формули (16), має зростати.

Зауважимо, що одержаний нами результат узгоджується із фундаментальним термодинамічним принципом саморегульованих систем Ле Шательє–Брауна. Дійсно, збільшення величини магнетного поля приводить до зростання магнетостатичної енергії феромагнетного нанодроту, що зумовлена його магнетуванням (магнетостатична енергія збільшується також і за рахунок деформації полем магнетної структури ДС). Таке збільшення енергії система намагається компенсувати зменшенням своєї внутрішньої енергії, що й відображається в пониженні температури дроту. Навпаки, із змен-

шенням амплітуди поля внутрішня енергія та температура нанодроту зростають.

В сильних магнетних полях ($h_z > 1$) дріт повністю намагнетований вздовж довгої осі циліндра; його подальше магнетування не приводить до зміни магнетостатичної енергії. В магнетному полі, істотно більшому за h_z (полях порядку величини магнетного поля, зумовленого рухом електронів усередині атомів, $\sim 1-10$ кЕ), із зростанням його амплітуди відбувається орієнтація спінів вздовж напрямку поля. Це зумовлює зменшення обмінної енергії атомів, яке, у відповідності до принципу Ле Шательє–Брауна, система намагається компенсувати за рахунок збільшення своєї внутрішньої енергії, тобто має місце позитивний МКЕ.

Слід особливо підкреслити, що із наведених вище оцінок випливає можливість впливу масивів, утворених із великої кількості ніклевих і залізних нанодротів, які містять поперечну ДС, на температуру взаємодійного з ними середовища. Справді, вище було встановлено, що, використовуючи негативний МКЕ, можна зменшити (збільшити за зворотньої зміни магнетного поля) температуру компакту із $\sim 10^3-10^4$ нанодротів на 1 К. Вочевидь, що, застосувавши серію таких компактів, ми зможемо досягти (після встановлення термодинамічної рівноваги) помітної зміни початкової температури середовища. Цей практичний висновок являє інтерес для створення нових технологій, заснованих на магнетокалоричних властивостях нанодротів, зокрема в онкології для знищення ракових клітин. Разом з тим зрозуміло, що подальший розвиток даного положення потребує ряд додаткових досліджень, зокрема визначення впливу агрегації нанодротів на магнетні та термодинамічні характеристики компактів. Слід також зважати на можливі макроскопічні квантові ефекти (див. огляд [27]) у даних наносистемах.

4. ВИСНОВКИ

Оглянуто магнетокалоричний ефект у циліндричних ніклевому та залізному нанодротах, магнетна структура яких характеризується наявністю поперечної ДС.

Встановлено, що у слабких зовнішніх магнетних полях тепловий рух поперечної ДС зумовлює негативний МКЕ. Дане явище узгоджується із термодинамічним принципом саморегульованих систем Ле Шательє–Брауна.

Показано, що за відсутності поперечної ДС у нанодротах відбувається слабший за негативний позитивний МКЕ.

Передбачено, що негативний МКЕ посилюється із зменшенням величини намагнетованості нанодротів. Цей результат відкриває перспективу керування температурним діяпазоном даного ефекту шляхом варіювання намагнетованості дротів.

Передбачено можливість за допомогою негативного МКЕ зменшувати (збільшувати за зворотньої зміни магнетного поля) температуру компакту із 10^3 – 10^4 циліндричних ніклевих і залізних нанодротів на 1 К, що дає змогу після застосування серії таких компактів досягати заданого збільшення (зменшення) початкової температури взаємодійного із нанодротоми середовища.

Наведені результати мають практичне значення у контексті розвитку нанотехнологій, які ґрунтуються на магнетокалоричних властивостях феромагнетних нанодротів, що містять поперечну ДС, зокрема в онкології для розробки нових гіпертермічних методів знищення ракових клітин злоякісних пухлин.

Роботу виконано в рамках бюджетної програми НАН України КПКВК 6541230 на 2023–2024 рр. (номер держреєстрації НДР 0123U100898).

ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА—REFERENCES

1. P. Weiss and A. Piccard, *Compt. Rend. Acad. Sci.*, **166**: 352 (1918).
2. P. Weiss and R. Forrer, *Ann. Phys. Paris*, **5**: 153 (1926).
3. E. Ambler and R. P. Hudson, *Report on Progress in Phys.*, **18**: 255 (1955).
4. A. S. Andreenko, K. P. Belov, S. A. Nikitin, and A. M. Tishin, *Uspekhi Fizicheskikh Nauk*, **32**, No. 8: 649 (1089) (in Russian).
5. V. K. Pecharsky and K. A. Gschneidner Jr., *J. Magn. Magn. Mater.*, **200**, Nos. 1–3: 44 (1999).
6. A. M. Tishin and Y. I. Spichkin, *The Magnetocaloric Effect and Its Application* (CRC Press: 2003).
7. M.-H. Phan and S.-C. Yu, *J. Magn. Magn. Mater.*, **108**, No. 2: 325 (2007).
8. A. M. Tishin, Y. I. Spichkin, V. I. Zverev, and P. W. Egolf, *Int. J. Refrigeration*, **68**: 177 (2016).
9. N. R. Ram, M. Prakash, U. Naresh, N. S. Kumar, T. S. Sarmash, T. Subbarao, R. J. Kumar, G. R. Kumar, and K. C. B. Naidu, *J. Supercond. Nov. Magn.*, **31**, No. 7: 1971 (2018).
10. V. Franco, J. S. Blázquez, J. J. Ipus, J. Y. Law, L. M. Moreno-Ramírez, and A. Conde, *Progress Mater. Sci.*, **93**: 112 (2018).
11. A. P. Malozemoff and J. C. Slonczuski, *Domennyye Stenki v Materialakh s Tsilindricheskimi Magnitnymi Domenami* [Magnetic Domain Walls in Bubble Materials] (Moskva: Mir: 1982) (Russian translation).
12. E. Bruck, *Handbook of Magnetic Materials: Nanowires and Nanotubes* (Elsevier: 2018).
13. A. B. Shevchenko and M. Yu. Barabash, *Phys. B: Cond. Mater.*, **556**: 114 (2019).
14. A. B. Shevchenko and M. Yu. Barabash, *J. Nano-Electron. Phys.*, **12**, No. 4: 04039 (2020).
15. L. D. Landau and E. M. Lifshitz, *Statisticheskaya Fizika* [Statistical Physics] (Moskva: Nauka: 1964) (in Russian).
16. A. B. Shevchenko and M. Yu. Barabash, *Appl. Nanosci.*, **12**, No. 3: 343 (2022).
17. M. Varga, L. Galdun, P. Diko, K. Saksl, and R. Varga, *J. Alloys Compd.*, **944**: 169196 (2023).

18. Y. C. Zhang, F. X. Qin, D. Estevez, V. Franco, and H. X. Peng, *J. Magn. Magn. Mater.*, **513**: 167100 (2020).
19. S. Fu, J. Gao, K. Wang, L. Ma, and J. Zhu, *Intermetallics*, **169**: 108276 (2024).
20. M. Hennel, L. Galdun, and R. Varga, *J. Magn. Magn. Mater.*, **560**: 189646 (2022).
21. A. B. Shevchenko, M. Yu. Barabash, and I. M. Zabolotnyi, *Result in Phys.*, **16**: 102988 (2020).
22. A. B. Shevchenko, M. Yu. Barabash, O. V. Oliinyk, and O. V. Stepanov, *Result in Phys.*, **44**: 106133 (2023).
23. A. Shevchenko, M. Barabash, A. Minitskiy, and A. Kushko, *Magnetic Solitons in Extended Ferromagnetic Nanosystems Based on Iron and Nickel: Quantum, Thermodynamic, and Structural Effects* (SpringerBriefs in Materials: 2023).
24. S. V. Vonsovsky, *Magnetizm* [Magnetism] (Moskva: Nauka: 1971) (in Russian).
25. A. Shevchenko and O. Oliinyk, *Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii*, **19**, No. 4: 807 (2021) (in Ukrainian).
26. A. Shevchenko and M. Barabash, *Appl. Nanosci.*, **12**, No. 5: 1747 (2022).
27. A. B. Shevchenko, *Uspehi Fiziki Metallov*, **19**, No. 2: 115 (2018) (in Russian).

PACS numbers: 46.55.+d, 62.20.Qp, 68.37.Hk, 81.40.Pq, 81.70.Jb, 83.50.Lh

Methodology for Selecting Compatible Metal Materials for Friction Pairs During Fretting-Corrosion Wear

M. V. Kindrachuk, V. V. Kharchenko, V. Ye. Marchuk, I. A. Humeniuk,
and D. V. Leusenکو

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

Taking into account the various forms of fretting-corrosion manifestation, on the example of the contact of titanium alloy BT8 with structural alloys based on Al, Cu, Mg and Fe and with the same material, an attempt is made to develop a complex approach to the selection of compatible materials of friction pairs. According to the research results, the quantitative indicators of fretting wear of friction-pair materials are defined, and the regularities of mutual influence of the nature and properties of the materials on the friction-wear parameters of the tribosystem are analysed. For tribosystems, where the loss of functionality is associated with the accumulation of wear products, a calculation method for determining the compatibility of materials based on the volume-increment coefficient of the materials within the tribocontact zone is proposed.

Key words: tribomechanical system, friction pairs, fretting corrosion, wear resistance, wear products.

З урахуванням різних форм прояву фреттинг-корозії, на прикладі контакту титанового стопу BT8 із конструкційними стопами на основі Al, Cu, Mg, Fe та в однойменній парі здійснено спробу комплексного підходу щодо вибору сумісних матеріалів пар тертя. За результатами досліджень визначено кількісні показники фреттинг-зношування матеріалів пар тертя, проаналізовано закономірності взаємного впливу природи та властивостей матеріалів на фрикційно-зношувальні параметри трибосистеми. Для

Corresponding author: Volodymyr Volodymyrovych Kharchenko
E-mail: vvkhna@gmail.com

Citation: M. V. Kindrachuk, V. V. Kharchenko, V. Ye. Marchuk, I. A. Humeniuk, and D. V. Leusenکو, Methodology for Selecting Compatible Metal Materials for Friction Pairs During Fretting-Corrosion Wear, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **46**, No. 7: 637–648 (2024). DOI: [10.15407/mfint.46.07.0637](https://doi.org/10.15407/mfint.46.07.0637)

трибосистем, в яких втрата працездатності пов'язана з накопиченням продуктів зношування, запропоновано розрахунковий метод визначення сумісності матеріалів за коефіцієнтом прирощення об'єму матеріалу в зоні трибоконтракту.

Ключові слова: трибомеханічна система, пари тертя, фреттинг-корозія, зносостійкість, продукти зношування.

(Received 15 February, 2024; in final version, 6 June, 2024)

1. INTRODUCTION

Taking into account the general tendency to decreasing material consumption, reducing structural stiffness, increasing workloads and requirements for the economic efficiency of using machines, the issues of increasing their reliability and durability are becoming extremely important. In solving them, one of the key places belongs to ensuring a high level of wear resistance and the duration of the period of trouble-free operation of parts and components of tribomechanical systems. In aircraft structures, as well as in the structures of other dynamically loaded machines, among the tribomechanical systems with the most limited durability, there are tribosystems of low-motion and nominally immobile nodes and joints, the parts of which are damaged by fretting corrosion.

In engineering practice and tribological studies, fretting corrosion is considered one of the most destructive, unpredictable and dangerous types of wear [1–3]. Moreover, the negative consequences of the development of fretting corrosion can be caused by not only physical wear of parts but also the wedging effect of wear products, which due to small amplitudes of mutual movements remain mainly in the contact area. It is obvious that, under such conditions, the selection of materials for friction pairs should be based on a comprehensive assessment of their compatibility, taking into account the characteristics of the change in the tribosystem state for each of the specified forms of fretting corrosion. An attempt to implement such an approach on the example of choosing a favourable combination of materials in a friction pair with titanium alloy BT8 was the task of this study.

2. EXPERIMENTAL/THEORETICAL DETAILS

To solve this problem, comparative wear tests were carried out under fretting-corrosion conditions, when combining the BT8 alloy in a pair of the same material and with bronze БрАЖ9-4, steel X18H10T, hardened steel 45, aluminium alloy Д16Т and magnesium alloy МЛ5 is performed. The materials selected for the study were alloys based on different metals, had different chemical and physical-mechanical proper-

ties and different properties of their oxides. In general, such a selection of friction pair materials made it possible to analyse the relationship of the fretting resistance parameters of the tribosystem with both the properties of the friction pair materials themselves and the properties of their wear products.

The tests were carried out on the МФК-1 installation [2] in accordance with ГОСТ 23.211-80 in air at room temperature with the following fretting parameters: specific normal load of samples $P = 19.6$ MPa, relative displacement amplitude $A = 125$ μm , oscillation frequency $f = 25\text{--}30$ Hz and test base $N = 5 \cdot 10^5$ cycles. In each friction pair, samples of the BT8 alloy were immobile, and counter-bodies from the abovementioned materials were movable. After the test, the average linear wear of the samples and the mass loss of the counter-bodies were determined, according to which and the contact area and the material specific mass data, their total volumetric wears were calculated. At the same time, during the test, the moment of friction was recorded, the coefficients of friction were determined, and the topography of the surface of the friction tracks and the distribution of chemical elements on them were studied using an SEM microanalyzer ПЭМ-200.

3. RESULTS AND DISCUSSION

The obtained values of the volumetric wear of the samples, counter-bodies and the total volumetric wear of the materials of the friction pairs are compared in Fig. 1. As seen, under the studied fretting conditions, the least intense wear of the BT8 alloy occurs during friction in pairs with the magnesium alloy and bronze. At the same time, the magnesium alloy paired with the titanium one wears out much more intensely than bronze.

Electron microscopy studies of the friction track surface in the BT8–БрАЖ9-4 pair revealed signs of seizure with the bronze material transfer to the titanium alloy surface (Figs. 2, 3).

Based on the analysis of the change in the friction coefficient of this pair (Fig. 4, curve 2), we can conclude that the process of intense seizure, which is characterized by a high friction coefficient, develops in the period from $10 \cdot 10^3$ to $70 \cdot 10^3$ fretting cycles. Herein, the destruction of the seizure centres is not accompanied by deep damage, which indicates a small depth of spread of deformation hardening of bronze under the action of cyclic contact loads in the actual contact areas. The relatively small wear of the materials of this pair can be due to the formation of a specific protective layer on the friction surfaces of compressed highly dispersed wear products, in the composition of which, in view of much greater volumetric wear of bronze, relatively soft copper oxides may dominate. The formation of such protective structures, firstly, will prevent the further development of adhesion, and, second-

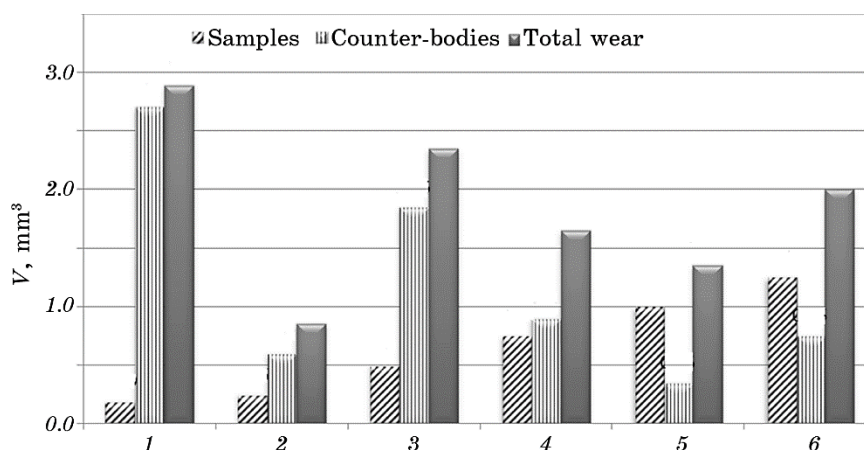


Fig. 1. Diagram of volumetric wear of samples, counter-bodies and total wear of metals of friction pairs during the wear test under fretting-corrosion conditions. Friction pairs (sample-counter-body): 1—BT8-MJI5, 2—BT8-БрАЖ9-4, 3—BT8-Д16Т, 4—BT8-BT8, 5—BT8-steel X18H10T, 6—BT8-steel 45.

ly, it reduces the intensity of destruction of contact surfaces by the mechanisms of corrosion-fatigue and abrasive wear.

In the friction pair BT8-MJI5, there are no characteristic signs of intense adhesion. After 10^3 – 15^3 cycles of fretting, the friction coefficient decreases sharply and quickly acquires a stable and relatively low value (Fig. 4, curve 1).

The results of the electron microscopy study of the friction track

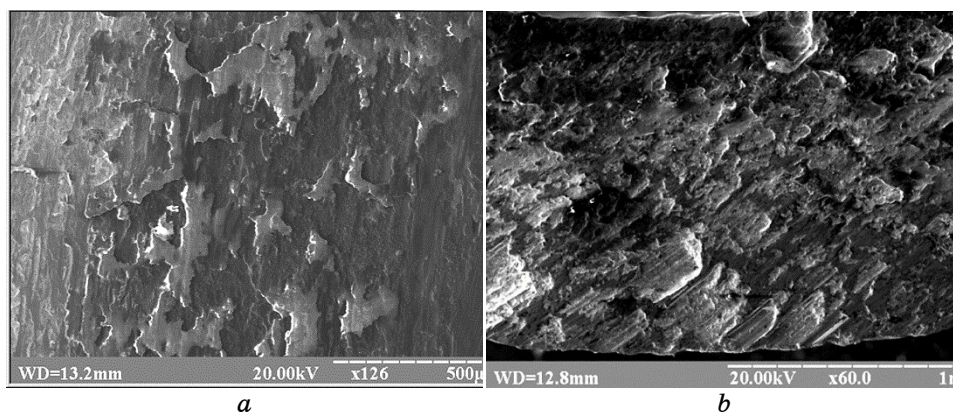


Fig. 2. Surface topography of the friction tracks on the BT8 alloy sample (*a*) and БрАЖ9-4 counter-body (*b*) after wear tests under fretting-corrosion conditions.

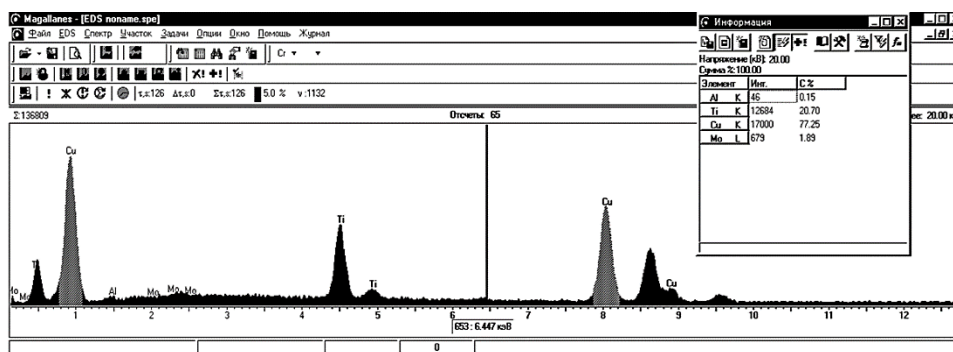


Fig. 3. Results of the analysis of the percentage content of chemical elements on the microsection of friction surface of the BT8 alloy paired with bronze БрАЖ9-4 after wear tests under fretting-corrosion conditions.

surface evidence that, similar to the friction in the pair with bronze, the BT8 friction in the pair with the magnesium alloy is accompanied by the formation of specific thin-film protective structures from compressed wear products on its surface, the composition of which includes mainly magnesium monoxide (Fig. 5, a, Fig. 6). On the friction surface of the magnesium alloy, characteristic signs of pitting corrosion-fatigue and grooved abrasive wear are revealed (Fig. 5, b).

The low disposition of materials of the BT8–MЛ5 pair to seizure can be explained by the fact that the mutual solubility of metals in the Ti–Mg system is practically absent [5]. According to ideas about the diffusion nature of seizure [1, 6, 7], the lack of mutual solubility and the ability of metals to form solid solutions is considered one of the main factors that prevents the formation of strong metal bonds in a friction

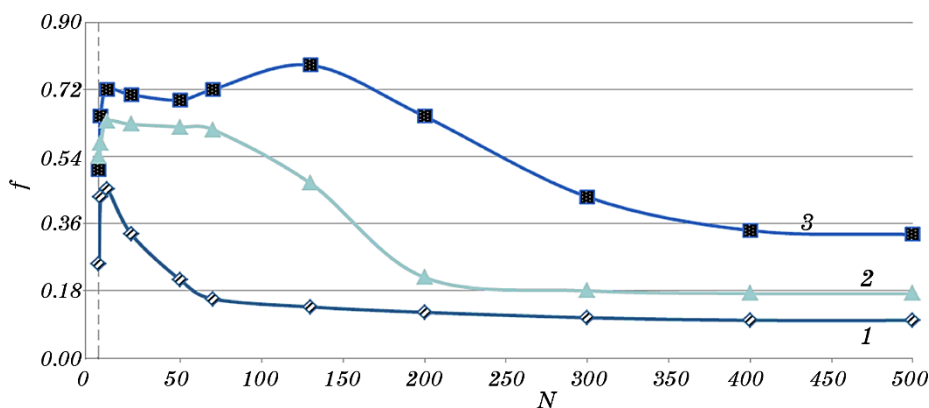


Fig. 4. Dependence of the friction coefficient on the number of fretting cycles. Friction pairs: 1—BT8–MЛ5, 2—BT8–БрАЖ9-4, 3—BT8–Д16Т.

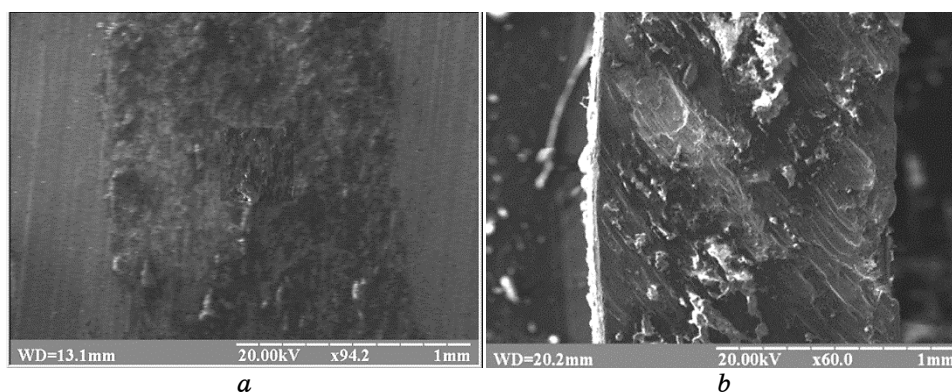


Fig. 5. Surface topography of the friction tracks of the sample from BT8 alloy (*a*) and counter-body from MJ15 alloy (*b*) after wear tests under fretting-corrosion conditions.

pair and prevents adhesion. In addition, the presence of few slide systems (planes) in the magnesium crystal lattice prevents the formation of active dislocation centres with a high concentration of point defects in the places of actual contact and the creation due to plastic deformation of a crystallographic arrangement of shear planes, which is favourable for seizure. Given the leading role in the development of fretting corrosion in corrosion-fatigue and abrasive processes, the abnormally low fretting resistance of the magnesium alloy compared to the other studied alloys can be explained by its low mechanical strength and low corrosion resistance.

Taking into account the essential role of electrochemical processes in the development of fretting corrosion [2, 8], the electrochemically high corrosion activity of magnesium and its alloys can be a significant

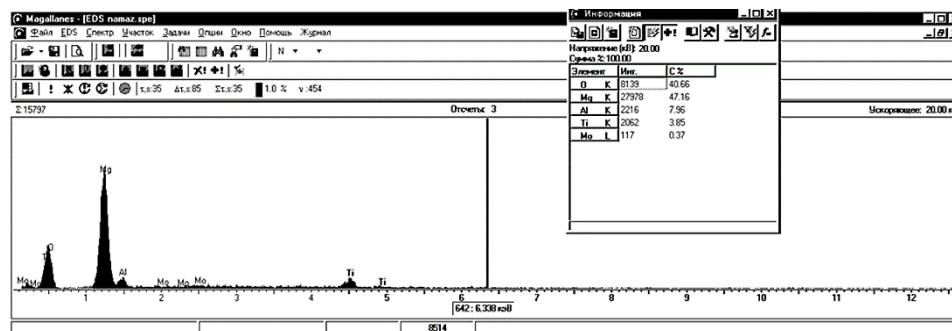


Fig. 6. Results of the analysis of the percentage content of chemical elements on the friction surface microsection of BT8 alloy paired with magnesium alloy MJ15 after wear tests under fretting-corrosion conditions.

factor determining the high wear intensity of the magnesium alloy and the low wear intensity of the titanium alloy in the BT8–MJ15 pair.

In the BT8–Д16Т friction pair, the development of fretting corrosion is characterized by strongly pronounced signs of seizure. The relatively long duration of the period of intense adhesion and the high friction coefficient corresponding to this period (Fig. 4, curve 3) indicate a high strength of adhesive friction bonds. Adhesion is obviously facilitated by the low hardness of the aluminium alloy, high ability of the metals of this pair to form juvenile surfaces and the ability of titanium to form solid solutions with aluminium. As a result of the occurrence and destruction of seizure centres, deep local damage was revealed on the surface of the aluminium alloy (Fig. 7, *a*), whereas on the surface of the titanium alloy, there were areas formed from separated and transferred metal from the counter-body (Fig. 7, *b*).

Simultaneously, the friction surfaces of both the Д16Т and BT8 alloys, lying outside the seizure centres, undergo corrosion-fatigue and abrasive wears. Herein, the wear of the titanium alloy is higher than in the pairs with magnesium alloy MJ15 and bronze БрАЖ9-4, whereas the main contribution to the total wear of the BT8–Д16Т pair is made by the aluminium alloy.

The deep destruction of the Д16Т alloy in a pair with the BT8 alloy can be attributing to its lower fatigue strength and tendency to strain hardening. Since the cyclic contact stresses acting in the contact zone decrease, the volumes of metal close to the plane of the welding bridges experience the greatest hardening. Accordingly, the destruction occurs in places further away from the surface where cyclic stresses exceed the fatigue strength of the material [9].

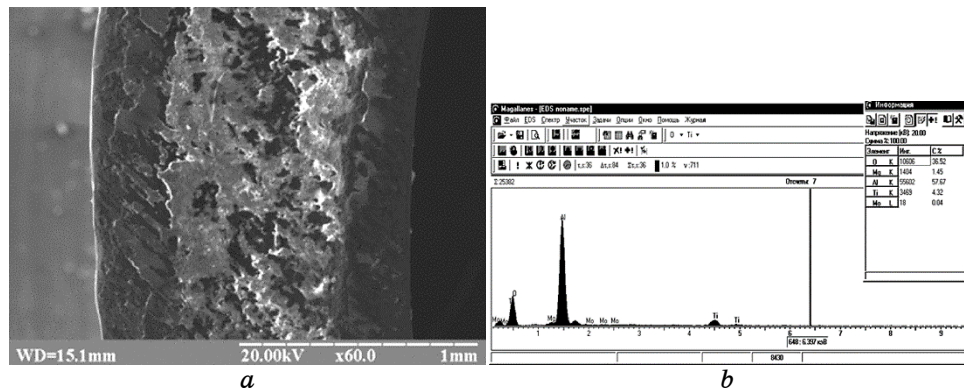


Fig. 7. Topography of the surface of the Д16Т counter-body friction track (*a*) and the results of analysis of the percentage distribution of chemical elements in the BT8 sample microsection (*b*) after wear tests under fretting-corrosion conditions.

In the friction pairs BT8–steel X18H10T and BT8–steel 45, the titanium alloy wears more intensely. Herein, the amount of wear of the BT8 alloy is greater than in the pair with the same material, whereas in the pair with the BT8 alloy, the relatively soft low-strength steel X18H10T wears less than hardened steel 45.

When analysing the friction tracks of samples and counter-bodies in friction pairs BT8–BT8, BT8–steel X18H10T and BT8–steel 45, the identity of the nature of destruction of their surfaces is revealed, which corresponds to the signs of mainly corrosion-fatigue and abrasive wears. Obviously, under such conditions, the fretting resistance of friction pair materials is determined by the competition of such factors as hardness, cyclic strength and corrosion resistance. In this case, the lower fretting resistance of the BT8 alloy paired with steels can be explained by the high susceptibility of titanium and its alloys to the chemical interaction with oxygen, low strength of secondary oxide films and the tendency to flood in the fretting-corrosion process [10], whereas the higher fretting resistance in the same-named pair—by a less intense development of electrochemical corrosion processes. Given that in the process of fretting corrosion, as a result of deformation and tribochemical reactions, the surface layers of the metal undergo significant changes both at the structural and substructural levels [2, 8, 11, 12], then, the corrosion activity of the titanium alloy in galvanic pairs will be determined by its values acquired under the action of fretting rather than by the initial value of its standard electrode potential.

