

**Vol. 46,**      **No. 8**  
**August**        **2024**

ISSN 1024-1809

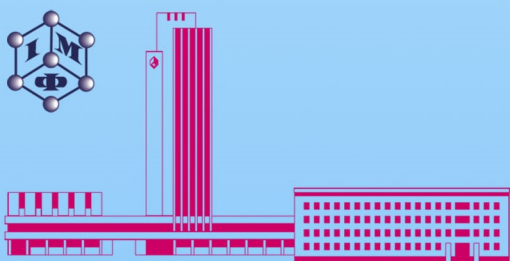
# **METALLOPHYSICS and ADVANCED TECHNOLOGIES**

---

## **МЕТАЛОФІЗИКА ТА НОВІТНІ ТЕХНОЛОГІЇ**

### **METALLOFIZIKA I NOVEISHIE TEKHNologii**

**Том 46, № 8 (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 електроварювання 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 електроварювання 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 електроварювання ім. Є. О. Патона НАН України, Київ)*

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

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

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

**EDITORIAL BOARD**

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

**EDITORIAL ADVISORY BOARD MEMBERS AND REGIONAL EDITORS**

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

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

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

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

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

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

AN INTERNATIONAL RESEARCH JOURNAL

# METALLOPHYSICS AND ADVANCED TECHNOLOGIES

(Metallofizika i Noveishie Tekhnologii)

FOUNDED IN SEPTEMBER, 1979

Volume 46, No. 8; August 2024

## CONTENTS

<b>Editorial Announcements</b>	Information for Foreign Subscribers	V
	Information for Contributors	VII
<b>Metallic Surfaces and Films</b>	Abnormal Effect of Changing the Wetting Angle in Non-Equilibrium Melt–Solid Metal Systems <i>E. Ph. SHTAPENKO and Yu. V. SYROVATKO</i>	717
	The Effect of the Specific Magnetic Susceptibility of the 06XH28MTД Alloy (Similar to AISI 904L Steel) on Its Corrosion Behaviour in the Circulating Water of Enterprises <i>A. V. DZHUS, O. E. NARIVSKYI, G. V. SNIZHNOI, T. V. PULINA, and V. L. SNIZHNOI</i>	739
	The Effect of Silver Coating on the Corrosion Behaviour of Ag-Doped Magnesium Alloy NZ30K in Ringer–Locke Solution <i>V. L. GRESHTA, O. E. NARIVSKYI, A. V. DZHUS, R. V. IVASHKIV, and O. S. KUPRIN</i>	755
	Improvement of the Quality Parameters of the Surface Layers of Steel Parts after Alitization by the Electrospark-Alloying Method. Pt. 3. Mathematical Model of Forecasting the Quality Parameters of Coatings Taking into Account the Performance of Surface Treatment <i>O. P. HAPONOVA and N. V. TAREL'NYK</i>	771
<b>Structure and Properties of Nanoscale and Mesoscopic Materials</b>	Fast Melting and Crystallization of Interfaces in Eutectic Alloys—The Idea of ‘Thermal Prick’ <i>S. ABAKUMOV, A. TITOVA, and A. M. HUSAK</i>	797

<b>Phase Transformations</b>	Influence of Adhesive-Active Components on Thermodynamic Parameters of High-Entropy NiCoCrAl-(Ti, Nb) Brazing Filler Metals <i>S. V. MAKSYMOVA, V. V. VORONOV, and P. V. KOVALCHUK</i>	811
	Gradient Structure and Wear Resistance of Steel Castings <i>S. Ye. KONDRATYUK, A. M. VERKHOVLYUK, V. I. VEIS, Z. V. PARKHOMCHUK, and O. V. ZHELEZNYAK</i>	825

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](mailto:mfint@imp.kiev.ua)

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

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

Approved for publication by the Academic Council of the G. V. Kurdyumov Institute for Metal Physics of the National Academy of Sciences of Ukraine

Published in English or Ukrainian languages according to resolution of Editorial Board of the journal

Printed by Publishing House 'Akademperiodyka', of the NAS of Ukraine

4 Tereshchenkivs'ka Str., UA-01024 Kyiv, Ukraine

Registration Certificate of Publishing Subject: ДК № 544 on 27.07.2001

Journal website: <http://mfint.imp.kiev.ua>

Journal DOI: <https://doi.org/10.15407/mfint>

Issue DOI: <https://doi.org/10.15407/mfint.46.08>

# МЕТАЛОФІЗИКА ТА НОВІТНІ ТЕХНОЛОГІЇ

МІЖНАРОДНИЙ НАУКОВИЙ ЖУРНАЛ  
ЗАСНОВАНИЙ У ВЕРЕСНІ 1979 р.

Том 46, № 8; серпень, 2024

## ЗМІСТ

Редакційні оголошення	Інформація для закордонних передплатників	V
	Інформація для авторів	VII
Металічні поверхні та плівки	Аномальний ефект зміни кута змочування в нерівноважних системах розтоп–твердий метал <i>Є. Ф. ШТАПЕНКО, Ю. В. СИРОВАТКО</i>	717
	Вплив питомої магнетної сприйнятливості ступу 06ХН28МТД (подібного до криці AISI 904L) на його корозійну поведінку у оборотній воді підприємств <i>А. В. ДЖУС, О. Є. НАРІВСЬКИЙ, Г. В. СНИЖНОЙ, Т. В. ПУЛІНА, В. Л. СНИЖНОЙ</i>	739
	Вплив срібного покриття на корозійну поведінку леґованого Ag магнійового ступу NZ30K у розчині Рінґера–Локка <i>В. Л. ГРЕШТА, О. Є. НАРІВСЬКИЙ, А. В. ДЖУС, Р. В. ІВАШКІВ, О. С. КУПРІН</i>	755
	Удосконалення параметрів якості поверхневих шарів деталей з криці після алітування методом електроіскрового леґування. Ч. 3. Математичний модель прогнозування параметрів якості покриттів із урахуванням продуктивності поверхневого оброблення <i>О. П. ГАПОНОВА, Н. В. ТАРЕЛЬНИК</i>	771
Будова та властивості наномасштабних і мезоскопічних матеріалів	Швидке топлення та кристалізація поверхонь поділу в евтектичних стопах: ідея «термічного уколу» <i>С. АБАКУМОВ, А. ТІТОВА, А. М. ГУСАК</i>	797
Фазові перетворення	Вплив адгезійно-активних компонентів на термодинамічні параметри високоентропійних твердих припоїв NiCoCrAl–(Ti, Nb) <i>С. В. МАКСИМОВА, В. В. ВОРОНОВ, П. В. КОВАЛЬЧУК</i>	811

Градiєнтна структура та зносостiйкiсть крицевих  
випливкiв

*С. С. КОНДРАТЮК, А. М. ВЕРХОВЛЮК, В. І. ВЕЙС,  
З. В. ПАРХОМЧУК, О. В. ЖЕЛЕЗНЯК*

825

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

Вiдповiдальний секретар редакцiйної колегiї *О. С. Гаценко*

Редактор-коректор *О. С. Гаценко*

Технiчні редактори *І. В. Загорулько, Л. І. Макаренко, М. В. Манiло*

Художнi редактори *І. В. Загорулько, Л. І. Макаренко, М. В. Манiло*

Оригiнал-макет для прямого репродукування виготовлено комп'ютерною групою РВВ Інституту металофiзики iм. Г. В. Курдюмова НАН України

Адреса редакцiї:

Інститут металофiзики iм. Г. В. Курдюмова НАН України, РВВ—Редакцiя «МНТ»

бульв. Акад. Вернадського, 36; 03142 Київ, Україна

Тел.: +380 44 4249042; факс: +380 44 4242561

Ел. пошта: [mfint@imp.kiev.ua](mailto:mfint@imp.kiev.ua)

Свiдоцтво суб'єкта видавничої справи: ДК № 5875 вiд 13.12.2017 р.

Свiдоцтво про державну реєстрацiю друкованого засобу масової iнформацiї: Iдентифiкатор медiа R30-03171

---

Затверджено до друку вченою радою Інституту металофiзики iм. Г. В. Курдюмова НАН України

Друкується за постановою редакцiйної колегiї журналу англiйською або українською мовами

Пiдписано до друку 29.08.2024 р. Формат 70 × 100/16.

Ум. друк. арк. 9,91. Обл.-вид. арк. 9,12.

Тираж 55 пр. Зам. № 7408 вiд 25.09.2024 р.

---

Вiддруковано ВД «Академперiодика» НАН України

вул. Терещенкiвська, 4; 01024 Київ, Україна

Свiдоцтво суб'єкта видавничої справи ДК № 544 вiд 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.46.08>

## INFORMATION (GUIDELINES) FOR CONTRIBUTORS

**Submission of Manuscripts:** Manuscripts should be sent by e-mail ([mfint@imp.kiev.ua](mailto: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://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](mailto: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](mailto: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 випромінення 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 Vlastyvosti 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://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](mailto: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: 05.70.Np, 06.60.Wa, 68.08.Bc, 68.35.Np, 73.40.Jn

## Abnormal Effect of Changing the Wetting Angle in Non-Equilibrium Melt–Solid Metal Systems

E. Ph. Shtapenko\* and Yu. V. Syrovatko\*,\*\*

\**Ukrainian State University of Science and Technologies,  
2 Lazaryan Str.,  
UA-49010 Dnipro, Ukraine*

\*\**Dnipropetrovsk Branch of the State Institution  
'Soils Protection Institute of Ukraine',  
65<sup>a</sup> Naukova Str.,  
UA-52071 Doslidne, Ukraine*

The paper deals with the temperature dependence of the contact angle of wetting of a steel substrate with a liquid tin. The experiment shows that the wetting angle is decreased as the temperature rose, and the wettability of this system is improved. However, with the further increase in temperature, the contact angle is increased again that is an abnormal phenomenon. To explain this phenomenon and the process of contact-angle formation in general, we propose the quantum mechanical model based on the Wentzel–Kramers–Brillouin (WKB) conception. In this case, interaction of the melt ions with the substrate atoms is considered indirectly through the formation of a potential barrier with the linear dimensions determined by both the ratio of masses of the atoms of interacting metals and the temperature. From the WKB standpoint, at low temperatures, when the kinetic energy of a generalized particle with the reduced mass is less than the potential barrier, the wave function decays rapidly and, accordingly, the contact angle does not actually change. Quantitative and qualitative changes appear, when the kinetic energy of particles with the reduced mass exceeds the positive barrier values because of increase in temperature. Following the WKB conception, passage or reflection of a particle with the reduced mass over the barrier is determined by the integer or half-integer ratio of the de Broglie wavelength and linear dimensions of the potential barrier. Therefore, qualitative chang-

---

Corresponding author: Yuliya Volodymyrivna Syrovatko  
E-mail: [yu.syrovatko@gmail.com](mailto:yu.syrovatko@gmail.com)

Citation: E. Ph. Shtapenko and Yu. V. Syrovatko, Abnormal Effect of Changing the Wetting Angle in Non-Equilibrium Melt–Solid Metal Systems, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, 46, No. 8: 717–737 (2024). DOI: [10.15407/mfint.46.08.0717](https://doi.org/10.15407/mfint.46.08.0717)

es in the system, *i.e.*, the wetting threshold and abnormal increase in the contact angle, are described by the processes associated with passage or reflection of a particle with the reduced mass over the barrier. Experimental and theoretical curves of dependences of both the contact angle and the work of adhesion *versus* temperature show similar dynamics.

**Key words:** temperature dependence of wetting angle, work of adhesion, passage of a particle over the potential barrier, reflection of the particle from the potential barrier, de Broglie wave, quantum number.

В роботі досліджено залежність крайового кута змочування рідким оливом підкладки із криці від температури. У ході експерименту виявлено, що крайовий кут зменшується з підвищенням температури і поліпшується змочуваність даної системи. Однак з подальшим підвищенням температури крайовий кут знову збільшується, що є аномальним явищем. Для пояснення цього феномена, а також процесу формування крайового кута в цілому було запропоновано квантово-механічний модель, заснований на уявленнях Вентцеля–Крамерса–Бріллюена (ВКБ). У цьому випадку взаємодія йонів розтопу з атомами підкладки розглядається опосередковано через формування потенціального бар'єра, лінійні розміри якого визначаються співвідношенням мас атомів взаємодійних металів і температурою. З позицій ВКБ за низьких температур, коли кінетична енергія усередненої частинки зі зведеною масою менша за величину потенціального бар'єра, відбувається швидке згасання хвильової функції і, відповідно, зміна крайового кута практично не відбувається. Кількісні та якісні зміни з'являються, коли кінетична енергія частинок зі зведеною масою перевищує значення позитивного бар'єра внаслідок підвищення температури. Відповідно до ВКБ-уявлень, проходження або відбивання частинки зі зведеною масою над бар'єром визначається цілим або напівцілим співвідношенням довжини де Бройлевої хвилі та лінійних розмірів потенціального бар'єра. Таким чином, якісні зміни в системі, такі як поріг змочування й аномальне збільшення крайового кута, описуються процесами, пов'язаними з проходженням або відбиванням частинки зі зведеною масою над бар'єром. Криві залежностей крайового кута та роботи адгезії від температури, побудовані експериментально та теоретично, мають подібну динаміку.

**Ключові слова:** температурна залежність кута змочування, робота адгезії, проходження частинки над потенціальним бар'єром, відбивання частинки від потенціального бар'єра, де Бройлева хвиля, квантове число.

*(Received 4 January 2024; in final version, 11 March 2024)*

## 1. INTRODUCTION

Composite materials play an important role in the modern technologies. Composite materials with the metal matrix are used in various industries owing to their mechanical and tribological characteristics [1]. These materials are the result of the volumetric connection of two

or more materials based on adhesive bonds. As a rule, composites contain the materials with opposite properties (ductility and brittleness, stiffness and elasticity, conductors and dielectrics) [2–4].

In the manufacture of the composite materials, the processes of contact interaction at the filler–binder interface are to be strictly controlled. Implementation of these processes should ensure the required strength of the interfaces and, at the same time, it should not cause any unwanted phases to occur in the structure [5]. Therefore, in the processes of manufacture of the composite materials, attention is paid to determination of the value such as the work of adhesion between the structural components of composite materials and the nature of wetting of the filler with the molten binder [6–8]. The work of adhesion characterizes the interaction of two condensed phases per unit of contact area. The better the wetting of the solid phase with the liquid one and the smaller the wetting angle, the greater the work of adhesion [9].

The typical feature of systems where the chemical bonds between the liquid and the substrate material prevail is a strong dependence of the contact angles on temperature that is the wetting threshold is often present [10–13]. When the system is heated above the threshold temperature, the contact angle decreases because of significant rise in the work of adhesion.

To ensure better wetting during impregnation of the composite materials, soldering processes, *etc.*, it is necessary to determine the temperature at which the threshold for wetting of the solid phase with the liquid one occurs. Thus, calculation of the wetting threshold temperature holds the applied significance and is of interest from both practical and theoretical points of view.

The process of formation of the dynamic characteristics of liquid media, which determine the properties of surface phenomena and, consequently, the contact angle of a drop, is described in [14]. The paper uses the fundamental Euler and Navier–Stokes hydrodynamic equation and creates the original computerized modelling algorithm. This algorithm allows considering sufficiently large spectrum of statistical oscillations of the shapes and density of a drop of the liquid media, but generally, it cannot reflect the process of formation of the contact angle itself and, accordingly, the wettability properties in a fairly complete manner. Based on the computerized modelling of the modified Euler equations, the papers [15, 16] consider the Cahn–Hilliard equation taking into account the van der Waals interaction for isothermal liquids. Using the concept of the Ginsburg–Landau potential, this equation allows considering the formation of density distribution in the liquid drops and, in principle, to abandon the contact-angle indicator in the assessment of wetting properties [15].

Some other papers [17–20] also use the fundamental principles of computer model construction, including quantum mechanical con-

structs of multilayer structures forming the surface phenomena in the distribution of free energy and accordingly wetting properties.

The papers [21, 22] showed the increase of the contact angle in the systems with the temperature rise in the study of dependence of the contact angle on temperature. These cases of the contact-angle increase are considered abnormal ones. The authors of [21, 22] suggest that an increase in contact angles occurs owing to the formation of new chemical compounds between contacting substances or as a result of changes in the surface structure. In our opinion, this phenomenon is little studied and requires further research. Our paper presents the results of study of the temperature dependence of contact angle in the liquid tin–steel substrate system.

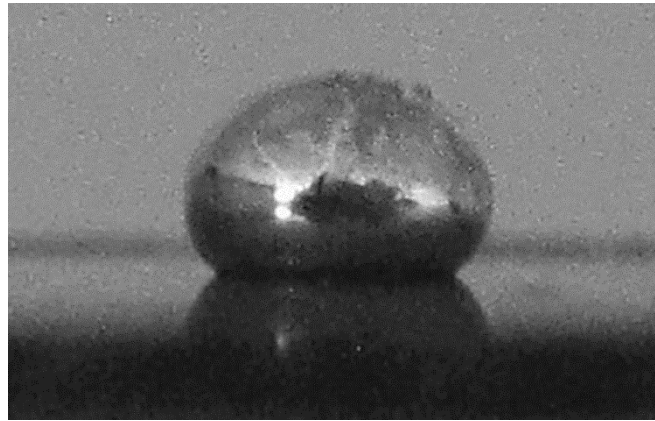
Wetting in liquid tin–steel substrate systems was previously studied in [23]. The paper [24] dealt with the dependence of contact angle in the liquid tin–iron substrate system. However, the phenomenon of abnormal increase of the angle was not found in Ref. [23, 24], since the temperature dependence of the contact angle was studied by continuous heating of the system to high temperatures. Consequently, no further increase in the angle with the temperature rise was observed in [23, 24] after decrease of the contact angle of wetting of the solid substrate with a drop of melt. In our experimental study, we supplied and examined a new individual drop of tin to construct each subsequent point of dependence of the contact angle versus temperature. Therefore, at each point of dependence, the contact angle was formed as new, that did not exclude its higher values compared to contact angles of previous drops of the substrate at the lower temperature. To explain this phenomenon and decrease in the contact angle at the wetting threshold temperature, this paper proposes the model representation based on the Wentzel–Kramers–Brillouin (WKB) semi-classical quantum conception.

## 2. EXPERIMENTAL TECHNIQUE

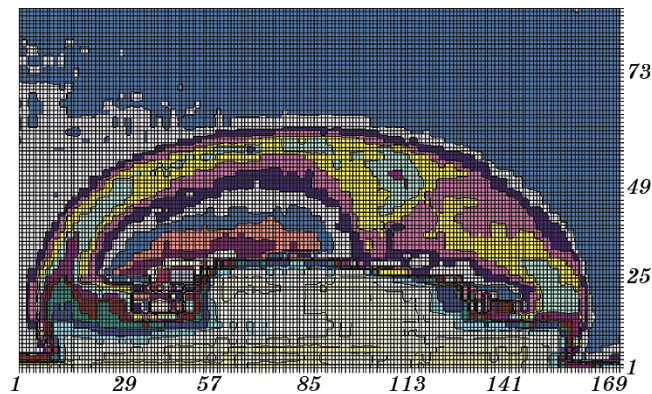
The contact angle of wetting of the steel substrate with liquid tin was determined by the sessile drop method [25]. For the experimental determination of the contact angle and the work of adhesion, tin alloys of the purity of 99.9995% wt. and steel of AISI 201 grade were used. Angles of wetting of the solid steel substrate with liquid tin were measured on the high-temperature unit with high stabilization of the temperature. To prevent the formation of unwanted compounds, heating was carried out in the nitrogen atmosphere, since no compounds are produced in the direct interaction of nitrogen and tin [26]. A drop of the substance under study was applied onto the substrate located on the object table of the working chamber through the bent fused silica capillary.

Figure 1 shows a drop of the substance after passing through the ca-





**Fig. 1.** A drop of liquid tin on a steel substrate of grade AISI 201.



**Fig. 2.** Scanned image of a drop of liquid tin on a solid AISI 201-steel substrate.

pillary. The drop was held at the given temperature for 12 minutes. Then the furnace was cooled, the drop was removed, and the furnace was heated again to the higher temperature, and the next drop of liquid tin of the same type was fed through the capillary. Measurements were taken in the temperature range of 525–775 K with a step of 25 K. Contour of the drop was photographed using the digital camera. The resulting image was scanned and processed with the use of TLC-manager software [27]. When scanning the image, the program formed the matrices of light absorption coefficients corresponding to each pixel. Therefore, after scanning, a corresponding image was formed (Fig. 2) with the clear outline of the drop and the co-ordinate grid. After that, wetting angle of this drop was calculated. The work of adhesion of the corresponding system was calculated by the formula [28, 29]

$$A = \sigma(\cos\theta + 1), \quad (1)$$

where  $\sigma$  is surface tension of tin,  $\theta$  is calculated contact angle of the system. To clarify the factors, which could affect the results of the experiment, studies of the chemical composition of the substrate and solidified tin drop using ion-selective [30] and atomic absorption [31] methods were carried out before and after the experiment. In addition, studies with the use of x-ray fluorescence method were conducted to detect iron atoms in a tin drop [32].

### 3. DEVELOPMENT OF THE THEORETICAL METHOD FOR DETERMINATION OF THE NATURE OF WETTING

#### 3.1. Formation of the Potential Barrier in the Context of One-Dimensional Representation, Wave Packet and Interaction Conditions

When using this approximation, the description of interaction of the tin melt and iron substrate was built on quite simple principles of quasi-classical quantum mechanical concepts based on the WKB principles. We consider the direct interaction of a mobile tin atom and a stationary iron atom built into the crystal lattice of the substrate, *i.e.*, the specific laboratory system. During transition to the centre-of-mass system, an idea arises that a particle with the reduced mass  $m$  moves in a particular field (in our simplified case, it is one-dimensional field). Potential energy of this field is formed as a barrier owing to the interaction of similarly charged ions of the melt and the substrate. According to the known concepts, transmission coefficient shall be determined by the relation [33]

$$T(E) = (1 + ((k_2^2 - k_1^2) / 2k_1k_2)^2 \sin^2 k_2l)^{-1}, \quad (2)$$

where  $k_1 = \sqrt{2mE} / \hbar$ ,  $k_2 = \sqrt{2m(E - U)} / \hbar$ ;  $m = m_1m_2/(m_1 + m_2)$  is reduced mass,  $m_1$  is melt atom mass,  $m_2$  is substrate atom mass,  $\hbar$  is Planck's constant,  $E$  is a total energy of the system,  $E - U = K = k_B T/2$  is kinetic energy of the movement of melt and vibrations of the iron atom in the substrate,  $k_B$  is Boltzmann's constant,  $T$  is temperature,  $U$  is potential energy of the barrier,  $l$  is barrier width. Ultimately, particle with the reduced mass passes over the barrier under the conditions  $\sin(k_2l) = 0$ ,  $(k_2)_n l = \pi n$ , and

$$E = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2ml^2} n^2 + U, \quad n = 1, 2, 3, \dots \quad (3)$$

Let us remark here that  $n$  has the meaning of a certain quantum number and satisfies the condition  $l = (\lambda_n/2)n$ ,  $\lambda = 2\pi/k_2$  is the



de Broglie wavelength. In this case, the integer number of half-waves is laid above the barrier. It is not necessary for  $n$  to have the large value in this expression; it may have small values.