The results presented above make it possible to establish a favourable combination of materials in a friction pair in view of their mutual influence on frictional wear characteristics. This approach may be valid for a tribosystem, where the specified tension is lost due to wear of parts (joints with guaranteed tension), or the performance of the tribosystem is impaired by an increase in the clearance between the parts (joint with guaranteed clearance). Such tribosystems include relatively open tribosystems, where the volume of wear products formed in the contact zone (V^I) can be compensated by the total volumetric wear of tribocouple materials (V^{II}) and the volume of wear products removed from the contact zone (V^{III}):

$$V^I \leq V^{II} + V^{III}. \quad (1)$$

In closed tribosystems, where the wear products do not have a free exit from the contact zone and relation (1) is not valid, the accumulation of wear products can cause an additional increase in the specific pressure coupling. The consequence of the development of fretting corrosion in such tribosystems is most often the loss of joint mobility (jamming) and premature fatigue failure of the part [13–15]. In this case, the criterion of assessment when choosing friction pair materials

can be the volume increment coefficient of the material:

$$\Delta = KV^I/V^{II}, \quad (2)$$

where K is a coefficient that takes into account the packing density of powdered wear products.

Given that the products of fretting corrosion of metal alloys are, as a rule, oxides of the base metal, the volume of wear products formed by each element of the tribosystem can be determined by the relation

$$V_{Mi}^I = V_{Mi}^{II}P, \quad (3)$$

where V_{Mi}^{II} is the volumetric wear of the i -th element of the tribosystem, P is the Pilling–Bedworth coefficient, which characterizes the ratio of the volume of the oxide formed during oxidation to the corresponding volume of the metal [16].

Considering a closed tribosystem as a closed volume where wear products undergo pressure with simultaneous application of vibration, by analogy with the vibration pressing of powder materials [17], the physical value of the coefficient K in Eq. (2) may be defined as the ability of the powdered wear products to be compacted under vibration pressing.

The volume of the powder green body changes under pressure due to the displacement of individual powder particles, which, thus, achieve a denser arrangement, as well as due to the deformation of the powder mass particles. The ability of powder materials to be compacted is determined by such physical characteristics as the granulometric composition, the size and shape of the powder particles and the ability of the powder material to undergo plastic deformation. Compaction under pressing of powder materials can be determined from the pressing equation:

$$\gamma = \gamma_g - \frac{K_0}{\alpha} e^{-\alpha p}, \quad (4)$$

where γ is the density of the compacted powdered mass, γ_g is the conditional ultimate density of the material under sufficiently high pressure, p is the applied pressure, K_0 is the initial pressing coefficient at $p = 0$, α is the coefficient of loss of compressibility, which characterizes correlation the decrease in the compression coefficient K with increasing the pressure by one unit. The constants in Eq. (4) are characteristics of powder materials and can be determined experimentally.

For brittle low-plastic powder materials, such as powders of titanium boride and titanium carbide, the density of compacts during vibration pressing, even at relatively low pressures and a short duration of vibration, can increase by 1.4–1.5 times [17].

Since at normal temperatures, metal oxides are brittle and low-plastic as well [16], due to repeated grinding in the contact zone, they acquire approximately the same shape and size, the coefficient K in equation (2) can be determined as the reciprocal of the coefficient of increase in the density of green bodies during vibration pressing and, with some approximation, be taken equal to $K = 1/1.5 = 0.66$.

Based on the above analytical study of volume changes occurring in closed tribosystems during the development of fretting corrosion, the calculation of the volume increment coefficient of the material was made. The initial data for the calculations and the obtained coefficient values are given in Table 1. The coefficient Δ is a characteristic of a tribosystem that shows how many times the volume of wear products formed during fretting corrosion becomes larger or smaller than the volume of the worn materials of the friction pair. It is obvious that under the condition of minimizing the coupling pressure and simultaneously preserving the parameters of the previously applied tension, the value of the coefficient Δ is to be ideally close to 1. As seen from Table 1, the most favourable in this case are combinations of titanium alloy BT8 with aluminium alloy Д16Т, bronze БрАЖ9-4 and the same alloy. In pairs with steel X18H10T and hardened steel 45, despite their relatively higher wear resistances, due to the high Pilling–Bedworth coefficient of iron oxides, a significant increase in pressure is possible. A particular intense increase in pressure can be expected at the early stage of fretting corrosion, when oxide $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ with the highest Peeling–Bedworth coefficient among the iron oxides can be predominantly formed in the wear products.

In the friction pair of the BT8 alloy with the МЖ15 magnesium alloy, due to the low Pilling–Bedworth coefficient of magnesium oxide and the high wear intensity of the magnesium alloy, the calculated value of the volume increment coefficient is significantly less than 1. In this case, the loss of tribosystem functionality may be due to intensely reducing the tension and increasing the clearance rather than to increasing pressure in the coupling.

4. CONCLUSION

Taking into account the peculiarities of the change in the tribosystem state under different forms of fretting corrosion, the compatibility of some structural alloys for the combination in a friction pair with titanium alloy BT8 was determined. It was established that to prevent deep destruction from seizure and minimize wear of the friction pair, the combination of BT8 alloy with БрАЖ9-4 is most favourable, and the least favourable is to make a pair with aluminium alloy Д16Т. When choosing materials for the friction pair titanium alloy–steel, preference should be given to less hard stainless steels rather than highly

TABLE 1. Initial data for calculation and calculated values of the volume increment coefficient for friction pair materials studied.

No.	Friction pairs	Friction pair sample-counterbody	Volumetric wear of pair materials V_{Mi}^{II} , mm ³	Oxide phases in wear product	Pilling-Bedworth coefficient P	Total volume of wear products from friction pair materials V^{I} , mm ³	Volume increment coefficient of material Δ		
1	BT8-MJI5	BT8	0.19	TiO ₂	1.76	2.52	0.57		
		MJI5	2.7	MgO	0.81				
2	BT8-БрАЖ9-4	BT8	0.25	TiO ₂	1.76	1.48	1.15		
		БрАЖ9-4	0.6	CuO	1.74				
3	BT8-Д16Т	Д16Т	0.5	TiO ₂	1.76	3.25	0.91		
			1.85	α -Al ₂ O ₃	1.28	3.56	1.0		
				γ -Al ₂ O ₃	1.45				
4	BT8-BT8	BT8	0.75	TiO ₂	1.76	2.81	1.16		
		BT8	0.85	TiO ₂	1.76				
		BT8	1	TiO ₂	1.76				
5	BT8-X18H10Т	X18H10Т	0.35	Fe ₃ O ₄ magnetite	2.10	2.5	1.22		
				Fe ₂ O ₃ haematite	2.14	2.51	1.23		
				γ -Fe ₂ O ₃	2.45	2.62	1.28		
				BT8	1.25	TiO ₂	1.76	3.77	1.25
				Fe ₃ O ₄ magnetite	2.10				
6	BT8-steel 45 hardened	steel 45 hardened	0.75	Fe ₃ O ₄ magnetite	2.10	3.81	1.26		
				Fe ₂ O ₃ haematite	2.14				
				γ -Fe ₂ O ₃	2.45			4.04	1.33

hardened non-corrosive steels.

For tribosystems, the efficiency loss of which is associated with the accumulation of wear products in the contact zone, the determination of a favourable combination of materials in the friction pair should be performed taking into account the material volume-increment coefficient as proposed in this work. It was established that the most optimal in terms of such coefficients are combinations of titanium alloy in a pair with bronze, alloy Д16Т and the same alloy.

REFERENCES

1. B. I. Kostetskiy, *Trenie, Smazka i Iznos v Mashinakh* [Friction, Lubrication and Wear in Machines] (Kiev: Tekhnika: 1970) (in Russian).
2. N. L. Golego, A. Ya. Alyab'ev, and V. V. Shevelya, *Fretting-Korroziya Metallov* [Fretting Corrosion of Metals] (Kiev: Tekhnika: 1974) (in Russian).
3. V. V. Shevelya and G. S. Kalda, *Fretting-Ustalost' Metallov* [Fretting Fatigue of Metal] (Khmelnyskiy: Podillya: 1998) (in Russian).
4. R. B. Uoterkhauz, *Fretting-Korroziya* [Fretting Corrosion] (Leningrad: Mashinostroyeniye: 1976) (Russian translation).
5. B. A. Kolachev, *Metallovedenie i Termicheskaya Obrabotka Tsvetnykh Metallov i Splavov* [Metallurgy and Heat Treatment of Non-Ferrous Metals and Alloys] (Moskva: Metallurgiya: 1972) (in Russian).
6. B. I. Kostetskiy, L. I. Bershadskiy, and A. K. Karaulov, *Nadezhnost' i Dologovechnost' Mashin* [Reliability and Durability of Machines] (Kiev: Tekhnika: 1975) (in Russian).
7. B. I. Kostetskiy and I. G. Nosovskiyy, *Problemy Treniya i Iznashivaniya*, Iss. 2: 74 (1972) (in Russian).
8. V. Kindrachuk, B. Fedelich, B. Rehmer, and F. Peter, *Metals*, **9**, Iss. 4: 390 (2019).
9. V. V. Shevelya and V. P. Oleksandrenko, *Tribokhimiya i Reologiya Iznosostoykosti* [Tribology and Rheology of Wear Resistance] (Khmelnyskiy: KhNU: 2006) (in Russian).
10. M. V. Kindrachuk, Yu. Ya. Dushek, M. V. Luchka, and A. N. Gladchenko, *Poroshkovaya Metallurgiya*, No. 5/6: 104 (1995).
11. A. Ya. Alyab'ev, A. I. Dukhota, I. A. Zelenkov, V. G. Kostyuchenko, and V. G. Cherepin, *Problemy Treniya i Iznashivaniya*, Iss. 22: 89 (1982) (in Russian).
12. A. Bartel, *Der Maschinen Schaden*, **36**, No. 7/8: 105 (1963).
13. I. Eckert and H. Richter, *Prakt. Metallurg.*, **21**, No. 3: 140 (1984).
14. R. B. Uoterkhauz, *Ustalost' Materialov* [Fatigue of Materials] (Moskva: Inostrannaya Literatura: 1961), p. 109 (Russian translation).
15. *Okislenie Metallov. T. 1. Teoreticheskie Osnovy* [The Oxidation of Metals. Vol. 1. Theoretical Basis] (Ed. J. Benar) (Moskva: Metallurgiya: 1968) (Russian translation).
16. S. S. Kiparisov and G. A. Libenson, *Poroshkovaya Metallurgiya* [Powder Metallurgy] (Moskva: Metallurgiya: 1980) (in Russian).

PACS numbers: 46.50.+a, 61.72.Lk, 62.20.F-, 62.20.me, 81.40.Lm, 81.40.Np, 81.70.Bt

Кристалографічні аспекти формування та розвитку деформаційного рельєфу як показника накопиченого втомного пошкодження (огляд джерел)

Т. П. Маслак, С. Р. Ігнатович, М. В. Карускевич, О. М. Карускевич,
Т. В. Турчак*

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

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

В статті представлено огляд досліджень, в яких було розглянуто кристалографічні аспекти процесу втомного пошкодження металевих полікристалів і монокристалів. Метою є обґрунтування необхідності та можливості урахування текстури полікристалічних матеріалів і кристалографічної орієнтації монокристалів для розрахунку еквівалентних напружень багатоосового навантаження, задля аналізу та кількісної оцінки накопиченого втомного пошкодження. Виконано: аналізу сучасних досліджень деформаційного рельєфу поверхні металів як показника накопиченого втомного пошкодження; аналізу кристалографії складових деформаційного рельєфу; визначення впливу текстури конструкційних стопів на формування деформаційного рельєфу та відповідного втомного пошкодження; обґрунтування припущення про активацію додаткових систем ковзання під час двовісного циклічного навантажування. Звернуто увагу

Corresponding author: Tetyana Petrivna Maslak
E-mail: tetiana.maslak@npp.nau.edu.ua

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

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

Citation: T. P. Maslak, S. R. Ignatovych, M. V. Karuskevych, O. M. Karuskevych, and T. V. Turchak, Crystallographic Aspects of the Formation and Development of Deformation Relief as an Indicator of Accumulated Fatigue Damage (Review of Sources), *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **46**, No. 7: 649–661 (2024) (in Ukrainian). DOI: [10.15407/mfint.46.07.0649](https://doi.org/10.15407/mfint.46.07.0649)

на те, що метод Губера–Мізеса, який використовується для розрахунків еквівалентних напружень під час двовісного навантажування, не враховує анізотропію конструкційних стопів, зокрема алюмінієвих стопів, які використовуються в авіаційних конструкціях. Методи дослідження, яких розглянуто в статті: механічні випробування, оптична мікроскопія, рентгеноструктурна аналіза. Основним результатом є обґрунтування необхідності врахування кристалографічної анізотропії для розрахунку еквівалентних напружень за багатоосового навантаження. Проведено огляд досліджень, в яких накопичення втомного пошкодження та відповідне формування й розвиток деформаційного рельєфу пов'язані з кристалографічною орієнтацією монокристалів і кристалітів текстурованих полікристалічних матеріалів, що вказує на необхідність і можливість урахування кристалографічних аспектів для розробки методів оцінки накопиченого втомного пошкодження. Ефект кристалографічної орієнтації монокристалів і текстури полікристалічних матеріалів є істотним як за одновісного навантажування, так і за двовісного навантажування.

Ключові слова: втома металів, деформаційний рельєф, кристалографія ковзання, одновісне навантажування, багатоосове навантажування, еквівалентне напруження.

The paper involves reviewing researches, which consider crystallographic aspects of fatigue damage in both metallic polycrystals and single crystals. The primary aim of this work is to substantiate the necessity and feasibility of considering both material texture in polycrystals and the crystallographic orientation of single crystals during the assessment of equivalent stresses under multiaxial loading. Additionally, the study aims to assess quantitatively the accumulated fatigue damage. The tasks undertaken include as follows: analysing contemporary research investigating cases, where surface deformation relief in metals serves as an indicator of accumulated fatigue damage, examining crystallography; studying the surface relief components, and estimating how the texture of constructional metals influences the formation of deformation relief and corresponding fatigue damage. The study provides evidence for the activation of additional slip systems during biaxial loading. It is noted that the Huber–Mises method for assessing equivalent stresses during biaxial loading does not account for anisotropy in constructional materials, such as aluminium alloys commonly used in aviation. Methodologically, the paper considers mechanical tests, light microscopy, x-ray analysis. The main result of the study is the substantiation of the need to consider metals' crystallographic anisotropy, when calculating equivalent stresses under multiaxial loading. The review of research indicates that the fatigue-damage accumulation and the evolution of surface deformation relief are related closely to the crystallographic orientation of single crystals and crystal-lites in textured polycrystal materials. Recognizing these crystallographic aspects is essential for thorough estimating accumulated fatigue damage. It demonstrates the necessity and feasibility of considering crystallographic aspects in the development of methods for estimating accumulated fatigue damage. The effect of both the crystallographic orientation of single crystals and the texture of polycrystalline material is pronounced under the uniaxial and biaxial loadings.

Key words: metal fatigue, deformation relief, crystallography of slip, uniaxial loading, multiaxial loading, equivalent stress.

(Отримано 28 березня 2024 р.; остаточн. варіант — 6 травня 2024 р.)

1. ВСТУП

Авіаційні конструкції в польоті та на землі зазнають різноманітних за природою та наслідками повторних навантажувальних впливів. Лише незначна частина з них є одновісними, що уможливорює прогнозувати довговічність на основі відомих даних стосовно механічних властивостей металів, теорій та інструментальних методів оцінки накопиченого втомного пошкодження. Більшість експлуатаційних навантажувальних впливів є багатоосьовими. Аналізі та класифікації сучасних методів прогнозування довговічності за багатоосьового навантажування присвячено значну кількість робіт, наприклад [1, 2].

В авіабудівній індустрії базовим розрахунком міцності авіаційних конструкцій є розрахунок статичної міцності відповідно до норм льотної придатності [3], який на певному етапі створення літака доповнюється розрахунками й експериментальними дослідженнями втомної довговічності.

В основі розрахунку статичної міцності конструкцій, які зазнають багатоосьового навантажування, лежить використання еквівалентних напружень Губера–Мізеса [4, 5].

Втім, відомо, що метод Губера–Мізеса не враховує анізотропію конструкційних стопів, зокрема алюмінієвих стопів, які використовуються в авіаційних конструкціях. Водночас численні експерименти свідчать, що зазначена анізотропія проявляється на всіх стадіях втомного пошкодження. На інкубаційній стадії втоми ознаками анізотропії процесу накопичення втоми є закономірності геометрії деформаційного рельєфу поверхні. Спостереження деформаційного рельєфу поверхні, представлені в роботах [6, 7], дали змогу розробити методологію інструментальної оцінки накопиченого втомного пошкодження. В роботі [8] було показано можливість використання параметрів деформаційного рельєфу поверхні як для моніторингу втоми за одновісного навантажування, так і за двовісного.

Особливості формування деформаційного рельєфу поверхні, який є показником накопиченого втомного пошкодження, вказують на важливу роль кристалографічної орієнтації монокристалів і окремих кристалітів полікристалічних матеріалів в процесі накопичення пошкодження, що необхідно враховувати під час прогнозування втомної довговічності. Враховуючи, що авіаційні стопи мають складний хемічний склад і містять велику кількість зміцнювальних фаз (наприклад Θ - Al_2Cu і $\text{S-CuAl}_2\text{Mg}$), для повноцінних досліджень втомної довговічності та впливу навантажувальних впливів на структу-

ру стопу доцільно використовувати методи трансмісійної електронної мікроскопії [9], що значно ускладнює оцінку реального стану елементів конструкції. Авторами [10] було показано, що в процесі інтенсивних навантажень можуть відбуватися нелінійні процеси, які здатні викликати істотні зміни механічних характеристик стопів та їхньої структури. Таким чином запропонована методика досліджень напружень, що виникають під час експлуатації в таких складних матеріалах як авіаційні стопи, значно поліпшує аналізу напружень, що можуть виникати.

Метою є обґрунтування необхідності та можливості урахування текстури полікристалічних матеріалів і кристалографічної орієнтації монокристалів для розрахунку еквівалентних напружень багатоосового навантажування, для аналізу та кількісної оцінки накопиченого втомного пошкодження. Попередні результати, які вказують на доцільність зазначеного підходу, було розглянуто в роботі [11].

2. РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

Деформаційний рельєф поверхні досліджувався багатьма авторами. До перших досліджень деформаційного рельєфу поверхні відноситься робота [12], в якій дослідження проводилося за допомогою оптичної мікроскопії. В роботах [13, 14] формування поверхневого рельєфу розглядалось як результат простого дислокаційного руху. В роботі [15] було опубліковано перші зображення структури, які виявляли дислокаційну структуру стійких смуг ковзання в монокристалах міді і рельєф поверхні у формі екструзій.

Стійким смугам ковзання на поверхні зразків відповідає специфічна дислокаційна структура у внутрішньому об'ємі матеріалу [16, 17], характерною особливістю якої є чергування зон з високою та низькою густиною дислокацій.

Один з оглядів, в якому представлено історію та найбільш сучасні досягнення в напрямі дослідження природи деформаційного рельєфу, наведено в роботі [18]. В роботі [19] розглянуто еволюцію деформаційного рельєфу поверхні та формування втомних тріщин у стопі Rene 41.

Перелік досліджень, публікацій і виявлених закономірностей зростає не тільки з формуванням нових теорій, але і з появою нових методів дослідження та відповідних нових можливостей.

Структурними складовими деформаційного рельєфу є: індивідуальні стійкі смуги ковзання у монокристалах і полікристалах, макростійкі смуги ковзання у монокристалах, інтрузії, екструзії різної конфігурації [19, 20].

В більшості проведених раніше досліджень деформаційний рельєф досліджувався за одновісного навантажування. Аналіза процесу

формування та розвитку деформаційного рельєфу й відповідного пошкодження за циклічного навантажування потребує врахування впливу кристалографічної орієнтації зерен металу на активацію руху дислокацій та їхню взаємодію.

Пластична деформація у металах проходить шляхом дислокаційного ковзання по найбільш напружених системах ковзання. Активация систем ковзання визначається величиною приведених напружень зсуву, які розраховуються відповідно до закону Шміда по значеннях зовнішніх напружень і кутів між прикладеним навантаженням і площинами та напрямками зсуву [21].

Доцільність дослідження механічних характеристик монокристалів зумовлено не тільки тим, що вони є ідеальними об'єктами з точки зору розуміння феноменології їхнього деформаційного пошкодження, але й їхнім застосуванням у практичних задачах підвищення несучої здатності елементів конструкцій, виготовлених з монокристалів. Так, наприклад, монокристали використовуються для виготовлення лопаток турбін авіаційних двигунів та енергетичних установок; водночас механізм розвитку тріщин у процесі плазучості значною мірою зумовлений особливостями кристалічних структур лопаток [22].

Алюмінієві монокристали різної орієнтації використовувалися не тільки для вивчення природи та закономірностей деформації металів, але і в практичному сенсі як індикатори втоми [23]. Монокристали алюмінію (99,995% Al) діаметром у 15 мм були виготовлені відповідно до Бріджменового методу. Одержана циліндрична заготовка розрізалась електроіскровим методом на пластини товщиною у 0,4–0,5 мм, довжиною у 30 мм, шириною у 10 мм і заданою кристалографічною орієнтацією, яка визначалася рентгенівським дифрактометром. Потрібна якість поверхні й усунення зміцненого поверхневого шару досягались електролітичним поліруванням.

Монокристалічні сенсори втоми мали орієнтації $\langle 001 \rangle \{100\}$, $\langle 111 \rangle \{110\}$, $\langle 221 \rangle \{110\}$. Вказаний кристалографічний напрямок збігався з віссю діючого навантаження зразка, на якому індикатори встановлювалися. Циклічне навантажування проводилося синусоїдальним циклом із частотою у 11 Гц і коефіцієнтом асиметрії циклу навантажування $R=0$. Кріплення сенсорів до зразка проводилося клеєм на основі ціанокрилату. Моніторинг стану в процесі навантажування проводився засобами оптичної мікроскопії. Проведені спостереження показали, що чутливість сенсорів до циклічного навантажування залежить від кристалографічної орієнтації.

Сенсори з орієнтацією $\langle 001 \rangle \{100\}$ (рис. 1, а), схильні до множинного ковзання, є найбільш чутливими. Деформаційний рельєф формується на ранній стадії втоми, має специфічний, некристалографічний характер. Сенсори орієнтації $\langle 221 \rangle \{110\}$ (рис. 1, б) демонструють рельєф іншої морфології, проте і ці індикатори є чут-

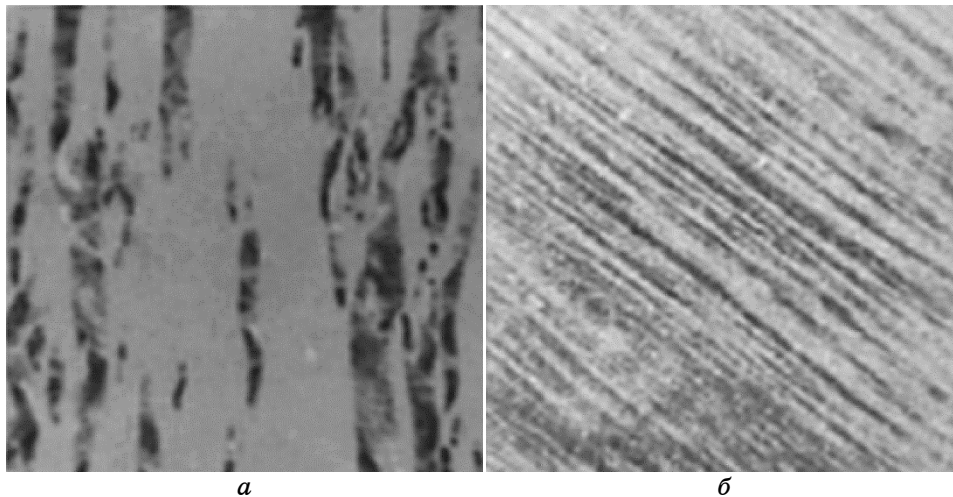


Рис. 1. Деформаційний рельєф поверхні сенсорів: монокристал орієнтації $\langle 100 \rangle$ після 46000 циклів навантажування (а), монокристал орієнтації $\langle 221 \rangle$ після 90000 циклів навантажування [23] (б).

Fig. 1. Deformation relief of sensors' surface: single crystal with orientation $\langle 100 \rangle$ after 46000 loading cycles (a), single crystal with orientation $\langle 221 \rangle$ after 90000 loading cycles (b).

ливими до кількості циклів навантажування.

Слід відмітити, що в моделях накопичення пошкодження, які базуються на законі Шміда, що визначає критичні напруження зсуву, певні відхилення від очікуваних закономірностей можуть бути викликані ефектами, які спостерігалися, наприклад, в роботі [24]. Під час навантажування монокристалів алюмінію методом рентгенівської топографії досліджувався процес активації ковзання на ранній стадії пластичного деформування.

Було виявлено ковзання в системах з невеликим фактором Шміда, в той час як значно більше значення фактора Шміда не забезпечувало активацію ковзання (табл. 1).

Як видно із табл. 1, у проведеному експерименті спостерігалась активація ковзання в системі з найбільшим фактором Шміда (0,49 X), а також в третій (0,34 X) і десятій (0,15 X) за значенням фактора Шміда системах ковзання. Відхил від закону Шміда пояснюється особливостями руху дислокацій в залежності від взаємного розташування площини ковзання та площини поверхні кристалу.

Іншим чинником, який вносить корективи в дію закону Шміда, є кількість одночасно активованих систем ковзання, що залежить від кристалографічної орієнтації. Так, кількість активованих систем ковзання впливає на морфологію поверхні деформаційного рельєфу.

ТАБЛИЦЯ 1. Фактори Шміда й активовані системи зсуву [24].

TABLE 1. Schmid factors and activated slip systems.

Площина ковзання	Кут між площиною ковзання та поверхнею кристалу	Напрямок ковзання	Фактор Шміда, X — активована система ковзання
$(\bar{1}\bar{1}1)$	76	$[10\bar{1}]$	0,49 X
		$[110]$	0,30
		$[011]$	0,19
$(\bar{1}11)$	51	$[101]$	0,48
		$[110]$	0,33
		$[01\bar{1}]$	0,15 X
$(11\bar{1})$	86	$[\bar{1}10]$	0,34 X
		$[101]$	0,24
		$[011]$	0,1
(111)	21	$[\bar{1}10]$	0,28
		$[10\bar{1}]$	0,20
		$[01\bar{1}]$	0,06

В роботі [25] досліджувалися монокристали алюмінію чистоти 99,99%. Стадія зародження тріщини виявилася істотно залежною від кристалографічної орієнтації; при чому не лише напруження в первинній системі ковзання зумовлюють цей вплив, але і напруження в критичній і сполучній системах ковзання. Відповідні поверхневі структури показано на рис. 2.

Кристалографічність деформаційного рельєфу поєднується з його фрактальністю, що виявлена як на монокристалах [26, 27], так і на полікристалічних пластичних металах [28]. Характерними розмірами структур смуг ковзання вважалися віддалі між лініями ковзання та висоти сходинок ковзання (рис. 3).

У полікристалічних матеріалах локалізована пластична деформація також пов'язана з орієнтацією зерен [29, 30], яка характеризується фактором Шміда, а також впливом меж зерен [31].

Що стосується інтегрального урахування кристалографічної орієнтації у аналізі втомного пошкодження полікристалічних матеріалів, то її кількісні показники визначаються наявністю певної текстури в результаті пластичної деформації й температурного впливу.

Текстура листових плакованих алюмінієвих стопів формується в процесі прокатування. Є два види анізотропії прокатування. Перший вид відноситься до кристалографічної текстури та полягає у переважній орієнтації більшості зерен. Другий тип полягає у формуванні переважної геометрії зерен, отримання ними поздовжньої

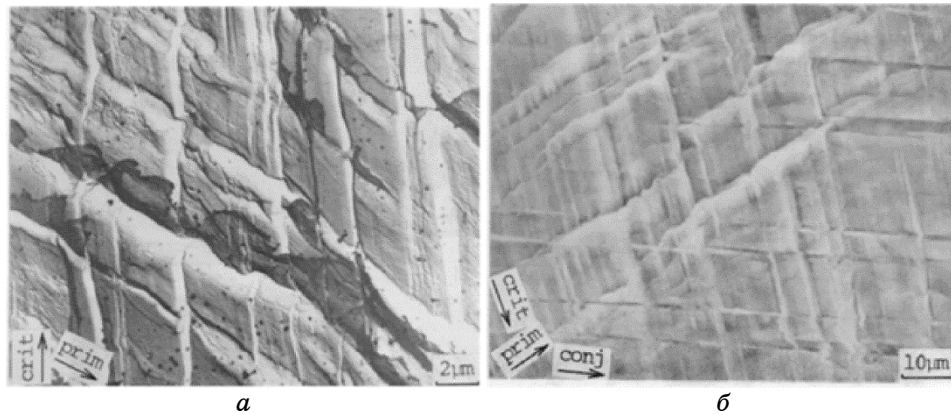


Рис. 2. Множинне ковзання в монокристалах алюмінію [25]: подвійне ковзання (а), потрійне ковзання (б).

Fig. 2. Multiple slip in aluminium single crystals [25]: double slip (a), triple slip (b).

форми у напрямі осі прокатування.

Пластична деформація майже повністю визначається кристалографічними параметрами текстури [32]. Для плакувального шару текстура полягає в переважному орієнтуванні зерен відповідно до орієнтації $\{112\}\langle 111\rangle$; для стопів це — орієнтація $\{110\}\langle 112\rangle$ [33]. Для аналізу впливу текстури на процес формування полікристалів використовується розрахунок фактора Тейлора. Фактор Тейлора визначає зведені напруження зсуву для визначеної кристалографічної орієнтації, яка є результатом кристалографічної текстури прокатування.

Відомо, що процес втоми металів є стадійним. Перша стадія, — зародження втомної тріщини, — є локальною; тріщина зароджується в найбільш навантаженому кристаліті поблизу концентратора напружень. А тривалість інкубаційної стадії втоми в цьому кристаліті впливає на тривалість інкубаційної стадії в цілому і залежить від кристалографічної орієнтації «критичного» зерна [34, 35].

Що стосується впливу ковзання в системах з фактором Шміда, меншим, ніж первинний, цікаве спостереження було зроблено в роботі [36]. У полікристалах з ГЦК-ґратницею за циклічного навантажування ковзання в первинній системі викликає підвищення напруження зсуву у вторинній системі ковзання до критичного значення з відповідною активацією ковзання. Ковзання у вторинній системі суттєво посилює інтенсивність пластичного деформування в первинній системі. Таким чином, поява вторинної системи ковзання має істотний ефект на інтенсивність формування складових деформаційного рельєфу — екструзій та інтрузій.

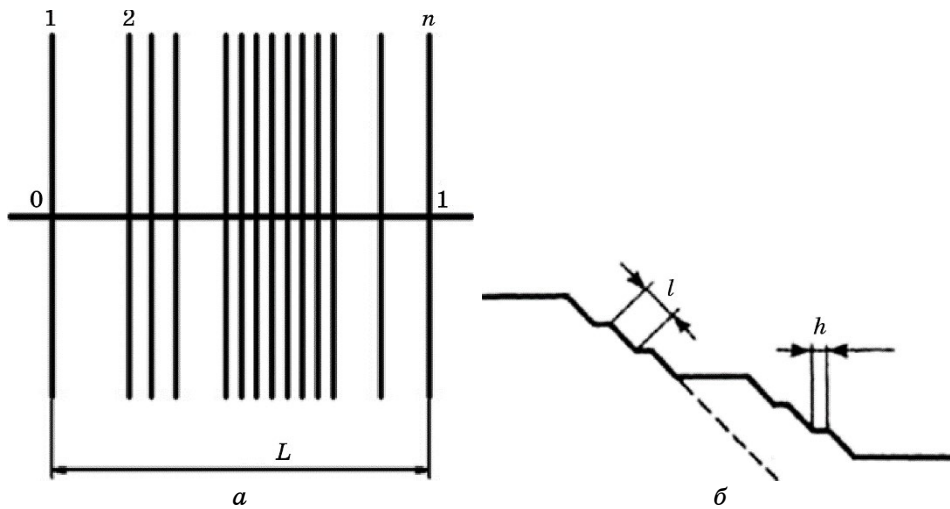


Рис. 3. Лінії ковзання n (а) і смуги ковзання (б) (l — віддаль між зонами ковзання, h — ширина зони ковзання) [26].

Fig. 3. Slip lines n (а) and slip bands (б) (l is distance between slip zones, h is width of slip zone).

Багатоосьове навантажування також приводить до формування та розвитку деформаційного рельєфу поверхні [8]. Активація систем ковзання у полікристалах і монокристалах під час двовісного навантажування має свої особливості.

В роботі [37] стверджується, що втомна довговічність за багатоосьового навантажування істотно відрізняється від тієї, що спостерігається за навантажування «еквівалентними» напруженнями, визначеними за методикою, яка використовується в інженерних розрахункових процедурах.

В проведених нами дослідженнях [38] досліджувався деформаційний рельєф поверхні на поверхні плакувального шару алюмінійового ступу 2024Т3. Проведено оптичне дослідження деформаційного рельєфу поверхні за одновісного циклічного навантажування і комбінованого навантажування розтягом і крученням. Під час одновісного навантажування спостерігалось одиначне ковзання у кристалитах, орієнтованих найбільш сприятливо. За комбінованого навантажування виявлено ознаки ковзання більш ніж в одній системі ковзання.

Це підтверджується і розрахунками факторів Шміда для всіх систем ковзання, як за розтягу, так і за спільної дії розтягу з крученням [11]. Наведений приклад комбінованого навантажування вказує на можливість одночасної активації систем ковзання, як в результаті дії розтягувальної компоненти, так і кручення.

Очевидно, що на активацію певних систем ковзання впливає і рівень діючих компонент напружень. Деформаційний рельєф поверхні при цьому відображає дислокаційний механізм пошкодження, в тому числі взаємодію дислокацій різних систем ковзання та відповідне деформаційне зміцнення.

3. ВИСНОВКИ

Проведений огляд досліджень, в яких накопичення втомного пошкодження та відповідне формування й розвиток деформаційного рельєфу пов'язані з кристалографічною орієнтацією монокристалів і кристалітів текстурованих полікристалічних матеріалів, вказує на необхідність і можливість урахування кристалографічних аспектів задля розробки методів оцінки накопиченого втомного пошкодження. Ефект кристалографічної орієнтації монокристалів і текстури полікристалічних матеріалів є істотним, як за одновісного навантажування, так і за двовісного навантажування.

Деформаційний рельєф поверхні, зумовлений дією компонент багатосового навантаження, відображає процес активації систем ковзання.

Подальші дослідження, заплановані авторами статті, будуть спрямовані на удосконалення процедури визначення еквівалентних напружень багатосового навантажування з урахуванням анізотропії реальних конструкційних металів.

ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА

1. J. C. Balthazar and L. Malcher, *Proc. of the Int. Symposium on Solid Mechanics (March 5–7, 2007, São Paulo)*, p. 63.
2. A. Karolczuk and E. Macha, *Int. J. Fracture*, **134**: 267 (2005).
3. *Certification Specifications and Acceptable Means of Compliance for Large Aeroplanes CS25. Amendment 26* (European Union Aviation Safety Agency: 2020).
4. R. V. Mises, *Math.-Phys. Klasse*, **1913**: 582 (1913).
5. M. T. Huber, *Arch. Mech.*, **56**: 173 (2004).
6. M. Karuskevich, O. Karuskevich, T. Maslak, and S. Schepak, *Int. J. Fatigue*, **39**: 116 (2012).
7. M. Karuskevich and T. Maslak, *Fatigue and Fracture Eng. Mater. Structures*, **44**, Iss. 10: 2913 (2021).
8. Ł. Pejkowski, M. Karuskevich, and T. Maslak, *Fatigue Fracture Eng. Mater. Structures*, **42**, Iss. 10: 2315 (2019).
9. O. E. Zasimchuk, M. G. Chausov, B. M. Mordiyuk, O. I. Baskova, V. I. Zasimchuk, T. V. Turchak, and O. S. Gatsenko, *Progress in Physics of Metals*, **22**, No. 4: 619 (2021).
10. O. Zasimchuk, T. Turchak, and N. Chausov, *Results Mater.*, **6**: 100090 (2020).
11. T. Maslak and M. Karuskevich, *Fatigue Fracture Eng. Mater. Structures*, **46**, Iss. 3: 1211 (2023).

12. P. J. E. Forsyth, *Nature*, **171**: 172 (1953).
13. J. A. Ewing and J. C. W. Humfrey, *Phil. Trans. Royal Society A. Math., Phys. Eng. Sci.*, **200**: 241 (1903).
14. H. N. Hahn and D. J. Duquette, *Acta Metall.*, **26**, Iss. 2: 279 (1978).
15. P. Lukáš, M. Klesnil, and J. Krejčí, *Basic Solid State Phys.*, **27**, Iss. 2: 545 (1968).
16. N. Thompson, N. J. Wadsworth, and N. Louat, *Phil. Mag.*, **1**, Iss. 2: 113 (1956).
17. P. Lukáš and M. Klesnil, *phys. status solidi*, **37**, Iss. 2: 833 (1970).
18. J. Polák, *Crystals*, **13**, No. 2: 220 (2023).
19. T. Babinský, I. Kuběna, I. Šulák, T. Kruml, and J. Polák, *Mater. Sci. Eng. A*, **819**: 141520 (2021).
20. В. М. Горицкий, В. Ф. Терентьев, *Структура и усталостное разрушение металлов* (Москва: Металлургия: 1980).
21. E. Schmid and W. Boas, *Plasticity of Crystals* (London: F. A. Hughes and Co. Limited: 1950).
22. С. О. Неманежин, Г. І. Львов, Ю. І. Торба, *Авіаційно-космічна техніка і технологія*, № 4, спецвип. 2 (182): 42 (2022).
23. E. E. Zasimchuk, R. G. Gontareva, M. V. Karuskevich, I. K. Zasimchuk, and Y. G. Gordienko, *Proc. Conf. 'Materials Structure and Micromechanics of Fracture (MSMF-3)'* (Brno: 2001), p. 232.
24. O. Lohne, *phys. status solidi (a)*, **25**, Iss. 2: 709 (1974).
25. M. Hayashi, *Int. J. Fatigue*, **156**: 106661 (2022).
26. T. Kleiser and M. Bocek, *Int. J. Mater. Research*, **77**, Iss. 9: 582 (1986).
27. Yu. Gordienko, E. Zasimchuk, and M. Karuskevich, *Proc. Seventh Conf. Sensors and Their Applications* (Dublin: 1995), p. 387.
28. М. В. Карускевич, *Фізико-хімічна механіка матеріалів*, **47**, № 5: 48 (2011).
29. M. A. Tschopp, B. B. Bartha, W. J. Porter, P. T. Murray, and S. B. Fairchild, *Metall. Trans.*, **40**: 2363 (2009).
30. A. D. Kammers and S. Daly, *Exp. Mech.*, **53**: 1743 (2013).
31. W. Z. Abuzaid, M. D. Sangid, and J. D. Carroll, *J. Mech. Phys. Solids*, **60**, Iss. 6: 1201 (2012).
32. W. F. Hosford, *Mechanical Behavior of Materials* (Cambridge University Press: 2010).
33. Г. Вассерман, И. Гревен, *Текстуры металлических материалов* (Москва: Металлургия: 1969) (пер. з нім.).
34. А. И. Радченко, *Вопросы эксплуатационной долговечности и живучести конструкций летательных аппаратов* (Киев: КИИГА: 1982), с. 3.
35. А. И. Радченко, С. С. Юцкевич, *Надійність і довговічність машин і споруд*, вип. 38: 105 (2014).
36. S. R. Lin and T. H. Lin, *J. Mech. Phys. Solids*, **22**, Iss. 3: 177 (1974).
37. S. Kalluri and P. J. Bonacuse, *Advances in Multiaxial Fatigue* (Eds. D. L. McDowell and J. R. Ellis) (ASTM International: 1993).
38. M. Karuskevich, T. Maslak, and Ł. Pejkowski, *Proc. Int. Sci. Techn. Conf. 'In-Service Damage of Materials, Its Diagnostics and Prediction'* (Ternopil: 2019), p. 116.

REFERENCES

1. J. C. Balthazar and L. Malcher, *Proc. of the Int. Symposium on Solid Mechanics (March 5–7, 2007, São Paulo)*, p. 63.

2. A. Karolczuk and E. Macha, *Int. J. Fracture*, **134**: 267 (2005).
3. *Certification Specifications and Acceptable Means of Compliance for Large Aeroplanes CS25 Amendment 26* (European Union Aviation Safety Agency: 2020).
4. R. V. Mises, *Math.-Phys. Klasse*, **1913**: 582 (1913).
5. M. T. Huber, *Arch. Mech.*, **56**: 173 (2004).
6. M. Karuskevich, O. Karuskevich, T. Maslak, and S. Schepak, *Int. J. Fatigue*, **39**: 116 (2012).
7. M. Karuskevich and T. Maslak, *Fatigue and Fracture Eng. Mater. Structures*, **44**, Iss. 10: 2913 (2021).
8. Ł. Pejkowski, M. Karuskevich, and T. Maslak, *Fatigue Fracture Eng. Mater. Structures*, **42**, Iss. 10: 2315 (2019).
9. O. E. Zasimchuk, M. G. Chausov, B. M. Mordyuk, O. I. Baskova, V. I. Zasimchuk, T. V. Turchak, and O. S. Gatsenko, *Progress in Physics of Metals*, **22**, No. 4: 619 (2021).
10. O. Zasimchuk, T. Turchak, and N. Chausov, *Results Mater.*, **6**: 100090 (2020).
11. T. Maslak and M. Karuskevich, *Fatigue Fracture Eng. Mater. Structures*, **46**, Iss. 3: 1211 (2023).
12. P. J. E. Forsyth, *Nature*, **171**: 172 (1953).
13. J. A. Ewing and J. C. W. Humfrey, *Phil. Trans. Royal Society A. Math., Phys. Eng. Sci.*, **200**: 241 (1903).
14. H. N. Hahn and D. J. Duquette, *Acta Metall.*, **26**, Iss. 2: 279 (1978).
15. P. Lukáš, M. Klesnil, and J. Krejčí, *Basic Solid State Phys.*, **27**, Iss. 2: 545 (1968).
16. N. Thompson, N. J. Wadsworth, and N. Louat, *Phil. Mag.*, **1**, Iss. 2: 113 (1956).
17. P. Lukáš and M. Klesnil, *phys. status solidi*, **37**, Iss. 2: 833 (1970).
18. J. Polák, *Crystals*, **13**, No. 2: 220 (2023).
19. T. Babinský, I. Kuběna, I. Šulák, T. Kruml, and J. Polák, *Mater. Sci. Eng. A*, **819**: 141520 (2021).
20. V. M. Goritskiy and V. F. Terent'ev, *Struktura i Ustalostnoye Razrushenie Metallov* [Structure and Fatigue Failure of Metals] (Moskva: Metallurgiya: 1980) (in Russian).
21. E. Schmid and W. Boas, *Plasticity of Crystals* (London: F. A. Hughes and Co. Limited: 1950).
22. Ye. O. Nemanzhyn, H. I. L'vov, and Yu. I. Torba, *Aviatsiyno-Kosmichna Tekhnika i Tekhnolohiya*, No. 4, Suppl. 2 (182): 42 (2022) (in Ukrainian).
23. E. E. Zasimchuk, R. G. Gontareva, M. V. Karuskevich, I. K. Zasimchuk, and Y. G. Gordienko, *Proc. Conf. 'Materials Structure and Micromechanics of Fracture (MSMF-3)'* (Brno: 2001), p. 232.
24. O. Lohne, *phys. status solidi (a)*, **25**, Iss. 2: 709 (1974).
25. M. Hayashi, *Int. J. Fatigue*, **156**: 106661 (2022).
26. T. Kleiser and M. Bocek, *Int. J. Mater. Research*, **77**, Iss. 9: 582 (1986).
27. Yu. Gordienko, E. Zasimchuk, and M. Karuskevich, *Proc. Seventh Conf. Sensors and Their Applications* (Dublin: 1995), p. 387.
28. M. V. Karuskevich, *Fizyko-khimichna Mekhanika Materialiv*, **47**, No. 5: 48 (2011) (in Ukrainian).
29. M. A. Tschopp, B. B. Bartha, W. J. Porter, P. T. Murray, and S. B. Fairchild, *Metall. Trans.*, **40**: 2363 (2009).
30. A. D. Kammers and S. Daly, *Exp. Mech.*, **53**: 1743 (2013).
31. W. Z. Abuzaid, M. D. Sangid, and J. D. Carroll, *J. Mech. Phys. Solids*, **60**, Iss. 6: 1201 (2012).

32. W. F. Hosford, *Mechanical Behavior of Materials* (Cambridge University Press: 2010).
33. Von Gunter Wassermann und Johanna Grewen, *Tekstury Metallicheskih Materialov* [Texturen metallischer Werkstoffe] (Moskva: Metallurgiya: 1969) (Russian translation).
34. A. I. Radchenko, *Voprosy Ehkspluatatsionnoy Dolgovechnosti i Zhivuchesti Konstruktsiy Letatel'nykh Apparatov* [Questions of Operational Durability and Survivability of Aircraft] (Kyiv: KIIGA: 1982), p. 3 (in Russian).
35. A. Y. Radchenko and S. S. Yutskevych, *Nadiynist' i Dohovichnist' Mashyn i Sporud*, Iss. 38: 105 (2014) (in Ukrainian).
36. S. R. Lin and T. H. Lin, *J. Mech. Phys. Solids*, **22**, Iss. 3: 177 (1974).
37. S. Kalluri and P. J. Bonacuse, *Advances in Multiaxial Fatigue* (Eds. D. L. McDowell and J. R. Ellis) (ASTM International: 1993).
38. M. Karuskevich, T. Maslak, and Ł. Pejkowski, *Proc. Int. Sci. Techn. Conf. 'In-Service Damage of Materials, Its Diagnostics and Prediction'* (Ternopil: 2019), p. 116.

PACS numbers: 06.60.Vz, 61.72.Ff, 62.20.Qp, 81.20.Vj, 81.30.Kf, 81.40.Ef, 81.70.Bt

Effect of Heat Input During Welding on the Microstructure and Mechanical Properties of the Heat-Affected Zone of MIL-A-46100 Armour Steel

O. A. Slyvins'kyi, V. V. Kvasnyts'kyi, I. A. Vladymyrskiy,
S. P. Bisyk*, Ye. P. Chvertko, and V. L. Kovalenko

National Technical University of Ukraine
'Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute',
57 Beresteiskyi Ave.,
UA-03056 Kyiv, Ukraine

**National Defence University of Ukraine*,
28 Povitrianykh Syl Ave.,
UA-03049 Kyiv, Ukraine

The paper presents the results of studies concerning the influence of the heat input of gas metal arc welding on the microstructure and mechanical properties of the metal of the heat-affected zone (HAZ) of a high-hardness armour plate made according to MIL-A-46100. Using the bead test method, the heat input is varied in the range of 0.9–2.2 kJ·mm⁻¹, and the distribution of microhardness inside the metal of the welded samples, the microstructure, and the impact toughness of the HAZ sections are investigated. The studied steel reveals a high sensitivity to welding heat. According to the microhardness distribution, the entire metal of the HAZ, the width of which increased from ≈ 25.0 to 28.0 mm with increasing heat input in the studied range of values, is characterized by a lower hardness compared to the base metal. As established, the lowest impact toughness is observed in the metal directly adjacent to the weld of the overheating zone, which undergoes complete austenization, grain enlargement, and further transformation of austenite with the formation of lath martensite and bainite sheaves' mixture under the influence of the welding thermal cycle. An increase in the heat input is accompanied by

Corresponding author: Oleksiy Anatoliyovych Slyvins'kyi
E-mail: o.slyvinsky@gmail.ua

Citation: O. A. Slyvins'kyi, V. V. Kvasnyts'kyi, I. A. Vladymyrskiy, S. P. Bisyk, Ye. P. Chvertko, and V. L. Kovalenko, Effect of Heat Input During Welding on the Microstructure and Mechanical Properties of the Heat-Affected Zone of MIL-A-46100 Armour Steel, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **46**, No. 7: 663–677 (2024). DOI: [10.15407/mfint.46.07.0663](https://doi.org/10.15407/mfint.46.07.0663)

a decrease in the martensitic component and, accordingly, an increase in the bainite fraction in the metal of this part of the HAZ. In turn, this leads to the impact toughness enhancement, but only for the values of welding heat input of 0.9, 1.1, and 1.3 kJ·mm⁻¹. In the case of heat input of 2.2 kJ·mm⁻¹, at which the metal of the overheated area underwent the most significant softening, its impact toughness was significantly lower compared to the case of welding with lower heat-input values and 30% lower than that of the base metal. This effect can be explained by a modification in the morphology of the carbide component of the bainite phase, with the gradual replacement of lower bainite by upper bainite, as well as the release of boron-containing carbide particles along the boundaries of primary grains due to excessive slowing of metal cooling in the overheated area. Thus, welding of the studied steel using parameters ensuring high deposition rate with a heat input of about 2.2 kJ·mm⁻¹ can cause resistance degradation of the metal of the HAZ to brittle fractures under the influence of dynamic loads, providing a negative impact on the ballistic resistance and durability of its welded joints.

Key words: high-hardness armour steel, gas metal arc welding, heat-affected zone, microstructure, microhardness, impact toughness.

В роботі представлено результати досліджень впливу погонної енергії дугового зварювання топкою електродом у захисному газі на мікроструктуру та механічні властивості металу зварювальної зони термічного впливу (ЗТВ) броньової криці високої твердості, виготовленої за ТУ МІЛ-А-46100. Використовуючи методу валикової проби, погонну енергію варіювали в інтервалі значень 0,9–2,2 кДж·мм⁻¹, досліджували розподіл мікротвердості в металі зварних зразків, мікроструктуру та показники ударної в'язкості ділянок ЗТВ. Досліджена криця виявила високу чутливість до зварювального тепла. Відповідно до розподілу мікротвердості, весь метал зони термічного впливу, ширина якої зі зростанням погонної енергії в досліджуваному інтервалі значень збільшилася від близько 25,0 до 28,0 мм, має нижчі значення твердості, ніж основний метал. Встановлено, що найнижчі показники ударної в'язкості має метал безпосередньо прилеглої до шва ділянки перегріву, який під впливом термічного циклу зварювання зазнає повної аустенізації, укрупнення зерна та подальшого перетворення аустеніту з формуванням суміші рейкового мартенситу та пакетного бейніту. Зростання погонної енергії супроводжується зменшенням мартенситної складової та, відповідно, зростанням частки бейніту в металі цієї ділянки ЗТВ. В свою чергу це спричиняє збільшення ударної в'язкості, але тільки для значень погонної енергії у 0,9, 1,1 та 1,3 кДж·мм⁻¹. У випадку погонної енергії зварювання у 2,2 кДж·мм⁻¹, за якої метал ділянки перегріву зазнавав найістотнішого знеміцнення, його ударна в'язкість виявилася значно меншою, ніж для зварювання з меншими значеннями погонної енергії, та на 30% меншою, ніж у основного металу. Подібний ефект можна пояснити зміною морфології карбідної складової бейнітної фази з поступовим заміщенням нижнього бейніту верхнім, а також виділенням вздовж меж первинних зерен частинок борвмісних карбідів через надмірне уповільнення охолодження металу ділянки перегріву. Таким чином, зварювання дослідженої криці на форсованих режимах з погонною енергією біля 2,2 кДж·мм⁻¹ може спричинити деградацію

опірності металу ЗТВ щодо крихких руйнувань під впливом динамічних навантажень, що матиме негативний вплив на балістичну стійкість і живучість її зварних з'єднань.

Ключові слова: броньова криця високої твердості, зварювання топкою електродою у захисному газі, зона термічного впливу, мікроструктура, мікротвердість, ударна в'язкість.

(Received 19 July, 2024; in final version, 24 July, 2024)

1. INTRODUCTION

To date, high-hardness armour steels (HHAS) according to MIL-A-46100 with a thickness of 3–20 mm are widely used in the manufacture of welded hulls and turrets of light armoured fighting vehicles (AFVs) with ballistic protection against small arms bullets and small calibre projectiles [1]. In the state after quenching and low-temperature tempering to a hardness of $HB\ 4.77\text{--}5.34\text{ GPa}$, these materials must meet the requirements of ballistic resistance (resistance to penetration and piercing under high-speed impact loads), durability (ability to resist brittle fracture under repeated impact and explosive loads), processability, and weldability [2].

The required set of properties, with a limited carbon content ($\leq 0.32\%$ wt.) due to welding requirements, is provided by the Cr–Ni–Mo alloying system, microalloying with strong carbide-forming elements (V, Nb, Ti) and minimizing the concentration of impurities [1, 3]. In turn, to achieve maximum hardness and maintain a sufficient level of toughness, the HHAS rolling technology involves the introduction of high-temperature thermomechanical controlled processing (TMCP) and rapid heat treatment by hardening, allowing an effective control of the grains structure and dispersion of the carbide phase [2, 4]. To implement high-speed quenching in the rolling mill, flow and efficient use of alloying elements, boron microalloying is used. It is known that the increase in steel hardenability is due to the ability of boron segregated along the austenite grain boundaries to prevent the formation of ferrite phase nuclei [5, 6]. According to Ref. [7], the effect of 0.001–0.003% wt. B on steel hardenability is equivalent to adding 0.6% wt. Mn + 0.7% wt. Cr + 0.5% wt. Mo, or 1.5% wt. Ni to its composition. Since the beneficial effect is realized exclusively by boron atoms dissolved in the matrix and not bound in non-metallic inclusions, its maximum content in high-strength quenched and tempered steels is limited to 0.005% wt. and 0.02–0.05% wt. Al and 0.02–0.05% wt. Ti are added to their composition [7, 8].

The most common welding method used in the production of lightweight AFVs is gas metal arc welding (GMAW) using low-carbon high-alloyed electrode wires of the Cr–Ni–Mn system. This makes it possible

to obtain an austenitic–ferritic structure in the weld with high ductility and durability under impact loads applied outside the welded joints, and not to use preheating and post-weld tempering to prevent cold cracks [9]. Since the strength and hardness of the weld metal (WM) formed in this way are significantly lower than those of the base metal (BM), the required level of ballistic protection could be achieved by the design of the welded components.

In contrast to WM, changes in mechanical properties caused by structural and phase transformations in the adjacent heat affected zone (HAZ) cannot be compensated by appropriate alloying through welding materials, since the metal in this zone is not melted, but only heated to various temperatures. Austenization and tempering are the key processes in the formation of the HAZ metal properties of armour steels, as well as for any other high-strength quenched and tempered steels. According to the heating–cooling conditions, four typical regions of HAZ are distinguished (Fig. 1): coarse-grained HAZ (CGHAZ), fine-grained HAZ (FGHAZ), intercritical HAZ (ICHAZ), and subcritical HAZ (SCHAZ).

The most critical effects on the quality and serviceability of HHAS welded joints are the weakening of SCHAZ metal, reducing its ballistic resistance compared to BM [12, 13], and causing an embrittlement and a tendency to slow fracture of CGHAZ metal due to the enlargement of its grain structure and repeated quenching [9, 14]. At the same time, the effect of the structure, hardness and strength of CGHAZ metal due to it on its performance under pulsed impact loads is ambiguous. On

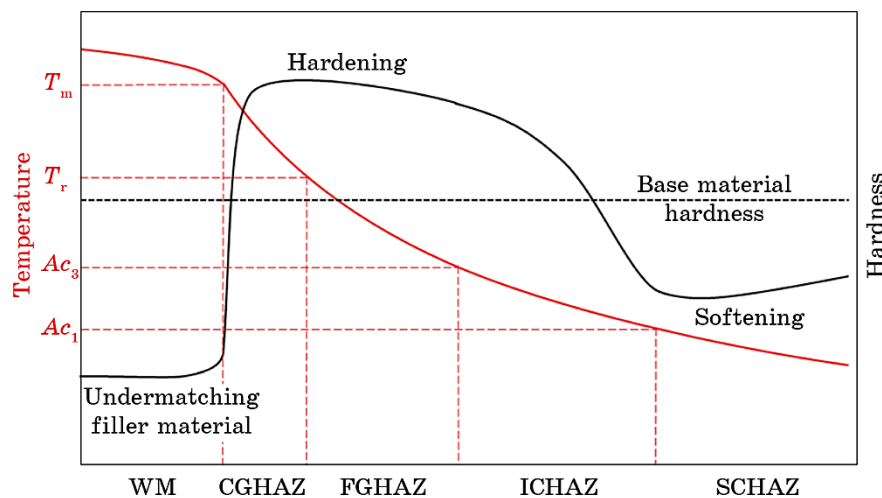


Fig. 1. Peak temperature and hardness profile of welded quenched and tempered steel, schematic adapted from Refs. [10–12]; T_m is melting point; T_r is temperature of the beginning of the collective recrystallization.

the one hand, for the material of an armour barrier with a hardness in the range of 4.50–5.60 GPa, there is a directly proportional relationship between the hardness value and the resistance to penetration of armour-piercing ammunition [15, 16]. In particular, in Ref. [11], it was shown that the relationship between the hardness of the HAZ metal and its dynamic compressive strength under deformation with a rate of $3 \cdot 10^3 \text{ s}^{-1}$ can be characterized by a linear regression equation:

$$\sigma = 3.21HV_{10} + 439.07, \quad (1)$$

where σ —dynamic compressive strength, MPa, HV_{10} —hardness of the welded joint metal measured by Vickers approach with a load on the indenter of 98.1 N within the range 220–470 HV_{10} .