In the event that  $\sin(k_2l) = \pm 1$ ,  $l = (n + 1/2)\pi$ ,

$$E = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2ml^2} (n + 1/2)^2 + U, \tag{4}$$

and total reflection should be observed. Given that  $K = E - U$ , kinetic energy of a particle with the reduced mass  $m$ , is determined by the temperature: it depends on  $k_B T/2$  in the one-dimensional representation. In this case, even taking into account the statistical distribution of individual particles by speed and potential-energy formation, *i.e.*, barrier, with the temperature change, there should be a deviation from the monotonic dependence of the contact angle and, as a consequence, the change in the reflection coefficient. This dependence shall not have a sharp abrupt change, but it is quite measurable and may have the relatively pronounced amplitude range.

Further construction of the proposed model involves estimation of the potential barrier width. For this purpose, it is necessary to form quasi-classical representation of the wave function.

The process of contact of the melt with the surface can be represented in quasi-classical approximation as a total flow of non-interacting particles, where each of them can be described by its own wave function that can be compared with the wave packet. Its average value of the coordinate, *i.e.*, the total flow of particles, can be represented as

$$f(x) = \sum_k \sum_m a_m^* a_k f_{km} e^{i\omega_{km}t},$$

where  $1 \ll k \ll \infty$ , *i.e.*, the wave-packet condition is satisfied,  $f_{km}$  is matrix element,  $\omega_{km}$  is transition frequency,  $x$  is co-ordinate,  $t$  is time,  $a_k, a_m^*$  are coefficients of expansion of the wave function  $\psi = \sum_k a_k \psi_k$ .

Coefficients  $a_k$  differ significantly from zero for the wave packet in the range of numbers of  $1 \ll k \ll \infty$  and are close in value to each other. If we change the form of  $s = k - m$ , the previous equation can be rewritten as

$$f(x) = \sum_n \sum_s a_{s-k}^* a_k f_{km} e^{i\omega_s t}.$$

Since the coefficients  $a_{s-k}$  and  $a_k$  in the range of  $k$  numbering are close to each other, we can write

$$f(x) = \sum_n |a_k|^2 \sum_s f_s e^{i\omega_s t}, \sum_n |a_k|^2 \approx 1.$$

That is, matrix elements are transformed into the coefficients of the Fourier series. Generally, for each particle from the  $k$  spectrum, we can write

$$f_k = a_k^2 \sum_s f_s e^{i\omega_s t_k}.$$

Therefore, each particle can be separated from the others in its own time  $t_k$ . The wave function can be represented as the product of the number of elements of the wave packet and the wave function of an individual component.

### 3.2. Formation of Quasi-Classical Wave Function in the WKB Representation

Taking into account the time component, it is possible to form the wave function, the value of which decays exponentially inside the potential barrier when  $|U| > |E|$ . In this case, passage through the barrier significantly reduces the amplitude of the wave function, which generally corresponds to the absence of passage or reflection of the particle. Obviously, this condition is satisfied at low temperatures. For high temperatures in the order of the melt temperature,  $|E| > |U|$ . Here, we shall observe the passage at integer  $n$  and, accordingly, the reflection at half-integer  $n + 1/2$ . So, for the wave function, it is possible to write

$$\psi = \frac{NC}{2\sqrt{p_1}} \exp\left(\frac{i}{\hbar} \int_a^b p(x) dx\right) \exp(Kt_k / \hbar), |E| > |U|, \quad (5)$$

where  $N$  is number of components in a wave packet,  $C$  is coefficient,  $p(x)$  is impulse of the particle,  $p_1$  is impulse of a fast particle of the melt;  $a$ ,  $b$  are boundaries of integration. This representation of the wave function is quite acceptable, since the coefficients determining the amplitudes in the wave packet do not differ much from each other. So, the wave function can be expressed as the product of the individual component by the number of components  $N$ . It should be noted that the values of  $p_1$  and  $p$  in these expressions are not identical; it follows from the considerations below. Value of the impulse in the amplitude of the wave function is determined by the second term in the expansion with respect to the small parameter  $\hbar$  of the quasi-classical function  $\psi \sim \exp(i\mu / \hbar)$ , where  $\mu = \mu_0 + i\hbar\mu_1$ ,  $\mu_0 \sim \pm \int p(x) dx$ ,  $\mu_1 \sim \ln p^{1/2}$  [33].

When substituting into the function  $\sim \exp(i\mu_1 / \hbar)$ , the value of  $p_1$  is in the denominator. It means that, with the increase in speed, a particle in the given volume is less likely to be detected. Therefore, the value of  $p_1$  is determined by fast particles, *i.e.*, melt ions in the laboratory co-

ordinate system. Impulse of a fast particle of the melt can be correlated with the de Broglie wave of the given particle. From these considerations, we can also assume that, in the centre of mass system, the radius vector of fast particle of the melt is of the order of the de Broglie wavelength. Then, we can write:

$$p_1 = \frac{\hbar}{r} = \frac{\hbar m_2}{(m_1 + m_2)r_1} = \frac{m_2 \sqrt{2m_1(E - U)}}{(m_1 + m_2)}, \quad r_1 = \frac{\hbar}{\sqrt{2m_1(E - U)}}, \quad m_1 < m_2, \quad (6)$$

$$p_1 = \frac{\hbar}{r} = \frac{\hbar m_1}{(m_1 + m_2)r_1} = \frac{m_1 \sqrt{2m_2(E - U)}}{(m_1 + m_2)}, \quad r_1 = \frac{\hbar}{\sqrt{2m_2(E - U)}}, \quad m_2 < m_1, \quad (7)$$

where  $r$  is radius vector of a particle with the reduced mass in the field of potential energy  $U$ .

### 3.3. Normalization of the Wave Function and Calculation of the Barrier Width

The coefficient  $C$  in Eq. (5) is found from the Bohr–Sommerfeld quantization rule [33]. The wave function at the point  $x = b$  results in the wave function

$$\psi = \frac{C}{\sqrt{p_1}} \cos\left(\frac{1}{\hbar} \int_b^x p dx - \frac{\pi}{4}\right). \quad (8)$$

During normalization of the wave function, it is sufficient to integrate  $|\psi|^2$  only in the interval of  $b \leq x \leq a$ , since, beyond this interval, the function  $\psi(x)$  has small values, because the coefficients of expansion of the wave packet are actually equal to zero. The square of sine can be replaced by its average value, *i.e.*,  $1/2$ . Then, we get

$$\int |\psi|^2 dx \approx \frac{C^2}{2} \int_b^a \frac{dx}{p(x)} = \frac{\pi C^2}{2m\omega} = 1, \quad (9)$$

where  $\omega = 2\pi/t$  is frequency of the classical periodic motion. Consequently,

$$C = \sqrt{4m/t}. \quad (10)$$

The wave function taking into account the time component has the form:

$$\psi = \frac{NC}{2\sqrt{p_1}} \exp\left(\frac{i}{\hbar} px\right) \exp\left(\frac{Kt_n}{\hbar}\right). \quad (11)$$

Using the normalization condition for the co-ordinate component, we can write

$$D^2 \int_{-\infty}^{\infty} \exp(i(p - p')x / \hbar) dx = 1. \quad (12)$$

All components associated with the co-ordinate component, including time-dependent components, are considered as  $D^2$ .

Further, from (12), we shall write

$$D^2 \int_{-\infty}^{\infty} dx \int_{-L}^L \frac{\exp(i\alpha x)}{x} d(\alpha x) = 1, \quad (13)$$

where  $\alpha = (p - p') / \hbar$ . The inner integral is written and integrated as follows:

$$\begin{aligned} \frac{1}{x} \int_{-L}^L \exp(i\alpha x) d(\alpha x) &= \frac{1}{x} \int_{-L}^L \cos(\alpha x) d(\alpha x) = \\ &= \frac{1}{x} \sin(\alpha x) \Big|_{-L}^L = \frac{\sin(Lx) - \sin(-Lx)}{x}. \end{aligned} \quad (14)$$

Since  $\sin(Lx)$  is the uneven function, we get from Eq. (14):

$$\frac{1}{x} \int_{-L}^L \exp(i\alpha x) d(\alpha x) = \frac{2}{x} \sin(Lx). \quad (15)$$

If we represent  $p'$  as  $-p$ , *i.e.*, impulse, which is opposite by direction, but equal in value, that is the extreme value in the continuous spectrum of integration from  $-L$  to  $L$ , we can determine the value  $L = 2p / \hbar$ , and the following expression is written

$$\int_{-\infty}^{\infty} \psi_p^* \psi_{p'} dx = 2 \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\sin\left(\frac{2p}{\hbar} x\right)}{x} dx. \quad (16)$$

Considering the rapid convergence of the integral (16), we can replace the boundaries of integration by co-ordinates determining the extent of the energy barrier  $\infty (0-l)$ ; then, from (16) we write:

$$2D^2 \int_0^l \frac{\sin\left(\frac{2px}{\hbar}\right)}{\frac{2px}{\hbar}} d\left(\frac{2px}{\hbar}\right) = 2D^2 \int_0^l \frac{\sin \beta}{\beta} d\beta = 1, \quad (17)$$

where  $\beta = 2px / \hbar$ . Since the value  $\bar{\beta} = 1$ , by neglecting unity after integration, we obtain from (17)

$$\cos\left(\frac{2pl}{\hbar}\right) = \operatorname{Re}\left[\exp\left(-i\frac{2pl}{\hbar}\right)\right]. \quad (18)$$

After estimation of the co-ordinate component and return to the original expression for normalization of the wave function, considering the time component, we write

$$-\frac{NC^2\hbar}{8p_1 2p} \exp\left(-i\frac{2pl}{\hbar}\right) \exp\left(\frac{2Kt_k}{\hbar}\right) = 1, \quad (19)$$

where  $C = \sqrt{4m/t}$ .

Performing one-term expansion of the time component, we express the dimensions of the potential barrier. In the statistical aspect, when we consider separation of each particle in the wave packet in time, the total time of interaction with the substrate can be represented as  $\tau \approx Nt_k$ . Then, we can write

$$l = \frac{\hbar}{2p} \ln\left(\frac{K\tau m}{tp_1 p}\right), \quad (20)$$

where  $\tau$  is time of contact of interacting phases,  $t$  is period of quasi-classical motion of the particle.

Dimensions of the potential barrier and, accordingly, the number  $n$  are determined by the set of components  $(p, p_1, m, K, \tau, t)$  establishing a certain connection between  $l$  and  $n$ . Further, using the Bohr–Sommerfeld quantization expression [33]

$$\frac{1}{\hbar} \int_0^l \sqrt{2mK} dx = \pi n - \pi/2, \quad (21)$$

where the upper limit of integration is determined by linear dimensions of the potential barrier, we determine the number  $n$ . In this approximation, taking into account possible deviations from integer values in the calculations, the number  $n$  is actually the same with the value  $\approx 6$ .

### 3.4. Non-Wetting, Wetting and Abnormal Increase in the Contact Angle

Now we shall consider the system at the initial temperature of 525 K (slightly above the melting point of tin). Here, we observe non-wetting of the liquid phase with the solid phase and assume that the particle passes over the barrier. In this case, the condition (3) is to be satisfied, *i.e.*, kinetic energy of the particle with the reduced mass will be

$$(E - U)_n = \frac{\pi^2 \hbar^2 n^2}{2ml^2}, \quad n = 6. \quad (22)$$

For wetting to be observed in the system, the particle should be reflected from the barrier, *i.e.*, kinetic energy of the particle from Eq. (4) should be equal to

$$(E - U)_{n+1/2} = \frac{\pi^2 \hbar^2 (n + 1/2)^2}{2ml^2}. \quad (23)$$

Then, we find the difference of energies (23) and (22), *i.e.*, the energy under which the system quantum number will change from the integer to half-integer, and the particle is reflected from the potential barrier:

$$\Delta(E - U) = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2ml^2} (n + 1/4). \quad (24)$$

The system is capable of obtaining this energy when the temperature increases. Consequently, energy of the system  $K_n = k_B T_n/2$ , comparable to  $(E - U)$  at the initial temperature, should increase by the value (24). Then, the final value of this quantity is

$$K_{n+1/2} = K_n + \frac{\pi^2 \hbar^2}{2ml^2} (n + 1/4) = \frac{1}{2} k_B T_{n+1/2}. \quad (25)$$

From Eq. (25), we find the temperature  $T_{n+1/2}$ , at which the particle reflection from the barrier and wetting of the solid phase with the liquid phase in the system is observed. At this temperature, a sharp decrease in the contact angle shall be observed.

Now, we shall determine the distance between adjacent energy levels, *i.e.*, the energy required for the quantum number of the system to change by unity and for the particle to pass through the potential barrier again. Kinetic energy of the particle located at energy level  $n + 1$  is

$$(E - U)_{n+1} = \frac{\pi^2 \hbar^2 (n + 1)^2}{2ml^2}. \quad (26)$$

Difference of energies (26) and (22) is, accordingly,

$$\Delta(E - U) = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2ml^2} (2n + 1). \quad (27)$$

Transition of the particle to the next energy level can be accompanied by deterioration of the wetting and increase in the contact angle. In the same way, we add (27) to the initial kinetic energy  $K_n$  at the initial temperature and find the temperature  $T_{n+1}$ , at which we observe the deteriorated wetting:

$$K_{n+1} = K_n + \frac{\pi^2 \hbar^2}{2ml^2} (2n + 1) = \frac{1}{2} k_B T_{n+1}. \quad (28)$$

Analysing the expressions (20), (24) and (27), we can come to the conclusion that increase in the quantum number in the relation (24) leads to the temperature rise in the system indirectly through kinetic energy and, accordingly, through the impulse by a certain value. At the same time, according to Eq. (20), impulse is directly involved in the calculations of the potential barrier, and its increase will lead to narrowing of the barrier in accordance with the temperature rise, adequate to the increase in energy when the quantum number becomes higher. Taking into account this relationship, in our opinion, it is logical to adopt the fixed dimension of the barrier in Eqs. (24) and (27), corresponding to the initial temperature close to the melting point of melt. Therefore, modelling of the dynamics of temperature rise is possible by increasing the quantum number in Eqs. (24), (27) and, respectively, comparing the theoretical dynamics of the contact angle temperature dependence to the experimental one.

#### 4. THEORETICAL METHOD FOR CALCULATION OF THE WORK OF ADHESION

In this model representation, it is possible to consider the issue of the work of adhesion, linking it with the wetting phenomenon. That is, non-wetting is observed during passage of the barrier, while wetting is seen during reflection from the barrier. In accordance with the model representations, the passage amplitude takes the form [33]

$$t = \frac{4k_1k_2}{(k_1 + k_2)^2 - (k_1 - k_2)^2} \exp(i2k_2\gamma).$$

Accordingly, the transmission coefficient is

$$T(E) = t^2 = \left[ 1 + \left( \frac{(k_2^2 - k_1^2)}{2k_1k_2} \right)^2 \sin^2(k_2\gamma) \right]^{-1},$$

where  $\gamma$  is certain phase determined by the barrier dimension  $l$ . If  $\sin(k_2\gamma) = 0$ ,  $(k_2n)l = \pi n$ ,  $T(E) = 1$ , passage occurs over the barrier with no wetting. In this case, the work of adhesion can be expressed as

$$A = \frac{U}{2\pi\lambda^2}. \tag{29}$$

This expression is formed based on the representation of the barrier dimension normalization in the de Broglie wavelength units and dimensional requirements. Next, we shall find the height of the potential barrier.

From Ref. [33], it follows that

$$T = \frac{4E(E-U)}{(2E-U)^2} = 1. \quad (30)$$

The potential energy is represented as

$$U = -((E-U) + (U-K)). \quad (31)$$

After expressing  $(E-U)$  from Eq. (30) and substituting in Eq. (31), we obtain

$$-2U = \frac{(2E-U)^2}{4E} - K = \frac{((E-U) + E)^2}{4E} - K. \quad (32)$$

To describe fully the solution, there are no sufficient input variables in the relation (32); so, in this case, we used the combined variable  $(E-U)$  as a parameter. We obtained a family of solutions depending on the ratio of variables included in the combined parameter. Further, after analysis of the family of solutions, we chose the solution, which was the most appropriate for the description of real dependences obtained from experiments that is the contact angle as a function of time and temperature. Components included in the optimal parameter, which determined the optimal solution, were chosen with the use of computer modelling.

Therefore, the expression for  $U$  depending on  $(E-U)$  and  $K$  in the case, when the particle passes over the barrier, is obtained as follows:

$$U_1 = \frac{-6K - 2(E-U)}{18} + \frac{1}{18} ((6K + 2(E-U))^2 - 36(-3K^2 + (E-U)^2 + 2K(E-U)))^{1/2}. \quad (33)$$

In case of reflection, which can be achieved with a minimum transmission coefficient, *i.e.*,  $\sin(k_2\gamma) = \pm 1$ ,  $(k_2n)l = (n + 1/2)\pi$ , wetting is observed.

Then, the reflection coefficient is

$$R = 1 - T = \left( \frac{U}{2E-U} \right)^2 = 1. \quad (34)$$

From here,

$$4(E-U)E - U^2 = -U^2. \quad (35)$$

Using Eq. (31), we get

$$4(E-U)E - U^2 = -((E-U) + (U-K))^2. \quad (36)$$



Solving in the same way, we find the expression for the height of the potential barrier from Eq. (36) for the case of the particle reflection from the barrier

$$U_2 = \left| \frac{-2K(E-U) - (E-U)^2 - K^2}{6(E-U) - 2K} \right|. \quad (37)$$

Substituting  $U_1$  or  $U_2$  in the expression (29), we find the work of adhesion for the case of non-wetting ( $U_1$ ) or for the case of wetting ( $U_2$ ). The parameter  $(E-U)$  is, respectively, expression (22) at a given temperature.

Contact angle of wetting of the solid phase with the liquid one is calculated by formula [29]

$$\theta = \arccos(A / \sigma - 1). \quad (38)$$

In conclusion, it should be noted that it is quite acceptable to use the quasi-classical approximations within the WKB representation, since the condition below is satisfied [33]:

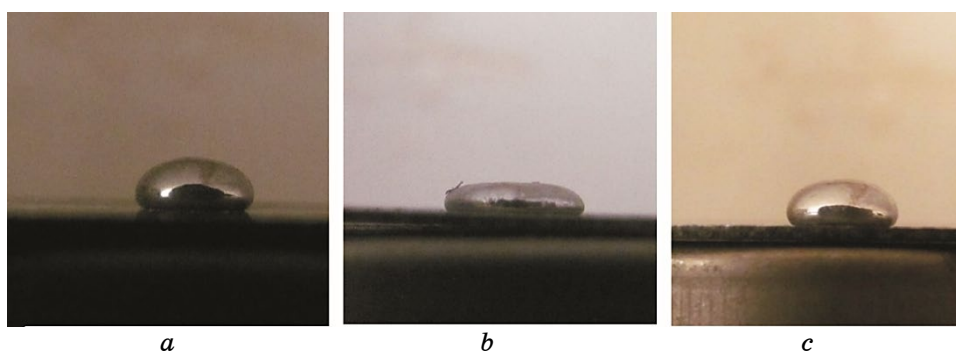
$$\frac{m}{\hbar^3} \left| \lambda^3 \frac{dU}{dx} \right| \ll 1, \quad (39)$$

where  $x$  has the order of the barrier width. In our case, the left side of Eq. (39) has the values of the order of  $10^{-4}$ , *i.e.*, less than unity.

## 5. RESULTS AND DISCUSSION

In the process of experiment for the determination of the contact angle of wetting of the steel substrate with liquid tin depending on temperature, we have found a decrease in the contact angle with the temperature rise. However, as the temperature rose further, the contact angle increased again [34]. Figure 3 shows photographs of a drop for three characteristic temperatures.

The results of experimental study of the formation of a contact angle and the work of adhesion depending on temperature for the system of tin–steel AISI 201 are given in Figs. 4 and 5. From these figures, it is clear that at first the values of the contact angle of this system decrease; the wetting threshold is observed at the temperature of  $\cong 600$  K, and the dependence has a minimum at the temperature of 650 K. Values of the contact angle of wetting and the work of adhesion at 650 K are equal to  $55^\circ$  and  $0.913$  J/m<sup>2</sup>. Further, with the rising temperature, the angle value increases and, at the temperature of 725 K, it is equal to  $112^\circ$ . Accordingly, the work of adhesion at this temperature is of  $0.363$  J/m<sup>2</sup>. Therefore, we can determine the effect of abnormal

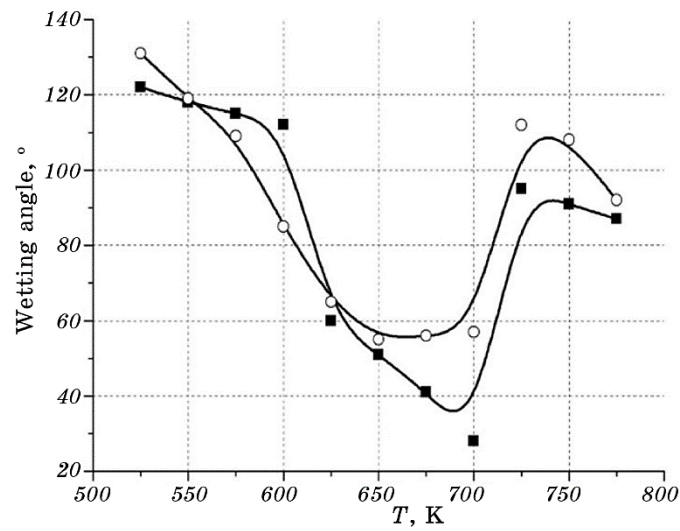


**Fig. 3.** Photograph of drop of liquid tin on substrates made of steel AISI 201 at the temperatures of 550 K (a), 650 K (b), and 775 K (c).

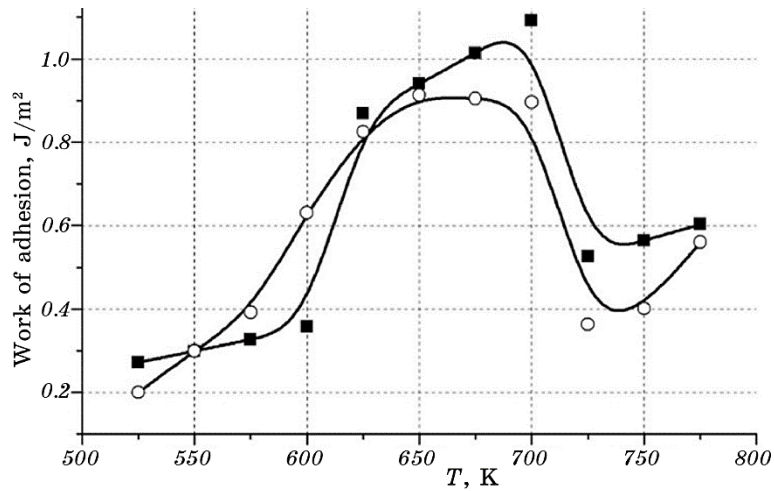
increase in the contact angle of wetting of the system tin–steel AISI 201, which is confirmed by experimental data.

For the comparison with the experimental results, Figures 4, 5 show the dependences of the contact angle of wetting and the work of adhesion on temperature, obtained by the given theoretical method for the tin–iron system. Mass of the tin atom was considered as  $m_1$ , and mass of the iron atom was taken as  $m_2$ . Calculations were carried out at  $\tau = 12$  min, starting from the temperature of 525 K. At the given temperature, the energy  $E - U$  of the system was equal to  $3.57 \cdot 10^{-21}$  J, and the value of kinetic energy  $K$  was of  $3.62 \cdot 10^{-21}$  J, comparable to  $E - U$ , with the quantum number  $n = 6$ . The calculations show that the energy required for changing of the quantum number from 6 to 6.5 is of  $0.62 \cdot 10^{-21}$  J, while the energy required for transition of the system to the new level is of  $1.29 \cdot 10^{-21}$  J. Consequently, values of the corresponding temperatures are of 614 K and 711 K. Values of the work of adhesion were calculated up to 614 K under Eqs. (29) and (33), in the temperature range of 614–711 K, according to Eqs. (29) and (37). When the temperature increased further above 711 K, the expression (33) was used again to calculate  $U$ .

Values of the contact angle and work of adhesion at the temperature of 525 K were of  $122^\circ$  and  $0.272 \text{ J/m}^2$ , respectively (Figs. 4, 5). At the temperature of 614 K, the quantum number changed from the integer to half-integer and values of these characteristics were of  $60^\circ$  and  $0.868 \text{ J/m}^2$ . As the temperature rose further, values of the contact angle decreased and those of the work of adhesion increased. The minimum dependence of the contact angle values on the temperature was observed at  $T = 700 \text{ K}$  being equal to  $28^\circ$ . Accordingly, the value of the work of adhesion at this temperature was of  $1.092 \text{ J/m}^2$ . With the further increase in temperature, the system transitioned to the next energy level, and the wetting deteriorated. Therefore, at the temperature



**Fig. 4.** Temperature dependence of the wetting angle: curve constructed experimentally (○), curve constructed by calculation (■).



**Fig. 5.** Temperature dependence of adhesion: curve constructed experimentally (○), curve constructed by calculation (■).

of 725 K, the values of the contact angle and work of adhesion were of 95° and 0.526 J/m<sup>2</sup>, respectively. Then, the contact angle values decreased.

The convergence of experimental data with the calculated ones shows that the proposed model used to calculate the work of adhesion and contact angle of non-equilibrium systems describes the observed

phenomena well.

The authors of Refs. [23, 24, 35, 36] suggest that the phenomenon of a sharp decrease in the contact angle of wetting at the temperature rise, *i.e.*, the wetting threshold, arises owing to the destruction of oxide films or the occurrence of chemical compounds between the solid and liquid phases. However, in our study no iron atoms were detected on the surface of the tin drop during the investigation by the x-ray fluorescence and atomic absorption methods after the experiment. Insignificant amount of nitrogen oxides was found on the surface of the tin drop by the ion-selective method. Nevertheless, it could not significantly affect the contact-angle dependence on the temperature. Since the proposed theoretical method for the calculation of the contact angle does not take into account the factors of nitrogen oxide formation, some discrepancies are observed in the constructed theoretical and experimental curves of dependence of the contact angle and adhesion on temperature.

Insignificant shift can also be explained by the fact of use of multi-component steel substrate in the experiment, while pure iron was used in the calculations. Consideration of multicomponent systems will be the subject of our further studies. According to this model, the wetting threshold phenomenon arises owing to the fact that the system thermal energy exceeds the required value and the condition of a particle reflection from the potential barrier is satisfied. The other factor is the change in the ratio of linear dimensions of the barrier and the de Broglie wavelength from integer to half-integer. Therefore, the method proposed in this paper explains the observed phenomena during the contact of the liquid and solid phases in a different way, relying on quantum effects of the systems.

Previous studies in the systems of tin–steel and tin–iron [23, 24] did not reveal any abnormal increase in the contact angle depending on the temperature, since, for a heated system in equilibrium, the temperature rise cannot cause an increase in the contact angle of wetting [37]. Therefore, if a drop of tin is continuously heated to the certain temperature, the contact angle shall decrease, and it does not increase any longer with the rise in temperature. In our study, for each point of temperature dependence of the contact angle, a new drop of tin was examined each time with a step of 25 K. In this regard, at the temperature of about 725 K, as a result of changes in the interaction processes of the system, the contact angle initially did not reach small values that were observed at lower temperatures. The increase in wetting angle in the tin–steel system is observed, according to our ideas, as a result of changing energy of interaction between the melt and substrate atoms, as described by our model based on the WKB quasi-classical quantum conception.

This method can be used for the metallic non-equilibrium systems,

and we consider promising to study its application for non-metallic systems. The use of this method will allow predicting the processes in non-equilibrium systems by calculations, without conducting any experiments; so, it can find practical use in the creation of composite materials, soldering processes and solving of other applied problems.

## 6. CONCLUSION

We carried out the experimental observation of wetting of the solid substrate of steel AISI 201 with liquid tin. The temperature was increased in steps of 25 K, and for each fixed point of dependence, a new drop of tin was supplied on the substrate and examined. The wetting threshold is observed at  $\cong 600$  K on the experimental curve of temperature dependence of the contact angle of wetting of this system. Therefore, decrease in the angle and increase in the work of adhesion corresponds to improved wetting. Further, with the temperature rise, the contact angle begins to increase abnormally and the work of adhesion decreases.

The abnormal effect of the sharp change in the wetting angle depending on temperature at the contact of the solid and liquid phases is described using the quasi-classical approximation of quantum mechanics. According to our ideas, the sharp change in the contact angle is explained by changing ratio of linear dimensions of the barrier and the de Broglie wavelength of the system.

The wetting threshold temperature is defined as the temperature, at which the condition of reflection of a particle with the reduced mass from the potential barrier determined by interaction energy of the contacting phases is satisfied.

The experimental curve of change in the contact angle of the system of tin–steel AISI 201 agrees satisfactorily with the theoretical curve for the tin–iron system. Thus, the proposed method of calculation can be used to find wetting indicators in non-equilibrium melt–solid metal systems.

This work was performed within the research ‘Adhesion Strength of the Galvanic Coatings’ (No. 0121U13278 of the State registration), ‘Development of Plasma Technologies for Strengthening Coatings Used in Extreme Conditions’ (No. 0123U104531 of the State registration).

## REFERENCES

1. M. Malaki, A. F. Tehrani, B. Niroumand, and M. Gupta, *Metals*, **11**, No. 7: 1034 (2021).
2. D. Kumar Rajak, D. D. Pagar, R. Kumar, and C. I. Pruncu, *J. Mater. Res. Technol.*, **8**, No. 6: 6354 (2019).

3. D. Kumar Rajak, D. D. Pagar, P. L. Menezes, and E. Linul, *Polymers*, **11**, No. 10: 1667 (2019).
4. O. V. Sukhova and Yu. V. Syrovatko, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **41**, No. 9: 1171 (2019) (in Russian).
5. O. V. Sukhova and Yu. V. Syrovatko, *J. Phys. Electronics*, **26**, No. 2: 29 (2018).
6. J. Avenet, A. Levy, J.-L. Bailleul, S. L. Corre, and J. Delmas, *Composites A: Appl. Sci. Manufact.*, **138**: 106054 (2020).
7. F. Delannay, L. Froyen, and A. Deruyttere, *J. Mater. Sci.*, **22**: 1 (1987).
8. Y. Wang, C. J. Hansen, C.-C. Wu, E. J. Robinettec, and A. M. Peterson, *RSC Adv.*, **11**: 31142 (2021).
9. C. Bistafa, D. Surblys, H. Kusudo, and Ya. Yamaguchi, *J. Chem. Phys.*, **155**, No. 6: 064703 (2021).
10. R. A. Kutuev, *Adv. Eng. Res.*, **177**: 152 (2018).
11. P. Fiflis, A. Press, W. Xu, D. Andruczyk, D. Curreli, and D. N. Ruzic, *Fusion Eng. Des.*, **89**: 2827 (2014).
12. D. A. Kambolov, A. Z. Kashezhev, R. A. Kutuev, P. K. Korotkov, A. R. Manukyants, M. Kh. Ponezhev, and V. A. Sozaev, *J. Surf. Investigation. X-ray, Synchrotron and Neutron Techniques*, **9**: 636 (2015).
13. N. V. Dalakova, K. M. Elekoeva, A. Z. Kashezhev, A. R. Manukyants, A. D. Prokhorenko, M. Kh. Ponezhev, and V. A. Sozaev, *J. Surf. Investigation. X-ray, Synchrotron and Neutron Techniques*, **8**: 360 (2014).
14. M. Kondo and J. Matsumoto, *Computer Methods Appl. Mech. Eng.*, **385**: 114072 (2021).
15. M. Provenzano, F. M. Bellussi, M. Morciano, E. Rossi, M. Schleyer, P. Asinari, T. Straub, M. Sebastiani, and M. Fasano, *Mater. Des.*, **231**: 112042 (2023).
16. N. Mukai, T. Natsume, M. Oishi, and M. Oshima, *Proc. 18th Int. Joint Conf. on Computer Vision, Imaging and Computer Graphics Theory and Applications (Feb. 19–21, 2023)* (Lisbon: VISIGRAPP: 2023), vol. 1, p. 230.
17. J.-Y. Lu, C.-Y. Lai, I. Almansoori, and M. Chiesa, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **20**: 22636 (2018).
18. J. Y. Lu, Q. Ge, H. Li, A. Raza, and T. J. Zhang, *J. Phys. Chem. Lett.*, **8**, No. 21: 5309 (2017).
19. J. Y. Lu, Q. Ge, A. Raza, and T. J. Zhang, *J. Phys. Chem. C*, **123**, No. 20: 12753 (2019).
20. H. Peng, A. V. Nguyen, and G. R. Birkett, *Molecular Simulation*, **38**, No. 12: 945 (2012).
21. B. Zhang, H. Li, Z. W. Zhu, H. M. Fu, A. M. Wang, C. Dong, H. F. Zhang, and Z. Q. Hu, *Mater. Sci. Technol.*, **29**, No. 3: 332 (2013).
22. S. Mettu, M. Kanungo, and K. Law, *Langmuir*, **29**, No. 34: 10665 (2013).
23. D. Varanasi, K. E. Aldawoudi, P. Baumli, D. Koncz-Horvath, and G. Kaptay, *Arch. Metall. Mater.*, **66**, No. 2: 469 (2021).
24. S. I. Popel, V. N. Kozhurkov, and T. V. Zakharova, *Zashchita Metallov*, **7**, No. 4: 421 (1971) (in Russian).
25. G. V. Beketov and O. V. Shynkarenko, *Him. Fiz. Tehnol. Poverhni*, **13**, No. 1: 3 (2022).
26. V. T. Shipatov and P. P. Seregin, *Theoretical Exp. Chem.*, **8**: 343 (1974).
27. O. V. Sukhova and Yu. V. Syrovatko, *Visnyk ZhDTU*, **82**, No. 2: 189 (2018) (in Ukrainian).
28. D. E. Packham, *Int. J. Adhes. Adhes.*, **16**, No. 2: 121 (1996).

29. F. Hejda, P. Solar, and J. Kousal, *Proc. 19th Annual Conf. Doctoral Students (June 1–4, 2010)* (Prague: WDS: 2010), vol. 3, p. 25.
30. ДСТУ 7538:2014. *Vyznachennya Nitrativ Ionometrychnym Metodom* [Determination of Nitrates by the Ionometric Method] (Kyiv: Minekonomrozvytku of Ukraine: 2015) (in Ukrainian).
31. ДСТУ 4770.1:2007. *Vyznachennya Vmistu Rukhomykh Spoluk Zaliza v Kyslotnyy Vytyazhnyi Metod Atomno-Adsorbtsiynoyi Spektrofotometriyi* [Determination of the Content of Mobile Iron Compounds in the Acid Extract by the Method of Atomic Adsorption Spectrophotometry] (Kyiv: Derzhspozhyvstandart of Ukraine: 2007) (in Ukrainian).
32. ДСТУ 8899:2019. *Stal'. Metod Rentgenofluorestsentnoho Analizu* [Steel. X-Ray Fluorescence Analysis Method] (Kyiv: UkrNDNTs: 2021) (in Ukrainian).
33. L. D. Landau and L. M. Lifshitz, *Quantum Mechanics: Non-Relativistic Theory* (Oxford: Pergamon Press: 1977).
34. E. Ph. Shtapenko and Yu. V. Syrovatko, *Proc. All-Ukrainian Scientific and Technical Conf. 'Science and Metallurgy' (November 14–16, 2023)* (Dnipro: Iron and Steel Institute N.A.S. of Ukrainian: 2023), p. 51 (in Ukrainian).
35. D. A. Kambolov, A. Z. Kashezhev, R. A. Kutuev, A. R. Manukyants, M. Kh. Ponegev, V. A. Sozaev, and A. Kh. Shermetov. *J. Surf. Investigation. X-ray, Synchrotron and Neutron Techniques*, **10**: 1276 (2016).
36. B. B. Alchagirov and K. B. Khokonov, *High Temp.*, **32**, No. 4: 553 (1994).
37. F. Villa, M. Marengo, and J. D. Coninck, *Sci. Rep.*, **8**: 6549 (2018).





PACS numbers: 68.47.Gh, 75.30.Cr, 81.05.Ni, 81.40.-z, 81.65.Kn, 82.45.Bb

## **The Effect of the Specific Magnetic Susceptibility of the 06XH28MTД Alloy (Similar to AISI 904L Steel) on Its Corrosion Behaviour in the Circulating Water of Enterprises**

A. V. Dzhus, O. E. Narivskiy\*, G. V. Snizhnoi, T. V. Pulina,  
and V. L. Snizhnoi\*\*

*Zaporizhzhia Polytechnic National University,  
64 Zhukovs'ky Str.,  
UA-69063 Zaporizhzhia, Ukraine*

*\*LLC 'Ukrspetsmash',  
7 Haharina Str.,*

*UA-71100 Berdiansk, Ukraine*

*\*\*Zaporizhzhia National University,  
66 Zhukovs'ky Str.,  
UA-69600 Zaporizhzhia, Ukraine*

The article investigates the effect of the specific magnetic susceptibility  $\chi_0$  of 06XH28MTД alloy (similar to AISI 904L steel) on its corrosion behaviour in recycled water of enterprises, which most often has a pH of 4–8 and a chloride concentration of up to 600 mg/l. Under such conditions, heat exchangers made of this alloy melt can be subject to pitting. Their resistance to pitting corrosion is estimated by means of the critical temperatures (CPT) in model-recycled water with the following parameters. In particular, it has been found that the chlorides' concentration within them has a more intense effect on the alloy CPT than their pH, since it increases up to 8°C with an increase in pH from 4 up to 8 and up to 11°C with a decrease in chlorides' concentration from 600 down to 350 mg/l. It is found that, in the model recycled water with pH 4 and chlorides' concentration of 350 mg/l, the CPT of the alloy decreases from 53°C down to 46°C, and with chlorides' concentration of 600 mg/l from

---

Corresponding author: Anna Vyacheslavivna Dzhus  
E-mail: Anna-92@ukr.net

Citation: A. V. Dzhus, O. E. Narivskiy, G. V. Snizhnoi, T. V. Pulina, and V. L. Snizhnoi, The Effect of the Specific Magnetic Susceptibility of the 06XH28MTД Alloy (Similar to AISI 904L Steel) on Its Corrosion Behaviour in the Circulating Water of Enterprises, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **46**, No. 8: 739–753 (2024). DOI: [10.15407/mfint.46.08.0739](https://doi.org/10.15407/mfint.46.08.0739)

42°C down to 38°C with an increase in its parameter  $\chi_0$  from 2.86 m<sup>3</sup>/kg up to 3.09 m<sup>3</sup>/kg. However, its further increase up to 3.38 m<sup>3</sup>/kg contributes to the elevation of the CPT up to 49°C in media with pH 4 and 350 mg/l and up to 40°C with pH 4 and 600 mg/l. This corrosion behaviour of the alloy is due to the synergistic effect of the alloy high  $\chi_0$ , the maximum content of titanium nitrides and sulphides, and the characteristic features of the selective dissolution of  $\Delta\text{Cr}$ ,  $\Delta\text{Ni}$  and  $\Delta\text{Fe}$  from pits. In particular, under such conditions, they are stable and develop steadfastly, since the coefficients of selective dissolution of Cr  $Z_{\text{Cr}} < 1$  and Ni  $Z_{\text{Ni}} > 1$ .

**Key words:** resistance of 06XH28MДТ alloy to pitting, specific magnetic susceptibility of 06XH28MДТ alloy, selective dissolution of base metals from pits, chloride-containing recycled water.

У статті досліджено вплив питомої магнетної сприйнятливості  $\chi_0$  ступу 06XH28MДТ (аналог криці AISI 904L) на його корозійну поведінку в оборотних водах підприємств, які найчастіше мають рН 4–8 і концентрацію хлоридів до 600 мг/л. За таких умов теплообмінники з цього ступу можуть піддаватися пітінгуванню (точковій корозії). Їхній опір пітінгуванню оцінено за критичними температурами (КТП) в модельних оборотних водах з такими параметрами. Зокрема, встановлено, що концентрація хлоридів у них інтенсивніше впливає на КТП ступу, ніж їхній показник рН, оскільки КТП зростає до 8°C зі збільшенням рН від 4 до 8 та до 11°C з пониженням концентрації хлоридів від 600 до 350 мг/л. З'ясовано, що в модельних оборотних водах із рН 4 та концентрацією хлоридів у 350 мг/л КТП ступу знижується від 53°C до 46°C, а з 600 мг/л — від 42°C до 38°C зі збільшенням його параметра  $\chi_0$  від 2,86 м<sup>3</sup>/кг до 3,09 м<sup>3</sup>/кг. Але подальше його зростання до 3,38 м<sup>3</sup>/кг сприяє росту КТП до 49°C у середовищі з рН 4 і 350 мг/л та до 40°C — з рН 4 і 600 мг/л. Таку корозійну поведінку ступу зумовлено синергетичним впливом високого значення параметра  $\chi_0$  ступу, максимальним вмістом у ньому нітрідів і сульфідів Титану та характерними особливостями селективного розчинення  $\Delta\text{Cr}$ ,  $\Delta\text{Ni}$  і  $\Delta\text{Fe}$  із пітінгів (раковин на виливку). Зокрема, за таких умов вони є стабільними та розвиваються стабільно, оскільки коефіцієнти селективного розчинення Cr  $Z_{\text{Cr}} < 1$ , а Ni —  $Z_{\text{Ni}} > 1$ .

**Ключові слова:** опір ступу 06XH28MДТ пітінгуванню, парамагнетна сприйнятливості ступу 06XH28MДТ, селективне розчинення основних металів із пітінгів, хлоридовмісні оборотні води.

*(Received 15 November, 2023; in final version, 11 April, 2024)*

## 1. INTRODUCTION

Alloy 06XH28MДТ (similar to AISI 904L steel) has high corrosion resistance in many aggressive media, in particular at temperatures up to 80°C in sulphuric acid of various concentrations, but it is subject to intercrystalline corrosion in 55% acetic and phosphoric acid. It is used to make castings of mining and metallurgical equipment parts, welded

construction of boilers, heat exchangers, pipelines, tanks, equipment for the production of complex mineral fertilisers, coils of tubular furnaces for ammonia, hydrogen, ethylene, carbon disulfide production plants, *etc.* [1, 2]. This alloy and its similars AISI 904L (USA), Z1NCDU 31-27-03 (France), SCS23 (Japan) are often used in the production of heat exchange elements for plate-like heat exchangers made of cold-rolled metal with a thickness of 0.3 to 1.0 mm, which are used in the production of sulphuric, hydrofluoric, orthophosphoric acid, *etc.* At the same time, recirculating systems with water are used to cool the process product in these industries. It is known [3–5] that, under such conditions of acid production, heat exchanger plates on the side of recycled water can be subjected to pitting and crevice corrosion under the influence of chloride ions present in it. Many scientific studies the evaluation and prediction of pitting corrosion resistance of heat exchangers made of AISI 321, 12X18H10T [6], AISI 304, 08X18H10 [7], AISI 316 [8], AISI904L, 06XH28MДТ have been devoted [9, 10]. They found that it mainly depends on the parameters of the chloride-containing media (pH, chloride concentration) and, to a lesser extent, on their structural heterogeneity and Cr content. At the same time, paper [11] established a correlation between the corrosion losses of AISI 304, AISI 321 steels and 06XH28MДТ alloy and their specific magnetic susceptibility, where the possibility of using this indicator to assess the pitting corrosion resistance of these construction materials in chloride-containing media has been considered. Therefore, the relationship between the critical pitting temperatures (CPT), corrosion losses of metals  $\Delta\text{Cr}$ ,  $\Delta\text{Fe}$ ,  $\Delta\text{Ni}$  from pits on the surface of 06XH28MДТ alloy in model recycled water and its specific magnetic susceptibility has been investigated.

## 2. EXPERIMENTAL/THEORETICAL DETAILS

Five industrial melts of 06XH28MДТ alloy have been studied. Their CPT, chemical composition (Table 1), and structural heterogeneity in [5, 9, 10] have been investigated.

The value of the specific magnetic susceptibility  $\chi_0$  in the saturation field has been determined experimentally using automated magnetometric equipment such as Faraday scales [11]. The values of  $\chi_0$  for five melts of 06XH28MДТ alloy obtained earlier in [12] are given in Table 2.

The critical pitting temperatures of the 06XH28MДТ alloy in model-recycled water with a pH of 4–8 and a chloride concentration from 350 mg/l up to 600 mg/l have been determined [9]. Such water parameters of recycling systems of enterprises are most often encountered during the operation of heat exchangers [4]. The corrosion losses of the main metals from stable pitting  $\Delta\text{Cr}$ ,  $\Delta\text{Ni}$ ,  $\Delta\text{Fe}$  using the methods of [13–15] in model recycled water with a pH of 4–8 and a chloride con-

**TABLE 1.** Chemical composition of 06XH28MДT alloy (similar to AISI 904L steel).

Melt number	Content of alloying elements, % wt.									
	C	Si	Mn	Cr	Ni	Mo	Cu	Ti	S	P
1	0.050	0.60	0.32	24.31	27.39	2.90	2.75	0.79	0.006	0.029
2	0.067	0.57	0.46	22.68	27.65	2.78	2.68	0.59	0.005	0.027
3	0.068	0.55	0.54	21.84	27.45	2.55	2.60	0.55	0.004	0.038
4	0.048	0.62	0.57	22.67	27.73	2.56	2.53	0.67	0.006	0.028
5	0.050	0.57	0.31	23.46	27.51	2.51	2.78	0.89	0.004	0.032

centration 300 mg/l and 600 mg/l have been determined.