On the other hand, as shown in Ref. [17] on the example of *T*-shaped and *L*-shaped welded substructures, under conditions of impact loads applied outside WM and HAZ, the initiation of brittle fracture occurs in the CGHAZ metal near WM due to the localization of the plastic deformation and the low ductility of the CGHAZ metal.

The penetration of high-hardness thin sheet armour occurs by the mechanism of ‘hard plugging’ under the so-called adiabatic shear, caused by the localization of plastic deformation in an extremely narrow micron-wide region. The metal in this region is intensively heated by the heat generated during plastic deformation, but does not have time to spread throughout the target volume [18, 19]. In turn, it is the structural factor providing a decisive influence on the material’s resistance to deformation localization. In particular, according to Ref. [2], for steels with final structure formed by martensitic transformation, strain localization occurs in the areas of the hardest structural components, such as carbide particles or transformation twins. Moreover, in Ref. [20], it was shown that the size ratio of martensite packages and carbide particles has the most significant effect on the brittle strength of these steels.

Given that structural–phase transformations in HAZ metal occur under non-equilibrium conditions of the welding thermal cycle, which ‘erases’ the structure created by TMCP and changes the set of BM properties, optimization of the welding parameters determining the permissible values range of the HAZ metal cooling time is a relevant fundamental and technological issue. The minimum permissible values of the cooling time at austenite transformation start temperatures of 800–500°C are chosen to prevent excessive quenching and cold crack formation within CGHAZ, and the maximum permissible values of the cooling time are set to prevent excessive weakening of SCHAZ metal. The welding heat input (see Eq. (2)) has a direct impact on the cooling time of the welded joint metal sections, the value of which also determines the width of the HAZ, its individual sections and the depth of penetration.

The objective of the present study is to investigate the microstructural and mechanical properties under dynamic loading of HAZ metal in MIL-A-46100 armour steel under study, and to determine the effect of welding heat input on the performance of welded joints made of this material.

2. RESEARCH MATERIAL AND METHODOLOGY

Experiments were based on the bead-on-plate test. GMAW bead deposition was performed on plate 8 mm thick. Chemical composition of the base metal and electrode wire of 1.2 mm are summarized in Table 1.

As a protective gas, a mixture 98% Ar + 2% CO₂ was used. Welding parameters are listed in Table 2. The welding was performed with 'Jäckle ProPULS 400' automatic welder, stabilization of welding speed was ensured by 'ESAB Miggytrac B501' tractor.

The dimensions of the plates, the design of the welding tooling, and the sequence of beads' deposition prevent the outside influence on the free cooling of the HAZ metal. Samples for further studies of structural, microhardness, and impact bending tests were cut in a direction perpendicular to the axes of the welded beads (Fig. 2) by waterjet method preventing additional thermal effects on the material.

Welding heat input, Q , and time of cooling from 800 to 500°C, $t_{8/5}$, were determined using methodology ISO TR 17671 for the case of 3-dimensional heat flow during welding of semi-infinite workpiece:

TABLE 1. Chemical composition (% wt.) of the investigated steel and filler metal.

C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Mo	V	Al	Ti	Cu	B
Base metal: MIL-A-46100 Armour Steel												
0.27	0.31	1.19	0.006	0.001	0.41	0.06	0.083	0.012	0.032	0.037	0.014	0.0019
Filler metal: ESAB OK Outrod 16.95												
0.07	0.80	6.90	0.020	0.010	18.7	8.20	0.20	–	–	–	0.20	–

TABLE 2. GMA welding process parameters (* is shown calculated values).

No. of bead run	Welding current I , A	Arc voltage U , V	Welding speed v , mm·s ⁻¹	Heat input Q , kJ·mm ⁻¹	Cooling time from 800 to 500°C $t_{8/5}$, s	Time above temperature 1000°C $t_{>10}$, s
1	185	18.3	3.0	0.9*	4.8*	3.1*
2	200	20.8	3.0	1.1*	5.8*	3.7*
3	210	22.9	3.0	1.3*	6.9*	4.4*
4	295	28.4	3.0	2.2*	11.6*	7.5*

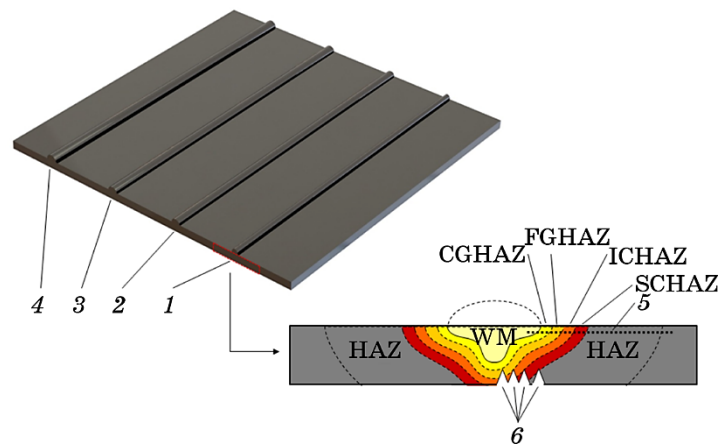


Fig. 2. Scheme of GMAW bead deposition and sample preparation for microhardness measurements and Charpy impact tests: surfacing beads (1)–(4), microhardness measuring direction (5), notches positions (6).

$$Q = 0.8 \frac{UI}{v} 10^{-3}, \quad (2)$$

$$t_{8/5} = (6700 - 5T_0)Q \left(\frac{1}{500 - T_0} - \frac{1}{800 - T_0} \right), \quad (3)$$

where U —arc voltage, V, I —welding current, A, v —welding speed, $\text{mm}\cdot\text{s}^{-1}$, T_0 —initial plate temperature (20°C).

Time above temperature 1000°C , $t_{>10}$, was determined for the CGHAZ metal with maximum temperature of 1350°C using Eq. (4) [21]:

$$t_{>10} = 0.07 \frac{2Q}{\lambda(1350 - T_0)}, \quad (4)$$

where λ —average thermal conductivity coefficient of the studied steel within the range of temperature values of 1000 – 1350°C ($\lambda = 31.0 \text{ J}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$). Parameter $t_{>10}$ serves as a conditional indicator of the primary grain structure enlargement of CGHAZ metal as a result of the collective recrystallization process. However, the exact value of the complete dissolution temperature of fine-dispersed phases, capable of blocking the migration of the intergranular boundaries, depends on the chemical composition of the steel under study and may slightly exceed 1000°C .

It is worth noting that the use of austenitic filler metal for welding of high-hardness armour steels is a required step aimed at minimizing

the risk of cold cracks formation. This creates certain difficulties when setting the rational welding parameters, since high-alloyed austenitic-electrode wire has a significantly lower thermal conductivity and lower melting point compared to BM. In turn, the thermal power of the arc is often not enough to ensure proper penetration of the parts being joined. In particular, welding of 6–8 mm thick parts using parameters corresponding to the beads 1–3 (Table 2) is possible only with double-sided butt welds, with a gap between the parts of at least 2.5–3 mm. For similar conditions, a single-pass butt weld requires significantly more powerful welding parameters with a heat input corresponding to the bead 4 (Table 2).

The microstructure of the samples was studied using a Neophot-32 optical microscope and a TESCAN VEGA3 scanning electron microscope (SEM).

Microhardness analysis was performed using a Leco M-400 tester with a load of 1.96 N (200 g). The distribution of microhardness was determined in the cross-section of the samples, at a distance of 1.5 mm from the face surface of the plate, on which the beads were deposited (Fig. 2). The distance between adjacent points at which the microhardness was determined was 0.25 mm.

Impact bending tests were performed at room temperature using a KM-30 pendulum test rig with 55×7.5×8 mm samples having 2 mm high V-shaped concentrator cut. The concentrator cuts were made from the side opposite to the deposition face, and their tops were consistently located near the metal of the test areas: CGHAZ, FGHAZ, ICHAZ, and SCHAZ, respectively, as shown in Fig. 2. To compensate the influence of possible structural microinhomogeneities, the impact strength of each area was determined by averaging the results of three tests.

3. RESULTS AND DISCUSSION

The microhardness distribution in the studied samples with beads deposited using parameters 1–4 (Table 2) fits into the general trend: with an increase in the heat input, the width of the HAZ and all its typical areas increases, while the minimum hardness is observed in the transition region between ICHAZ and SCHAZ. In turn, the softening degree of the metal in this HAZ region does not depend on the heat input value, but is determined by the alloying of the steel. For comparison, the microhardness distribution in the HAZ of the beads deposited with heat input of 0.9 and 2.2 kJ·mm⁻¹ is shown in Fig. 3.

Given the economical alloying of the studied steel, in particular, the low total content of Mo, V, and Si, which can increase resistance to tempering during heating [22], the recovery of microhardness to the BM level, which averages to 488 $HV_{0.2}$, occurs at a considerable distance from the fusion line. The total width of the HAZ increased from

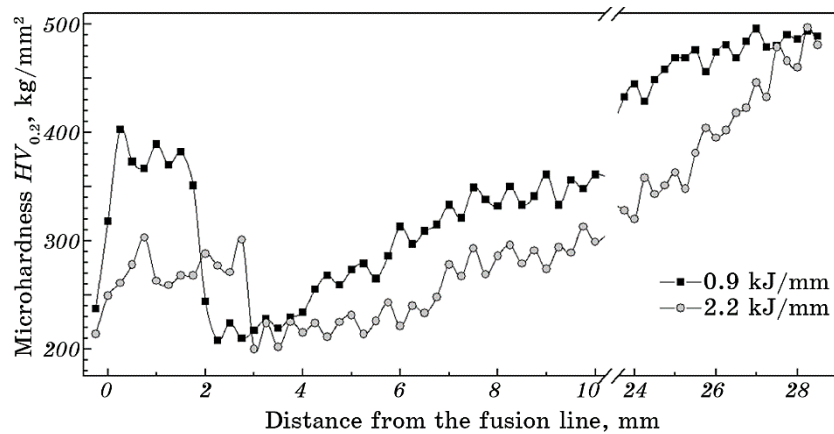


Fig. 3. Microhardness profiles of the heat-affected zones of the beads deposited on MIL-A-4610 steel plate with heat input of 0.9 and 2.2 kJ·mm⁻¹.

≅ 25.0 to 28.0 mm with heat-input increase from 0.9 to 2.2 kJ·mm⁻¹.

As can be seen, the HAZ areas that underwent austenization during heating (CGHAZ and FGHAZ) did not harden to BM level during cooling from the maximum temperatures: the maximum determined hardness of the CGHAZ metal for heat input of 0.9 kJ·mm⁻¹ is of 403 $HV_{0.2}$, and 303 $HV_{0.2}$ for 2.2 kJ·mm⁻¹. This may be due to the relatively low (as for armour steels) content of carbon and hardenability-enhancing elements (Mn, Ni, Mo). Thus, under the conditions of high-speed quenching due to the specifics of welding thermal cycles, there is no formation of a structure with hardness higher than that of BM in the areas of HAZ adjacent to the fusion line, as observed in HHAS with a higher content of carbon and solid solution strengthening elements [12].

The impact bending test results received on 3 specimens from each HAZ area formed during bead deposition with heat input of 0.9 kJ·mm⁻¹ is shown in Fig. 4. With increase of the distance from the fusion line, the values of impact work KV gradually increase. At the same time, the sample with the concentrator applied in the CGHAZ metal has the lowest impact toughness, even compared to the high-hardness quenched BM. Therefore, further experiments on the effect of welding heat input on the degradation of the HAZ mechanical properties were conducted for this particular area. The impact test results of the CGHAZ metal of samples 1–4 (Table 2) are shown in Fig. 5.

It can be seen that an increase in the heat input from 0.9 to 1.3 kJ·mm⁻¹, which was accompanied by a decrease in the maximum microhardness of the CGHAZ metal from 403 to 333 $HV_{0.2}$, has an inverse effect on its impact toughness. That is, lower metal hardness corresponds to higher values of impact work KV (Fig. 5). However, in the case of the highest heat input of 2.2 kJ·mm⁻¹, at which the CGHAZ

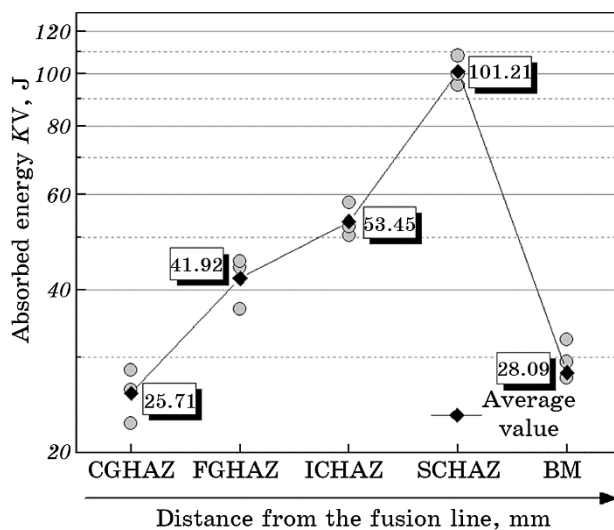


Fig. 4. Charpy impact energy measured at room temperature for HAZ areas of sample 1 (Table 2).

metal of the studied steel underwent the most significant softening, the impact work was significantly lower compared to the welding with lower heat input and 30% lower compared to BM (19.59 J vs. 28.09 J).

The results of optical-microscopy studies revealed that BM has a fine-grained martensitic-bainitic structure with a predominance of the

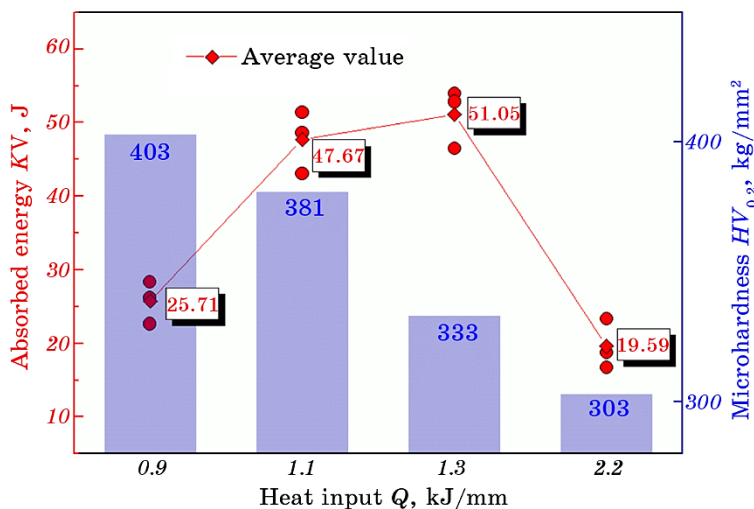


Fig. 5. Charpy impact energy data at the temperature of +20°C and maximum microhardness values in CGHAZ of samples 1–4 (Table 2).

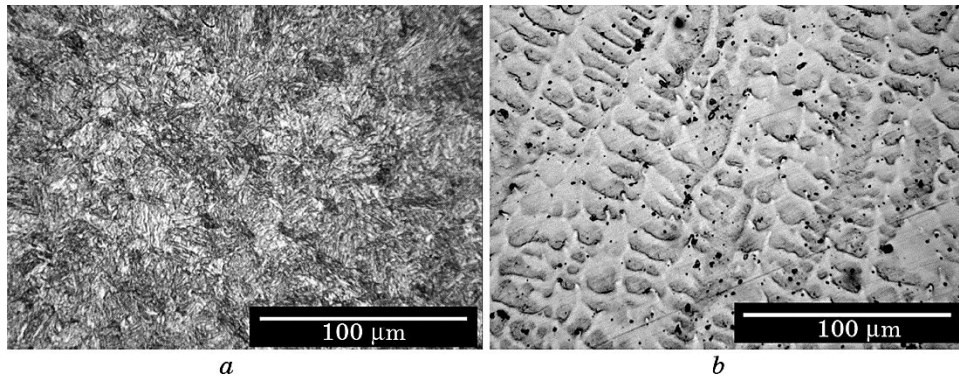


Fig. 6. Microstructure of BM (*a*) of investigated MIL-A-46100 high-hardness armour steel and WM (*b*) after bead deposition.

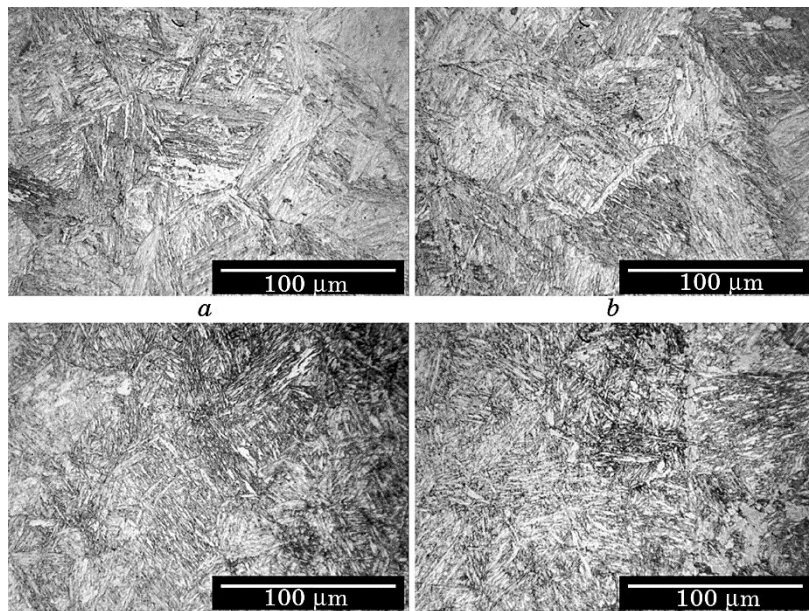


Fig. 7. Microstructure of CGHAZ of investigated MIL-A-46100 high-hardness armour steel after bead deposition with heat input of: $0.9 \text{ kJ}\cdot\text{mm}^{-1}$ (*a*), $1.1 \text{ kJ}\cdot\text{mm}^{-1}$ (*b*), $1.3 \text{ kJ}\cdot\text{mm}^{-1}$ (*c*), $2.2 \text{ kJ}\cdot\text{mm}^{-1}$ (*d*).

martensitic component (Fig. 6, *a*). In turn, the austenitic structure of WM with a cellular–dendritic form of crystallites (Fig. 6, *b*) is due to the used electrode wire (Table 1).

The final structure of the CGHAZ metal (Fig. 7) of all studied samples was formed by the shear mechanism of austenite transformation.

In contrast to the background of the enlarged primary grains typical for BM, a needle-like microstructure of lath martensite and bainite sheaves mixture is observed. With an increase in the heat input, the bainite fraction in the metal of these areas increases, so, the CGHAZ of samples 3 and 4 ($Q = 1.3$ and $2.2 \text{ kJ}\cdot\text{mm}^{-1}$, respectively) demonstrates a predominantly bainitic structure.

Figure 8 shows a comparison of SEM images of the CGHAZ microstructure in the samples 1 and 4 ($Q = 0.9$ and $2.2 \text{ kJ}\cdot\text{mm}^{-1}$, respectively). It can be seen that, despite the increase in the time of the metal remaining at the temperatures of the development of collective recrystallization in the studied areas of the CGHAZ ($t_{>10}$ increased from 3.1 to 7.5 s), the average primary grains size was changed insignificantly. Taking into account the chemical composition of the steel, this is probably due to the blocking the migration of intergranular boundaries by carbides or carbonitrides of titanium and vanadium. Within the CGHAZ, the grain size reaches a maximum of 70–80 μm for the sample 1, and 90–100 μm for the sample 4. Obviously, such a slight enlargement of the grain structure cannot cause a sharp decrease in the impact strength of the CGHAZ metal of the sample 4.

It is worth noting that due to the specific shape of the penetration of the bead test specimens and the corresponding configuration of the HAZ (Fig. 2), regardless of the location of the notch, during the impact bending tests, only crack initiation and development occurred in the controlled zone, while the fracture area spread to other parts of the

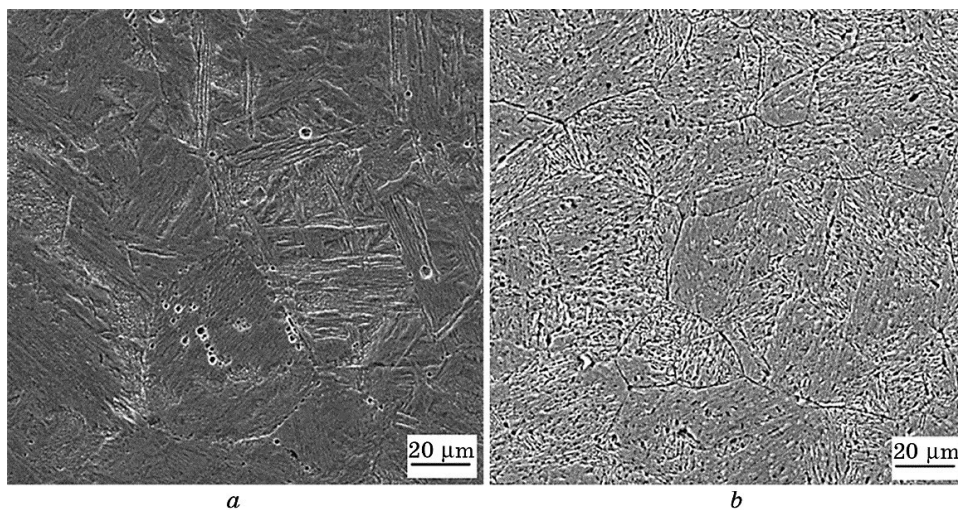


Fig. 8. SEM images of the CGHAZ microstructure after bead deposition with heat input of $0.90 \text{ kJ}\cdot\text{mm}^{-1}$ (*a*) and $2.2 \text{ kJ}\cdot\text{mm}^{-1}$ (*b*); SEM HV: 20.0 kV, SEM magnification: 3700.

HAZ or even along the WM. Thus, the obtained results characterize the ability of the metal in the studied areas to resist fracture initiation but do not allow assessing its resistance to fracture development. Nevertheless, they make it possible to differentiate clearly the brittle strength of individual HAZ areas under dynamic loading. Since impact toughness characterizes the resistance of a material to local plastic deformations concentrated in small volumes around stress concentrators, it is the most structure-dependent mechanical characteristic, which, in addition to grain size, is significantly influenced by the size and morphology of non-metallic inclusions and dispersed phase emissions.

The effect of welding heat input on the CGHAZ microstructure established in this study is quite typical for welding of high-strength quenched and tempered steels. An increase in heat input causes an increase in time of cooling from 800 to 500°C $t_{8/5}$, which also leads to an increase in the bainite fraction in the martensitic–bainitic structure of CGHAZ metal. In Ref. [23], it was shown for steel S1100Q that increase in $t_{8/5}$ leads to modification of the carbide component and bainite phase morphology, with the gradual replacement of lower bainite by upper one. In turn, the authors of Ref. [24] explain the sharp decrease in the impact toughness in the case of prolonged cooling in the temperature range of 800–500°C by the presence of the upper bainite dominant structure with coarse particles of the carbide phase in CGHAZ metal.

Another reason for the degradation of the impact toughness of CGHAZ metal after welding with a heat input of $Q = 2.2 \text{ kJ}\cdot\text{mm}^{-1}$ may be associated with the release of carbide-phase particles along the primary grains boundaries. According to the results of in-depth studies [25] of boron-containing steel, a decrease in the cooling rate from the temperature of complete austenization and, accordingly, an increase in the cooling duration, reduce the segregation amplitude of boron along austenite grain boundaries due to the precipitation of boron carbides at the boundaries, as this precipitation depletes the boron content. In turn, as established in [6], the extensive precipitation of borocarbides results in lower notch hardness.

Thus, the results of the present study indicate that the use of welding parameters with increased deposition rate and a heat input of $\cong 2.2 \text{ kJ}\cdot\text{mm}^{-1}$ for the studied steel, although it allows increasing the process productivity and reducing the total welding time, causes an excessive reduction in the brittle strength of CGHAZ metal. In turn, this effect will adversely affect the performance of welded joints under high-speed shock-wave loads.

4. CONCLUSIONS

1. The dependences of the microhardness and impact toughness of HAZ of

MIL-A-46100 high hardness armour steel on the heat input of gas metal arc welding (GMAW) in the range of 0.9–2.2 kJ·mm⁻¹ were obtained.

2. Under the influence of GMAW thermal cycles, the studied steel showed a high tendency to softening. In particular, even the area of the HAZ metal that undergoes austenization during heating does not harden to the BM 488 HV_{0.2} hardness level after cooling: the maximum determined hardness of the HAZ metal for heat input of 0.9 kJ·mm⁻¹ is 403 HV_{0.2}, and for 2.2 kJ·mm⁻¹—303 HV_{0.2}.

3. Within the HAZ, the lowest impact strengths are found in the metal of coarse-grained regions (CGHAZ), the structure of which consists of a lath martensite and bainite sheaves mixture.

4. According to the impact bending tests results, an increase in heat input from 0.9 to 1.3 kJ·mm⁻¹, accompanied by a decrease in the martensitic component fraction and, accordingly, an increase in the proportion of bainite in CGHAZ metal, causes an increase in the average impact work KV from 25.71 to 51.05 J, with an average value of BM impact work of 28.09 J.

5. It has been established that welding with a high deposition rate and heat input of $\cong 2.2$ kJ·mm⁻¹ can cause degradation of the CGHAZ metal resistance to brittle fractures under dynamic loads, providing a negative impact on the ballistic resistance and durability of welded joints of the steel. The probable reason for this may be due to the formation of the dominant low-plastic upper bainite structure and the release of boron-containing carbides along the primary grain boundaries, due to the increase in the cooling time of CGHAZ metal from the welding heating temperature.

REFERENCES

1. U. S. Military Specification MIL-DTL-46100E: *Armor Plate, Steel, Wrought, High-Hardness* (U. S. Army Research Laboratory: 2008).
2. S. A. Gladyshev and V. A. Grigoryan, *Bronevyie Stali* [Armour Steels] (Moskva: Internet Engineering: 2010) (in Russian).
3. O. A. Slyvinskyi, S. P. Bisyyk, and K. D. Tonkushina, *Technol. Systems*, **86**, No. 1: 50 (2019).
4. J. A. Garasym, N. A. Bondarevskaya, R. V. Teliovich, V. I. Bondarchuk, V. A. Golub, and S. H. Sedov, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **43**, No. 9: 1235 (2021) (in Ukrainian).
5. H.-R. Lin and G.-H. Cheng, *Mater. Sci. Tech.*, **3**, No. 10: 855 (1987).
6. K. A. Taylor, *Metall. Trans. A*, **23**: 107 (1992).
7. D. T. Llewellyn and W. T. Cook, *Met. Technol.*, **1**, No. 1: 517 (1974).
8. A. Terzic, M. Calcagnotto, S. Guk, T. Schulz, and R. Kawalla, *Mater. Sci. Eng. A*, **584**: 32 (2013).
9. O. A. Gaivoronskyi, V. D. Poznyakov, A. V. Zavdoveyev, A. V. Klapatyuk, and A. M. Denisenko, *The Paton Weld. J.*, No. 5: 3 (2023).
10. W. Pang, N. Ahmed, and D. Dunne, *Australas. Weld. J.*, **56**, No. 2: 36 (2011).

11. T. E. Falkenreck, M. Klein, and T. Böllinghaus, *Mater. Sci. Eng. A*, **702**: 322 (2017).
12. O. Slyvinsky, Y. Chvertko, and S. Bisyk, *High. Temp. Mater. Proc.*, **23**, No. 3: 239 (2019).
13. B. Savic and A. Cabrilo, *Mater.*, **14**, No. 13: 3617 (2021).
14. M. Zeman, *Weld. Int.*, **23**, No. 2: 73 (2009).
15. I. G. Crouch, S. J. Cimpoeu, H. Li, and D. Shanmugam, *The Science of Armour Materials* (Ed. I. G. Crouch) (Woodhead Publishing: 2017), p. 55.
16. S. J. Manganello and K. H. Abbott, *J. Mater.*, **7**, No. 2: 231 (1972).
17. J. Carrier, E. Markiewicz, G. Haugou, D. Lebaillif, N. Leconte, and H. Naceur, *Int. J. of Impact Eng.*, **104**: 154 (2017).
18. G. P. Anastasiadi and M. V. Sil'nikov, *Rabotosposobnost' Bronevykh Materialov* [Performance of Armor Materials] (Sankt Peterburg: Asterion: 2004) (in Russian).
19. R. L. Woodward, *Int. J. Mech. Sci.*, **20**, No. 9: 599 (1978).
20. S. A. Kotrtechko, Yu. Ya. Meshkov, and R. V. Televich, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **26**, No. 4: 435 (2004) (in Russian).
21. D. Radaj, *Heat Effects of Welding* (Berlin–Heidelberg: Springer-Verlag: 1992).
22. F. B. Pickering, *Fizicheskoe Metallovedenie i Razrabotka Staley* [Physical Metallurgy and the Design of Steels] (Moskva: Metallurgiya: 1982) (Russian translation).
23. R. Celin, F. Kafexhiu, G. Klančnik, and J. Burja, *MTAEC9*, **55**, No. 1: 115 (2021).
24. Z. Zou, Y. Li, and S. Yin, *J. Mater. Sci. Technol.*, **15**, No. 6: 555 (1999).
25. T. S. Prithiv, B. Gault, Y. Li, D. Andersen, N. Valle, S. Eswara, D. Ponge, and D. Raabe, *Acta Mater.*, **252**: 118947 (2023).