### 3. RESULTS AND DISCUSSION

The analysis of the dependencies between the CPT of 06XH28MДT alloy and the pH of model recycled water showed that they increase with an increase in this indicator regardless of the chloride content (Fig. 1). In particular, it has been found that in model recycled waters with a chloride concentration of 600 mg/l, the CPT of melts Nos. 2 and 4 increases by 6°C with an increase in the pH of model-recycled waters from 4 up to 8. At the same time, the CPT of melts No. 6 in model recycled waters with pH 7, 8 and No. 2 with pH 4, 5 were the same (44°C and 42°C, respectively). This is most likely due to a decrease in the hydrogen ionisation overvoltage on Mo and Ti carbides in melt No. 2 in low acidic chloride-containing solutions and the ‘inhibition’ of the alloy’s CTP increase with increasing pH, since it has a higher Mo and C content than No. 4 (Table 1).

And in melt No. 4, the probability of precipitation of Mo and Ti carbides from the austenite solid solution is very low, since it contains only 0.048% wt. of carbon (Table 1), which is less than its maximum solubility (0.05% wt. at room temperature [15]). At the same time, molybdenum and titanium carbides are characterised by a very low hydrogen overvoltage, which, under conditions of hydrogen depolarisation corrosion, accelerates cathodic reactions and shifts the corrosion potential of steel or alloy in the positive direction, increasing the speed

**TABLE 2.** Specific magnetic susceptibility of 06XH28MДT alloy.

Melt number	1	2	3	4	5
$\chi_0, \text{m}^3/\text{kg}$	2.95	2.86	3.38	3.09	2.96

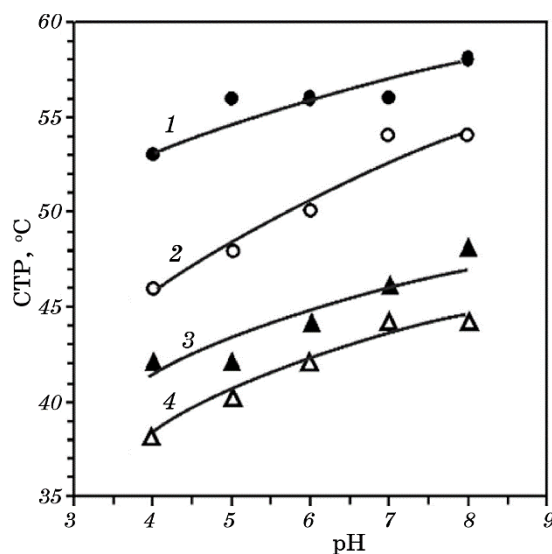


Fig. 1. Dependence of the CPT of 06XH28MДТ alloy (curves 1, 3 are melt 2, curves 2, 4 are melt 4) on the pH of model recycled water with a chloride concentration of 350 mg/l (curves 1 and 2) and 600 mg/l (curves 3 and 4).

of anodic processes [17].

With a decrease in the chloride concentration in the model recycled water to 350 mg/l, a significant increase in the CPT of the 06XH28MДТ alloy has been found (Fig. 1). This is consistent with the data of papers [6, 7, 9, 10, 18–23]. It has been found that the CPT of melt No. 2 increased by 5°C and No. 4 by 8°C with an increase in the pH of the model recycled water from 4 up to 8. At the same time, it should be noted that, in the model-recycled water with pH 4, the CPT of melt No. 4 increased by 8°C, and with pH 8 by 10°C with a decrease in its chloride concentration from 600 mg/l down to 350 mg/l (Fig. 1). The same tendency for melt No. 2 has been observed, in particular, in the model-recycled water with pH 4, its CPT increased by 11°C, and with pH 8 up to 10°C with a decrease in the chloride concentration in the media from 600 mg/l down to 350 mg/l (Fig. 1).

Summarising the above-mentioned ones, it can be noted that, in the studied model-recycled waters with pH 4–8 and chloride concentrations of 350 mg/l and 600 mg/l, the influence of the last parameter on the CTP of 06XH28MДТ alloy is more significant than that characterising its acidity. In addition, it is higher in melt No. 2 in model recycled water with pH 4, and No. 4 with pH 8. This is most likely due to the higher content of Mo and Cr in melt No. 2 than in No. 4 (Table 1), since Mo together with Cr form mixed oxides in the passive film that are more corrosion-resistant than chromium oxides [22]. The im-

provement of the protective properties of oxide films under conditions of alloy alloying with Mo is due to the adsorption of  $(\text{MoO}_4)^{-2}$  ions on its surface, formed as a result of oxidative dissolution of Mo from the alloy and the squeezing out of chloride ions from its surface [22, 23]. In addition, such an effect of Mo on the pitting corrosion resistance of stainless steels and alloys is mainly observed in low acidic and close to neutral chloride-containing media, since these processes are associated with the adsorption of chlorine ions and  $(\text{MoO}_4)^{-2}$  on the surface of steels and alloys [22].

Analysis of the data from paper [9] showed that the volume of titanium nitrides and sulphides does not affect the CPT of the 06XH28MДТ alloy in model recycled waters with pH 4–8 and chloride concentration from 350 mg/l up to 600 mg/l, since they are 0.1427 and 0.0036% vol., respectively, and in the melt No. 4 and 5—0.1692, 0.003% vol. and 0.0931, 0.0036% vol., respectively. It is obvious that the atomic-electronic state of austenite may have a greater influence on the activation of metals in the vicinity of these inclusions by chloride ions in model recycled water than the imperfections of the structure in these places. The specific magnetic susceptibility characterises the atomic-electronic state of the austenitic matrix of steels and alloys [12], so we further investigated the correlation between the CPT of the 06XH28MДТ alloy and its specific magnetic susceptibility (Fig. 2).

According to the results of the analysis (Fig. 2), it has been found

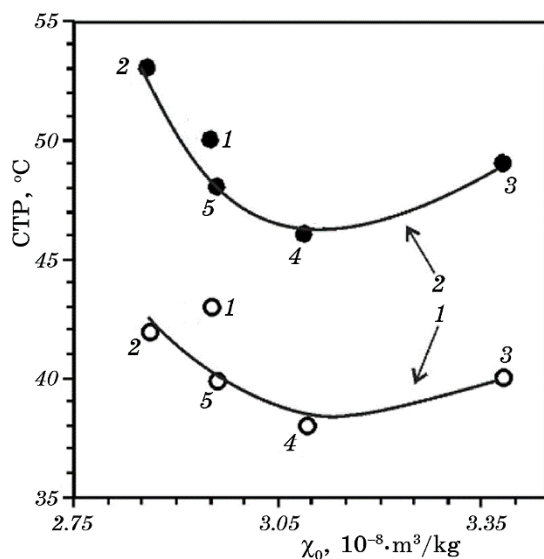


Fig. 2. Relationship between the CPT of 06XH28MДТ alloy and its specific magnetic susceptibility in model-recycled water with pH 4 and chloride concentration of 350 mg/l (curve 1) and 600 mg/l (curve 2).

that in the model recycled water with pH 4 and chloride concentration of 350 mg/l, the CPT of the 06XH28MДТ alloy intensively decreased from 53°C melt No. 2 down to 46°C melt No. 4 with an increase in their  $\chi_0$  from 2.86 m<sup>3</sup>/kg melt No. 2 up to 3.09 m<sup>3</sup>/kg melt No. 4 (Table 2), but then its rapid growth up to 49°C melt No. 3 with an increase in its  $\chi_0$  up to 3.38 m<sup>3</sup>/kg has been observed (Table 2). It should be noted that in the model recycled water with pH 4 and a chloride concentration of 600 mg/l, the same dependence between the CPT of the 06XH28MДТ alloy and its  $\chi_0$  has been found (Fig. 2). At the same time, the intensity of the decrease and increase in its CPT with an increase in the value of  $\chi_0$  was somewhat lower (Fig. 2). This may indicate the presence of a correlation between the chlorides' concentration in the model-recycled water and the ability to absorb the chloride ions on the surface of the alloy, depending on the atomic and electronic state of its austenitic matrix.

It should be noted that in the model recycled water with pH 4 and chloride concentration of 600 mg/l, melts No. 5 and No. 3 have the same CPT (40°C), but different values of the  $\chi_0$  parameter (2.96 m<sup>3</sup>/kg and 3.38 m<sup>3</sup>/kg, respectively (Table 2)). At the same time, melt No. 5 contains more Cr, Ni, Cu, and Ti than No. 3 (Table 1) with almost the same Mo content (2.51% wt. and 2.55% wt., respectively). However, the volume of titanium nitrides (0.1918% wt.) and sulphides (0.0043% wt.) in melt No. 3 is higher than in No. 5 (0.0931% wt. and 0.0036% wt., respectively). It turns out that these inclusions in the 06XH28MДТ alloy compensate for the lower content of Cr [6, 7, 12, 24, 25], Ni [26, 27], Mo [28–30], Cu [29] and Ti [31] in the melt No. 3 in terms of its resistance to pitting corrosion in chloride-containing media, since it is known [24–31] that these alloying elements in steels and alloys increase their pitting corrosion resistance. This is consistent with the data of papers [5, 9] and [24], which mention the positive effect of carbides in stainless steels on their pitting resistance in chloride-containing media due to an increase in hydrogen ionisation over-voltage on them in acidic and low acidic solutions.

The synergistic effect of the parameter  $\chi_0$  of the 06XH28MДТ alloy and the volume of inclusions in it on its CPT in model recycled waters has been established above, so the characteristic features of the selective dissolution of  $\Delta\text{Cr}$ ,  $\Delta\text{Ni}$  and  $\Delta\text{Fe}$  from pitting in the vicinity of these inclusions (Fig. 3), depending on this integral alloy characteristic ( $\chi_0$ ), are of scientific and technical interest.

The analysis of the relationship between  $\Delta\text{Fe}$  of the 06XH28MДТ alloy from pitting and its  $\chi_0$  showed that  $\Delta\text{Fe}$  intensively increases from  $783 \cdot 10^{-6}$  mg melt No. 2 up to  $3138 \cdot 10^{-6}$  mg melt No. 1 with an increase in the  $\chi_0$  parameter from 2.86 m<sup>3</sup>/kg melt No. 2 up to 2.95 m<sup>3</sup>/kg melt No. 1 (Fig. 4). This is most likely due to the higher content of Cr (24.31% wt.), Mo (2.9% wt.), Cu (2.75% wt.), Ti (0.79% wt.) (Table

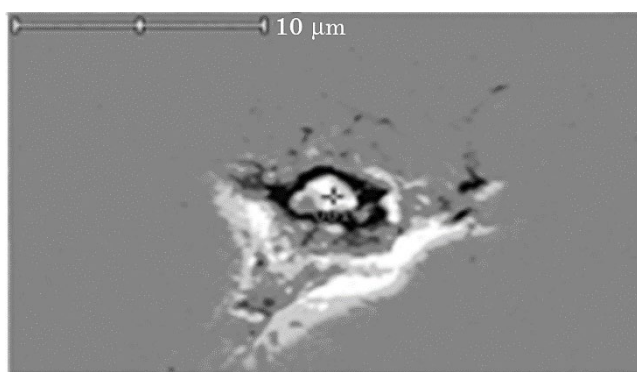


Fig. 3. Pitting nucleation in the vicinity of an inclusion ( $\times 600$ ).

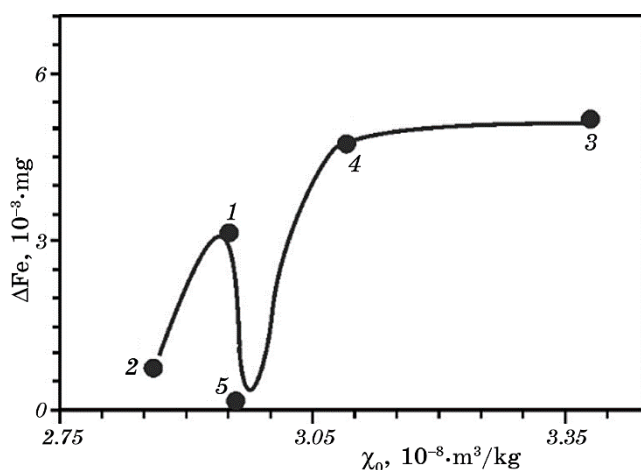
1), the volume of nitrides (0.1711% wt.) and sulphides (0.0091% wt.) of titanium [9] in the melt No. 1 than in No. 2 (22.68, 2.71, 2.68, 0.59% wt. (Table 1), 0.1427 and 0.0036% vol. [9], respectively). Further, a rapid drop in  $\Delta Fe$  from  $3138 \cdot 10^{-6}$  mg in the melt No. 1 down to  $111 \cdot 10^{-6}$  mg in the melt No. 5 with an increase in  $\chi_0$  of the alloy from  $2.95 \text{ m}^3/\text{kg}$  in the melt No. 1 up to  $2.96 \text{ m}^3/\text{kg}$  in the melt No. 5 has been recorded (Fig. 4). Obviously, this is due, first of all, to a decrease in the volume of titanium nitrides and sulphides in the melt No. 5 down to 0.0931% vol. and 0.0036% vol., respectively [9], and Cr and Mo down to 23.4% wt. and 2.51% wt. (Table 1), respectively (Fig. 4).

After that, it has been found that the  $\Delta Fe$  of the alloy from pitting rapidly increased from  $112 \cdot 10^{-6}$  mg melt No. 5 up to  $4651 \cdot 10^{-6}$  mg melt No. 4 and  $5155 \cdot 10^{-6}$  mg melt No. 3 with an increase in their  $\chi_0$  parameter from  $2.96 \text{ m}^3/\text{kg}$  melt No. 5 up to  $3.09 \text{ m}^3/\text{kg}$  melt No. 4 and  $3.38 \text{ m}^3/\text{kg}$  melt No. 3 (Table 2). Most likely, this trend is due to the lowest content of Cr, Mo, Cu in these melts (Table 1) and the largest volume of inclusions, in particular in melts 3 and 4 of nitrides 0.1918% vol. and 0.1692% vol. and sulphides 0.0043% vol. of titanium [9].

Summarising the above, it turns out that the lower the pitting re-passivation ability provided by Cr and Mo, more intense the metal ionisation in them, which is 'inhibited' by Cu, shifting the pitting potential of the alloy to the positive side, and the more imperfect the austenite structure in the vicinity of the inclusions, the more intense the selective dissolution of iron atoms from the pits on the surface of the 06XH28MДТ alloy.

The analysis (Figs. 4, 5) showed that the corrosion losses  $\Delta Cr$  from pitting of melts Nos. 2, 1, 5 of 06XH28MДТ alloy and their index  $\chi_0$  have the same relationship as between  $\Delta Fe$  and  $\chi_0$ . Thus, it can be assumed that the mechanisms of influence of alloy alloying elements and

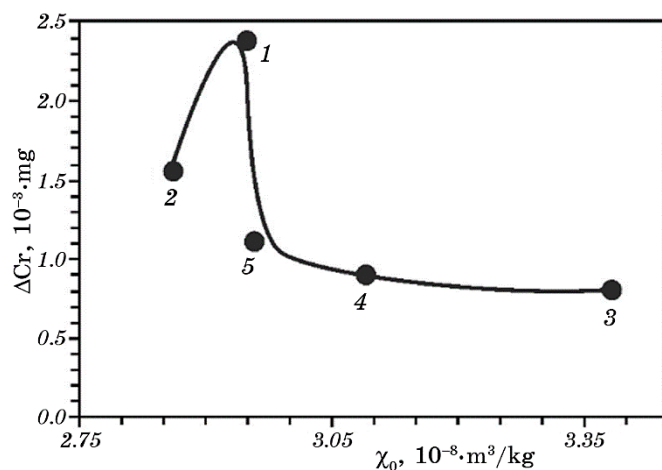




**Fig. 4.** Dependence between corrosion losses  $\Delta\text{Fe}$  from pitting on the surface of 06XH28MДТ (numbers near the dots are the melts numbers) alloy and its specific magnetic susceptibility  $\chi_0$  of austenite in model recycled water with pH 4 and chloride concentration of 600 mg/l.

its structure components on  $\Delta\text{Cr}$  from pitting are the same as those on  $\Delta\text{Fe}$  mentioned above. However, with an increase in the  $\chi_0$  of the studied alloy from 2.96 m<sup>3</sup>/kg melt No. 5 up to 3.09 m<sup>3</sup>/kg melt No. 4 and 3.38 m<sup>3</sup>/kg No. 3 (Table 2), a slow decrease in  $\Delta\text{Cr}$  from 1109·10<sup>-6</sup> mg of No. 5 down to 900·10<sup>-6</sup> mg of No. 4 and 796·10<sup>-6</sup> mg of No. 3 has been observed (Fig. 5). This feature of the selective dissolution of  $\Delta\text{Cr}$  and  $\Delta\text{Fe}$  from the pittings of melts Nos. 3 and 4 of 06XH28MДТ alloy is inherent in the selective dissolution of atoms of these metals from stable pittings. Under such conditions, iron atoms diffuse in the nanovolumes of the alloy austenite solid solution to their surface, and Cr atoms—in the opposite direction, which contributes to the reorganization of metal nanovolumes in their vicinity with the emergence of nonequilibrium vacancies that diffuse into its volume, where they coagulate and form pores [32–34].

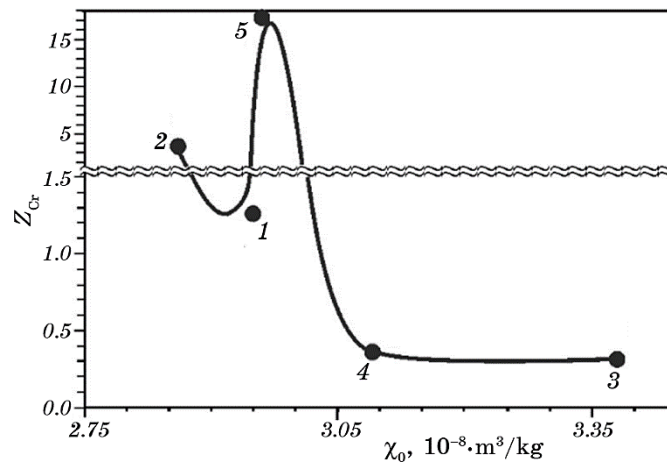
At the same time, according to [35], the less thermodynamically stable alloy components Cr and Mn than Fe dissolve selectively and accelerate its dissolution. At the same time, Cu, which is more thermodynamically stable than Fe, accumulates on the alloy surface and slows down the dissolution of Fe [36]. This is consistent with the results of these studies, in particular, in the melts Nos. 1, 2, 5 of the 06XH28MДТ alloy, the largest amount of Cu (2.75, 2.68, and 2.78% wt., respectively) and they susceptible to pitting corrosion with the formation of metastable pits on their surface, since their coefficients of selective dissolution of Cr from pittings  $Z_{\text{Cr}} > 1$  (1.26, 3.75, and 17.5, respectively; see Fig. 6). This shows that under such conditions,



**Fig. 5.** Dependence of corrosion losses  $\Delta\text{Cr}$  from pitting on the 06XH28MДТ (numbers near the dots are the melts numbers) alloy surface on its specific magnetic susceptibility  $\chi_0$  of austenite in model-recycled water with pH 4 and chloride concentration of 600 mg/l.

chromium dissolves more intensively from pittings. This trend, as mentioned above, is associated with the accumulation of copper on their surface.

Analysis of the data (Fig. 6, Tables 1, 2) and the volume of inclusions in the melts Nos. 1–5 of 06XH28MДТ alloy [9] showed that metastable pittings on their surface is formed in a chloride-containing me-



**Fig. 6.** Dependence of the coefficient of chromium selective dissolution from pitting ( $Z_{\text{Cr}}$ ) on the 06XH28MДТ (numbers near the dots are the melts numbers) alloy surface of and its specific magnetic susceptibility  $\chi_0$  of austenite.

dia with a pH of 4 and a chloride concentration of 600 mg/l, which can be formed on the surface of melt exchangers from recycled water sludge, at volumes of titanium nitride and sulphide up to 0.1692% vol. and 0.0043% vol., respectively, the value of  $\chi_0$  from 2.86 m<sup>3</sup>/kg up to 3.09 m<sup>3</sup>/kg, Cr content up to 22.67% wt., Cu more than 2.6% wt. Other alloy parameters mentioned above contribute to the formation of stable pittings on its surface under the same test conditions.

The data analysis (Fig. 7) showed that the dependence of  $\Delta Ni$  of the 06XH28MДТ alloy from pittings on its  $\chi_0$  parameter is the same as that of  $\Delta Cr$  ( $\chi_0$ ) (Fig. 5). Thus, the mechanisms of influence of the parameter  $\chi_0$  on  $\Delta Ni$  from pits are similar to its influence on  $\Delta Cr$ , which were mentioned above.

At the same time, it should be noted that under such test conditions,  $\Delta Ni$  of the alloy from pittings varied from  $3748 \cdot 10^{-6}$  mg melt No. 3 up to  $8406 \cdot 10^{-6}$  mg of melt No. 5 (Fig. 7), and  $\Delta Fe$  from  $112 \cdot 10^{-6}$  mg melt No. 5 up to  $5155 \cdot 10^{-6}$  mg of melt No. 3 (Fig. 5). Because of this, the coefficients of selective chromium dissolution from pittings  $Z_{Cr}$  of melts Nos. 3 and 5 were 0.31 and 17.5, respectively (Fig. 6), and  $Z_{Ni}$  is 1.16 and 75.3, respectively (Fig. 8). It turns out that melt No. 3 of the 06XH28MДТ alloy susceptible to pitting corrosion with the formation of stable pits, and No. 5—metastable pittings. In addition, in melt No. 3, the intensity of metal dissolution from pitting increased in the following range:  $\Delta Cr$ ,  $\Delta Fe$ , and  $\Delta Ni$ . As a result, stable pittings grew slowly, since the main component of the alloy, iron, dissolved more slowly than nickel, which contributed to a decrease in the number of

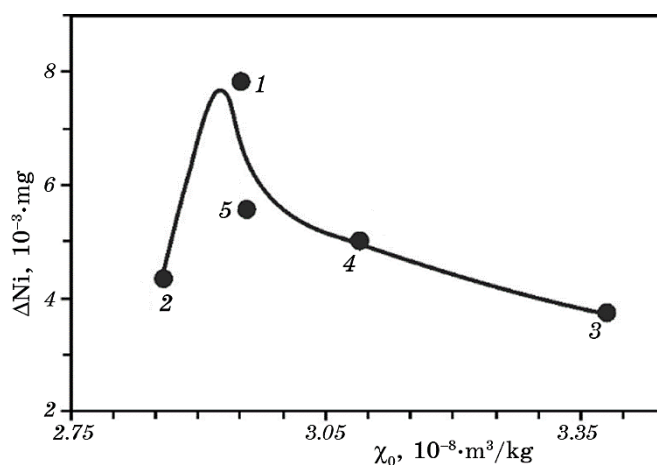
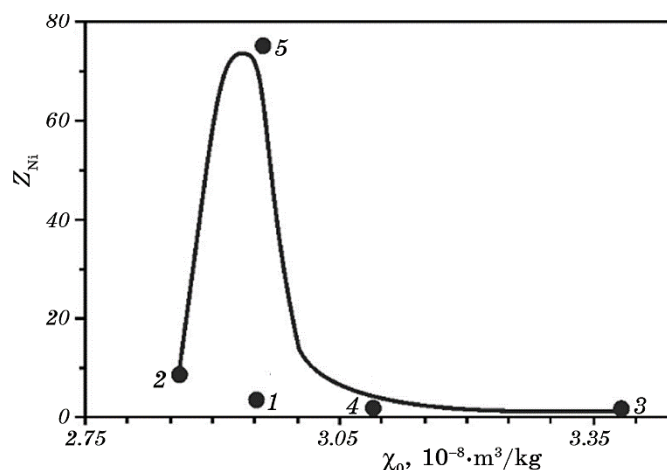


Fig. 7. Dependence of corrosion losses  $\Delta Ni$  from pitting on the 06XH28MДТ (numbers near the dots are the melts numbers) alloy surface and its specific magnetic susceptibility  $\chi_0$  of austenite in model recycled water with pH 4 and chloride concentration of 600 mg/l.



**Fig. 8.** Dependence between the nickel selective dissolution coefficient from pitting  $Z_{\text{Ni}}$  on the 06XH28MДT (numbers near the dots are the melts numbers) alloy surface and its specific magnetic susceptibility  $\chi_0$  of austenite.

nonequilibrium vacancies and corrosion pores in the vicinity of the pittings, as mentioned in [31–33]. However, the intensity of metal dissolution from pittings in the following range increased in the melt No. 5:  $\Delta\text{Fe}$ ,  $\Delta\text{Cr}$ , and  $\Delta\text{Ni}$ . This contributed to the solid-phase diffusion of chromium atoms to their surface and the repassivation of metastable pittings due to the formation of dense chromium containing oxide film on their surface formed in the process of counter-diffusion of chromium and oxygen atoms.

Summarising the above-mentioned ones, it can be noted that in the studied model recycled waters, the effect of chloride concentration on the CPT of 06XH28MДT alloy is greater than their pH. This tendency is most pronounced in a low acidic media, which is due to the formation of dense Cr and Mo containing oxide films on their surface, which effectively counteract the formation of pittings. At the same time, the CPT of an alloy decreases with an increase in its specific magnetic susceptibility, and, at a high values of  $\chi_0$  and the volume of titanium nitrides and sulphides in the alloy, its CPT can increase that is most likely due to an increase in the hydrogen ionisation overvoltage on inclusions, in the vicinity of which pittings are formed in low acidic model-recycled water and a change in the characteristics of selective dissolution of  $\Delta\text{Cr}$ ,  $\Delta\text{Ni}$  and  $\Delta\text{Fe}$  from pittings. In particular, pitting with the formation of metastable pittings on their surface at low values of  $\chi_0$  is characteristic of melts Nos. 1, 2, 5, and stable pitting with a maximum value of  $\chi_0$  is inherent in melts Nos. 3, 4. At the same time, the coefficients  $Z_{\text{Cr}}$  and  $Z_{\text{Ni}}$  decrease with an increase in the parameter  $\chi_0$  that may indicate an intensive growth of stable pitting.

#### 4. CONCLUSION

According to the results of the study, it has been found that in model-recycled waters with a chloride concentration of 350 mg/l and 600 mg/l, the CPT of the 06XH28M $\Pi$ T alloy increases by 5–8°C with an increase in their pH from 4 up to 8. At the same time, they increase by 10–11°C with a decrease in the chloride content in the media from 600 mg/l down to 350 mg/l, regardless of their pH in the studied interval. It has been found that in model recycled waters with pH 4 and a chloride concentration of 350 mg/l, the CPT of the alloy decreases from 53°C down to 46°C, and with 600 mg/l from 42°C down to 38°C with an increase in its specific magnetic susceptibility  $\chi_0$  of austenite from 2.86 m<sup>3</sup>/kg up to 3.09 m<sup>3</sup>/kg. A further increase in the alloy  $\chi_0$  parameter up to 3.38 m<sup>3</sup>/kg contributes to an increase in its CPT up to 49°C in a media with pH 4 and 350 mg/l and up to 40°C with pH 4 and 600 mg/l. This tendency is due to the synergistic effect of the alloy  $\chi_0$  parameter, the high content of titanium nitrides and sulphides in it, and the characteristic features of the selective dissolution of  $\Delta$ Cr,  $\Delta$ Ni, and  $\Delta$ Fe from pitting. In particular, it is shown that the highest content of these inclusions in the alloy and the highest value of the parameter  $\chi_0$  (3.09 m<sup>3</sup>/kg, 3.38 m<sup>3</sup>/kg) is inherent in its pitting with the formation of stable pitting, so the coefficients of selective dissolution of chromium from them are less than one, and  $Z_{Ni} > 1$ , which is characteristic of their slow growth.

#### REFERENCES

1. G. Ya. Vorob'eva, *Korrozionnaya Stoykost' Materialov v Agressivnykh Sredakh Khimicheskikh Proizvodstv* [Corrosion Resistance of Materials in Aggressive Environments of Chemical Industries] (Moskva: Khimiya: 1985) (in Russian).
2. C. E. Torres, T. E. dos Santos, and V. F. C. Lins, *Revista Matéria (Rio de Janeiro)*, **25**, No. 2: e-12620 (2020).
3. O. E. Narivs'kyi, *Mater. Sci.*, **41**: 122 (2005).
4. O. E. Narivs'kyi, *Mater. Sci.*, **43**: 124 (2007).
5. A. Narivskiy, R. Atchibayev, A. Muradov, K. Mukashev, and Y. Yar-Mukhamedov, *Int. Multidisciplinary Sci. GeoConference Surveying Geology and Mining Ecology Management SGEM 2018 (July 2–8, 2018, Albena)*, p. 267.
6. O. E. Narivskiy, S. B. Belikov, S. A. Subbotin, and T. V. Pulina *Mater. Sci.*, **57**: 291 (2021).
7. O. E. Narivskiy, S. A. Subbotin, T. V. Pulina, and M. S. Khoma, *Mater. Sci.*, **58**: 41 (2022).
8. L. T. Roto and C. A. Loto, *Mater. Research Express*, **6**: 086516 (2019).
9. O. E. Narivs'kyi and S. B. Belikov, *Mater. Sci.*, **44**: 573 (2008).
10. A. Dzhus, S. Subbotin, T. Pulina, S. Leoshchenko, and G. Sniznoi, *Proc. 23<sup>rd</sup> International Multidisciplinary Scientific GeoConference SGEM 2023 (July 3–9, 2023, Albena)*, p. 25.

11. H. V. Snizhnoi and Ye. L. Zhavzharov, *Visnyk NTUU 'KPI'. Seriya Radio-tekhnika. Radioaparatobuduvannya*, No. 49: 136 (2012) (in Ukrainian).
12. G. V. Snizhnoi, *Mater. Sci.*, **49**: 341 (2013).
13. *MVV No. 081/12-0114-03 Poverkhnevi, Pidzemni ta Zvorotni Vody. Metodyka Vykonnannya Vymiryuvan' Masovoyi Kontsentratsiyi Khromu Zahal'noho, Khromu (IV) ta Khromu (III) Ehkstraktsiyno-Fotokolorometrychnym z Dyfenilkarbazidom* [MIM No. 081/12-0114-03 Surface Groundwater and Return Water. Methodology for Measuring the Mass Concentration of Total Chromium, Chromium (IV) and Chromium (III) by Extraction-Photocolometric Method with Diphenylcarbazide] (Kyiv: Ministry of Environmental Protection of Ukraine: 2004) (in Ukrainian).
14. *MVV No. 081/12-0178-05 Poverkhnevi, Pidzemni ta Zvorotni Vody. Metodyka Vykonnannya Vymiryuvan' Masovoyi Kontsentratsiyi Nikelyu Fotokolorometrychnym Metodod* [MIM No. 081/12 - 0178-05 Surface Groundwater and Return Water. Methodology for Measuring the Mass Concentration of Nickel by Photocolometric Method] (Kyiv: Ministry of Environmental Protection of Ukraine: 2005) (in Ukrainian).
15. *KND 2011.1.4.034-95 Metrolohichne Zabezpechennya. Metodyka Fotokolorometrychnoho Vyznachennya Zahal'noho Zaliza z Ortofenantrolinom v Poverkhnevyykh i Stichnykh Vodakh* [GRD 2011.1.4.034-95 Metrological Support. Methodology for Photocolometric Determination of Total Iron with Orthophenanthroline in Surface and Waste Water] (Kyiv: Ministry of Environmental Protection of Ukraine: 1995) (in Ukrainian).
16. M. I. Freyman, I. I. Reformatskaya, and T. P. Markova, *Zashchita Metallov*, **27**, No. 4: 617 (1991) (in Russian).
17. I. I. Reformatskaya and A. N. Sul'zhenko, *Zashchita Metallov*, **34**, No. 5: 503 (1998) (in Russian).
18. G. T. Burstein and J. J. Moloney, *Electrochem. Commun.*, **6**: 1037 (2004).
19. H. P. Leckie and H. H. Uhlig, *J. Electrochem. Soc.*, **113**: 1262 (1966).
20. E. A. Abd El Meguid, N. A. Mahmoud, and S. S. Abd El Rehim, *Mater. Chem. Phys.*, **63**, Iss. 14: 67 (2000).
21. E. A. Abd El Meguid and A. A. Abd El Latif, *Corrosion Sci.*, **49**, Iss. 2: 263 (2007).
22. Ya. M. Kolotyrykin, L. I. Freyman, I. I. Reformatskaya, and E. A. Pan'shin, *Zashchita Metallov*, **30**, No. 5: 453 (1994) (in Russian).
23. M. Kaneko and H. S. Isaacs, *Corrosion Sci.*, **44**, Iss. 8: 1825 (2002).
24. Ya. M. Kolotyrykin, *Metall i Korroziya* [Metal and Corrosion] (Moskva: Metallurgiya: 1985) (in Russian).
25. J. Sedriks, *Corrosion of Stainless Steels* (New York: John Wiley and Sons: 1996).
26. *Duplex Stainless Steels: Microstructure, Properties and Applications* (Ed. R. N. Gunn) (Cambridge: Woodhead Publishing LTD: 1997).
27. N. A. Langer, L. N. Yagupol'skaya, N. I. Kakhovskiy, K. A. Yushchenko *et al.*, *Metallovedenie i Termicheskaya Obrabotka Metallov*, No. 2: 29 (1966) (in Russian).
28. R. S. Dutta, P. K. De, and H. S. Gadiyar, *Corrosion Sci.*, **34**, Iss. 1: 51 (1993).
29. A. Belfrouh, C. Masson, D. Vouagner, A. M. de Becdelievre, N. S. Prakash, and J. P. Audouard, *Corrosion Sci.*, **38**, Iss. 10: 1639 (1996).
30. C.-O. A. Olson, *Corrosion Sci.*, **37**, Iss. 3: 467 (1995).
31. P. E. Manning, D. Duquette, and W. F. Savage, *Mater. Sci.*, **59**: 260 (1980).

32. J. D. Fritz and H. W. Peckerin, *Electrochem. Soc.*, **11**: 3309 (1991).
33. I. D. Zartsyn, A. E. Shugurov, and I. K. Marshakov, *Zashchita Metallov*, No. 5: 453 (1997) (in Russian).
34. A. V. Plaskaev and V. M. Knyazheva, *12 Perm Conf.* (Perm: 1990), p. 7 (in Russian).
35. Yu. Jagodzinski, P. Aaltonen, S. Smuk, O. Tarasenko, and H. Hänninen, *J. Alloys Compd.*, **310**, Iss. 1–2: 256 (2000).
36. M. Pourbaix and N. De Zoubov, *Atlas of Electrochemical Equilibrium in Aqueous Solutions* (Oxford: Pergamon Press: 1966).





PACS numbers: 68.47.Gh, 68.55.J-, 81.15.Cd, 81.40.-z, 81.65.Kn, 82.45.Bb, 87.85.jj

## The Effect of Silver Coating on the Corrosion Behaviour of Ag-Doped Magnesium Alloy NZ30K in Ringer–Locke Solution

V. L. Greshtha\*, O. E. Narivskiyi\*\*, A. V. Dzhus\*, R. V. Ivashkiv\*\*\*,  
O. S. Kuprin\*\*\*\*

\*Zaporizhzhia Polytechnic National University,  
64 Zhukovs'ky Str.,  
UA-69063 Zaporizhzhia, Ukraine

\*\*LLC ‘Ukrspetsmash’,  
7 Haharina Str.,  
UA-71100 Berdiansk, Ukraine

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

\*\*\*\*National Scientific Centre ‘Kharkiv Institute of Physics and Technology’,  
1 Akademichna Str.,  
UA-61108 Kharkiv, Ukraine

The paper investigates the effect of silver coating on the corrosion behaviour of magnesium alloy NZ30K alloyed with 0.09 wt.% Ag in Ringer–Locke solution. Samples of the alloy under study are plated with a silver layer of 200–300 nm and 500 nm thickness using the DC-magnetron sputtering system equipped with a circular silver source and target (of 50 mm in diameter) in a gas discharge. An unbalanced magnetron in a 600 mA DC mode at a voltage of 400 V is used. The silver coating at a constant magnetron power of 240 W and a bias voltage of 100 V is applied. The deposition time of a silver layer of 200–300 nm is of 5 minutes, and for 500 nm, is of 15 minutes. As found, the steady-state value of the corrosion potential  $E_{\text{cor}}$  for the samples of the studied alloy clad with a silver layer of 200–300 nm is formed during 2060 s from  $-1.418$  up to  $-1.4449$  V, and with 500 nm layer, during 1880 s from  $-1.433$  up to  $-1.465$  V. As recorded, the steady-state value of  $E_{\text{cor}}$  for both samples is established in two stages. As found, the rate of shifting of the potential  $E_{\text{cor}}$

Corresponding author: Victor Leonidovych Greshtha  
E-mail: greshtaviktor@gmail.com

Citation: V. L. Greshtha, O. E. Narivskiyi, A. V. Dzhus, R. V. Ivashkiv, and O. S. Kuprin, The Effect of Silver Coating on the Corrosion Behaviour of Ag-Doped Magnesium Alloy NZ30K in Ringer–Locke Solution, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, 46, No. 8: 755–769 (2024). DOI: 10.15407/mfint.46.08.0755

for the studied samples in the negative direction at the first stage is of 0.062 and 0.034 mV/sec, respectively. As shown, the rate of shifting of  $E_{\text{cor}}$  in the negative direction for the sample with a coating thickness of 200–300 nm at this stage is by 1.82 times higher than for the sample with a coating thickness of 500 nm. This is due to a larger number of linear and point defects over the coating with a thickness of 200–300 nm than with 500 nm and more intense contact corrosion. During the transition from the first stage to the second one of the formation of the stationary value of the potential  $E_{\text{cor}}$ , its abrupt fluctuation of up to 5 mV is observed that is associated with the delamination of the coating from the alloy in the vicinity of corrosion pits on the surface of the samples due to the contact and crevice corrosions and the mechanical effect of hydrogen bubbles released at the cathodic areas (of silver coating). As shown, the steady-state value of the potential  $E_{\text{cor}}$  for the samples of the alloy under study with a coating thickness of 200–300 nm and 500 nm is more positive by 9 and 7%, respectively, than that of the sample of the same alloy without a silver layer. This proves that, by applying silver coatings with different thicknesses, it is possible to control the rate of corrosion dissolution of NZ30K alloy with Ag (0.09 wt.%) in Ringer–Locke solution, and this approach can be used for the fabrication of biodegradable implants for the treatment of broken human bones.

**Key words:** biodegradable implants, magnesium alloy for implants, silver coating on the surface of magnesium implants, local corrosion of magnesium implants clad with a silver layer.

У статті досліджено вплив покриття зі срібла на корозійну поведінку магнійового ступу NZ30K, легованого 0,09 мас.% Аргентуму в розчині Рінгера–Локка. Зразки з досліджуваного ступу плакували шаром срібла товщиною у 200–300 нм і 500 нм, застосовуючи систему магнетронного розпорошення постійного струму, обладнану круглим джерелом і мішенню із срібла (діаметром у 50 мм) у газовому розряді. Незбалансований магнетрон використовували в режимі постійного струму у 600 мА за напруги у 400 В. Покриття зі срібла наносили за постійної потужності магнетрона у 240 Вт і напруги зміщення у 100 В. Час осадження шару срібла у 200–300 нм складав 5 хвилин, а 500 нм — 15 хвилин. Встановлено, що стаціонарне значення потенціалу корозії  $E_{\text{cor}}$  зразків з досліджуваного ступу, плакованого шаром срібла у 200–300 нм, формувалося впродовж 2060 сек від –1,418 до –1,4449 В, а з 500 нм — 1880 сек від –1,433 до –1,465 В. Зафіксовано, що стаціонарне значення  $E_{\text{cor}}$  обох зразків встановлювалося у два етапи. Виявлено, що швидкість зсування потенціалу  $E_{\text{cor}}$  досліджуваних зразків у більш від’ємний бік на першому етапі складала 0,062 і 0,034 мВ/сек відповідно. Показано, що швидкість зсування  $E_{\text{cor}}$  у більш від’ємний бік у зразку з товщиною покриття у 200–300 нм на цьому етапі була в 1,82 більше, ніж у зразку з покриттям товщиною у 500 нм. Це зумовлено більшою кількістю лінійних і точкових дефектів на покритті товщиною у 200–300, ніж у 500 нм, та інтенсивнішою контактною корозією. З переходом від першого до другого етапу формування стаціонарного значення потенціалу  $E_{\text{cor}}$  спостережено його стрибкоподібну флюктуацію до 5 мВ, що пов’язано з відшаруванням покриття від ступу в околі корозійних виразок на поверхні зразків внаслідок контактної та щілинної ко-

розій і механічного впливу бульбашок із водню, який виділявся на катодних ділянках (покриття зі срібла). Показано, що стаціонарне значення потенціалу  $E_{\text{cor}}$  зразків з досліджуваного стопу з товщиною покриття у 200–300 та 500 нм на 9 і 7% відповідно є більш позитивним, ніж у зразку з такого ж стопу, не плакованого шаром срібла. Це переконує, що, застосовуючи покриття зі срібла з різною товщиною, можна керувати швидкістю корозійного розчинення стопу NZ30K, леґованого Ag (0,09 мас.%) у розчині Рінґера–Локка, а такий підхід можна застосовувати для виробництва біорозкладних імплантатів для лікування зламаних кісток людей.

**Ключові слова:** біорозкладні імплантати, магнійовий стоп для імплантатів, покриття зі срібла на поверхні магнійових імплантатів, локальна корозія магнійових імплантатів, плакованих шаром срібла.

*(Received 5 December, 2023; in final version, 11 March, 2024)*

## 1. INTRODUCTION

Today, stainless steels, cobalt-containing and titanium alloys are most commonly used in the manufacture of bone fixation implants [1]. These materials can withstand mechanical loads throughout the duration of a person's treatment, but they can contribute to surgical complications, such as metal allergies, infections, or soft tissue necrosis in their vicinity [2]. At the same time, there is a need for surgical removal of implants after fusion of broken bones, which is a problem for paediatric patients [3] and increases medical costs [4]. Biodegradable implants made of polymers [5] and magnesium alloys [6–8] do not have these disadvantages. At the same time, polymeric materials have low mechanical characteristics, which limit their use [5]. However, magnesium alloys have an elastic modulus of 40 GPa, which is close to that of tubular bones [9], which contributes to the uniform redistribution of stresses during human treatment [10]. In addition, the yield strength of magnesium alloys [11] is higher than that of human bones (about 120 MPa) [12] and guarantees their reliable fixation during treatment. For biodegradable implants, aluminium-containing [13–16] and aluminium-free magnesium alloys based on Mg–Mn, Mg–Mn–Zn, Mg–Y–Zn and McGaw [17] systems are used, which meet the requirements for biodegradable implants in terms of mechanical characteristics. However, aluminium-alloyed magnesium alloys should be used with caution in implant production, as they can contribute to biological complications such as Alzheimer's disease, muscle breakdown, and reduced osteoclast activity [18–20]. The magnesium alloy NZ30K alloyed with Zn, Zr and Nd has no such reservations, and its additional alloying with silver made it possible to improve its mechanical characteristics [21], provide slow uniform corrosion dissolution in the Ringer–Locke solution [21] and antibacterial properties of the medium typical of antibiotics [22]. It is known that the rate of corro-

sion dissolution of magnesium alloys can also be controlled by strengthening its structure [23–25] or by applying various coatings [26]. Taking into account the above-mentioned information, the effect of silver coating on the corrosion behaviour of silver-alloyed NZ30K alloy in Ringer–Locke solution is investigated in this paper.

## 2. EXPERIMENTAL/THEORETICAL DETAILS

We studied samples of magnesium alloy NZ30K alloyed with silver (0.09 wt.%) smelted in an induction crucible furnace and subjected to aging [21]. The diameter of the samples was 12 and the length was 30 mm. Their chemical composition by XRD using the INKA ENERGY 350 has been determined (Table 1).

The samples of the alloy under study were clad with a layer of silver 200–300 and 500 nm thick using a DC-magnetron sputtering system equipped with a circular source and a target made of Ag (50 mm in diameter) in a gas discharge. The vacuum chamber of the system was a cylinder with an internal diameter and height of 500 mm. Cylindrical samples made of silver-alloyed NZ30K (Table 1) were chemically degreased and cleaned by ultrasonication in a hot ethanol bath for 10 minutes and dried in warm air. Then, they were mounted on a rotating (9 Hz) fixture located 90 mm from the sputtering source. Before the silver coating was deposited, air was pumped out of the chamber by a diffusion oil pump to a residual pressure of  $1 \cdot 10^{-3}$  Pa. The samples were ion-etched at a bias potential of 1000 V for 15 minutes at a pressure of 1.5 Pa. An unbalanced magnetron in a 600 mA DC mode at 400 V has been used. The silver coating at a constant magnetron power of 240 W and a substrate bias voltage of 100 V has been applied. The argon pressure in the deposition chamber was 1.0 Pa. The time of silver deposition on the surface of the studied magnesium alloy was of 5 minutes for a coating thickness of 200–300 nm and of 15 minutes for 500 nm.

Corrosion tests of silver clad samples have been carried out in a Ringer–Locke solution (an aqueous solution of undissociated water with the following chemical reagents, in mg/l: NaCl—9, NaHCO<sub>3</sub>, CaCl<sub>2</sub>, KCl—0.2, CHO<sub>6126</sub>—1 at a temperature of  $20 \pm 1^\circ\text{C}$ ).

The establishment of a stationary value of the corrosion potential  $E_{\text{cor}}$  on the tested samples on the PN-2MK-10A potentiostat in automatic mode has been recorded. The surface of corrosion damage on the

TABLE 1. Chemical composition of silver alloy NZ30K.

Alloy	Content of chemical elements, wt.%				
	Mg	Zn	Zr	Nd	Ag
NZ30K+Ag	95.57	0.69	0.86	2.76	0.09

samples after their testing in the Ringer–Locke solution using an optical microscope MMR-2P has been examined.