PACS numbers: 43.35.+d, 61.72.Ff, 81.20.Ev, 81.30.Kf, 81.65.-b, 83.10.Tv, 87.85.jj

Вплив інтенсивної ультразвукової ударної дії на мікроструктуру та механічні властивості поверхні стопу Co–Cr–Mo–W, одержаного селективним лазерним топленням порошку

С. М. Волошко*, А. П. Бурмак*, І. А. Владимирський*, Б. М. Мордюк**,
М. О. Васильєв**, В. І. Закієв***, М. М. Ворон****, П. О. Гурин*****

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

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

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

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

Corresponding author: Svitlana Mykhaylivna Voloshko
E-mail: voloshkosvetlana13@gmail.com

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

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

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

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

******Shupyk National Healthcare University of Ukraine,
9 Dorohozhyts’ka Str., UA-04112 Kyiv, Ukraine*

Citation: S. M. Voloshko, A. P. Burmak, I. A. Vladymyrskyi, B. M. Mordyuk,
M. O. Vasyl'yev, V. I. Zakiyev, M. M. Voron, and P. O. Huryn, Effect of Intense Ultra-
sonic Impact Treatment on the Microstructure and Mechanical Properties of the Sur-
face of the Co–Cr–Mo–W Alloy Obtained by Means of the Selective Laser Melting of
the Powder, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **46**, No. 7: 679–704 (2024) (in Ukrainian).
DOI: [10.15407/mfint.46.07.0679](https://doi.org/10.15407/mfint.46.07.0679)

*****Національний університет охорони здоров'я України імені П.Л.Шупика,
вул.Дорогожицька, 9,
04112 Київ, Україна*

Досліджено механічні характеристики, фазовий склад, залишкові макроскопічні напруження та топографію поверхні стопу Co–Cr–Mo–W, виготовленого за адитивною (селективного лазерного топлення порошку — СЛТ) і ливарною (ЛВ) технологіями та модифікованого ультразвуковим ударним обробленням (УЗУО). Використано одноконтактний нормальний ударно-навантажувальний режим УЗУО. Показано, що макродефекти, у тому числі дефекти неповного стоплення, пори, значна шерсткість поверхні та високий рівень залишкових напружень розтягу, які є невід'ємними наслідками 3D-друку, ефективно усуваються короткоплинним УЗУО в інертному середовищі. Встановлено взаємозалежність між механічними властивостями модифікованих поверхневих шарів СЛТ і ЛВ зразків та їхнім структурно-фазовим станом після впливу УЗУО упродовж 50 с. Ефект зміцнення поверхневого шару адитивно виготовленого стопу Co–Cr–Mo–W (у 2 рази) зумовлений формуванням стискальних напружень першого роду (–600 МПа) і мартенситним перетворенням. Стоп Co–Cr–Mo–W, одержаний за технологією ливарного виробництва, має меншу твердість як у вихідному стані, так і після УЗУО. Ефект зміцнення не перевищує 1,7 разу та досягається за рахунок вищого рівня напружень стищення (–900 МПа) і подрібнення карбідної складової.

Ключові слова: 3D-друк, селективне лазерне топлення, ультразвукове ударне оброблення, стоп Co–Cr–Mo–W, структура, фазовий склад, механічні властивості.

The mechanical characteristics, phase composition, residual macroscopic stresses, and surface topography of Co–Cr–Mo–W alloy fabricated using the additive (selective laser melting of powder—SLM) and casting (CT) technologies and modified by ultrasonic impact treatment (UIT) are investigated. A single-contact normal impact-loading mode of UIT is employed. As demonstrated, the macrodefects, including defects of incomplete melting, pores, significant surface roughness, and high levels of residual tensile stresses, which are inherent consequences of 3D printing, are effectively eliminated by short-term UIT in an inert environment. A correlation between the mechanical properties of modified surface layers of the SLM and CT samples and their structural–phase state after UIT exposure for 50 s is established. The strengthening effect of the surface layer of the additively manufactured Co–Cr–Mo–W alloy (by 2 times) is due to the formation of compressive stresses of the first kind (–600 MPa) and martensitic transformation. The Co–Cr–Mo–W alloy obtained by casting technology has lower hardness both in the initial state and after UIT. The strengthening effect does not exceed 1.7 times and is achieved due to a higher level of compressive stresses (–900 MPa) and carbide component refinement.

Key words: 3D printing, selective laser melting, ultrasonic impact treatment, Co–Cr–Mo–W alloy, structure, phase composition, mechanical properties.

(Отримано 14 травня 2024 р.; остаточн. варіант — 6 червня 2024 р.)

1. ВСТУП

Протезування є одним з найважливіших напрямів ортопедичної стоматології, який пов'язаний із заміною відсутнього зуба штучними протезами. До них відносяться знімні та незнімні протези, вініри, мости, коронки, імплантати та інше. Відомо, що жувальні м'язи щелепи людини можуть розвивати силу до 380–400 кг [1–3]. Тому для зубного протезування мають використовуватися високоміцні матеріали, до яких, насамперед, відносяться металеві стопи. Крім цього, фізіологічне середовище рота людини можна розглядати як своєрідний варіант агресивної екосистеми, в якій до металевих стопів, що застосовуються в зубному протезуванні, пред'являються дуже високі вимоги також і стосовно корозійної стійкості. Корозійне розчинення металу в роті може призводити до надходження в організм небажаних хемічних елементів, які викликають серйозні алергічні захворювання. Отож, основними критеріями, яким мають відповідати такі матеріали, є біосумісність і комплекс необхідних механічних і фізико-хемічних властивостей.

На історичний розвиток металевих матеріалів ортопедичної стоматології вплинули наступні найважливіші чинники: технологічні зміни конструкції зубних протезів, прогрес в металургії та зміни вартості дорогоцінних металів. Зокрема, упродовж 20-го століття широкого вжитку набувають стопи недорогоцінних металів через зростання цін на шляхетні метали та істотне збільшення потреб у виготовленні металокерамічних протезів і коронок, а останніми десятиліттями перевага надається нікель-хромовим і кобальт-хромовим стопам. Задовільні фізико-механічні властивості і, головне, низька вартість сприяли їхньому широкому застосуванню, особливо для металокерамічних протезів. В даний час пропонується велика кількість марок стоматологічних стопів на основі Ni–Cr і Co–Cr [4, 5]. Однак стопи, до яких входить Ni, зазвичай викликають алергічні реакції (прояв цитотоксичності) [6–9]. У зв'язку з цим у багатьох цивілізованих країнах Ni–Cr-стопи були замінені стопами системи Co–Cr [10–15].

Завдяки високим механічним властивостям, задовільній біосумісності, високій зносо- та корозійній стійкості стопи на основі Co–Cr знайшли широке застосування у стоматологічній реставрації й ортопедичній хірургії. Наприклад, у стоматології вони використовуються для виробництва зубних коронок, знімних і незнімних протезів, металевих каркасів. Також зазвичай ці стопи застосовуються у ортопедичних цілях, таких як заміна колінного та тазостегнового суглобів, а також для хірургічних імплантатів.

В даний час стопи системи Co–Cr, пов'язані із клінічним застосуванням, можна розділити на два основних типи: Co–Cr–Mo і Co–Cr–Mo–W. Хром, в першу чергу, поліпшує опір корозії, Мо впливає на подрібнення зерна та зміцнення матриці. Як правило, Co–Cr–Mo-стопи містять деякі вуглецеві елементи (не більше 0,35%), і твердостопне зміцнення є основним механізмом. Порівняно зі стопами Co–Cr–Mo, стопи Co–Cr–Mo–W, що містять W, характеризуються меншою товщиною оксидного шару під час процесу виробництва, що важливо для металокерамічних зубних протезів. Крім того, W характеризується низькими значеннями коефіцієнта теплового розширення ($4,1 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ за температури у 298 K і $7,1 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ — для 2673 K) та коефіцієнта тертя, поліпшуючи зносостійкість матеріалу протезу [16–18].

Традиційно для виготовлення зубних протезів зі стопів на основі Co–Cr застосовується ливарна технологія або штамповка; але стійкість литих зубних протезів складної форми виявляється при цьому недостатньо високою. Крім того, це трудомісткий процес із багатьма етапами, на яких можуть виникнути різні відхилення від заданих параметрів. І навіть якщо міцність стоматологічних реставрацій, одержаних пластичною деформацією, може бути достатньо високою, тим не менш одержання складних форм таким способом утруднено. Також стопи Co–Cr важче піддаються литтю, ніж дорогісні стопи, через їхню вищу температуру топлення, і вони гірше піддаються подальшому обробленню завдяки своїй твердості [19–21].

Щоб вирішити проблеми, притаманні традиційним технологіям, в даний час успішно освоюється виготовлення ортопедичних виробів за технологією адитивного виробництва (AB), яка уможливорює створювати тривимірні об'єкти пошарово за один етап [22–26]. Велика кількість досліджень свідчить, що процедура AB забезпечує ефективну та швидку техніку для цифрового проектування та виробництва біосумісних металевих каркасів для складних зубних протезів з поліпшеними властивостями, такими як міцність, довговічність і стійкість до фізіологічної корозії. Серед адитивних методів саме техніка селективного лазерного топлення (СЛТ), яку було представлено нещодавно, привернула інтерес дослідників у всьому світі до виготовлення зубних металевих конструкцій, таких як зубні імплантати, коронки, мости та протезні групи зі складною геометрією [27–30]. Дослідження також показали, що Co–Cr-протези, виготовлені СЛТ, мають ліпшу стійкість до корозії та вищу міцність порівняно з протезами, виготовленими звичайними методами лиття.

СЛТ — це процедура адитивного виробництва, яка дає змогу друкувати металевий компонент безпосередньо з системи автоматизованого проектування шляхом швидкого та точного стоплення дрібного металевого порошку в шари потужним лазерним променем (рис. 1). Ця послідовність триває доти, доки автоматично не сфор-

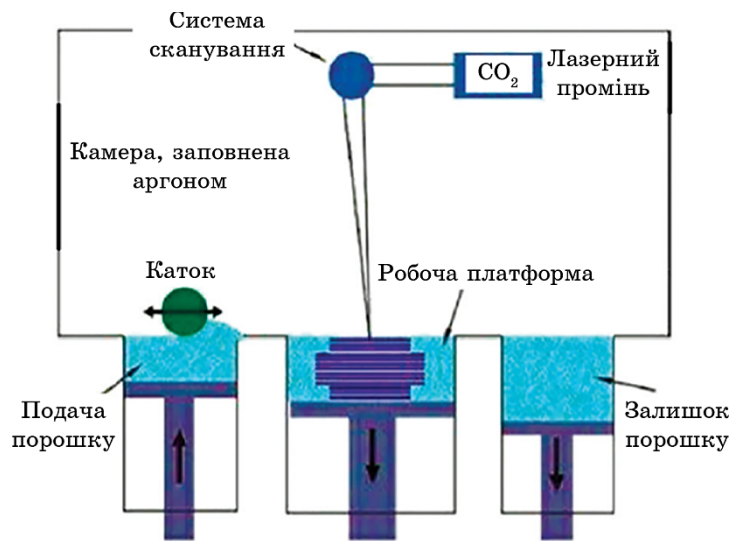


Рис. 1. Принципова схема СЛТ-принтера [33].

Fig. 1. Schematic diagram of the SLM printer [33].

мується тверда тривимірна структура заданої конфігурації з повністю розтопленого металу. Оскільки останній шар матеріалу під час такого виробництва знаходиться у зовсім інших термодинамічних умовах, ніж нижче розташовані шари, то сформована поверхня потребує істотного модифікування. Тому додатково застосовуються різні методи механічного оброблення, у тому числі ультразвукова ударна дія, коли безпосередньо в процесі 3D-друку одночасно з формуванням кожного шару матеріалу ударний бойковий інструмент обробляє його поверхню [31].

Технологія ультразвукового ударного оброблення (УЗУО) може використовуватися не тільки безпосередньо під час 3D-друку, а також і в якості окремого етапу (поверхневого) пост-оброблення готових виробів [32]. Але оптимальні режими УЗУО стосовно стопів системи Co–Cr–Mo (особливо із вмістом W) не відпрацьовано у повній мірі, що вимагає додаткових досліджень.

Метою даної роботи є дослідження впливу інтенсивної ультразвукової ударної дії на мікроструктуру та механічні властивості поверхні зразків стопу Co–Cr–Mo–W, одержаних литтям у вакуумі та селективним лазерним топленням порошку (3D-друк).

2. МЕТОДИКА ЕКСПЕРИМЕНТУ

Першу серію зразків було одержано за технологією селективного

лазерного топлення на 3D-принтері Alfa-150D компанії ТОВ «Адитивні лазерні технології України» у вигляді монолітного кубу розмірами в $1 \times 1 \times 1$ см³. Технічні характеристики використаного принтера наведено в [32]. Другу серію зразків одержано за технологією ливарного виробництва (ЛВ) шляхом вакуумного лиття у формі циліндричного зливка діаметром у 10 мм і товщиною у 5 мм з наступною гомогенізацією за 1220°C упродовж 4 годин і гартуванням у воді.

Хемічний склад двох серій зразків визначено методом рентгенофлюоресцентної аналізи та наведено в табл. 1.

Дослідження мікроструктури проведено за допомогою металографічного тринокулярного мікроскопа iScore IS.1053-PLMi зі збільшенням $\times 100$, $\times 200$ та $\times 500$ разів. Для цього поліровані зразки стопу Co–Cr–Mo піддавали електролітичному щавленню в спиртовому розчині 15% H₂SO₄, 5% HNO₃, 2% HCl. Щавлення проводили за напруги у 9 В і сили струму у 350 мА упродовж 10–15 с.

Використовувався також растровий електронний мікроскоп (РЕМ) TESCAN Vega3 SBH SEM з енергодисперсійним аналізатором. В режимі зйомки поверхні зразків пришвидшувальна напруга становила 20 кВ, збільшення становило 1000, 5000, 20000 разів.

Ультразвукове ударне оброблення проводилося на приладі УЗГ-300 в атмосфері аргону упродовж 50 с з амплітудою у 25 мкм за методикою [34]. Вибір режиму оброблення ґрунтувався на результатах попередніх досліджень з огляду на максимальний ефект зміцнення поверхні [35].

Для оброблення використано один циліндричний бойок діаметром у 5 мм із загартованої криці ШХ15, який одержує свою енергію від ультразвукового рупора, створює повторювані нормальні удари по зразку, розміщеному в тримачі на опорному диску, так що зразок зазнає лише стискальної (осьової) деформації без радіального розширення. Ця схема отримала назву «одноконтактний нормальний ударно-навантажувальний режим» (позначимо його як режим *N*). Бойок коливається у високочастотному діапазоні (1,5 кГц). Це принципово відрізняє використану методику оброблення від менш інтенсивного режиму [32], в якому для оброблення 3D-друкованого стопу Co–Cr–Mo–W використано ударну головку з сімома стрижне-

ТАБЛИЦЯ 1. Хемічний склад досліджуваних стопів.

TABLE 1. Chemical composition of studied alloys.

Метод одержання	Вміст, % ваг.									
	Co	Cr	Mo	W	C	Si	Fe	Ni	Cd	Al
СЛТ	Основа	27,32	6,18	5,28	≤ 0,1	0,7	≤ 1	≤ 0,1	≤ 0,02	≤ 0,1
ЛВ	Основа	24,76	5,76	6,1	≤ 0,1	1,2	≤ 1	≤ 0,1	≤ 0,02	≤ 0,1

подібними бойками, яка здійснює стохастичні коливання в зазорі, утвореному між кінчиком рупору та поверхнею зразка. Крім того, у цьому режимі тримаач зразка здійснює обертально-поступальний рух, і за таких умов бойки здійснюють повторювані ковзні удари поверхнею зразка. Відповідно, така схема оброблення має назву «ковзний/зсувний багатобойковий режим» ударного навантаження (позначимо його як режим *S*).

Порівняльне дослідження енергетики процесу для двох схем навантаження, проведене в [36], свідчить, що режим *S* приводить до зменшення густини вкладеної енергії та її нерівномірного розподілу по зразку. Час удару τ був оцінений як $2,13 \pm 1,05$ мкс в режимі *N* і $3,83 \pm 1,31$ мкс в режимі *S*. Пікова густина потужності, введена за один удар до зони контакту, в режимі *N* помітно перевищує таку в режимі *S*. Зокрема, у режимі *N* вона змінюється від 61,0 до 244,2 МВт/см², а в 7-контактному режимі *S* — від 64,7 до 88,1 МВт/см² за однакових умов оброблення.

Режим *N* раніше для оброблення стопу Co–Cr–Mo–W не використовувався.

Для рентгенівських досліджень використано дифрактометр Rigaku Ultima IV (випромінення $\text{CuK}\alpha$). Усі рентгеноструктурні дослідження проводилися для поверхневої площини, що була перпендикулярна напрямку 3D-друку зразків і напрямку прокатки. Умови проведення досліджень: інтервал кутів — $2\Theta = 20^\circ\text{--}120^\circ$, крок зйомки — $0,04^\circ$, час витримки в точці — 2 с, тривалість зйомки одного зразка — 90 хв. Аналізу одержаних рентгенівських спектрів і проведення кількісної та якісної фазової аналізи здійснено з використанням програмного забезпечення PDXL міжнародної бази даних дифракції ICDD (PDF-2) та відкритої бази кристалографічних даних COD. Визначення величини напружень першого роду проведено методом $\sin^2\psi$ за методом Side-inclination за зміною кутів положення дифракційного максимуму (102) та значень кутів $\psi = 0^\circ, -10^\circ, -20^\circ, -30^\circ, -40^\circ$.

Кількісний вміст ϵ - та γ -фаз в досліджуваних зразках визначено за формулою Saude та Gillaud [37]:

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

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

Механічні властивості зразків Co–Cr–Mo–W досліджувалися методом інструментального індентування з використанням універсального мікро/нанотвердоміра «Micron-Gamma» [38, 39]. Випробування проводились індентором Берковича з навантаженням у 50 сН, швидкість навантаження становила 5 сН/с. На поверхні кожно-

го зразка проводили шість мірян з кроком у 50 мкм. В процесі вдавлювання індентора в поверхню зразка реєструється його переміщення з нанометровою роздільною здатністю відносно поверхні зразка, а результат представляється у вигляді діаграми індентування.

Оцінки сформованого рельєфу поверхонь зразків Co–Cr–Mo, одержаних за технологією селективного лазерного топлення, до та після ультразвукового ударного оброблення проведено за допомогою інтерференційного профілометра «Micron-beta» [40]. Прилад дає змогу безконтактною метою реєструвати топографію поверхні та розраховувати параметри шерсткості. Для кількісної оцінки використовувалися стандартні параметри шерсткості R_a та R_z , які визначалися за 7 базовими лініями довжиною у 1000 мкм, рівномірно розташованими в межах зареєстрованих ділянок поверхонь зразків на віддалі у 100 мкм одна від одної.

3. РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

На рисунку 2 представлено мікроструктуру ЛВ-стопу Co–Cr–Mo–W у вихідному стані (а, б, д) та після УЗУО (в, г, е) за даними оптичної та растрової електронних мікроскопій. У вихідному стані спостерігається типова дендритна мікроструктура, яка складається зі світлих і темних ділянок (рис. 2, а, б) — аустенітної матриці γ -фази (ГЦК-твердий розчин Хрому, Молібдену і Карбону в кобальті) та ϵ -фази з ГЦП-ґратницею. Додавання Вольфраму до складу стопу Co–Cr–Mo стабілізує ϵ -фазу у вигляді довгих прямих смуг. Більшість смуг ϵ -мартенситу проходять через цілі зерна від однієї межі зерна до іншої. Передбачається, що ця ϵ -фаза утворюється в результаті мартенситного атермічного перетворення під час загартовування у воду. У [41] повідомляється, що мартенситне перетворення $\gamma \rightarrow \epsilon$ у загартованих стопах Co–Cr–Mo, одержаних звичайним способом лиття, залежить від розміру зерна і може бути придушено за розміру зерна менше 90 мкм.

Мікроструктура також складається з блокових карбідів (рис. 2, д) типу $M_{23}C_6$, які виділяються, як правило, по межах зерен і в міждендритних областях, а також на кристалічних дефектах інших типів, таких як дефекти пакування, дислокації та межі поділу фаз γ/ϵ . У цілому карбіди $M_{23}C_6$ є найбільш важливою вторинною фазою у стопах Co–Cr і основним засобом зміцнення. Тип, розмір та об'ємна частка карбіду залежать від умов тверднення, а також від хемічного складу. Вважається, що механічні властивості можуть бути поліпшені шляхом термічного оброблення за допомогою дисперсійного твердіння, тобто розчинення крупної карбідної сітки й утворення дрібних виділень під час старіння. Наприклад, за даними [42] після термічного оброблення стопу системи Co–Cr–Mo (старіння за 815°C упродовж 4 годин, розчинення за 1120°C упродовж 1 години) пластинчасті карбіди $M_{23}C_6$ приймали більш округлу фор-

му та частково розчинялися у кобальтовому розчині (у відсотковому вираженні зміна вмісту карбідів — з 9 до 1,76% за об'ємом зі збільшенням часу термічного оброблення до 6 годин).

Кількість і розмір карбідів можуть бути змінені також інтенсивною пластичною деформацією, наприклад шляхом волочіння дроту [43] або поверхневого механічного стирання (SMAT-процес) [44].

У даній роботі з цією метою застосовується УЗУО, яке викликає подрібнення структурних складових стопу Co–Cr–W–Mo (рис. 2, *в*, *г*) і карбідних виділень (рис. 2, *е*), які набувають більш округлої форми. В результаті зменшення об'ємної частки карбідів може сприяти підвищенню пластичності металу, особливо його поверхневого шару.

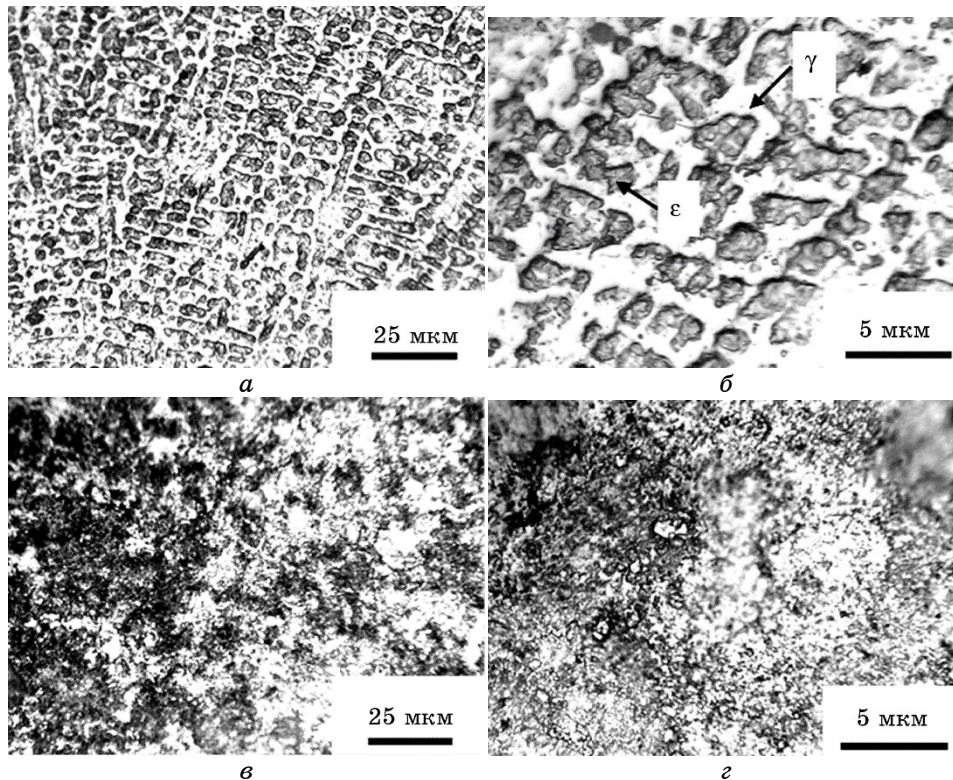
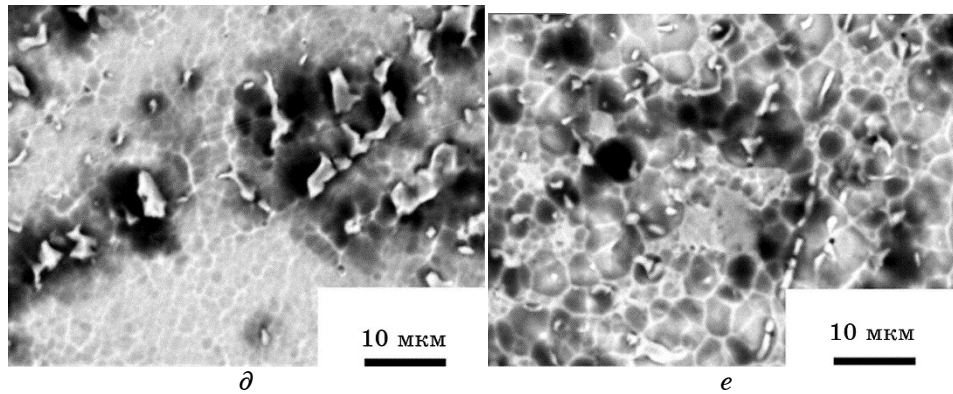


Рис. 2. Мікроструктура поверхні зразків ЛВ-стопу Co–Cr–Mo–W у вихідному стані (*а*, *б*) та після УЗУО (*в*, *г*) — оптична мікроскопія; карбідні виділення у вихідному стані (*д*) та після УЗУО (*е*) — растрова електронна мікроскопія.

Fig. 2. The microstructure of the surface of CT Co–Cr–Mo–W alloy samples in the initial state (*a*, *b*) and after UIT (*в*, *г*)—optical microscopy; carbide precipitations in the initial state (*d*) and after UIT (*e*)—scanning electron microscopy.



Продовження рис. 2.

Continuation of Fig. 2.

На відміну від ЛВ-зразків, місцеве топлення та швидке твердіння, викликане СЛТ, мінімізує дефекти та пористість і сприяє одержанню щільного матеріалу з однорідною дрібнозернистою мікроструктурою (рис. 3, *a*). Середній розмір зерна зразків, виготовлених СЛТ, є меншим, ніж для литих зразків, оскільки ступінь переохолодження під час СЛТ значно перевищує цей показник для ЛВ. За літературними даними у стопі Co–Cr–Mo в процесі його синтезу за адитивною технологією формується нестабільна однофазна γ -структура з великою кількістю двійників за рахунок швидкого тепловідведення навколишнім порошком. Такий ефект є специфічною особливістю методу СЛТ. Зразки СЛТ не мають дендритних виділень; для них характерною є комірчасто-пластинчаста морфологія (рис. 3, *b–z*).

Більш докладно структуру та хемічний склад проаналізовано за допомогою РЕМ і енергодисперсійної (EDX) аналізу (рис. 4, *a–e*). Ці спостереження показують, що розмір комірок знаходиться в межах $\cong 10$ мкм. Всередині різноорієнтованих комірок і за їхніми межами хемічний склад відповідає об'ємному з незначними варіаціями концентрацій Co та Cr в межах 1–2% мас. (табл. 2). В областях евтектики (рис. 4, *d*) спостерігається підвищена концентрація Mo та W і, відповідно, зменшена Co та Cr, як зазначають автори [45].

Всередині комірок виявлено ділянки розміром у 300 нм, в яких спостерігається наявність Карбону (рис. 4, *e*) в кількості $\cong 20\%$ мас. (табл. 2) і, відповідно, зменшується вміст інших елементів. Стосовно наявності карбідів у зразках складу Co–Cr–Mo, виготовлених за адитивною технологією, однозначної відповіді поки немає. В [46] виявлено Карбон у складі цього стопу, але автори вважають, що це — залишки від підготовки об'єктів дослідження до металографіч-

ної аналізи. Для біомедичних сплавів наявність карбідів є принциповим питанням, оскільки вони корисні для підвищення зносостійкості.