### 3. RESULTS AND DISCUSSION

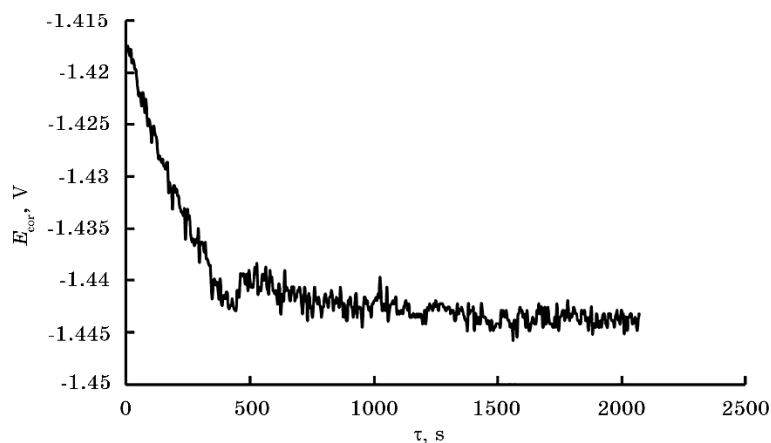
According to the results of corrosion tests of a sample made of NZ30K alloy additionally alloyed with Ag and clad with a silver layer 200–300 nm thick, it has been found that its potential  $E_{\text{cor}}$  intensively shifted to the negative side from  $-1.41776$  and  $-1.41904$  at points 1, 2 up to  $-1.4408$  and  $-1.44048$  at points 18, 19 (Table 2) during its exposure to the test solution for the first 384 seconds of testing.

After further exposure of the sample in the test solution for 1684 seconds, the establishment of a stationary value of the potential  $E_{\text{cor}}$  has been observed (Fig. 1).

It varied in a narrow interval from  $-1.4420$  at point No. 20 up to  $-1.4448$ ,  $-1.4442$ ,  $-1.4448$  and  $-1.4432$  at points Nos. 60, 78, 79 and

**TABLE 2.** Corrosion potentials  $E_{\text{cor}}$  of NZ30K alloy additionally alloyed with Ag and clad with a layer of silver 200–300 nm thick depending on the time ( $\tau$ ) of exposure of samples in Ringer–Locke solution.

No. of points	$\tau$ , s	$E_{\text{cor}}$ , V	No. of points	$\tau$ , s	$E_{\text{cor}}$ , V	No. of points	$\tau$ , s	$E_{\text{cor}}$ , V	No. of points	$\tau$ , s	$E_{\text{cor}}$ , V
1	4	-1,41776	21	500	-1,44	41	1000	-1,44192	61	1520	-1,44288
2	24	-1,41904	22	520	-1,43872	42	1020	-1,4416	62	1540	-1,44384
3	44	-1,42064	23	540	-1,44064	43	1060	-1,4432	63	1580	-1,4432
4	64	-1,4232	24	560	-1,43968	44	1080	-1,44224	64	1600	-1,44352
5	84	-1,42384	25	580	-1,43904	45	1100	-1,4432	65	1660	-1,4432
6	104	-1,42672	26	600	-1,44128	46	1140	-1,44224	66	1680	-1,44448
7	124	-1,4264	27	640	-1,43904	47	1160	-1,4432	67	1700	-1,44256
8	144	-1,42864	28	660	-1,44192	48	1180	-1,4432	68	1740	-1,44352
9	164	-1,42864	29	680	-1,44192	49	1220	-1,44288	69	1760	-1,44288
10	184	-1,4312	30	700	-1,44064	50	1240	-1,44224	70	1780	-1,44192
11	204	-1,4312	31	720	-1,44064	51	1260	-1,44288	71	1800	-1,4432
12	224	-1,43344	32	760	-1,44064	52	1300	-1,44256	72	1840	-1,4432
13	244	-1,4344	33	780	-1,44224	53	1320	-1,44288	73	1860	-1,44384
14	264	-1,436	34	800	-1,4416	54	1340	-1,4432	74	1900	-1,44384
15	284	-1,436	35	820	-1,4416	55	1360	-1,4432	75	1920	-1,44352
16	304	-1,43632	36	840	-1,44192	56	1400	-1,44256	76	1980	-1,44288
17	324	-1,43792	37	860	-1,44256	57	1420	-1,44352	77	2000	-1,4432
18	344	-1,4408	38	900	-1,44224	58	1440	-1,44352	78	2040	-1,44416
19	364	-1,44048	39	940	-1,44256	59	1460	-1,44384	79	2060	-1,4448
20	384	-1,44208	40	980	-1,44288	60	1480	-1,4448	80	2068	-1,4432



**Fig. 1.** Dependence between the corrosion potential  $E_{cor}$  of NZ30K alloy additionally alloyed with Ag and clad with a silver layer of 200–300 nm thickness on the time of exposure of samples ( $\tau$ ) in Ringer–Locke solution.

80, respectively (Table 2). It has been found that the incubation period for the formation of a stationary value of the corrosion potential  $E_{cor}$  on the sample clad with a silver layer of 200–300 nm thick was of about 400 seconds after its immersion in the Ringer–Locke solution (Table 2). During this interval, the potential  $E_{cor}$  shifted to the negative side at a rate of 0.062 mV/s (Fig. 1), which is 1.22 times more intense than the shift to the positive side on the sample made of NZ30K alloy additionally alloyed with Ag and not clad with a silver layer [27]. Corrosion studies have shown that even a very small thickness of the silver layer on the surface of the alloy under study contributes to a shift in its potential  $E_{cor}$  to the positive side by about 0.06 V. This is because the standard potential of magnesium in a solution of its own salts is of  $-2.36$ , and that of silver is of  $+0.8$  V [28]. With a perfectly dense silver coating on a magnesium alloy, the sample potential would be close to the value of the standard potential of silver in a solution of its salts. However, the results of corrosion studies have shown that the potential  $E_{cor}$  of a sample coated with a silver layer 200–300 nm thick is positive not much more than that of an uncoated sample of NZ30K alloy additionally alloyed with Ag [27]. This is because the coating on the surface of the alloy under study has a small thickness and defects (Fig. 2).

In particular, point defects up to 1  $\mu\text{m}$  in size and linear macrostratification on the surface of the clad silver layer with a thickness of 200–300 nm have been found, which contributed to the contact of the alloy under study with the Ringer–Locke solution, where galvanic pairs with a high potential difference (of about 3 V) have been formed. Intensive contact corrosion of the alloy in these areas has been observed,



**Fig. 2.** Point and linear defects of the clad silver layer with a thickness of 200–300 nm on the surface of NZ30K alloy additionally doped with Ag ( $\times 800$ ).

as it has a much more negative potential value than silver. The consequences of contact and subsequently crevice corrosion of the sample surface are shown in Fig. 3.

It revealed large corrosion ulcers up to 1000  $\mu\text{m}$  in size formed because of anodic dissolution of metals from the alloy and small corrosion damage up to 2  $\mu\text{m}$  in the silver clad layer, which most likely originated in places of its minimum thickness at the tops of the alloy microrelief (Fig. 3). Using the Image J computer program, it has been found that the total area of localized corrosion damage on the end surface of the sample was 13.26  $\text{mm}^2$ . This is 26.4% of the total area of the sample and 1.63 times larger than that of a sample of the same alloy not clad with silver [27]. It is known [29, 30] that in chloride-containing media, which is also a Ringer–Locke solution, steels and alloys are subject to pitting corrosion. At the same time, the more pitting on their surface, the lower the rate of their growth due to the redistribution of anode current density between a larger number of them [31]. The analysis of local corrosion damage on the surface of the samples showed that the number, area, and depth of pittings on the samples coated with a silver layer with a thickness of 200–300 nm (Fig. 3) are greater than on the uncoated samples [27]. This is due to the fact that the uncoated alloy underwent pitting and ulcer corrosion by the mechanisms inherent in



**Fig. 3.** The surface of NZ30K alloy additionally alloyed with Ag and clad with a layer of silver 200–300 nm thick after corrosion tests in Ringer–Locke solution.

pitting corrosion [30]. However, a sample of the same alloy clad with a silver layer 200–300 nm thick underwent corrosion pitting, mainly due to the mechanisms of contact corrosion, which is characterized by the potential difference between the materials of the contact pairs [32].

A characteristic feature of both mechanisms of local corrosion of samples is the selective dissolution of metals from the surface of corrosion damage. This is consistent with well-known data from [30, 33] and may contribute to the enrichment of anodic areas on the surface of samples with chemical elements that are capable of forming stable oxide films resistant to local corrosion in the chlorine ion media. In stainless steels and alloys, such a component is chromium [34–37], and in the studied NZ30K + Ag alloy, it is Zr, Zn, and Nd. At the same time, due to the redistribution of currents between a large number of corrosion damage on the surface of the sample, as mentioned above [31], conditions can be created for their repassivation through the formation of Zr-, Zn-, and Nd-containing oxide films on their surface and a decrease in the potential difference between the coating and the alloy in the process of its corrosion–mechanical destruction.

Summarizing the above-mentioned information, it can be noted that the rate of local corrosion of the sample clad with a silver layer with a thickness of 200–300 nm is higher than that of the uncoated sample, which is due to different mechanisms of these processes. It should be noted that local corrosion processes on both samples occurred mainly during the establishment of the stationary value of  $E_{\text{cor}}$ , and then, local corrosion turned into general corrosion, which meets the requirements





Fig. 4. Point defects of a 500 nm thick silver clad layer on the surface of NZ30K + Ag alloy ( $\times 500$ ).

for biodegradable implants. At the same time, they need to have an optimal dissolution rate in the human body [39], similar elastic modulus values to tubular bones [36] for satisfactory stress redistribution [40], and yield strength not less than that of bones for reliable fixation for the entire treatment period [41–43]. The NZ30K + Ag alloy meets these requirements, as its yield strength is 137 MPa [44] and that of tubular bone is 120 MPa [42], it is non-toxic, does not contribute to metal allergy, infections and soft tissue necrosis in the vicinity of implants [2, 18–20], and selectively dissolved Ag ions can be a source of disinfection of human soft tissue [45]. Taking into account the above-mentioned data and the information of Ref. [38], the NZ30K + Ag alloy clad with a silver layer of 200–300 nm thickness can be recommended for the production of biodegradable implants after positive clinical trials. To optimize the rate of their decomposition, samples of this alloy clad with 500 nm silver layer have been studied. Metallographic analysis revealed that the sample surface contained only point defects of up to 0.5  $\mu\text{m}$  (Fig. 4).

This significantly affects the dynamics of establishing the stationary value of the corrosion potential  $E_{\text{cor}}$  of the sample during its study in the Ringer–Locke solution (Fig. 5).

In particular, the results of the analysis of the dependence  $E_{\text{cor}}-\tau$  (Fig. 5) showed that it was formed in two stages. At the first stage, during 104 seconds after the sample was immersed in the test solution, the following values of the potentials  $E_{\text{cor}}$  have been recorded:  $-1.43324$ ,  $-1.43452$ ,  $-1.43484$ ,  $-1.43612$ ,  $-1.43708$  at points 1–5, respectively (Table 3). However, after 500 and 524 seconds of corrosion testing, they are linearly shifted in the negative direction to  $-1.45404$ ,

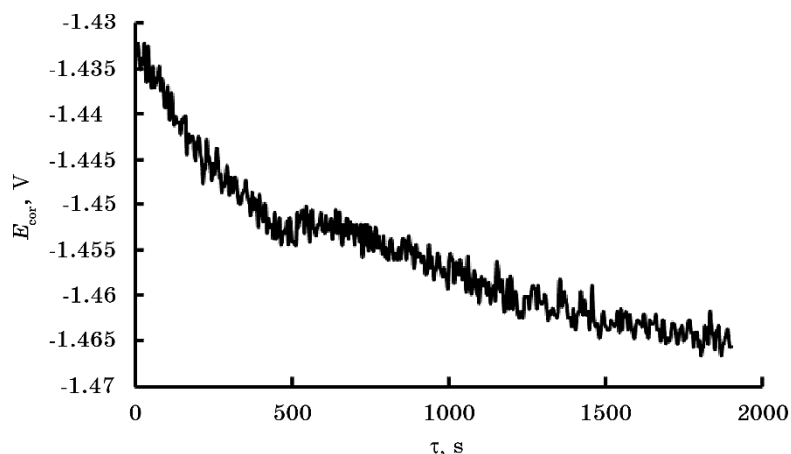


Fig. 5. Dependence of the corrosion potential  $E_{\text{cor}}$  of NZ30K alloy additionally alloyed with Ag and clad with a 500 nm thick silver layer on the exposure time ( $\tau$ ) of the sample in Ringer–Locke solution.

–1.45512 V (see points 21, 22, respectively, in Table 3).

It should be noted that at this stage of the corrosion tests, the rate of shift of the potential  $E_{\text{cor}}$  in the negative direction was of 0.034 mV/s. This is 1.82 times slower than for the sample with a coating thickness of 200–300 nm (Figs. 1, 5), which is due to slower contact corrosion of the sample plated with a 500 nm thick silver layer. This was facilitated by the smaller size of the pitting and the absence of linear defects on the surface of the 500 nm-thickness coating. It should be noted that, at the end of the first stage of formation of the stationary value of the corrosion potential  $E_{\text{cor}}$  on both samples (Figs. 1, 5), a slight shift of this potential to the positive side by 5 mV has been recorded. This is due to the local destruction of the coating on the surface of the tested samples under the influence of a stream of hydrogen bubbles formed on the cathodic areas, i.e. the surface of the silver coatings, which has been determined visually. Further, an intensive shift of the potential  $E_{\text{cor}}$  in the negative direction to –1.46144, –1.46496, –1.4656 V at points 48, 52, 71, 75 (Table 3), respectively, has been found. This tendency is inherent in the second stage of establishing the stationary value of  $E_{\text{cor}}$  during 1256 seconds of testing (from point 22 to point 75 in Table 3).

At this stage, a less intense corrosion–mechanical destruction of the coating was observed than at the first stage, since the potential  $E_{\text{cor}}$  of the sample shifted to the negative side at a rate of 0.01 mV/s (from point 22 to point 52 in Table 3) until the stationary value of –1.466 V has been established. It is associated with the stabilization of anodic–cathodic processes on the surface of the sample after corrosion–

**TABLE 3.** Corrosion potentials  $E_{\text{cor}}$  of NZ30K alloy additionally alloyed with Ag and clad with a 500 nm-thickness silver layer depending on the time ( $\tau$ ) of exposure of the sample to Ringer–Locke solution.

No. of points	$\tau, \text{s}$	$E_{\text{cor}}, \text{V}$	No. of points	$\tau, \text{s}$	$E_{\text{cor}}, \text{V}$	No. of points	$\tau, \text{s}$	$E_{\text{cor}}, \text{V}$	No. of points	$\tau, \text{s}$	$E_{\text{cor}}, \text{V}$
1	4	-1,43324	21	500	-1,45404	41	1000	-1,45632	61	1500	-1,46336
2	24	-1,43452	22	524	-1,4512	42	1020	-1,4576	62	1520	-1,46304
3	44	-1,43484	23	544	-1,45024	43	1060	-1,45568	63	1540	-1,46208
4	84	-1,43612	24	584	-1,45216	44	1080	-1,45728	64	1560	-1,46208
5	104	-1,43708	25	604	-1,45312	45	1100	-1,45888	65	1580	-1,46304
6	124	-1,44124	26	624	-1,45152	46	1120	-1,45984	66	1600	-1,46272
7	164	-1,44444	27	644	-1,45312	47	1140	-1,4592	67	1620	-1,46208
8	184	-1,44252	28	684	-1,45184	48	1180	-1,46144	68	1640	-1,46272
9	204	-1,44284	29	704	-1,45216	49	1200	-1,45856	69	1660	-1,46208
10	244	-1,44732	30	724	-1,45568	50	1220	-1,46208	70	1680	-1,46272
11	264	-1,44508	31	744	-1,45504	51	1260	-1,46016	71	1700	-1,46496
12	304	-1,447	32	784	-1,45472	52	1280	-1,46144	72	1720	-1,46336
13	324	-1,44796	33	804	-1,456	53	1300	-1,4608	73	1740	-1,46368
14	364	-1,44988	34	824	-1,456	54	1320	-1,46176	74	1760	-1,46336
15	384	-1,45052	35	844	-1,456	55	1360	-1,46112	75	1780	-1,4656
16	404	-1,45084	36	884	-1,45472	56	1380	-1,4624	76	1800	-1,46496
17	424	-1,45148	37	904	-1,45536	57	1400	-1,46304	77	1820	-1,46368
18	444	-1,45084	38	924	-1,4576	58	1420	-1,45952	78	1840	-1,464
19	464	-1,45436	39	944	-1,45568	59	1440	-1,46208	79	1860	-1,46336
20	484	-1,4518	40	984	-1,45696	60	1480	-1,46464	80	1880	-1,46464

mechanical destruction of the coating (Fig. 6).

An analysis of the surface of the 500 nm-thickness coated specimen after its corrosion tests in Ringer–Locke solution showed that it suffered the greatest localised corrosion damage at its ends, where the coating adhered to the alloy with the lowest adhesion (Fig. 6). In particular, on the right side of the sample (Fig. 6), the coating was detached from the alloy surface. This is obviously due to the local contact of the alloy with the Ringer–Locke solution and the formation of contact pairs between it and the coating. Under such conditions, anodic and cathodic processes were accelerated with the formation of hydrogen bubbles on the coating, which contributed to its detachment from the alloy and the formation of a gap between them, which was filled with the solution. This also contributed to the development of crevice corrosion on the sample.

It should be noted that the formation of a stationary value of the corrosion potentials  $E_{\text{cor}}$  of NZ30K and NZ30K + Ag alloys occurred



**Fig. 6.** The surface of NZ30K alloy additionally doped with Ag and clad with a 500 nm-thickness silver layer after corrosion tests in Ringer–Locke solution.

under the influence of selective dissolution of the most electronegative magnesium component from its surface, so their  $E_{\text{cor}}$  shifted to the positive side after immersion of the samples in the Ringer–Locke solution. However, the  $E_{\text{cor}}$  potentials of the NZ30K + Ag alloy samples clad with a silver layer of 200–300 nm- and 500 nm-thickness shifted to the negative side before its steady-state value has been established, which was due to pitting, contact, and crevice corrosions, which are formed and developed on point and linear coating defects. This one occurred in two stages. For a sample with a coating thickness of 500 nm, the first stage lasted about 400 s, and its potential  $E_{\text{cor}}$  shifted to the negative side at a rate of 0.034 mV/s, which is 1.82 times slower than for a sample with a coating thickness of 200–300 nm. The second stage for both types of samples was longer (up to 1500 s) and was characterized by corrosion–mechanical destruction of the coating and a very slow shifting of  $E_{\text{cor}}$  of the sample with a coating thickness of 200–300 nm in the negative direction (of about 2 mV during 1500 s) and slightly faster for the sample with a coating thickness of 500 nm (0.01 mV/s).

These corrosion–mechanical processes on the surface of the samples contributed to the fact that its  $E_{\text{cor}}$  potential was 95 (200–300 nm) and 75 mV (500 nm) more positive than that of a sample of the same alloy not plated with silver. This shows that these coatings on the surface of the NZ30K + Ag alloy can be used to control the dissolution rate and to disinfect additionally surgical sites with selectively dissolved silver from the alloy and coating.

#### 4. CONCLUSIONS

According to the results of the research, it has been found that the corrosion potential  $E_{\text{cor}}$  of samples made of NZ30K alloy alloyed with Ag and clad with a silver layer of 200–300 nm- and 500 nm-thickness shifted in the negative direction from  $-1.418$  up to  $-1.449$  V during 2060 s and from  $-1.433$  up to  $-1.465$  V during 1880 s of exposure in the Ringer–Locke solution, respectively, until its stationary value has been established. During the first 400 seconds of testing the samples, the most intense shift of this potential to the negative side at a rate of 0.062 and 0.034 mV/s has been observed, respectively. The potential  $E_{\text{cor}}$  of the samples coated with a silver layer with a thickness of 200–300 nm was 1.82 times more intensively shifted to the negative side than that of the samples with a coating thickness of 500 nm. This is due to the more intense contact and crevice corrosion of the former on coating imperfections. Further, after 400 seconds of research, a jump-like fluctuation of  $E_{\text{cor}}$  has been detected, which is associated with the delamination of the coating from the alloy under the influence of crevice corrosion and the mechanical pressure of the flow of hydrogen bubbles on it, which was released at the cathode areas. After establishing the steady-state value of the potential  $E_{\text{cor}}$ , both samples showed mainly uniform corrosion dissolution at a rate by 1.09 and 1.07 times lower than that of the sample of the same alloy without coating, if take into account the steady-state values of their potentials  $E_{\text{cor}}$ . It has been shown that silver coating on NZ30K alloy additionally alloyed with silver (0.09 wt.%) can be used to control the rate of its corrosion dissolution in Ringer–Locke solution and recommend this approach for implant manufacturing.

#### REFERENCES

1. D. Gibbons, *ASM Handbook: Vol. 23: Materials for Medical Devices* (Ed. R. J. Narayan) (Materials Park, OH: ASM International: 2012), Ch. Introduction to Medical Implant Materials, p. 3.
2. B. D. Ratner, A. S. Haffman, F. J. Schoen, and J. E. Lemons, *An Introduction to Materials in Medicine. Third Edition* (Academic Press: 2013).
3. M. L. Busam, R. J. Ester, and W. T. Obremskey, *Journal of the American Academy of Orthopaedic Surgeons*, **14**, No. 2: 113 (2006).
4. M. P. Staiger, A. M. Pietak, J. Huadmai, and G. Dias, *Biomaterials*, **27**, No. 9: 1728 (2006).
5. A. Denkena and B. Lucas, *Biocompatible Magnesium Alloys as Absorbable Implant Materials – Adjusted Surface and Subsurface Properties by Machining Processes*, *CIRP Annals*, **56**, Iss. 1: 113 (2007).
6. M. Esmaily, J. E. Svensson, S. Fajardo, N. Birbilis, G. S. Frankel, S. Virtanen, R. Arrabal, S. Thomas, and L. G. Johansson, *Progr. Mater. Sci.*, **89**: 192–193 (2017).