Хоча карбіди можуть грати двояку роль щодо міцності та пластичності: ті з них, які знаходяться в об'ємі зерна, відповідальні за дисперсійно-зміцнювальний ефект, а зерномежові карбіди, навпа-

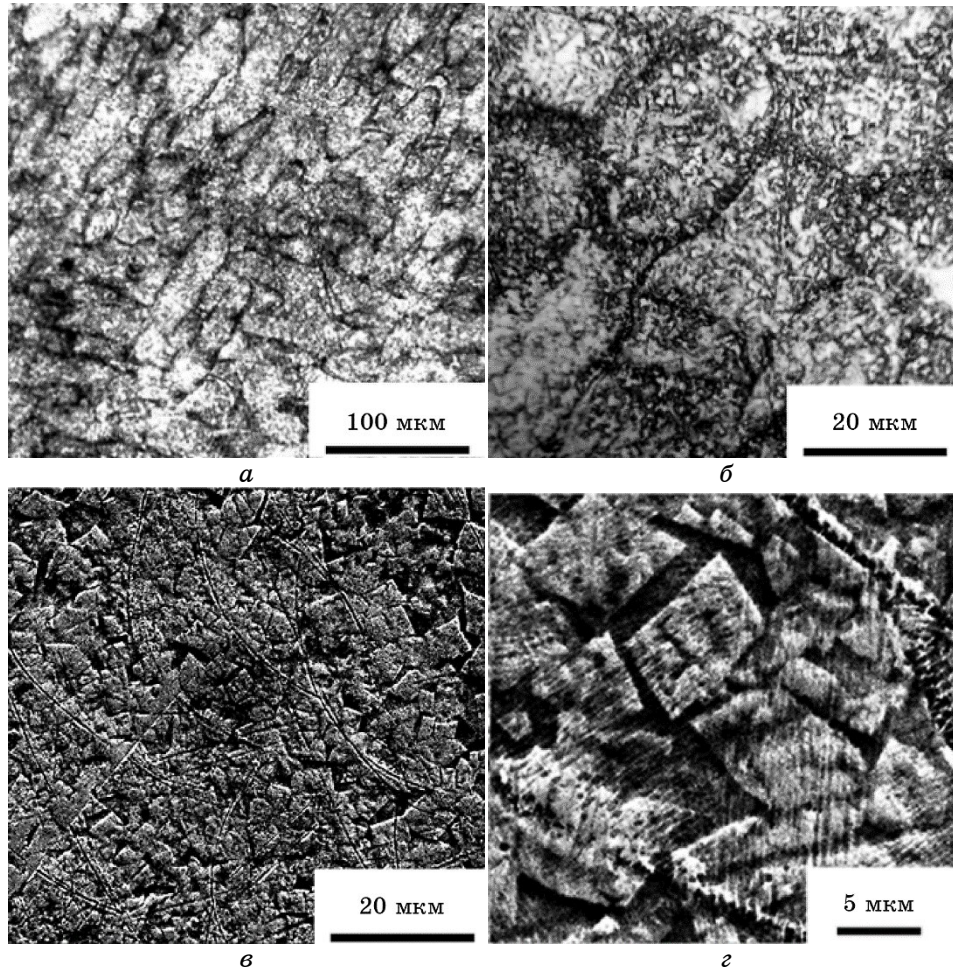


Рис. 3. Морфологія поверхні зразків сплаву Co–Cr–Mo–W, одержаних СЛТ, у вихідному стані за даними оптичної мікроскопії (а, б) та растрової електронної мікроскопії (в, г).

Fig. 3. Surface morphology of Co–Cr–Mo–W alloy samples obtained by SLM in the initial state according to optical microscopy data (a, b) and scanning electron microscopy (в, г).

ки, можуть бути шкідливими у сенсі пониження пластичності та корозійної стійкості. В даному дослідженні не можна виключити наявність невеликої кількості дрібнодисперсних карбідних виділень всередині комірок; водночас, розтріскування межами зерен/субзерен або інших пошкоджень внаслідок інтенсивної пластичної деформації не виявлено.

Як відомо, на горизонтальній поверхні під час 3D-друку форму-

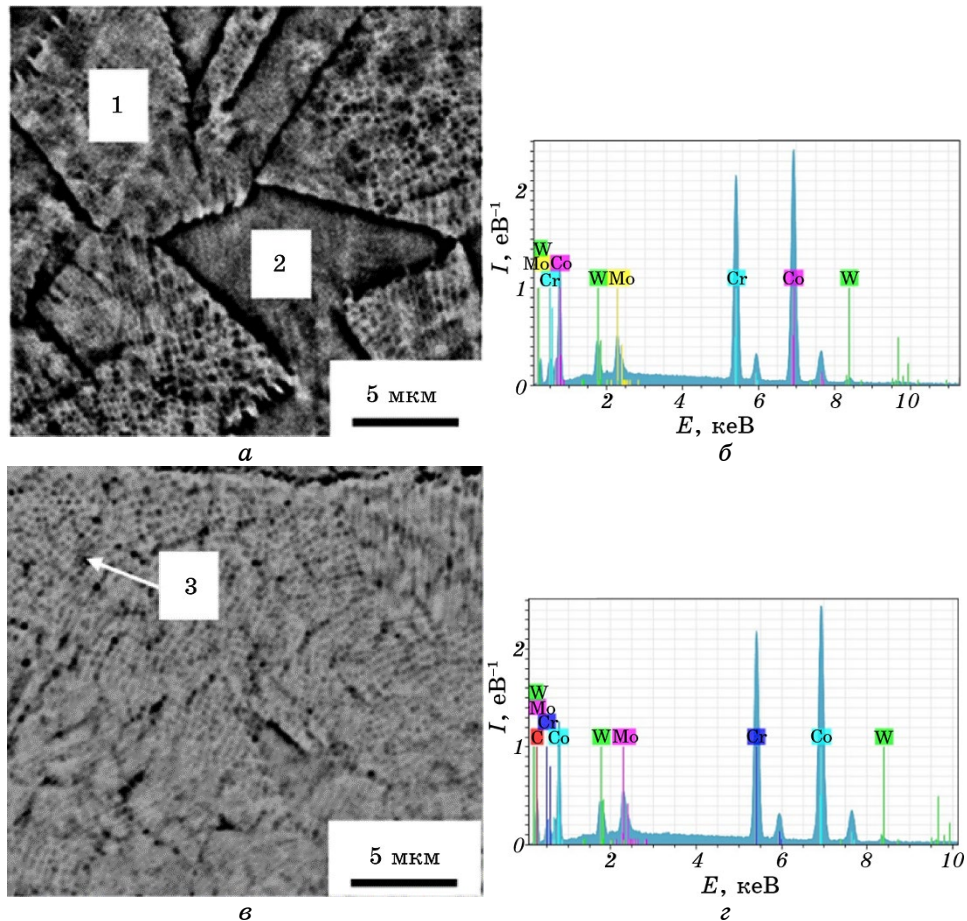
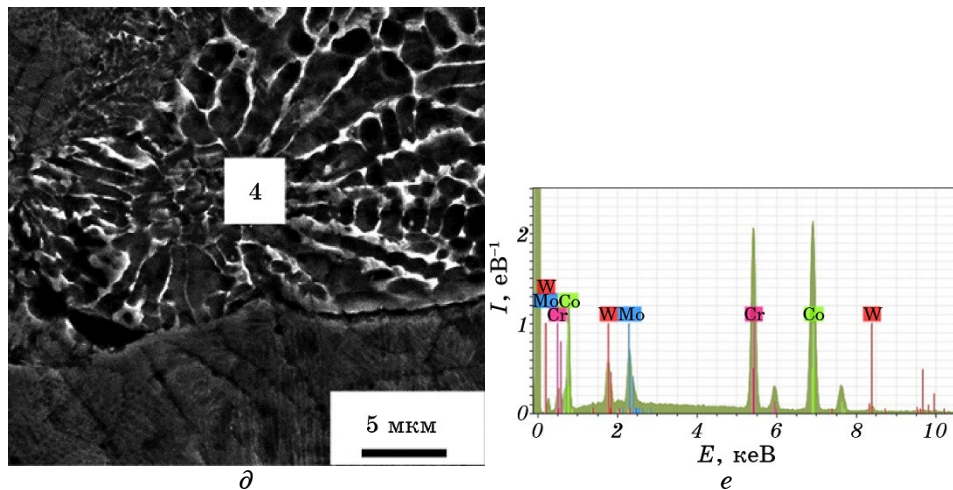


Рис. 4. Морфологія (а, в, д) та хемічні склади (б, г, е) локальних областей поверхні зразків сплаву Co–Cr–Mo–W, одержаних СЛТ, у вихідному стані, позначених на зображеннях (а, в, д) і наведених на спектрах (б, г, е) відповідно.

Fig. 4. Surface morphology (a, v, d) and chemical compositions (b, z, e) of local areas of Co–Cr–Mo–W alloy samples obtained by SLM in the initial state indicated in the images (a, v, d) and provided in EDX spectra (b, z, e), respectively.



Продовження рис. 4.

Continuation of Fig. 4.

ються доріжки розтопу напівциліндричної форми (рис. 5, а, в), що зумовлено процесом сканування лазерного променя поверхню шару порошку [26]. Воднораз, макродефекти, у тому числі дефекти неповного стоплення, пори, значна шерсткість поверхні та високий рівень залишкових напружень розтягу є основними проблемами, які гальмують розвиток і широке застосування стоматологічних конструкцій, одержаних за технологією 3D-друку, оскільки значною мірою понижують їхню втому довговічність. Саме тому в даний час залишкові дефекти та напруження в основному усуваються подальшим термічним обробленням і механічною деформацією. На рисунках 5, б, г показано як використаний одноконтактний нормальний ударно-навантажувальний режим УЗУО впливає на морфологію поверхні й уможливорює зменшити негативний вплив вищеперерахованих чинників.

Результати мікроскопічних досліджень показали наявність дефектної структури поверхні зразка, виробленого за технологією 3D-друку, що спричинено умовами формування останнього шару матеріалу. Якість поверхневого шару безпосередньо впливає на експлуатаційні властивості готових виробів, а мікроскопічні дослідження дають змогу лише якісно оцінити рельєф поверхні. Для кількісної оцінки рельєфу поверхні, що формується під час 3D-друку, й аналізу ефективності застосування ультразвукового ударного оброблення для модифікування поверхневих шарів проведено дослідження топографії поверхонь зразків у вихідному стані (сформованому під час 3D-друку) та після проведення ультразвукового ударного обро-

ТАБЛИЦЯ 2. Хемічний склад областей, позначених на рис. 4, а, в, д (1 — всередині блоку, 2 — між блоками, 3 — карбідне включення, 4 — евтектика).

TABLE 2. Chemical composition of the areas indicated in Fig. 4, a, v, d (1— within the block, 2—between the blocks, 3—carbide inclusion, 4—eutectic).

Елемент	Кількість, % мас.			
Область аналізу	1	2	3	4
Cr	27,52	26,44	21,77	26,07
Co	60,72	62,13	48,69	57,43
Mo	6,11	5,8	4,82	8,33
W	5,64	5,63	4,93	8,17
C	—	—	19,79	—

блення. Зареєстровані ділянки поверхонь мають площу 1100×800 мкм² та представлені у однаковому масштабі на рис. 6.

На поверхні зразка під час 3D-друку формуються достатньо нерівномірні доріжки розтопу (рис. 6, а), які мають висоту у 25–30 мкм та ширину у 40–60 мкм, що домірно з діаметром лазерного променя (45 мкм). Також слід відзначити, що між доріжками залишаються западини з достатньо гострими кутами, які є концентраторами напружень і можуть істотно понизити втомну довговічність готових виробів.

Параметри шерсткості поверхні стопу Co–Cr–Mo–W безпосередньо після 3D-друку становлять: $R_a = 7,3$ мкм і $R_z = 22,2$ мкм. Після ультразвукового ударного оброблення середні значення параметрів шерсткості поверхні зразка, одержаного за технологією СЛТ, зменшуються та становлять: $R_a = 2,1$ мкм і $R_z = 6,7$ мкм. В результаті пластичної деформації відбувається часткове заповнення западин між доріжками топлення; їхня висота зменшується до 5–10 мкм в межах зареєстрованої ділянки поверхні. Слід відзначити, що в цілому рельєф поверхні дещо згладжується, шерсткість поверхні зменшується та частково зникають западини між доріжками топлення, але не остаточно. З наведених результатів можна зробити висновок, що шляхом УЗУО в аргоні можна нівелювати вихідну шерсткість адитивно виготовленого зразка та зменшити технологічні дефекти рельєфу поверхні стопу Co–Cr–Mo–W.

На рисунку 7, а показано дифрактограму СЛТ-зразка (1). Рефлекси кубічних та орторомбічних карбідів Хрому типу $M_{23}C_6$ не виявлено у ґратницях твердого розчину на основі кобальту, можливо, за рахунок малої кількості та високої дисперсності. Видно, що спостерігаються лише піки дифракції від металевого кобальту, що вказує на те, що компоненти утворюють із цим металом твердий розчин. Згідно з даними кількісної фазової аналізи, представленими в

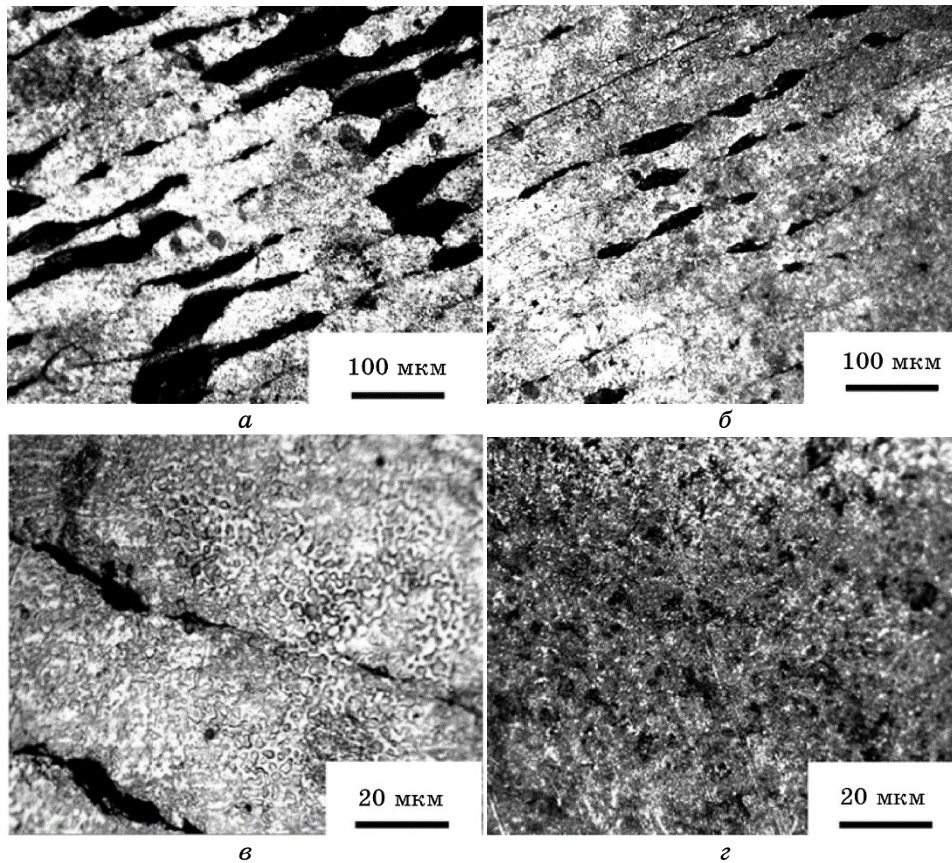


Рис. 5. Морфологія поверхні СЛМ-зразків сплаву Co–Cr–Mo–W у вихідному стані (а, в) та після УЗУО (б, г) із різним збільшенням (оптична мікроскопія).

Fig. 5. Surface morphology of SLM Co–Cr–Mo–W alloy samples in the initial state (a, в) and after UIT (б, г) with different magnifications (optical microscopy).

табл. 3, γ -фаза виявляється у концентрації близько 95%. Враховуючи фазові діаграми та характеристики кожного металу, який наявний у загальному складі сплаву, цілком очевидно, що пріоритетним є утворення твердого розчину на основі кобальту. Подібність атомних радіусів, — 0,125 нм (Co), 0,13 нм (Cr), 0,139 нм (Mo) і 0,137 нм (W), — а також кубічна структура сприяють високій розчинності. Кількість ε -фази у вихідному стані не перевищує 5%.

Під час УЗУО (рис. 7, а) відбувається зміна інтенсивностей дифракційних максимумів кожної з цих фаз (2): від γ -фази — зменшується, а від ε -фази, навпаки, — збільшується. Оскільки енергія дефектів пакування в ГЦК-кобальті має дуже низьке значення та становить близько 10–50 мДж/м² [47], можна вважати, що під час ін-

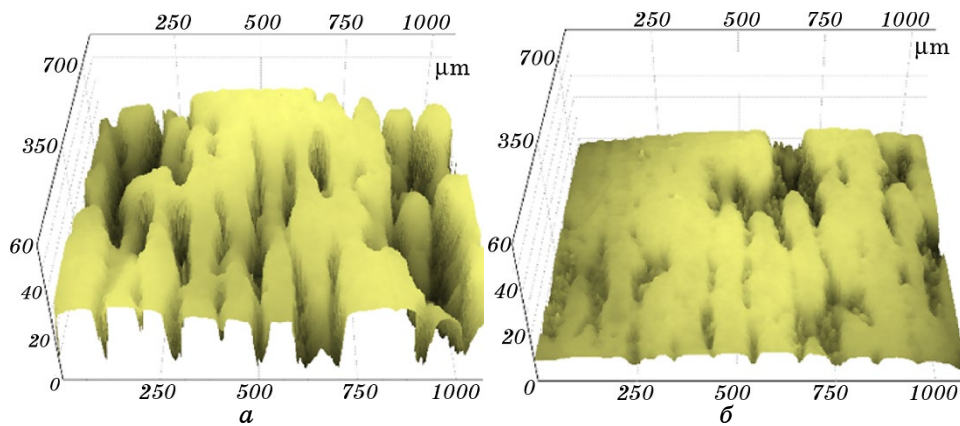


Рис. 6. Тривимірна топографія поверхні зразків Co–Cr–Mo–W: у вихідному стані після 3D-друку (а), після ультразвукового ударного оброблення (б).

Fig. 6. Three-dimensional surface topography of Co–Cr–Mo–W samples: in the initial state after 3D printing (a), after ultrasonic impact treatment (b).

тенсивної пластичної деформації відбувається мартенситне фазове перетворення. В результаті кількість ϵ -фази сягає 90%.

На рисунку 7, а показано також результати рентгенівської дифракції для ЛВ-зразка у вихідному стані (3) та після УЗУО (4). В даному випадку, матеріал, оброблений на твердий розчин і загартований, містить дифракційні піки ϵ - і γ -фаз, і співвідношення ϵ/γ складає 75/20. Наявні піки належать карбідам Cr_{23}C_6 і Cr_2C_3 , але кількість їх не перевищує 5% (рис. 7, б). Піки, які вказують на виділення σ -фази, відсутні. Після УЗУО кардинальних трансформацій фазового складу не відбувається; дещо зростає кількість γ -фази до $\cong 27\%$ ймовірно за рахунок зворотнього мартенситного перетворення, і на $\cong 2\%$ зменшується кількість карбідів (табл. 3).

За даними рентгеноструктурної аналізи методом $\sin^2\psi$ визначено рівень залишкових макроскопічних напружень першого роду (рис. 7, в). У вихідному стані фіксується наявність напружень розтягу, які після застосування УЗУО змінюються на напруження стиснення, величина яких для СЛТ-зразків становить -600 МПа, а для ЛВ-зразків перевищує -900 ГПа. Як відомо, підвищення рівня напружень стиснення у поверхневому шарі матеріалу є одним з важливих чинників зміцнення, підвищення тріщиностійкості та втомної міцності. В даному разі внаслідок дії УЗУО цей чинник є більш значимим для ЛВ-зразка, ніж для 3D-друкованого стопу.

Типові діаграми індентування та мікрофотографії сформованих відбитків індентора, зареєстровані для зразків Co–Cr–Mo–W (СЛТ та ЛВ), наведено на рис. 8 для вихідного стану та після УЗУО. Вимі-

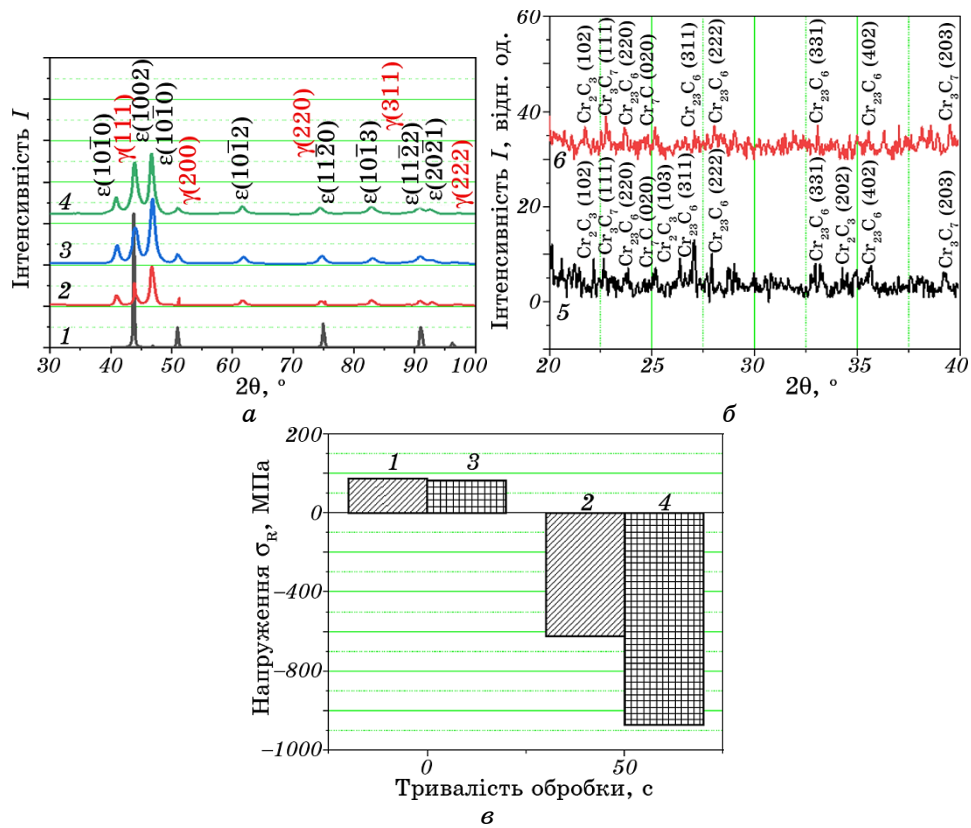


Рис. 7. Дифрактограми зразків стопу Co–Cr–Mo–W до та після УЗУО (а), одержаних СЛТ (1, 2) та ЛВ (3, 4), карбиди Cr_{23}C_6 та Cr_2C_3 у ЛВ-зразку до (5) та після УЗУО (6) (б), напруження першого роду (в).

Fig. 7. XRD patterns of Co–Cr–Mo–W alloy samples before and after UIT (a), obtained by SLM (1, 2) and CT (3, 4), Cr_{23}C_6 and Cr_2C_3 carbides in the CT sample before (5) and after UIT (6) (б), residual stresses (в).

рювання механічних властивостей зразка у вихідному стані, що був виготовлений за технологією СЛТ, проводилися після попереднього полірування для виключення впливу шерсткості поверхні на одержані результати.

Аналіза й обробка діаграм індентування для визначення твердості та контактного модуля пружності проводилися за методикою, наведеною в роботі [48]. Під час розрахунку твердості для виключення впливу форми індентора використовували методику [49]. Одержані результати наведено в табл. 4.

У вихідному стані твердість СЛТ-зразків становить $\cong 4,71$ ГПа і після 50 с УЗУО зростає до значення у 9,89 ГПа. Тобто ефект зміц-

ТАБЛИЦЯ 3. Вміст γ - й ε -фаз у зразках стопу Co–Cr–Mo–W у вихідному стані та після УЗУО.**TABLE 3.** The content of γ - and ε -phases in Co–Cr–Mo–W-alloy samples in the initial state and after UIT.

Фаза	Вміст, % ваг.			
	СЛТ	СЛТ + УЗУО	ЛВ	ЛВ + УЗУО
γ -фаза	95	10	20	27
ε -фаза	5	90	75	70
$\text{Cr}_{23}\text{C}_6 + \text{Cr}_2\text{C}_3$	–	–	5	3

нення становить приблизно 2 рази. За даними [32] за 50 с УЗУО з використанням ковзного/зсувного багатобойкового режиму ударного навантаження ефект зміцнення складає $\cong 1,3$ разу, а максимальний ефект зміцнення не перевищує $\cong 1,6$ разу. Для ЛВ-зразків вихідне значення твердості є меншим за $\cong 3,91$ ГПа і після УЗУО зростає до $\cong 6,79$ ГПа, тобто в $\cong 1,7$ разу. Модуль Юнга є близьким до значень, характерних для кобальту (210 ГПа), і вищим для ЛВ-зразків порівняно з СЛТ.

Як зазначалося, стопи системи Co–Cr–Mo, як і аустенітні неіржавійні криці, відносяться до матеріалів з низькою енергією дефектів пакування. З цим пов'язані особливості кінетики та механізму фазових трансформацій у таких стопах, зокрема за звичайних та інтенсивних пластичних деформацій (ПД). Стосовно неіржавійних аустенітних криць системи Fe–Cr–Ni у рамках цієї роботи інтерес мають дослідження формування деформаційного мартенситу (ДМ) внаслідок ПД пришвидженими кульками [50–53] й УЗУО [54].

У неіржавійних крицях ДМ виникає не за рахунок напруження, а завдяки інтенсивній пластичній течії. Зазвичай після такої деформації виникає два типи мартенситної структури: гексагональна ε (ГЦП) або α (ОЦК). Можлива й така послідовність фазової трансформації: $\gamma \rightarrow \varepsilon \rightarrow \alpha$. Механізми деформаційного зміцнення поверхні або об'єму аустенітних криць з низькою енергією дефектів пакування зумовлені такими процесами, як формування двійників, подрібнення зерен і збільшення густини дислокацій, а також деформаційним мартенситним перетворенням з α -аустеніту в ε - або α -мартенсит. Відповідно до теорії [55], зародки α -мартенситу виникають у місцях перетину смуг ε -фази. Структура верхньої поверхні під час ПД є результатом сильно локалізованої течії через смуги зсуву з подальшим утворенням поперечних великокутових меж, що зумовлює істотне подрібнення зерен аустеніту до нанорозмірного масштабу (7–20 нм).

Для стопів системи Co–Cr–Mo дослідження кінетики та механізм-

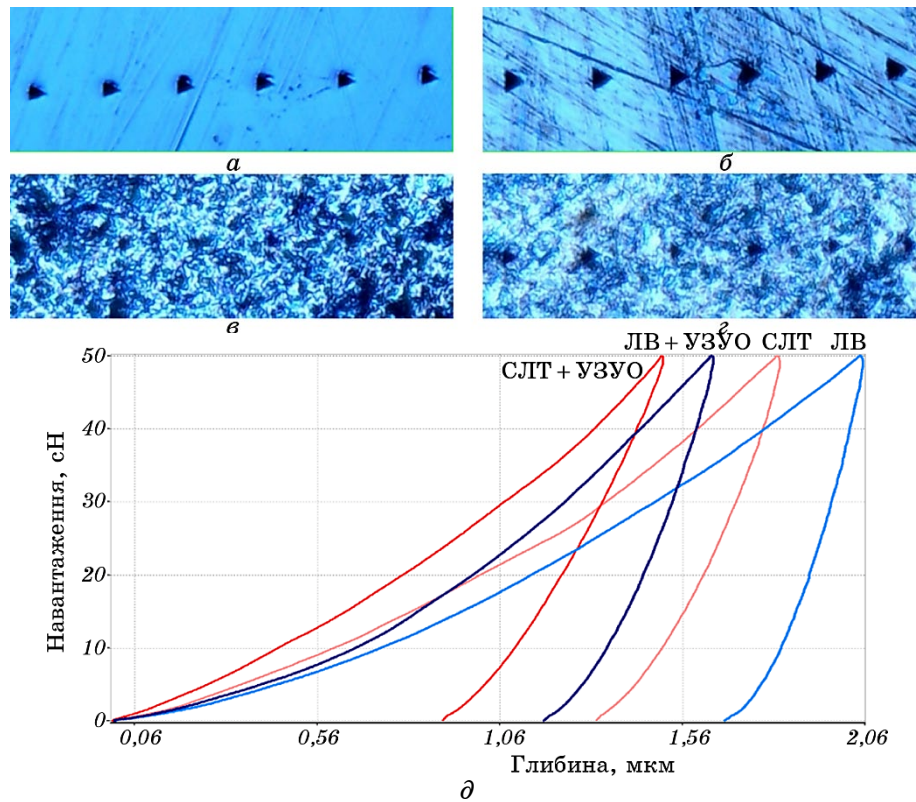


Рис. 8. Мікрофотографії відбитків індентора (*a–г*) та типові діаграми інде-
нтування (*д*) зразків Co–Cr–Mo–W, виготовлених за різними технологія-
ми, для вихідного стану та після УЗУО.

Fig. 8. Microphotographs of indenter imprints (*a–g*) and typical indentation
diagrams (*d*) of Co–Cr–Mo–W samples manufactured by different technolo-
gies for the initial state and after UIT.

му формування ДМ пов'язані в основному з впливом неінтенсивних деформаційних впливів, таких як холодне (гаряче) прокатування або розтяг у розривних машинах [56–60]. У цих роботах встановлено, що у стопах Co–Cr–Mo навіть за відносно неінтенсивних деформацій спостерігається формування ДМ (ϵ -фази), об'ємна частка якого зростає зі збільшенням ступеня деформації. Цей ефект пояснюється самовільним утворенням нових місць зародків ДМ за пластичної деформації у місцях перетину смуг зсуву. Зазначається також, що присутність атермічного ϵ -мартенситу сприяє розвитку ϵ -мартенситу деформаційної природи. Формування ϵ -мартенситу сприяє поліпшенню зносостійкості за рахунок зменшення кількості систем ковзання.

ТАБЛИЦЯ 4. Середні значення твердості (H_{IT}), контактного модуля пружності (E) та розкид значень (%).**TABLE 4.** Average values of hardness (H_{IT}), contact modulus of elasticity (E), and scatter (%).

Зразок	СЛТ, вихідний стан	СЛТ + УЗУО	ЛВ, вихідний стан	ЛВ + УЗУО
H_{IT} , ГПа	4,71 (% 7,3)	9,89 (% 14,6)	3,91 (% 7,6)	6,79 (% 8,5)
E , ГПа	181,2 (% 3,7)	183,9 (% 7,7)	209,4 (% 6,4)	199,7 (% 4,2)

Вплив УЗУО як варіанту ІПД поверхні на мікроструктуру та властивості системи Co–Cr–Mo вивчено у роботах [32, 35]. Автори першої роботи досліджували стоп Co–28Cr–6Mo після впливу УЗУО у режимі багатобойкового оброблення. За допомогою ПЕМ у γ -матриці виявлено надзвичайно тонкі ε -смуги ДМ, що перетинаються між собою, а кількість яких зростає зі збільшенням тривалості оброблення. Зміцнення стопу після УЗУО є результатом спільного впливу всіх продуктів модифікування γ -фази, а саме, великої кількості скупчень Ломер–Котрелла та хаотичних дефектів пакування в площині {111}, а також мікродвійників і нанодвійників та тонких ε -пластин, які перетинаються. Однак розмір γ -зерен матриці практично не змінюється. Автори даної роботи припускають, що генерування неповністю перетвореного мартенситу перешкоджає зсуву крізь межі двійників і може бути причиною пригніченого подрібнення зерен у поверхневому шарі стопу Co–28Cr–6Mo в процесі УЗУО.

Автори [32] дослідили стоп Co–27,3Cr–6,2Mo–5,3W. Встановлено, що максимальний ефект зміцнення стопу в 1,5 разу внаслідок УЗУО зумовлений формуванням у поверхневому шарі стискальних напружень першого роду, збільшенням вмісту ε -фази (ДМ) та зменшенням розміру ОКР. Подальше збільшення тривалості оброблення призводить до нівелювання ефектів зміцнення. Кількість ε -фази збільшується від 5% до 95% за рахунок мартенситного перетворення, стимулом для якого є інтенсивна пластична деформація під час впливу УЗУО.

В даній роботі також механізми зміцнення зразків внаслідок УЗУО істотно залежать від фазового складу та структури, які визначаються технологією їхнього одержання. У випадку стопу Co–Cr–Mo–W, одержаного 3D-друком, основною причиною зміцнення є перебіг мартенситного перетворення $\gamma \rightarrow \varepsilon$, що опосередковано підтверджується даними рентгеноструктурної аналізи, мікроструктурних досліджень і наноіндентування. Оскільки застосовано одноконтактний нормальний ударно-навантажувальний режим УЗУО, на відміну від [32, 35], досягається більш істотне зміцнення

стопу Co–Cr–Mo–W, одержаного 3D-друком. Скоріш за все, такий ефект зумовлений не тільки особливою вихідною мікроструктурою та мартенситним перетворенням, а й диспергуванням зерен, яке полегшується за відсутності неповністю перетвореного мартенситу.

Що стосується ЛВ-зразків, то зміцнення внаслідок УЗУО зумовлено не фазовими перетвореннями, а диспергуванням карбідів і формуванням високих залишкових макроскопічних напружень стиснення у приповерхневому шарі (–900 ГПа). В результаті досягається менший рівень зміцнення порівняно з адитивно виготовленим стопом, який до того ж має і більш високе початкове значення твердості.

4. ВИСНОВКИ

1. Досліджено вплив УЗУО в інертному середовищі на механічні характеристики, фазовий склад, залишкові макроскопічні напруження та топографію поверхні стопу Co–Cr–Mo–W, виготовленого за адитивною та ливарною технологіями. Встановлено взаємозалежність між механічними властивостями модифікованих поверхневих шарів та їхнім структурно-фазовим станом після однакового одноконтактного ударно-навантажувального режиму тривалістю у 50 с з амплітудою у 25 мкм.

2. Ефект зміцнення адитивно виготовленого стопу Co–Cr–Mo–W в 2 рази зумовлений формуванням у поверхневому шарі стискальних напружень першого роду (–600 МПа) і збільшенням вмісту ϵ -фази з 10% до 90% за рахунок мартенситного перетворення, стимулом для якого є інтенсивна пластична деформація під час впливу УЗУО.

3. Стоп Co–Cr–Mo–W, одержаний за технологією ливарного виробництва, має меншу твердість, як у вихідному стані, так і після УЗУО, і містить у своєму складі, крім γ - й ϵ -фаз, також карбіди $\text{Cr}_{23}\text{C}_6 + \text{Cr}_2\text{C}_3$. Ефект зміцнення не перевищує 1,7 разу і досягається за рахунок високого рівня напружень стиснення (–900 МПа) і твердорозчинного зміцнення за рахунок подрібнення карбідної складової.

4. Показано, що короткоплинне УЗУО у значній мірі усуває макродефекти, у тому числі дефекти неповного стоплення, пори, значну шерсткість поверхні, які є невід’ємними наслідками адитивної технології. Таким чином, УЗУО може бути використане для зменшення шерсткості поверхні медичних виробів зі стопу Co–Cr–Mo–W, виготовлених селективним лазерним топленням порошку, оскільки уможливорює мінімізувати технологічні дефекти рельєфу поверхні.

Роботу виконано в рамках держбюджетної теми № 2701ф Національного технічного університету України «Київський політехніч-

ний інститут імені Ігоря Сікорського» «Наукові основи ультразвукової ударної та адитивної технологій виготовлення високонавантажених деталей БПЛА з покращеною дальністю» (держреєстраційний № 0124U001001) і відомчої тематики НАН України (держреєстраційний № 0123U102368).

ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА

1. В. І. Біда, В. І. Струк, Ю. І. Забута, *Збірник наукових праць співробітників НМАПО ім. П. Л. Шупика*, **22**: 370 (2013).
2. М. М. Рожко, В. П. Неспрядько, *Ортопедична стоматологія* (Київ: Книга плюс: 2013).
3. W. Riaz, A. Ayesha, and S. Aziz, *Professional Med. J.*, **25**: 1261 (2018).
4. М. А. Васильєв, В. С. Філатова, П. А. Гурин, *Журнал функціональних матеріалів*, **1**, № 2: 42 (2007).
5. М. О. Васильєв, В. С. Філатова, П. О. Гурин, Л. Ф. Яценко, *Літопис травматології та ортопедії*, № 1–2 (29–30): 243 (2014).
6. L. Porojan, C. E. Savencu, L. V. Costea, M. L. Dan, and S. D. Porojan, *Int. J. Electrochem. Sci.*, **13**: 410 (2018).
7. S. Mercieca, M. C. Conti, J. Buhagiar, and J. Camilleri, *J. Appl. Biomater. Funct.*, **16**, Iss. 1: 47 (2018).
8. M. Wylie, R. M. Shelton, G. J. P. Fleming, and A. J. Davenport, *Dent. Mater.*, **23**: 714 (2007).
9. W. C. Chen, F. Y. Teng, and C. C. Hung, *Mater. Sci. Eng. C*, **35**: 231 (2014).
10. K. J. Anusavice, R. W. Phillips, C. Shen, N. D. Rawls, and H. R. Phillips, *Science of Dental Materials* (Elsevier: 2013).
11. J. M. Powers and J. C. Wataha, *Dental Materials: Foundations and Applications* (Publisher Mosby: 2016).
12. J. M. Powers, J. C. Wataha, Y.-W. Chen, and R. G. Craig, *Dental Materials: Foundations and Applications* (Elsevier: 2017).
13. R. Rudolf, P. Majerič, and V. Lazic, *Advanced Dental Metallic Materials* (Springer: 2024).
14. А. Ю. Кордіяк, *Вісник стоматології*, № 2: 135 (1996).
15. М. О. Vasylyev, I. M. Makeeva, and P. O. Gurin, *Progress in Physics of Metals*, **20**: 310 (2019).
16. Youssef S. Al Jabbari, *J. Advanced Prosthodontics*, **6**: 138 (2014).
17. H. R. Kim, S. H. Jang, Y. K. Kim, J. S. Son, B. K. Min, K. H. Kim, and T. Y. Kwon, *Materials*, **9**: 96 (2016).
18. F. J. Gil, E. Fernandez, J. M. Manero, and J. A. Planell, *Bio-Medical Mater. Eng.*, **5**: 161 (1995).
19. H. Nesse, D. M. A. Ulstein, M. M. Vaage, and M. Filo, *J. Prosthet. Dent.*, **114**: 686 (2015).
20. E.-H. Kim, D.-H. Lee, S.-M. Kwon, and T.-Y. Kwon, *J. Prosthet. Dent.*, **117**: 393 (2016).
21. R. Van Noort and M. Barbour, *Introduction to Dental Materials* (Elsevier: 2013).
22. X. P. Tan, Y. J. Tan, C. S. L. Chow, S. B. Tor, and W. Y. Yeong, *Mater. Sci. Eng. C*, **76**: 1328 (2017).

23. P. Wu, J. Wang, and X. G. Wang, *Automation in Construction*, **68**: 21 (2016).
24. B. Bhushan and M. Caspers, *Microsyst. Technol.*, **23**: 1117 (2017).
25. T. D. Ngo, A. Kashani, G. Imbalzano, K. T. Q. Nguyen, and D. Hui, *Composites. Part B: Eng.*, **143**: 172 (2018).
26. M. O. Vasylyev, B. M. Mordyuk, S. M. Voloshko, and P. O. Gurin, *Progress in Physics of Metals*, **23**: 337 (2022).
27. E. D. Rekow, *Dental Mater.*, **36**: 9 (2020).
28. T. Koutsoukis, S. Zinelis, G. Eliades, K. Al-Wazzan, M. A. Rifaiy, and Y. S. Al Jabbari, *J. Prosthodont.*, **24**, Iss. 4: 303 (2015).
29. K. P. Krug, A. W. Knauber, and F. P. Nothdurft, *Clin. Oral Investig.*, **19**: 401 (2015).
30. M. Revilla-Leyn and M. Özcan, *Curr. Oral Health Rep.*, **4**: 201 (2017).
31. Y. Cao, Y. Zhang, W. Ming, W. He, and J. Ma, *Metals*, **13**: 398 (2023).
32. А. П. Бурмак, С. М. Волошко, Б. М. Мордюк, М. О. Васильєв, В. І. Закієв, М. М. Ворон, П. О. Гурін, *Металофіз. новітні технол.*, **45**, № 7: 909 (2023).
33. F. Y. Liao, G. Chen, C. X. Gao, and P. Z. Zhu, *Adv. Eng. Mater.*, **4**: 1801013 (2019).
34. М. О. Васильєв, Б. М. Мордюк, С. І. Сидоренко, С. М. Волошко, А. П. Бурмак, *Металофіз. новітні технол.*, **39**, № 1: 49 (2017).
35. Yu. N. Petrov, G. I. Prokopenko, B. N. Mordyuk, M. A. Vasylyev, S. M. Voloshko, V. S. Skorodzievski, and V. S. Filatova, *Mater. Sci. Eng. C*, **58**: 1024 (2016).
36. S. P. Chenakin, B. M. Mordyuk, N. I. Khripta, and V. Yu. Malinin, *Металофіз. новітні технол.*, **45**, № 9: 1109 (2023).
37. C. Balagna, S. Spriano, and M. G. Faga, *Mater. Sci. Eng. C*, **32**: 1868 (2012).
38. I. Zakiev, M. Storchak, G. A. Gogotsi, V. Zakiev, and Y. Kokoieva, *Ceramics Int.*, **47**, Iss. 21: 29638 (2021).
39. M. Storchak, I. Zakiev, V. Zakiev, and A. Manokhin, *Measurement*, **191**: 110745 (2022).
40. V. Zakiev, A. Markovsky, E. Aznakayev, I. Zakiev, and E. Gursky, *Congress on Optics and Optoelectronics (August 25–Sept. 2, 2005, Warsaw)*.
41. P. Huang and H. F. Lopez, *Mater. Lett.*, **39**: 249 (1999).
42. Y. Bedolla-Gil, A. Juarez-Hernandez, A. Perez-Unzueta, E. Garcia-Sanchez, R. Mercado-Solis, and M. A. L. Hernandez-Rodriguez, *Revista Mexicana de Fisica*, **55**: 1 (2009).
43. V. G. Gavriljuk, *Mater. Sci. Eng. A*, **345**: 81 (2003).
44. L. Zhang, G. Liu, X. L. Ma, and K. Lu, *Acta Mater.*, **56**: 78 (2008).
45. J. Augustyn-Nadzieja, Ł. Frocisz, and P. Matusiewicz, *Quarterly Tribologia*, **305**: 7 (2023).
46. V. G. Efremenko, A. G. Lekatou, Yu. G. Chabak, B. V. Efremenko, I. Petryshynets, V. I. Zurnadzhy, S. Emmanouilidou, and M. Vojtko, *Mater. Today Communications*, **35**: 105936 (2023).
47. D. H. E. Persson, S. Jacobson, and S. Hogmark, *Wear*, **255**, Iss. 1–6: 498 (2003).
48. М. О. Васильєв, Б. М. Мордюк, С. М. Волошко, В. І. Закієв, А. П. Бурмак, Д. В. Пефті, *Металофіз. новітні технол.*, **41**, № 11: 1499 (2019).
49. S. A. Firstov, S. R. Ignatovich, and I. M. Zakiev, *Strength Mater.*, **41**: 147 (2009).
50. T. Beck and J. C. Aurich, *J. Mater. Technol.*, **9**: 16410 (2020).
51. G. Fargas, J. J. Roa, and A. Mateo, *Mater. Sci. Eng. A*, **641**: 290 (2015).
52. O. Unal and R. Varol, *Appl. Surf. Sci.*, **351**: 289 (2015).
53. X. Kleber and S. Pirfo Barroso, *Mater. Sci. Eng. A*, **527**: 6046 (2010).
54. B. N. Mordyuk, G. I. Prokopenko, M. A. Vasylyev, and M. O. Iefimov, *Mater. Sci. Eng. A*, **458**: 253 (2007).

55. G. B. Olson and M. Cohen, *J. Less-Common Met.*, **28**: 107 (1972).
56. C. Montero-Ocampo, H. Lopez, and M. Talavera, *Metall. Mater. Trans. A*, **30**: 611 (1999).
57. M. Moria, K. Yamanaka, H. Matsumoto, and A. Chiba, *Mater. Sci. Eng. A*, **528**: 614 (2010).
58. Y. Koizumi, S. Suzuki, K. Yamanaka, B.-S. Lee, K. Sato, Y. Li, S. Kurosu, H. Matsumoto, and A. Chiba, *Acta Mater.*, **61**: 1648 (2013).
59. H. Matsumoto, S. Kurosu, B.-S. Lee, Y. Li, and A. Chiba, *Scripta Mater.*, **63**: 1092 (2010).
60. A. Mani, A. Salinas-Rodriguez, and H. F. Lopez, *Mater. Sci. Eng. A*, **528**, Iss. 7–8: 3037 (2011).

REFERENCES

1. V. I. Bida, V. I. Struk, and Yu. I. Zabuta, *Zbirnyk Naukovykh Prats' Spivrobitnykiv NMAPO im. P. L. Shupyka*, **22**: 370 (2013) (in Ukrainian).
2. M. M. Rozhko and V. P. Nespryad'ko, *Ortopedychna Stomatolohiya* [Orthopaedic Dentistry] (Kyiv: Knyha Plyus: 2013) (in Ukrainian).
3. W. Riaz, A. Ayesha, and S. Aziz, *Professional Med. J.*, **25**: 1261 (2018).
4. M. A. Vasil'ev, V. S. Filatova, and P. A. Gurin, *Zhurnal Funktsional'nykh Materialov*, **1**, No. 2: 42 (2007) (in Russian).
5. M. O. Vasylyev, V. S. Filatova, P. O. Hurin, and L. F. Yatsenko, *Litopys Traumatolohiyi ta Ortopediyi*, Nos. 1–2 (29–30): 243 (2014) (in Ukrainian).
6. L. Porojan, C. E. Savencu, L. V. Costea, M. L. Dan, and S. D. Porojan, *Int. J. Electrochem. Sci.*, **13**: 410 (2018).
7. S. Mercieca, M. C. Conti, J. Buhagiar, and J. Camilleri, *J. Appl. Biomater. Funct.*, **16**, Iss. 1: 47 (2018).
8. M. Wylie, R. M. Shelton, G. J. P. Fleming, and A. J. Davenport, *Dent. Mater.*, **23**: 714 (2007).
9. W. C. Chen, F. Y. Teng, and C. C. Hung, *Mater. Sci. Eng. C*, **35**: 231 (2014).
10. K. J. Anusavice, R. W. Phillips, C. Shen, N. D. Rawls, and H. R. Phillips, *Science of Dental Materials* (Elsevier: 2013).
11. J. M. Powers and J. C. Wataha, *Dental Materials: Foundations and Applications* (Publisher Mosby: 2016).
12. J. M. Powers, J. C. Wataha, Y.-W. Chen, and R. G. Craig, *Dental Materials: Foundations and Applications* (Elsevier: 2017).
13. R. Rudolf, P. Majerič, and V. Lazic, *Advanced Dental Metallic Materials* (Springer: 2024).
14. A. Yu. Kordiyak, *Visnyk Stomatolohiyi*, No. 2: 135 (1996) (in Ukrainian).
15. M. O. Vasylyev, I. M. Makeeva, and P. O. Gurin, *Progress in Physics of Metals*, **20**: 310 (2019).
16. Youssef S. Al Jabbari, *J. Advanced Prosthodontics*, **6**: 138 (2014).
17. H. R. Kim, S. H. Jang, Y. K. Kim, J. S. Son, B. K. Min, K. H. Kim, and T. Y. Kwon, *Materials*, **9**: 96 (2016).
18. F. J. Gil, E. Fernandez, J. M. Manero, and J. A. Planell, *Bio-Medical Mater. Eng.*, **5**: 161 (1995).
19. H. Nesse, D. M. A. Ulstein, M. M. Vaage, and M. Filo, *J. Prosthet. Dent.*, **114**: 686 (2015).

20. E.-H. Kim, D.-H. Lee, S.-M. Kwon, and T.-Y. Kwon, *J. Prosthet. Dent.*, **117**: 393 (2016).
21. R. Van Noort and M. Barbour, *Introduction to Dental Materials* (Elsevier: 2013).
22. X. P. Tan, Y. J. Tan, C. S. L. Chow, S. B. Tor, and W. Y. Yeong, *Mater. Sci. Eng. C*, **76**: 1328 (2017).
23. P. Wu, J. Wang, and X. G. Wang, *Automation in Construction*, **68**: 21 (2016).
24. B. Bhushan and M. Caspers, *Microsyst. Technol.*, **23**: 1117 (2017).
25. T. D. Ngo, A. Kashani, G. Imbalzano, K. T. Q. Nguyen, and D. Hui, *Composites. Part B: Eng.*, **143**: 172 (2018).
26. M. O. Vasylyev, B. M. Mordyuk, S. M. Voloshko, and P. O. Gurin, *Progress in Physics of Metals*, **23**: 337 (2022).
27. E. D. Rekow, *Dental Mater.*, **36**: 9 (2020).
28. T. Koutsoukis, S. Zinelis, G. Eliades, K. Al-Wazzan, M. A. Rifaiy, and Y. S. Al Jabbari, *J. Prosthodont.*, **24**, Iss. 4: 303 (2015).
29. K. P. Krug, A. W. Knauber, and F. P. Nothdurft, *Clin. Oral Investig.*, **19**: 401 (2015).
30. M. Revilla-Leyn and M. Özcan, *Curr. Oral Health Rep.*, **4**: 201 (2017).
31. Y. Cao, Y. Zhang, W. Ming, W. He, and J. Ma, *Metals*, **13**: 398 (2023).
32. A. P. Burmak, S. M. Voloshko, B. M. Mordyuk, M. O. Vasylyev, V. I. Zakiyev, M. M. Voron, and P. O. Huryn, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **45**, No. 7: 909 (2023) (in Ukrainian).
33. F. Y. Liao, G. Chen, C. X. Gao, and P. Z. Zhu, *Adv. Eng. Mater.*, **4**: 1801013 (2019).
34. M. O. Vasylyev, B. M. Mordyuk, S. I. Sydorenko, S. M. Voloshko, and A. P. Burmak, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **39**, No. 1: 49 (2017) (in Ukrainian).
35. Yu. N. Petrov, G. I. Prokopenko, B. N. Mordyuk, M. A. Vasylyev, S. M. Voloshko, V. S. Skorodzievski, and V. S. Filatova, *Mater. Sci. Eng. C*, **58**: 1024 (2016).
36. S. P. Chenakin, B. M. Mordyuk, N. I. Khripta, and V. Yu. Malinin, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **45**, No. 9: 1109 (2023).
37. C. Balagna, S. Spriano, and M. G. Faga, *Mater. Sci. Eng. C*, **32**: 1868 (2012).
38. I. Zakiev, M. Storchak, G. A. Gogotsi, V. Zakiev, and Y. Kokoieva, *Ceramics Int.*, **47**, Iss. 21: 29638 (2021).
39. M. Storchak, I. Zakiev, V. Zakiev, and A. Manokhin, *Measurement*, **191**: 110745 (2022).
40. V. Zakiev, A. Markovsky, E. Aznakayev, I. Zakiev, and E. Gursky, *Congress on Optics and Optoelectronics (August 25–Sept. 2, 2005, Warsaw)*.
41. P. Huang and H. F. Lopez, *Mater. Lett.*, **39**: 249 (1999).
42. Y. Bedolla-Gil, A. Juarez-Hernandez, A. Perez-Unzueta, E. Garcia-Sanchez, R. Mercado-Solis, and M. A. L. Hernandez-Rodriguez, *Revista Mexicana de Fisica*, **55**: 1 (2009).
43. V. G. Gavriljuk, *Mater. Sci. Eng. A*, **345**: 81 (2003).
44. L. Zhang, G. Liu, X. L. Ma, and K. Lu, *Acta Mater.*, **56**: 78 (2008).
45. J. Augustyn-Nadzieja, Ł. Frocisz, and P. Matusiewicz, *Quarterly Tribologia*, **305**: 7 (2023).
46. V. G. Efremenko, A. G. Lekatou, Yu. G. Chabak, B. V. Efremenko, I. Petryshynets, V. I. Zurnadzhy, S. Emmanouilidou, and M. Vojtko, *Mater. Today Communications*, **35**: 105936 (2023).
47. D. H. E. Persson, S. Jacobson, and S. Hogmark, *Wear*, **255**, Iss. 1–6: 498 (2003).

48. M. O. Vasylyev, B. M. Mordyuk, S. M. Voloshko, V. I. Zakiyev, A. P. Burmak, and D. V. Pefti, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **41**, No. 11: 1499 (2019) (in Ukrainian).
49. S. A. Firstov, S. R. Ignatovich, and I. M. Zakiev, *Strength Mater.*, **41**: 147 (2009).
50. T. Beck and J. C. Aurich, *J. Mater. Technol.*, **9**: 16410 (2020).
51. G. Fargas, J. J. Roa, and A. Mateo, *Mater. Sci. Eng. A*, **641**: 290 (2015).
52. O. Unal and R. Varol, *Appl. Surf. Sci.*, **351**: 289 (2015).
53. X. Kleber and S. Pirfo Barroso, *Mater. Sci. Eng. A*, **527**: 6046 (2010).
54. B. N. Mordyuk, G. I. Prokopenko, M. A. Vasylyev, and M. O. Iefimov, *Mater. Sci. Eng. A*, **458**: 253 (2007).
55. G. B. Olson and M. Cohen, *J. Less-Common Met.*, **28**: 107 (1972).
56. C. Montero-Ocampo, H. Lopez, and M. Talavera, *Metall. Mater. Trans. A*, **30**: 611 (1999).
57. M. Moria, K. Yamanaka, H. Matsumoto, and A. Chiba, *Mater. Sci. Eng. A*, **528**: 614 (2010).
58. Y. Koizumi, S. Suzuki, K. Yamanaka, B.-S. Lee, K. Sato, Y. Li, S. Kurosu, H. Matsumoto, and A. Chiba, *Acta Mater.*, **61**: 1648 (2013).
59. H. Matsumoto, S. Kurosu, B.-S. Lee, Y. Li, and A. Chiba, *Scripta Mater.*, **63**: 1092 (2010).
60. A. Mani, A. Salinas-Rodriguez, and H. F. Lopez, *Mater. Sci. Eng. A*, **528**, Iss. 7–8: 3037 (2011).

PACS numbers: 61.72.Ff, 62.20.-x, 81.20.Hy, 81.30.Bx, 81.40.Ef, 81.40.Jj, 81.40.Vw

Influence of Deformation Processing Modes on the Structure and Mechanical Properties of a High-Temperature Titanium Alloy of the Ti–Al–Zr–Si–Mo–Nb–Sn System

S. V. Akhonin*, A. Yu. Severyn*, V. O. Berezos*, V. A. Kostin*,
M. M. Kuzmenko**, O. M. Shevchenko**, and I. F. Kravchenko***

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

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

****State Enterprise 'Ivchenko-Progres',
2 Ivanov Str.,
UA-69068 Zaporizhzhia, Ukraine*

To determine the kinetics of phase transformations, a calculated CCT-diagram for a titanium alloy of the Ti–Al–Zr–Si–Mo–Nb–Sn alloying system is obtained. The study of the structure and mechanical properties of the heat-resistant alloy of the Ti–Al–Zr–Si–Mo–Nb–Sn alloying system, which are obtained at different temperatures after thermodeformation treatment, is carried out. As established, the deformation treatment carried out in the upper part of the area of the existence of ($\alpha+\beta$)-phases made it possible to increase the strength of the material at the room and operating temperatures and, that is especially important, to increase significantly the plasticity of the material, allowing only a slight decrease on average in its yield strength during short-term tests. As also found, a greater degree of deformation destroys hard silicide layers, distributes silicides more uniformly, increases both the strength and plasticity of the alloy, and slightly reduces the heat-resistant properties at 600°C.

Corresponding author: Serhii Volodymyrovych Akhonin
E-mail: akhonin.sv@gmail.com

Citation: S. V. Akhonin, A. Yu. Severyn, V. O. Berezos, V. A. Kostin, M. M. Kuzmenko, O. M. Shevchenko, and I. F. Kravchenko, Influence of Deformation Processing Modes on the Structure and Mechanical Properties of a High-Temperature Titanium Alloy of the Ti–Al–Zr–Si–Mo–Nb–Sn System, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **46**, No. 7: 705–715 (2024). DOI: [10.15407/mfint.46.07.0705](https://doi.org/10.15407/mfint.46.07.0705)

Key words: heat-resistant titanium alloy, phase transformation, deformation treatment, structure, phase, mechanical properties.