7. G. L. Song and Z. Shi, *Corrosion Science*, **85**: 126 (2014).
8. A. D. King, N. Birbilis, and J. R. Scully, *Electrochimica Acta.*, **121**: 394 (2014).
9. S. C. Cowin, A. E. Goodship and J. L. Cunningham, *Bone Mechanics Handbook. Second Edition* (Boca Raton, FL: CRC Press: 2001), Ch. 5.
10. M. E. Müller, M. Allgöwer, R. Schneider and H. Willenegger, *Manual of Internal Fixation. Techniques Recommended by the AO Group* (Berlin–Heidelberg: Springer: 1991).
11. X.-N. Gu and Y.-F. Zheng, *Front. Mater. Sci. China*, **4**: 111 (2010).
12. Y. N. An and R. A. Draughn, *Mechanical Testing of Bone and the Bone-Implant Interface* (Boca Raton: CRC Press: 1999).
13. W. D. Müller, M. L. Nascimento, M. Zeddies, M. Cyrsico, L.M. Gassa, and M. A. F. L. D. Mele, *Materials Research*, **10**: 5 (2007).
14. F. Witte, H. Ulrich, M. Rudert, and E. Willbold, *Journal of Biomedical Materials Research. Part A*, **81**: 748 (2007).
15. L. Xu, G. Yu, E. Zhang, F. Pan, and K. Yang, *Journal of Biomedical Materials Research. Part A*, **83**, No. 3: 703 (2007).
16. G. D. Zhang, J. J. Huang, K. Yang, B. C. Zhang, and H. J. Ai, *Acta Metall. Sin.*, **43**: 1186 (2007).
17. H. E. Friedrich and B. L. Mordike, *Magnesium Technology*, **212**: 677 (2006).
18. P. C. Ferreira, K. D. A. Piai, A. M. M. Takayanagui, and S. I. Segura-Mucoz, *Rev. Latino-Am. Enfermagem*, **16**, No. 1: 151 (2008).
19. Y. Okazaki, S. Rao, Y. Ito, and T. Tateishi, *Biomaterials*, **19**, No. 13: 1197 (1998).
20. N. Cases, *The Medical Journal of Australia*, **183**, No. 3: 145 (2005).
21. V. Greshtha, V. Shalomeev, A. Dzhus, and O. Mityaev, *Novi Materialy ta Tekhnolohiyi v Metalurgiyi ta Mashynobuduvanni* [New Materials and Technologies in Metallurgy and Mechanical Engineering], **2**: 14 (2023) (in Ukrainian).
22. M. F. Kulyk, T. V. Zasukha, and M. B. Lutsyuk, *Saponite and Aerosil in Animal Husbandry and Medicine* (Vinnytsia: FOP Rogalska I.O.: 2012).
23. T. C. Lowe and R. Z. Valiev, *Advanced Biomaterials and Biodevices* (2014), p. 1.
24. W. Xu, N. Birbilis, G. Sha, and Y. Wang, *Nature Mater.*, **14**, No. 12: 1229 (2015).
25. H. R. B. Rad, M. H. Idris, M. R. A. Kadir, and S. Farahan, *Materials & Design*, **33**: 88 (2012).
26. G. L. Makar and J. Kruger, *Inter. Mater. Rev.*, **38**, No. 3: 138 (1993).
27. V. L. Greshtha, O. E. Narivskyi, A. V. Dzhus, and V. A. Vynar, *Phys. Sci. and Technol.*, **10**, No. 2 (2023).
28. H. Baker, *ASM Specialty Handbook: Magnesium and Magnesium Alloys* (Materials Park, OH: ASM International: 1999).
29. O. E. Narivs'kyi, *Fiz.-Khim. Mekh. Mater.*, **41**, No. 1: 104 (2005).
30. O. E. Narivs'kyi, *Mater. Sci.*, **43**, No. 1: 124 (2007).
31. O. E. Narivs'kyi, *Mater. Sci.*, **43**, No. 2: 256 (2007).
32. I. L. Rosenfel, *Korroziya i Zashchita Metallov* [Corrosion and Protection of Metals] (Moskva: Metallurgy: 1970) (in Russian).
33. N. V. Vyazovikina, *Ehlektrokimiya*, **6**: 917 (1992) (in Russian).
34. O. E. Narivskyi, S. O. Subbotin, T. V. Pulina, S. O. Leoshchenko, M. S. Khoma, and N. B. Ratska, *Mater. Sci.*, **58**, No. 5: 1 (2023).



35. O. E. Narivskiy, S. A. Subbotin, T. V. Pulina, and M. S. Khoma, *Mater. Sci.*, **58**: 41 (2022).
36. O. E. Narivskiy, S. B. Belikov, S. A. Subbotin, and T. V. Pulina, *Mater. Sci.*, **57**, No. 2: 291 (2021).
37. O. Nariv's'kyi, R. Atchibayev, A. Kemelzhanova, G. Yar-Mukhamedova, G. Snizhnoi, and S. Subbotin, *Eurasian Chemico-Technological Journal*, **24**, No. 4: 295 (2022).
38. F. Witte, V. Kaese, H. Haferkamp, E. Switzer, C. Meyer-Lindenberg, C. J. Wirth, and H. Windhagen, *Biomaterials*, **26**: 3557 (2005).
39. W.A. Badawy, N. H. Hilal, M. El-Rabee, and H. Nady, *Electrochimica Acta*, **55**, No. 6: 1880 (2010).
40. S. Abela, *Corrosion and Surface Treatments*, **10**: 195 (2011).
41. H. Hornberger, S. Virtanen, and A. R. Boccaccini, *Acta Biomaterialia*, **8**, No. 7: 2442 (2012).
42. K. Y. Chiu, M. H. Wong, F. T. Cheng, and H. C. Man, *Surface and Coatings Technology*, **202**, No. 3: 590 (2007).
43. M. Carboneras, M. C. García-Alonso, and M. L. Escudero, *Corrosion Science*, **53**, No. 4: 1433 (2011).
44. H. M. Wong, K. W. K. Yeung, K. O. Lam, V. Tam, P. K. Chu, K. D. K. Luk, and K. M. C. Cheung, *Biomaterials*, **31**, No. 8: 2084 (2010).
45. Z. Zhen, T. Xi, and Y. Zheng, *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, **23**, No. 8: 2283 (2013).





PACS numbers: 62.20.Qp, 68.35.Ct, 68.55.jd, 68.55.Ln, 81.15.Rs, 81.65.Lp

**Удосконалення параметрів якості поверхневих шарів деталей з криці після алітування методом електроіскрового легування. Ч. 3. Математичний модель прогнозування параметрів якості покриттів із урахуванням продуктивності поверхневого оброблення**

О. П. Гапонова, Н. В. Тарельник\*

*Сумський державний університет,  
вул. Римського-Корсакова, 2,  
40007 Суми, Україна*

*\*Сумський національний аграрний університет,  
вул. Герасима Кондратьєва, 160,  
40021 Суми, Україна*

Запропоновано рівняння для прогнозування параметрів якості покриттів, що дають змогу за енергетичними показниками електроіскрового легування, такими як енергія розряду, а також за продуктивністю процесу прогнозувати структурні показники (товщину, суцільність), механічні властивості (мікротвердість) і геометричні параметри (шерсткість) і, отже, цілеспрямовано встановлювати алгоритм подальшого керування властивостями поверхні деталей. Рекомендований алгоритм дає змогу визначити найбільш раціональний спосіб формування поверхневих шарів необхідної якості. Методику випробувано для формування покриттів на катоді з криць 20 і 40 із використанням алюмінію як аноди.

**Ключові слова:** рівняння прогнозування параметрів якості покриттів,

Corresponding author: Oksana Petrivna Haponova  
E-mail: [gaponova@pmtkm.sumdu.edu.ua](mailto:gaponova@pmtkm.sumdu.edu.ua)

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

*\*Sumy National Agrarian University,  
160 Gerasym Kondratiev Str., UA-40021 Sumy, Ukraine*

Citation: O. P. Haponova and N. V. Tarel'nyk, Improvement of the Quality Parameters of the Surface Layers of Steel Parts after Alitization by the Electrospark-Alloying Method. Pt 3. Mathematical Model of Forecasting the Quality Parameters of Coatings Taking into Account the Performance of Surface Treatment, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, 46, No. 8: 771–795 (2024) (in Ukrainian). DOI: [10.15407/mfint.46.08.0771](https://doi.org/10.15407/mfint.46.08.0771)

покриття, енергія розряду, продуктивність, електроіскрове легування, криця, анода, катода.

The equations for predicting the quality parameters of the coatings is proposed, which allow predicting structural parameters (thickness, continuity), mechanical properties (microhardness) and geometric parameters (roughness) based on the energy indicators of the electrospark alloying, such as discharge energy, as well as process productivity, and, therefore, to establish purposefully an algorithm for further governing of the surface properties of parts. The recommended algorithm allows determining the most rational way of forming of surface layers with a demand quality. The technique is tested for the fabrication of coatings on the cathode of steels 20 and 40 using aluminium as an anode.

**Key words:** prediction equation of coating-quality parameters, coating, discharge energy, productivity, electrospark alloying, steel, anode, cathode.

*(Отримано 30 травня 2023 р.; остаточн. варіант — 26 серпня 2023 р.)*

## 1. ВСТУП

В частині 1 (стаття [1]) проведено аналізу структуроутворення та властивостей поверхневих шарів деталей з криці після алітування традиційними технологіями та методом електроіскрового легування (ЕІЛ). Досліджували два варіанти зменшення продуктивності по відношенню до вказаної в табл. 1 роботи [1].

В таблиці 2 роботи [1] представлено дані цих варіантів: перший, коли продуктивність була зменшена  $\cong$  в два рази, другий, коли продуктивність була зменшена  $\cong$  в чотири рази. Кожний з варіантів виконували в два етапи.

В першій частині роботи досліджували перший етап обох варіантів, коли оброблення поверхневого шару зразків криці 20 і криці 40 проводять алюмінійовою електродою за енергії розряду  $W_p = 0,52-6,8$  Дж і продуктивності згідно з табл. 2 [1].

В результаті проведених досліджень впливу продуктивності процесу ЕІЛ алюмінійовою електродою-інструментом на параметри якості поверхневих шарів деталей з криці удосконалено технологію їхнього алітування.

Другу частину [2] присвячено дослідженню впливу продуктивності ЕІЛ на параметри якості алітованих покриттів, що одержані з використанням консистентної речовини, яка містить алюмінійову пудру або алюмінійову пудру та порошок графіту. Показано, що з додаванням порошку графіту збільшується мікротвердість «білого шару» та дифузійної зони, шерсткість поверхні зменшується, а суцільність покриття складає 100%. До практичної реалізації рекомендовано проводити процес алітування за технологією: I етап —

ЕІЛ алюмінійовою електродою за енергії розряду  $W_p = 4,6-6,8$  Дж, II етап — нанесення консистентної речовини, яка містить алюмінійову пудру та порошок графіту. ЕІЛ треба виконувати за умов, коли продуктивність буде зменшена  $\cong$  у два рази.

Для керування технологічним процесом формування електроіскрових покриттів та ефективної аналізи одержаних результатів потрібно виявити взаємозв'язок чинників, що визначають хід процесу, і представити їх у вигляді математичного моделю. Математичний модель дає змогу одержати інформацію про процеси, які перебігають в об'єкті, розрахувати його характеристики та використати одержану інформацію для управління об'єктом в процесі моделювання [3].

В представленій роботі запропоновано рівняння прогнозування параметрів якості покриттів, що дають змогу за енергетичними показниками процесу ЕІЛ, такими як енергія розряду, а також за продуктивністю процесу прогнозувати структурні показники (товщину, суцільність), механічні властивості (мікротвердість) і геометричні параметри (шерсткість) і, отже, цілеспрямовано встановлювати алгоритм подальшого керування властивостями поверхні деталей.

## 2. ПОСТАНОВКА ПРОБЛЕМИ

Традиційним методом оцінювання ефективності масоперенесення речовини з аноди на катоду під час ЕІЛ є вивчення залежності зміни маси електрод від часу оброблення. У ході численних експериментів встановлено, що в більшості випадків у початковий момент ЕІЛ маса катода зростає, а маса аноди зменшується [4, 5]. Водночас за абсолютним значенням зменшення маси аноди не збігається з приростом катода, що пояснюється тим, що частина речовини видаляється з поверхні обох електрод у навколишнє середовище у вигляді продуктів ерозії. Після закінчення певного часу оброблення процес збільшення маси катода сповільнюється, а потім починає спостерігатися пониження маси катода. Така поведінка пояснюється тим, що в різний час ЕІЛ здійснюється різне співвідношення внеску в масоперенесення двох основних конкуруючих процесів: 1) збільшення маси катода через полярне перенесення речовини, 2) руйнування покриття за рахунок накопичення в ньому дефектів, утворення крихких оксидів і нітридів [6]. Спочатку відбувається переважне перенесення речовини з аноди на катоду, а потім інтенсивніше втрачається маса покриття в результаті його руйнування.

У даний час є якісне пояснення процесу масоперенесення під час ЕІЛ; питання про теоретичний опис зміни маси електрод залишається поки що відкритим. Ця обставина викликає певні труднощі, оскільки за кожних нових електродної пари та режиму оброблення кінетичні залежності зміни маси електрод доводиться знаходити експериментально.

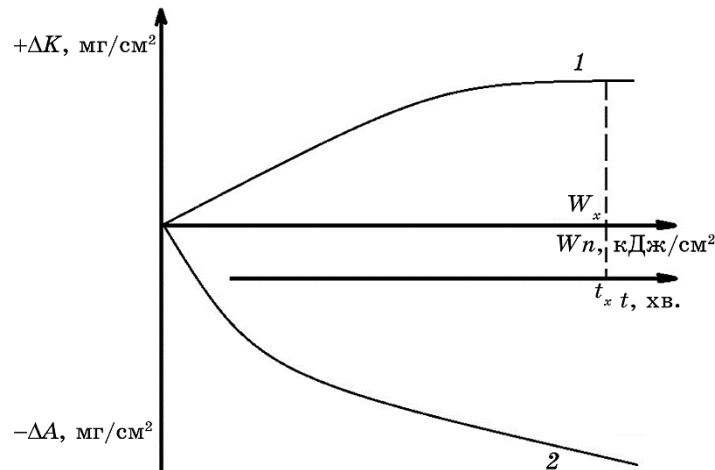
Для кількісного опису перенесення речовини часто використовують коефіцієнт масоперенесення  $KM$ , що визначається як відношення зміни маси катода до зміни маси анода:  $KM = \Delta m_K / \Delta m_A$  [4].

З масоперенесенням пов'язаний інший показник — товщина сформованого покриття, від якої залежить якість покриття та ресурс роботи виробу. Відомо [7], що для забезпечення високої зносостійкості поверхневого шару деталю в окремих випадках достатньо 0,02 мм, наприклад, у нероз'ємних з'єднаннях типу «вал-маточина», коли поверхні деталей, що контактують, з'єднуються з натягом, тобто  $\varnothing$  валу  $>$   $\varnothing$  маточини, а іноді потрібно наносити зносостійкі покриття, товщина яких складає 2,0 мм і більше.

На покриття, що мають малу товщину, витрачається незначна кількість дорогих матеріалів, що дає високий економічний ефект за їхнього застосування у виробничій практиці. І в цьому випадку метод ЕІЛ є ефективним, застосування відпрацьованої технології нанесення покриття та раціональний вибір електродних матеріалів дають змогу збільшити довговічність деталей машин, що працюють на зношування. Для формування покриттів збільшеної товщини і підвищеної суцільності застосовуються технології квазібагатошарового легування, тобто застосовуються декілька циклів ЕІЛ, що чергуються, коли за 1 цикл приймається покриття 100% поверхні, що легується.

Значення параметрів ЕІЛ істотно впливають на інтенсивність нанесення покриттів та якість одержуваної поверхні. Найважливішими є потужність (енергія) розряду та продуктивність (час) легування — площа обробленої поверхні в одиницю часу. Вплив електричних параметрів (сила струму, напруга, енергія розряду та інші) достатньо широко вивчено під час використання різних електродних матеріалів [8–10]. Підвищення енергії розряду веде до збільшення величини кожного окремого електричного розряду  $i$ , у певних межах, сприяє підвищенню кількості перенесеного матеріалу покриття та більш глибоким перетворенням в поверхні у зоні розряду. Це саме стосується часу оброблення, тобто трудомісткості (величини, оберненої до продуктивності): із його збільшенням товщина нанесених шарів зростає.

Найбільшу складність під час використання ЕІЛ на практиці представляє підбір оптимального питомого часу легування. Це пов'язане з нелінійною зміною сумарного приросту ваги зразка у процесі ЕІЛ. Як видно з рис. 1, починаючи зі значення порога критичного руйнування зміненого поверхневого шару  $t_x$ , сумарний приріст ваги катода стає від'ємним. З підвищенням питомого часу легування ( $t > t_x$ ) маса зразка може набути значення, менше за початкове. У загальному випадку збільшення маси зразка зі зміною  $t$  спостерігається тільки для  $t < t_x$ . Цю нерівність можна віднести здебільшого до процесу відновлення деталей, а тому домагатися напе-



**Рис. 1.** Залежність зміни ваги катоди (1) та аноди (2) від наведеної енергії та часу оброблення:  $\Delta A$  — питома ерозія аноди,  $\Delta K$  — приріст катоди,  $Wn$  — наведена величина енергії іскрових розрядів під час легування підкладки площею у  $1 \text{ см}^2$ .

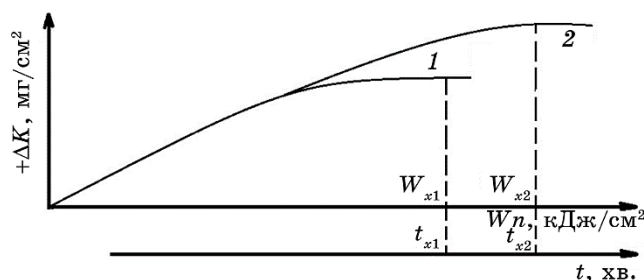
**Fig. 1.** Dependence of the change in the weight of the cathode (1) and anode (2) on the given energy and processing time:  $\Delta A$  is the specific erosion of the anode,  $\Delta K$  is the growth of the cathode,  $Wn$  is the specified value of the energy of spark discharges, when doping a substrate with an area of  $1 \text{ cm}^2$ .

ред визначеного збільшення лінійного розміру катоди. Однак стосовно процесу зміцнення поверхневого шару під час виготовлення деталю, де приріст ваги катоди не має бути великим, а в деяких випадках взагалі не допускається, потрібні нові методики визначення  $t_x$ . Водночас вибір  $t_x$  за різних енергій розряду, міжелектродних середовищ, матеріалів легувальних електрод по суті становить основу технології ЕІЛ [11].

В роботі [12] експериментальним шляхом встановлено, що за ЕІЛ необхідно обрати оптимальний час легування  $\tau_{\text{опт}}$ . Він має бути дещо меншим чи рівним часу  $\tau_{\text{max}}$ , за який досягається максимальний приріст ваги на катоді, і меншим за час  $\tau_{\text{руйн.}}$ , за якого починає руйнуватися зміцнений шар, тобто

$$\tau_{\text{опт}} \leq \tau_{\text{max}} \Delta P_K < \tau_{\text{руйн.}}$$

Крім того, тривалість легування на обраному режимі легування практично не впливає на показник шерсткості, а визначає кількість перенесеного матеріалу з аноди на катоду, суцільність і товщину покриття. Зі збільшенням тривалости ЕІЛ до часу  $\tau_{\text{max}} \Delta P_K$ , що забезпечує максимальний приріст маси на катоді, зі збільшенням



**Рис. 2.** Залежність зміни ваги катода від наведеної енергії та часу оброблення:  $\Delta K$  — приріст катода,  $Wn$  — наведена величина енергії іскрових розрядів за легування підкладинки площею в  $1 \text{ см}^2$ ,  $t$  — час легування.

**Fig. 2.** Dependence of the cathode weight change on the applied energy and processing time:  $\Delta K$  is cathode gain;  $Wn$  is specified value of spark-discharge energy, when doping a substrate with an area of  $1 \text{ cm}^2$ ;  $t$  is doping time.

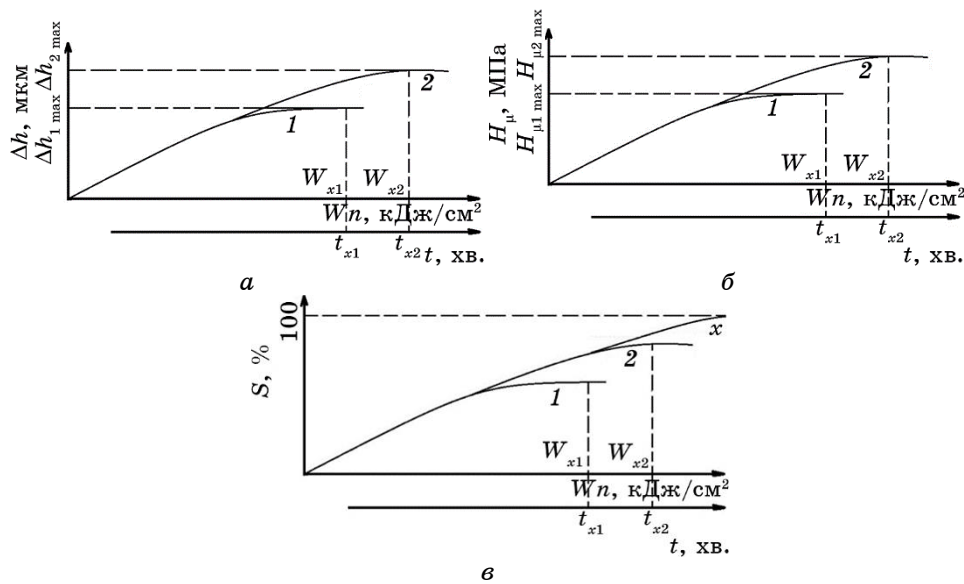
кількості перенесеного матеріалу збільшуються суцільність і товщина покриття.

Для формування покриттів збільшеної товщини та підвищеної суцільності застосовуються технології квазибагатошарового легування, тобто застосовуються цикли ЕІЛ, що чергуються, нанесення грубих покриттів з високою нерівністю профілю поверхні та цикли отоплення до вирівнювання профілю поверхні зі зменшенням висоти цих нерівностей не менше, ніж на 50%. Водночас отоплення нерівностей профілю здійснюється з використанням електродних матеріалів з підвищеною теплопровідністю й ерозійною стійкістю по відношенню до електродного матеріалу, що формує покриття [13].

Але сумарний приріст маси  $\sum_{n=1}^x \Delta K_n$  за декілька циклів (де  $x$  — їхня кількість) не можна вважати таким, що складається із суми всіх приростів за  $x$  циклів (рис. 2). Очевидно, це можна пов'язати з процесами руйнування попереднього шару, випаровування, зменшення нерівностей профілю поверхні, фізико-хімічними перетвореннями в оброблених шарах, а також із величиною та тривалістю імпульсного теплового поля, створеного іскровим розрядом. Подібний підхід можна застосувати до аналізу зміни товщини зміцненого шару (чи/або дифузійної зони), суцільності шару, його мікротвердості (рис. 3).

Аналізу зміни мікротвердості зміцненого шару за циклового легування треба проводити з позицій впливу режимів ЕІЛ на структурно-фазовий стан покриттів. Як відомо, під час ЕІЛ у поверхневому шарі відбуваються наступні процеси [14]:

перенесення матеріалу на поверхню деталю з легувальної електроди з утворенням механічних сумішей, твердих розчинів, хеміч-



**Рис. 3.** Залежності зміни товщини зміцненого шару (а), його твердості (б) та суцільності (в) від наведеної енергії та часу оброблення.

**Fig. 3.** Dependences of the change in the thickness of the strengthened layer (а), its hardness (б) and integrity (в) on the applied energy and processing time.