З метою визначення кінетики фазових перетворень одержано розрахункову CCT-діаграму для титанового стопу системи легування Ti–Al–Zr–Si–Mo–Nb–Sn. Проведено дослідження структури та механічних властивостей, одержаних за різних температур, жароміцного титанового стопу системи легування Ti–Al–Zr–Si–Mo–Nb–Sn після термомеханічного оброблення. Встановлено, що деформаційне оброблення, яке було проведено у верхній частині області існування ($\alpha+\beta$)-фаз, уможливило збільшити міцність матеріалу за кімнатної та робочої температур, а найголовніше, істотно збільшити пластичність матеріалу, водночас допустивши лише незначне середнє пониження межі плинності матеріалу під час короткотривалих випробувань. Встановлено також, що більший ступінь деформування руйнує суцільні силіцидні прошарки, більш рівномірно розподіляє силіциди, підвищує як міцність, так і пластичність стопу, але дещо понижує жароміцні властивості за 600°C.

Ключові слова: жароміцний титановий стоп, фазове перетворення, деформаційне оброблення, структура, фаза, механічні властивості.

(Received 09 April, 2024; in final version, 26 June, 2024)

1. INTRODUCTION

Titanium alloys combine high specific strength, characteristics of resistance to fatigue and crack propagation, *etc.* [1, 2]. However, the development of new heat-resistant construction materials is an urgent task in connection with the growing requirements for engine assemblies being designed. Promising alloying elements, which increase the heat resistance of α -titanium, include such a β -stabilizer as silicon [3–5]. The solubility of silicon in α -titanium is rather limited and is of 0.31–0.54% in the temperature range of 750–860°C [6]. Silicide-strengthened titanium-based alloys are attractive promising materials with high structural efficiency for widespread use due to their significant specific strength and stiffness, good high-temperature properties, and fracture resistance. The main problem of such alloys is the near-zero plasticity in the cast state at room temperature, due to which their practical application is significantly limited [7].

An effective way to increase the complex of physical and mechanical properties of semi-finished products and products made of titanium alloys, along with alloying and heat treatment is thermodeformation treatment (TDT). It is known that such alloys deformed in the β -area have a lamellar microstructure and exhibit higher resistance to high-temperature creep and higher impact toughness. However, this advantage comes at the expense of lower ductility and thermal stability, leading to ‘beta brittleness’ and ‘structural heritability’. During ($\alpha+\beta$)-

deformation, the material is usually heated and processed by 30–50°C below the β -transition temperature [8–11]. Therefore, when choosing the thermomechanical mode of deformation, it is necessary to determine the average values of the permissible degrees of one-time deformation of cast ingots at different temperatures, as well as the influence of the degree of deformation on the main structural components and mechanical properties of the material. Setting the optimal thermomechanical parameters of the deformation process consists in choosing the initial and final temperature and determining the maximum permissible degree of deformation in the given temperature range. However, it is essential to know the $\alpha \leftrightarrow \beta$ -titanium transformation temperature, which for multi-component titanium alloys can vary depending on the content of the alloying elements [1].

One of the main approaches for calculating equilibrium state diagrams is the CALPHAD (Calculation of Phase Diagrams) method [12], which is based on a comparative analysis of calculated data with experimental information about phase equilibria in the system and thermodynamic properties of phases. The thermodynamic properties of each phase are described by a mathematical model, the parameters of which are calculated by minimizing the difference between the calculated value and its experimental value, taking into account all coexisting phases. After that, it is possible to recalculate the phase diagram and thermodynamic properties of the phases included in the system. Using the known rules of additivity [13–15], the isothermal transformation diagram constructed in this way can be easily converted into a thermokinetic transformation diagram for continuous cooling (CCT).

2. RESEARCH MATERIALS AND METHODS

E. O. Paton Electric Welding Institute, N.A.S. of Ukraine already has extensive experience in obtaining ingots of both industrial and the latest heat-resistant titanium alloys by the method of electron beam remelting (EBR) [16–18]. Pre-mechanically processed EBR ingots $\varnothing 110$ mm were used for further deformation treatment (Fig. 1).

To investigate the presence of internal defects such as non-metallic inclusions, as well as pores and leaks in titanium ingots, the method of ultrasonic defectoscopy was used. The study was carried out with an ultrasonic flaw detector UD4-76 (Ukraine) using the echo-impulse method with a contact version of control.

To analyse the content of alloying elements in the obtained ingots, optical emission spectrometry (ICP-OES) was used on an ICP 6500 DUO inductively coupled plasma spectrometer from Thermo-Electron Corporation (USA). The results of chemical analysis (Table 1) show that the distribution of alloying elements along the length of the ingots is uniform.

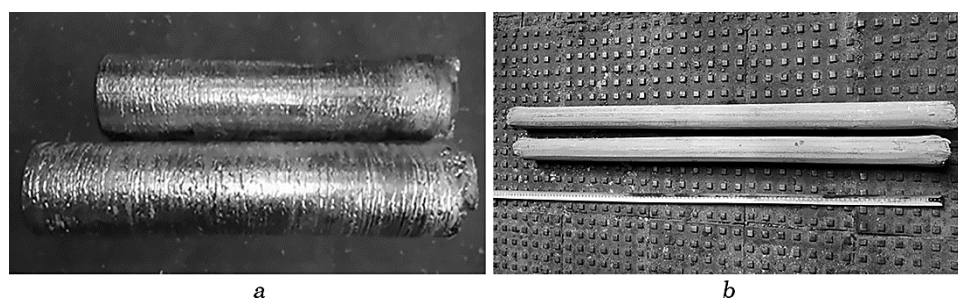


Fig. 1. EBR ingots $\varnothing 110$ mm (a) and manufactured deformed semi-finished products (b) from the heat-resistant alloy of the Ti–Al–Zr–Si–Mo–Nb–Sn system.

TABLE 1. Chemical composition of the alloy of the Ti–Al–Zr–Sn–Si–Mo–Nb system.

Average chemical composition, wt. %						
Al	Zr	Si	Mo	Nb	Sn	Ti
6.2–6.9	5.0–5.5	0.5–0.85	0.5–0.8	0.5–0.8	1.5–2.5	base

Cast ingots were heated for rolling in an electric resistance furnace to a temperature of 1050°C with the time required for heating. The ingots and semi-finished products were rolled on a Skoda 355/500 rolling mill.

Samples were cut from the obtained deformed semi-finished products to study the microstructure and mechanical properties of the material at different temperatures. To reveal the microstructure of the samples, etching was carried out in a reagent consisting of a mixture of hydrofluoric and nitric acids in the following ratio: 10% hydrofluoric acid (HF), 30% nitric acid (HNO₃) and distilled water. Metallographic studies were performed by optical and scanning electron microscopy methods using a Neophot-32 optical microscope and a JEOL Superprobe-733 raster microanalyzer. For mechanical tensile tests at 20 and 600°C after deformation treatment, a universal electromechanical machine UTM-100 with a maximum load of 100 kN and a deformation speed of 2.5 mm/min was used.

3. RESULTS AND DISCUSSION

According to the given CALPHAD method, a calculated CCT-diagram was obtained for the heat-resistant titanium alloy of the Ti–Al–Zr–Sn–Mo–Nb–Si alloying system (Fig. 2). The diagram shows the initial

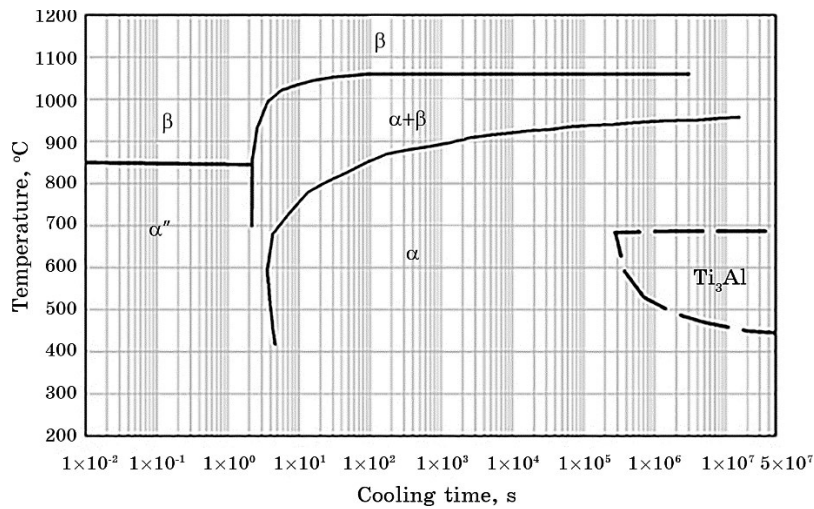


Fig. 2. Calculated CCT-diagram of the heat-resistant titanium alloy of the Ti-Al-Zr-Sn-Mo-Nb-Si system.

temperature of $\beta \rightarrow (\alpha + \beta)$ transformation ($\cong 1050^\circ\text{C}$) and the final temperature of $\beta \rightarrow \alpha$ -transformation ($900 \dots 880^\circ\text{C}$) at cooling rates of $100 \dots 0.01^\circ\text{C/s}$.

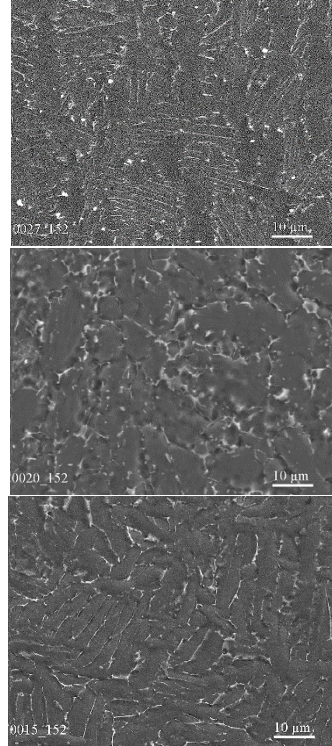
The experimental cast alloy of the Ti-Al-Zr-Mo-Nb-Sn-Si alloying system belongs to the near- α alloys, the main structural components of which are lamellar α -phase and a small amount of residual β -phase [19]. However, the final structure of near- α -titanium alloys is formed in the process of hot deformation treatment and the type of structure does not undergo significant changes during the subsequent heat treatment.

It was established that the CCT-diagram of a heat-resistant alloy of the Ti-Al-Zr-Si-Mo-Nb-Sn alloying system, carried out under different regimes, quite significantly changes the morphology of the metal structure. The rolling process was the same in all cases, so the difference in structural parameters is caused only by the temperatures at the end of the deformation process (Table 2).

Titanium alloys deformed in the lower part of the $(\alpha + \beta)$ area have a mostly equiaxed microstructure [1]. This type of microstructure shows higher ductility and fatigue properties, but lower high-temperature properties and lower impact toughness. Increasing the heating temperature in the area of $(\alpha + \beta)$ phase reduces the volume fraction of the equiaxed α -phase and improves the high-temperature properties, but creates the risk of reduced plasticity and insufficient thermal stability. Therefore, the question of how to develop a material with a good combination of strength, heat resistance, and plasticity remains an un-

TABLE 2. Temperatures of TDT and thus obtained structures of the alloy of the Ti–Al–Zr–Sn–Si–Mo–Nb system.

No	Final temperature of TDT	The obtained structure
1	$T_{(\beta \rightarrow (\alpha + \beta)) - 100^\circ\text{C}}$	globular–lamellar
2	$T_{(\beta \rightarrow (\alpha + \beta)) - 150^\circ\text{C}}$	close to equiaxed
3	$T_{((\alpha + \beta) \rightarrow \alpha) - 50^\circ\text{C}}$	of the ‘basket weaving’ type



solved problem for a long time.

A study of the mechanical properties at room and elevated temperatures of the cast and deformed material, the rolling of which was carried out in several passes with intermediate heating in the temperature range from 1050°C to the temperature $T_{(\beta \rightarrow (\alpha + \beta)) - 100^\circ\text{C}}$ and a total final compression of $\cong 70\%$, that, in our opinion, ensured the formation of an optimal microstructural composition (Table 2). Since the use of this group of alloys is expected at operating temperatures up to 600°C, tests at elevated temperatures were also performed at 600°C.

The data of mechanical tests are shown in Fig. 3. Deformation treatment, which was carried out at a temperature of $T_{(\beta \rightarrow (\alpha + \beta)) - 100^\circ\text{C}}$, made it possible to increase the strength of the material both at room and working temperatures, and most importantly, to significantly increase the plasticity (by almost 25 times), while allowing only a slight average decrease in the materials' yield strength during short-term tests.

If we compare the mechanical characteristics of Ti–(6–7)Al–(2–

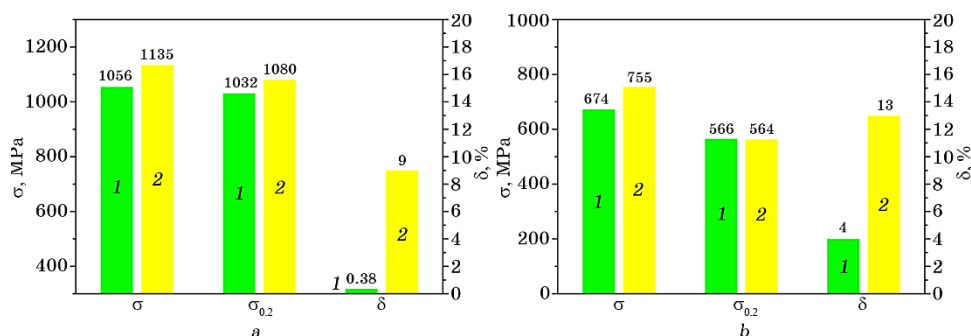


Fig. 3. Tensile mechanical properties of the cast (1) and deformed (2) alloy of the Ti-Al-Zr-Sn-Si-Mo-Nb system at different temperatures: 20°C (a) and 600°C (b).

3)Zr-(1-1.5)Si and Ti-(6-7)Al-(3-5)Zr-(1-1.5)Si-(2-4)Sn alloys of the basic Ti-Al-Zr-Si alloying system, which obtained in the previous work of the authors [11], it is possible to conclude that additional alloying of Mo, Nb, and Sn with a decrease in Si content leads to an increase in plasticity at room temperature, but to a significant decrease in heat resistance at operating temperatures of 600–700°C. Therefore, unlike the previously developed alloys intended for gas turbine engine blades, experimental alloys of the Ti-Al-Zr-Sn-Si-Mo-Nb alloying system can be recommended for the manufacture of gas turbine engine compressor discs.

Experiments were also conducted to reveal the influence of the degree of deformation on the structure and properties of the deformed alloy. Rolling of the alloy of the Ti-Al-Zr-Sn-Si-Mo-Nb system was carried out from 1050°C to the temperature $T_{(\beta \rightarrow (\alpha+\beta))} - 100^\circ\text{C}$ in several passes with intermediate heating's and a total compression from 50 to 90%. Thus, in the microstructure of the deformed alloy, the α -phase is present in both globular and lamellar forms, but the share of the equiaxed α -phase prevails (Fig. 4).

A greater degree of deformation increases both the strength and plasticity of the alloy at 20°C, but slightly reduces the heat-resistant properties at 600°C (Fig. 5). The deformation texture is formed and is especially noticeable at a lower degree of compression $\cong 50\%$ (Fig. 4, a, b).

At 90% deformation, the structure of the alloy becomes more fine and homogeneous (Fig. 4, c, d). Greater deformation also allows the destruction of continuous silicide layers and provides a more uniform distribution of silicides (Fig. 6).

At a temperature corresponding to $T_{(\beta \rightarrow (\alpha+\beta))} - 100^\circ\text{C}$, both the β -phase and the remaining α -phase take part in deformation. The shape of the α -plates changes and they are located along the direction of the metal flow. Further deformation of the α -phase is accompanied by globulari-

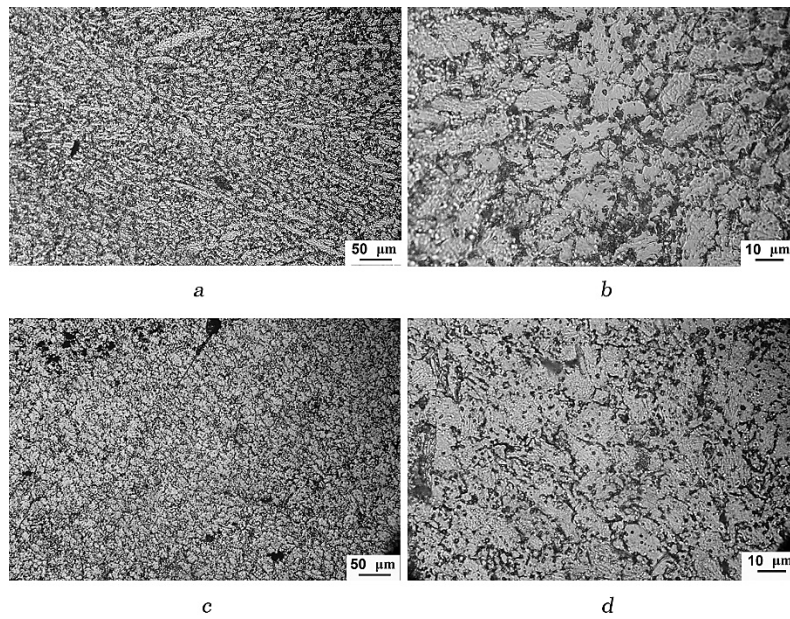


Fig. 4. The structure of the heat-resistant alloy of the Ti–Al–Zr–Sn–Si–Mo–Nb system, deformed at a temperature of $T_{(\beta \rightarrow (\alpha + \beta))} - 100^\circ\text{C}$ (light microscopy): *a, b*— $\varepsilon = 50\%$; *c, d*— $\varepsilon = 90\%$.

zation—the separation of α -plates into individual particles—globules, as a result of which the share of the lamellar α -phase in the alloy deformed by 90% is decreased (Fig. 4, *c, d*).

The electron-microscopy study showed (Fig. 6) that, in the structure of the rolled alloy, there are separate large silicides distributed along the boundaries, between α -plates, and there is a fairly large amount of

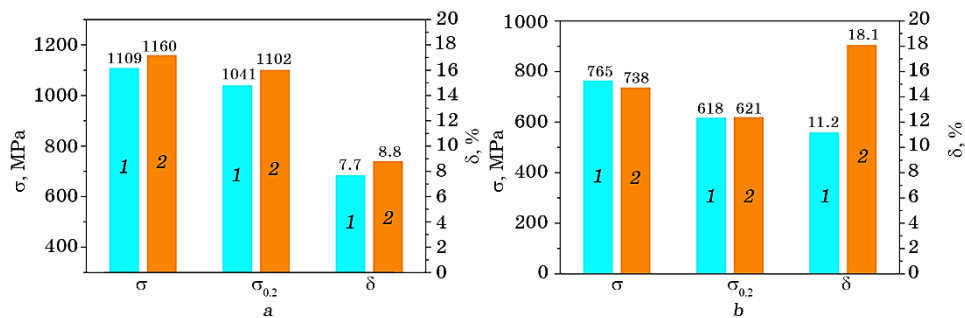


Fig. 5. The influence of the degree of deformation (1—50%, 2—90%) on the structure and mechanical properties at different temperatures of 20°C (*a*) and 600°C (*b*) of the heat-resistant alloy of the Ti–Al–Zr–Sn–Si–Mo–Nb system.

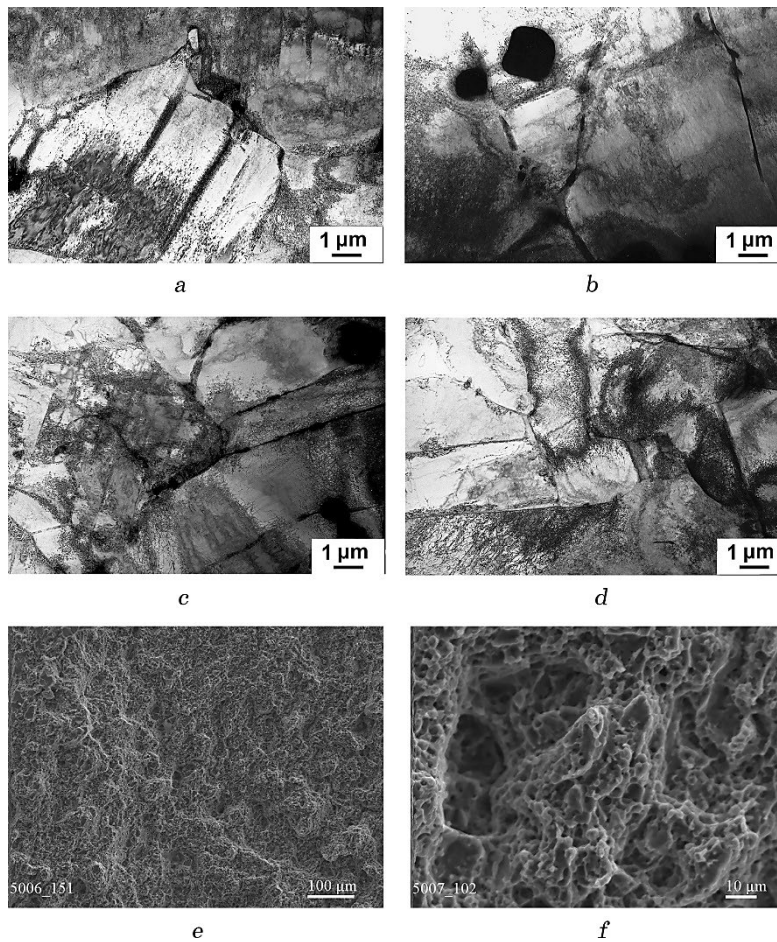


Fig. 6. Electron microscopies of the deformed alloy: transmission (*a*, *b*— $\varepsilon = 50\%$; *c*, *d*— $\varepsilon = 90\%$) and scanning (*e*, *f*— $\varepsilon = 90\%$, tensile fracture surface) ones.

dispersed silicides in β -layers too, in the middle of the α -phase grains, on dislocations. The segregation of silicides at the boundaries of grains and α -plates restrains their growth, while dispersed silicide particles in the grains and plates themselves increase strength. At a higher degree of deformation $\cong 90\%$, the Ti–Al–Zr–Sn–Si–Mo–Nb alloy has smaller α -grains and plates, while dispersing and a more uniform distribution of silicides occurs (Fig. 6, *c*, *d*).

It was earlier established that additional doping with zirconium in the experimental alloys [11, 18, 20] affects significantly the solubility of silicon in titanium and, accordingly, the release of silicides that changes the size of the grains and plates of the α -phase, as well as both

mechanical and heat-resistant properties. The dislocation substructure formed in the deformed state intensifies the disintegration of the solid solution with the release and uniform distribution of dispersed silicides. This contributes to obtaining high strength and fluidity at 600°C.

The fracture during stretching of the deformed alloy is mainly intragranular and pitted (Fig. 6, *e, f*). The tensile fracture surface of the Ti–Al–Zr–Sn–Si–Mo–Nb alloy with a mixed globular–lamellar structure also contains a small part of intergranular fracture along the α -grain boundaries, and chipped facets in areas of the lamellar α -phase. Most of the fracture surface consists of small pits, at the bottom of which many dispersed silicides < 1 μm in size remain. The deformation ridges pass along the boundaries of α -grains or plates, where β -layers are located.

4. CONCLUSION

A calculated CCT-diagram of the heat-resistant titanium alloy of the Ti–Al–Zr–Sn–Mo–Nb–Si alloying system was constructed, which made it possible to determine the temperature of the $\alpha \leftrightarrow \beta$ -phase transformation for thermal deformation.

It was found that the best ratio of mechanical properties, namely, 9% relative elongation and a high level of strength both at room temperature (1135 MPa) and at an operating temperature of 600°C (750 MPa), is demonstrated by TDT, which was carried out at a temperature of $T_{(\beta \rightarrow (\alpha+\beta))} - 100^\circ\text{C}$.

The globular-plate structure with dispersed silicides formed in the Ti–Al–Zr–Sn–Si–Mo–Nb alloys after rolling at a temperature of $T_{(\beta \rightarrow (\alpha+\beta))} - 100^\circ\text{C}$ with a degree of deformation of 90% ensures high strength and plastic properties at 20°C and 600°C. Therefore, hot deformation processing of these materials is recommended to be carried out with a degree of deformation of at least 70%.

It was established that the high heat-resistant properties of experimental alloys of the Ti–Al–Zr–Sn–Si–Mo–Nb alloying system are provided both by solid solution strengthening based on the α -phase and by dispersed silicide particles. Thus, the mechanical properties of these alloys, obtained during short-term tests at different temperatures, allow us to recommend the Ti–Al–Zr–Sn–Si–Mo–Nb alloy system for the manufacture of experimental disks of gas turbine compressors.

REFERENCES

1. O. P. Solonina and S. G. Glazunov, *Zharoprochnyye Titanovyye Splavy* [Heat-

- Resistant Titanium Alloys] (Moskva: Metallurgiya: 1976) (in Russian).
2. E. W. Collings, *The Physical Metallurgy of Titanium Alloys* (Metal Parks, Ohio: ASM: 1984).
 3. S. O. Firstov, *Nove Pokolinnya Materialiv na Bazi Tytanu. Mekhanika Ruynuvannya Materialiv i Mitsnist' Konstruktsiy* [A New Generation of Materials on the Titanium Base. Fracture Mechanics of Materials and Strength of Constructions] (Ed. V. V. Panasiuk) (Lviv: PhMI, N.A.S. of Ukraine: 2004), p. 609 (in Ukrainian).
 4. S. A. Firstov, S.V. Tkachenko, and N. N. Kuz'menko, *Met. Sci. Heat Treat.* **51**: 12–18 (2009).
 5. Q. B. Kuang, L. M. Zou, Y. X. Cai, X. Liu, and H. W. Xie, *Mater. Trans.*, **58**, No. 12: 1735–1741 (2017).
 6. *Diagrammy Sostoyaniya Dvoynykh Metallicheskih Sistem* [Diagrams of the state of dual metallic systems]. Vol. 3 (Ed. N. P. Lyakishev) (Moskva: Mashinostroenie: 2000), p. 330–332 (in Russian).
 7. M. M. Kuz'menko, *Mater. Sci.*, **44**: 49–53 (2008).
 8. P. Cavaliere, M. El. Mehtedi, E. Evangelista, N. Kuzmenko, and O. Vasylyev, *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, **37**, No. 10: 1514–1520 (2006).
 9. O. P. Ostash, A. D. Ivasyshyn, L. D. Kulak, and M. M. Kuz'menko, *Mater. Sci.*, **44**: 360–367 (2008).
 10. S. O. Firstov, L. D. Kulak, M. M. Kuzmenko, and O. M. Shevchenko, *Mater. Sci.*, **54**, No. 6: 783–788 (2019).
 11. O. M. Shevchenko, L. D. Kulak, M. M. Kuzmenko, O. Yu. Koval, A. V. Kotko, I. F. Kravchenko, and S. O. Firstov, *Mater. Sci.*, **59**, No. 1: 40–48 (2023).
 12. H. L. Lukas, S. G. Fries, and B. Sundman, *Computational Thermodynamics: The Calphad Method* (Cambridge, U.K.: Cambridge University Press: 2007).
 13. S. V. Akhonin, V. Y. Belous, R. V. Selin, and V. A. Kostin, *IOP Conf. Ser.: Earth Environ. Sci.*, **688**: 012012 (2021).
 14. V. Korzhyk, Y. Zhang, V. Khaskin, O. Ganushchak, V. Kostin, V. Kvasnytskyi, A. Perepichay, and A. Grynyuk, *Metals*, **13**, No. 8: 1338 (2023).
 15. J. S. Kirkaldy and D. Venugopalan, *Phase Transformation in Ferrous Alloys* (Eds. A.R. Marder and J.I. Goldstein) (Philadelphia, USA: AIME: 1984).
 16. S. Akhonin, O. Pikulin, V. Berezos, A. Severyn, O. Erokhin, and V. Kryzhanovskiy, *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*, **5**, No. 12 (119): 6–12 (2022).
 17. S. V. Akhonin, V. O. Berezos, A. Yu. Severyn, M. P. Gadzyra, Y. G. Tymoschenko, and N. K. Davydchuk, *IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng.*, **582**: 012051 (2019).
 18. S. V. Akhonin, V. O. Berezos, O. M. Pikulin, A. Yu. Severyn, O. O. Kotenko, M. M. Kuzmenko, L. D. Kulak, and O. M. Shevchenko, *Sovremennaya Ehlektrometallurgiya* [Electrometallurgy Today], No. 2: 3–9 (2022) (in Ukrainian).
 19. S. V. Akhonin, A. Yu. Severin, O. M. Pikulin, M. M. Kuzmenko, L. D. Kulak, and O. M. Shevchenko, *Sovremennaya Ehlektrometallurgiya* [Electrometallurgy Today], No. 4: 42–48 (2022) (in Ukrainian).
 20. O. M. Shevchenko, L. D. Kulak, M. M. Kuzmenko, and S. O. Firstov, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **42**, No. 2: 237–249 (2020) (in Ukrainian).

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.