них сполук;

збагачення елементами легувальної електроди; водночас має місце аномально висока дифузія перенесеного матеріялу під дією висококонцентрованих потоків енергії;

надшвидкісне гартування за короткочасного нагрівання розрядом електричного струму до високої температури, а потім миттєвого охолодження;

пластичне деформування під час локальної дії на матеріял імпульсного тиску;

утворення нерівноважних структур з дрібним зерном, високою гетерогенністю за складом, структурою, що відбувається під час локальної дії на матеріял імпульсних тисків і температур, термічних напружень;

азотування, цементація, оксидування, що відбуваються через взаємодію з навколишнім середовищем.

Таким чином, під час зміни енергетичних умов легування чи часу легування (продуктивності) вкрай складно спрогнозувати напрямки зміни структурно-фазового стану покриття. Збільшення сумарного часу легування через застосування 1, 2, ...,  $x$  циклів легування, приведе до збільшення тривалості дії теплового поля, активації дифузійних процесів, можливості фазових перетворень у покритті

тощо. Крім того, змінюються умови кристалізації й охолодження сформованого шару. Тому можна припустити, що зі збільшенням циклів і зміною режимів легування під час повторних циклів твердість буде змінюватися до певного значення.

Що стосується суцільності (рис. 3, *в*), то, якщо 100% не досягається за перший цикл легування, вона наблизатиметься до цього значення на наступних. Це, скорше, відбувається в зв'язку з тим, що на наступному циклі оброблення збільшується час оброблення 1 см<sup>2</sup> площини поверхні. Кількість «проходів» електроди-інструменту, а отже, і ступінь зменшення нерівностей профілю поверхні за рахунок розтоплення їх і заповнення несучільностей будуть залежати від часу оброблення на кожному циклі ЕІЛ, тобто від продуктивності процесу.

Таким чином, дослідження впливу енергетичних параметрів ЕІЛ, а також часу легування (продуктивності) процесу мають важливе значення для розроблення технології зміцнення. Для того, щоб зменшити кількість експериментальних досліджень впливу різних чинників на параметри якості ЕІЛ покриттів для однієї пари електрод необхідний математичний модель прогнозування цих параметрів з урахуванням часу оброблення певної площини, що підлягає легуванню, тобто трудомісткості процесу ЕІЛ (величини, оберненої продуктивності). Такий модель дасть змогу керувати властивостями поверхні деталей.

Метою даної роботи є підвищення надійності та довговічності виробів шляхом удосконалення математичного моделю, який уможливорює прогнозувати параметри якості їхніх поверхневих шарів (структуру, мікротвердість, шерсткість, суцільність та інші) в залежності не тільки від енергетичних параметрів ЕІЛ (енергії розряду), а й від технологічних параметрів (продуктивності процесу) і, отже, цілеспрямовано встановлювати алгоритм подальшого керування властивостями поверхні деталей.

### 3. МАТЕМАТИЧНИЙ МОДЕЛЬ

Відомо [4], що високий адгезійний зв'язок покриттів, одержаних методом ЕІЛ, з основою пояснюється як інтенсивним перемішуванням матеріалів електрод у рідкій фазі, так і дифузійною матеріалу аноди в катоду у твердій фазі.

Підтвердженням проходження дифузійних процесів є наявність дифузійної зони між білим шаром і основою. Ця зона не нагрівається вище температури солідусу і не взаємодіє безпосередньо з навколишнім середовищем. Тому причиною її утворення може бути термічний вплив імпульсного розряду та дифузійне проникнення елементів аноди та катода.

Коефіцієнт дифузії  $D$  є характеристикою, чутливою до температу-



ри  $T$ . Цей коефіцієнт підпорядковується Арреніусовому виразу [15]

$$D = D_0 \exp\{-E_a / (RT)\},$$

де  $E_a$  — енергія активації дифузійного процесу,  $R$  — універсальна газова стала,  $T$  — температура. Така залежність коефіцієнта дифузії від температури експериментально підтверджується для багатьох систем з високим значенням  $D$ : для дифузії у стопах втілення (наприклад, Карбону в  $\alpha$ -Fe) і стопах заміщення (наприклад, Ауруму у сріблі). Експоненційна залежність  $D$  від температури є виразом того, що дифузія відбувається внаслідок термічно активованого руху атомів, який завжди описується експонентою  $\exp\{-q/(kT)\}$ , де  $q$  — енергія активації елементарного акту переміщення атома. У загальному випадку вона буде істотно відрізнятися для різних хемічних елементів і кристалічних структур. Енергію активації можна оцінити за нахилом лінії, яка описує залежність у координатах  $\ln D$ —обернена температура  $T^{-1}$ .

Дослідження дифузійних процесів за електроіскрового легування показали, що глибина проникнення елементів аноди в катоду під час масоперенесення в твердій фазі може становити від декількох до ста мікрометрів і більше, що неодноразово підтверджувалося металографічними та мікрорентгеноспектральними дослідженнями [16–18]. Характер взаємного розподілу елементів у поверхневих шарах, одержаних ЕІЛ, свідчить про високу рухливість атомів у кристалічній ґратниці металів, підданих впливу іскрових розрядів. Висока рухливість атомів у кристалічній ґратниці металів, підданих впливу імпульсних розрядів, пов'язується з істотним внеском у перенесення речовини міжвузлових атомів, що генеруються в екстремальних умовах. Однією з причин високої рухливості атомів у твердій фазі може також бути локальна деформація кристалічної ґратниці під впливом високих градієнтів температури й ударних хвиль, які можуть бути причиною перенесення елементів на значну глибину в твердій фазі.

В результаті ЕІЛ відбувається опромінення, нагрівання поверхневого шару тіла та його пластична деформація, що спотворюють ґратницю за рахунок утворення точкових (вакантних вузлів і атомів втілення), лінійних і поверхневих дефектів. У правильних бездефектних структурах атоми розташовуються в ґратниці, утворюючи систему з мінімальною вільною енергією. Зсув атомів із рівноважного положення порушує порядок в ґратниці. Для одержання таких порушень витрачається енергія, яка запасується в утворених дефектах. Величина повної енергії системи буде більшою за мінімальну, характерну для впорядкованої системи атомів, на величину збереженої енергії, яка визначається числом дефектів у ґратниці, їхнім видом і є своєрідною мірою дефектності ґратниці.

На перехід атома з вузла ґратниці в сусідній вузол або міжвузля потрібно витратити енергію, яку називають енергією активації процесу переходу атомів. В результаті одночасного переміщення в тілі великого числа вакансій і утворення атомів втілення відбувається пониження внутрішнього тертя й полегшення дифузії в матеріалі. Таким чином, під час ЕІЛ відбувається взаємочин потоків частинок з речовиною (через опромінення тіла). Наявність цього взаємочину є необхідною умовою для передачі енергії з потоку тілу. Величина увібраної енергії визначає ефективність ЕІЛ. Якщо взаємочин, а, отже, й увібрана енергія малі, то і зміна властивостей тіла, тобто технологічний ефект, буде також незначним.

Необхідно відзначити, що температура нагрівання катоди (оброблюваної поверхні) залежить від енергії розряду ( $W_p$ ), за якої відбувається процес ЕІЛ. Наявність прямо пропорційної залежності  $T \propto W_p$  свідчить про те, що з підвищенням енергії розряду збільшуються коефіцієнти дифузії елементів матеріалу аноди в основу, а, отже, й ефективність процесу. У зв'язку з цим, товщини «білого» шару та дифузійної зони, так само, як і коефіцієнти дифузії, підкоряються експоненційній залежності (за Арреніусовим виразом).

На підставі експериментальних досліджень, результати яких було представлено у частині 1 даної роботи [1], встановлено, що за алітування методом ЕІЛ криці 20 (рис. 4) зі збільшенням енергії розряду збільшується товщина зміцненого шару ( $h_a$ , мкм). Показник  $h_a$  є комплексним і складається з приросту на першому циклі легування за стандартної продуктивності (табл. 1 [1]) і другому циклі за зменшення продуктивності ЕІЛ (табл. 2 [1]).

Показано, що між величинами  $h_a$  і оберненою енергією розряду  $1/W_p$  до періоду, коли  $\Delta h_a = \Delta h_{a \max}$ , тобто до періоду, коли приріст за даної технології легування наближається до максимального значення, є експоненційна спадна залежність (рис. 4, б).

З ростом енергії розряду товщина зміцненого шару за алітування зростає та сягає максимальної величини ( $\Delta h_{a \max}$ ). Крім того, збільшення  $h_a$  зміцненого шару стає тим сильніше, чим більше енергія активації процесу формування зміцненого шару під час ЕІЛ ( $E_{a \Delta h}$ ).

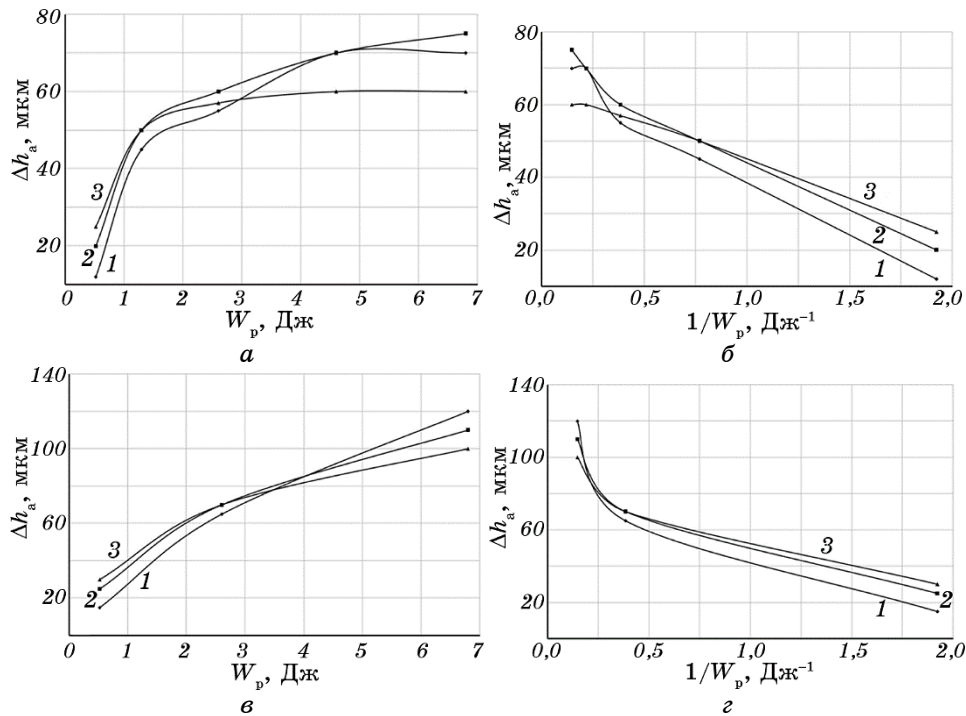
Виходячи з експериментальної залежності  $h_a$  від  $1/W_p$  (що наближається до спадної експоненти), можна зробити висновок, що  $\ln(\Delta h_a)$  пропорційний  $-1/W_p$  і величині  $E_{a \Delta h}$ , тобто

$$\ln(\Delta h_a) \propto -W_p^{-1}, E_{a \Delta h}. \quad (1)$$

Переходячи від наближеного рівняння до точного, маємо:

$$\Delta h_a = \Delta h_{a \max} \exp(-E_{a \Delta h} / W_p). \quad (2)$$

Залежність (2) назвемо рівнянням прогнозування товщини зміцне-



**Рис. 4.** Залежність величини товщини зміцненого шару за алітування методом ЕІЛ криці 20 (а, б) і криці 40 (в, з) від енергії розряду  $W_p$  (а, в) та від величини оберненої енергії розряду  $1/W_p$  (б, з): 1 — класична технологія ЕІЛ, 2 — ЕІЛ у два етапи (на другому етапі продуктивність була зменшена  $\cong$  у два рази), 3 — ЕІЛ у два етапи (на другому етапі продуктивність була зменшена  $\cong$  у чотири рази).

**Fig. 4.** Dependence of the thickness of the hardened layer during alitizing by the ESA method of steel 20 (a, б) and steel 40 (в, з) on the discharge energy  $W_p$  (a, в) and on the value of the reciprocal energy of the discharge  $1/W_p$  (б, з): 1 is classic ESA technology, 2 is ESA in two stages (at the second stage, the productivity was reduced by  $\cong$  two times), 3 is ESA in two stages (at the second stage, the productivity was reduced by  $\cong$  four times).

ного шару за алітування методом ЕІЛ. Припускаючи в (2)

$$E_{a \Delta h} = W_p, \tag{3}$$

маємо:

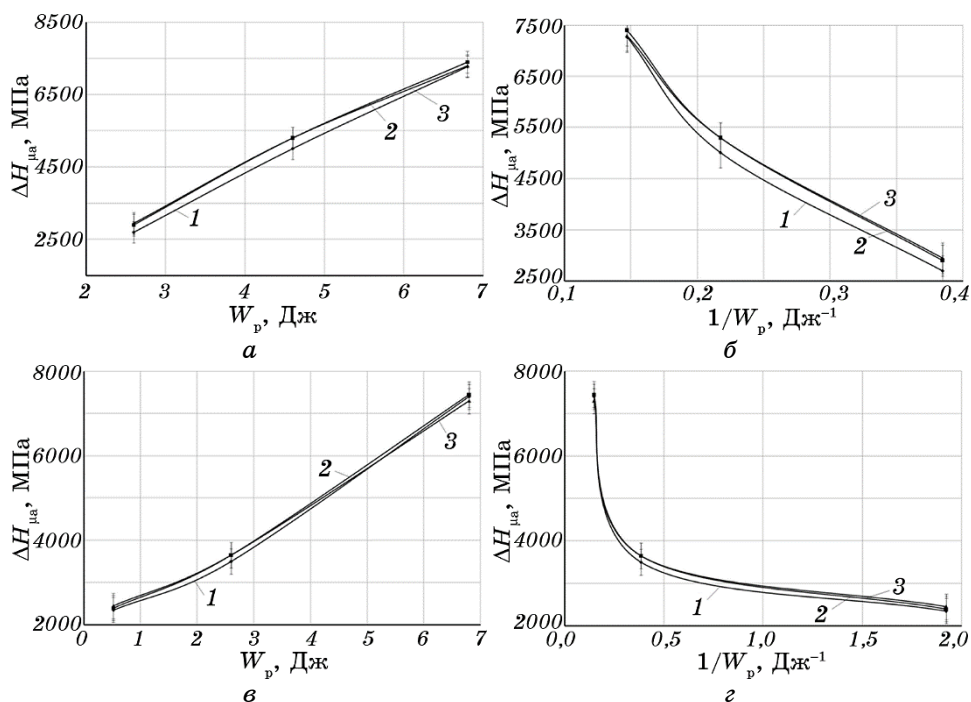
$$\Delta h_a / \Delta h_{a \max} = e^{-1}. \tag{4}$$

Звідси  $E_{a \Delta h}$  — це критична величина, що дорівнює такій енергії розряду, за якої  $\Delta h_a$  в  $e$  раз менше, аніж  $\Delta h_{a \max}$ . Назвемо її константою

рівняння (2) прогнозування товщини зміцненого шару за алітування методом ЕІЛ. Розмірність  $E_{a \Delta h}$  — [Дж].

На рисунку 5 показано залежність величини мікротвердості зміцненого шару за алітування методом ЕІЛ криці 20 від енергії розряду: зі збільшенням енергії розряду мікротвердість збільшується. Між мікротвердістю зміцненого шару  $H_{\mu a}$  і величиною оберненої енергії розряду  $1/W_p$  до періоду, коли  $\Delta H_{\mu a} = \Delta H_{\mu a \max}$ , є експоненціальна спадна залежність (рис. 5, б).

Слід зазначити, що використання енергії розряду менше 2,6 Дж, коли суцільність покриття менше 100%, а мікротвердість не пере-



**Рис. 5.** Залежність мікротвердості зміцненого шару за алітування методом ЕІЛ криці 20 (а, б) і криці 40 (в, г) від енергії розряду  $W_p$  (а, в) та від величини оберненої енергії розряду  $1/W_p$  (б, г): 1 — класична технологія ЕІЛ, 2 — ЕІЛ у два етапи (на другому етапі продуктивність була зменшена  $\cong$  у два рази), 3 — ЕІЛ у два етапи (на другому етапі продуктивність була зменшена  $\cong$  у чотири рази).

**Fig. 5.** Dependence of the microhardness of the hardened layer during alitizing by the ESA method of steel 20 (a, б) and steel 40 (в, г) on the discharge energy  $W_p$  (а, в) and on the value of the reciprocal energy of the discharge  $1/W_p$  (б, г): 1 is classic ESA technology, 2 is ESA in two stages (at the second stage, the productivity was reduced by  $\cong$  two times), 3 is ESA in two stages (at the second stage, the productivity was reduced by  $\cong$  four times).

вищує 2300 МПа (див. табл. 5 в [1]), не рекомендується для промислового застосування. Більш істотні перетворення відбуваються в поверхневому шарі за енергії розряду більше 2,6 Дж (рис. 5, а).

Зі зростанням енергії розряду мікротвердість зміцненого шару у період до досягнення максимальної мікротвердості  $\Delta H_{\mu a \max}$ , збільшується тим сильніше, чим більше енергія розряду, витрачена на формування зміцненого шару. Крім того, збільшення  $\Delta H_{\mu a}$  зміцненого шару стає тим сильніше, чим більше енергія активації процесу формування зміцненого шару  $E_{a \Delta H_{\mu}}$ .

Виходячи з експериментальної залежності  $\Delta H_{\mu a}$  від  $1/W_p$  (спадної експоненти), можна зробити висновок, що  $\ln \Delta H_{\mu a}$  пропорційний  $-1/W_p$  і величині  $E_{a \Delta H_{\mu}}$ , тобто

$$\ln(\Delta H_{\mu a}) \propto -W_p^{-1}, E_{a \Delta H_{\mu}}. \quad (5)$$

Переходячи від наближеного рівняння до точного, маємо:

$$\Delta H_{\mu a} = \Delta H_{\mu a \max} \exp(-E_{a \Delta H_{\mu}} / W_p). \quad (6)$$

Залежність (6) назвемо рівнянням прогнозування мікротвердості зміцненого шару за алітування методом ЕІЛ. Припускаючи в (6)

$$E_{a \Delta H_{\mu}} = W_p, \quad (7)$$

маємо:

$$\Delta H_{\mu a} / \Delta H_{\mu a \max} = e^{-1}. \quad (8)$$

Звідси  $E_{a \Delta H_{\mu}}$  — це критична величина, що дорівнює такій енергії розряду, за якої  $\Delta H_{\mu a}$  в  $e$  раз менше, аніж  $\Delta H_{\mu a \max}$ . Назвемо її константою рівняння (6) прогнозування мікротвердості зміцненого шару за алітування методом ЕІЛ. Розмірність  $E_{a \Delta H_{\mu}}$  — [Дж].

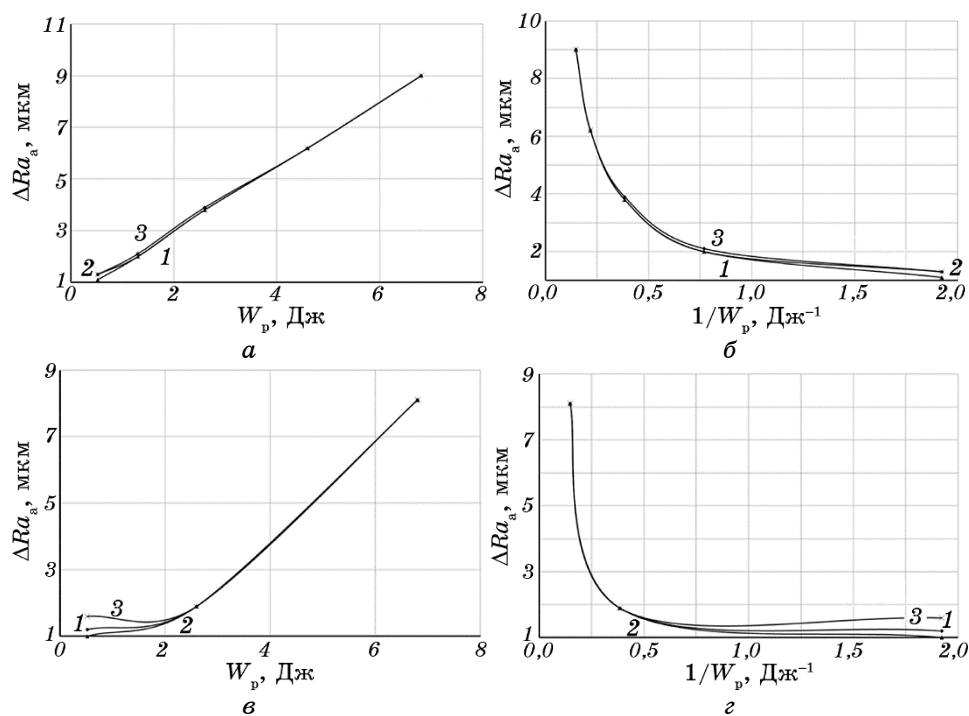
Режими ЕІЛ (енергія розряду та продуктивність процесу) за алітування впливають не тільки на товщину та мікротвердість зміцненого шару, а також і на шерсткість сформованого поверхневого шару та його суцільність.

Водночас шерсткість поверхні значно змінюється зі змінюванням енергії розряду, коли кожний окремих імпульс енергії впливає на різні об'єми поверхневого шару як аноди (електроди, що леґує), так і катода (деталю).

В результаті за різних величин енергії розряду на поверхні деталю формується сукупність різних за розміром більш-менш регулярно розташованих виступів і западин з відносно малими кроками на

базовій довжині. Зі зміною продуктивності ЕІЛ, тобто часу оброблення одиниці поверхні, коли енергія розряду не змінюється, і вплив одиничних імпульсів енергії залишається незмінним, тобто величина виступів шерсткості та западин залишаються незмінними. Підтвердженням цього може служити рис. 6, коли за різної продуктивності процесу усі результати мірювання шерсткості укладаються на одну лінію.

Між шерсткістю поверхневого шару  $Ra_a$  і величиною оберненої енергії розряду  $1/W_p$  за алітування методом ЕІЛ до періоду, коли  $\Delta Ra_a = \Delta Ra_{a \max}$ , є експоненційна спадна залежність (див. рис. 6).



**Рис. 6.** Залежність шерсткості поверхні за алітування методом ЕІЛ криці 20 (а, б) і криці 40 (в, г) від енергії розряду  $W_p$  (а, в) і від величини оберненої енергії розряду  $1/W_p$  (б, г): 1 — класична технологія ЕІЛ, 2 — ЕІЛ у два етапи (на другому етапі продуктивність була зменшена  $\cong$  у два рази), 3 — ЕІЛ у два етапи (на другому етапі продуктивність була зменшена  $\cong$  у чотири рази).

**Fig. 6.** Dependence of the roughness of the hardened layer during alitizing by the ESA method of steel 20 (a, б) and steel 40 (в, г) on the discharge energy  $W_p$  (а, в) and on the value of the reciprocal energy of the discharge  $1/W_p$  (б, г): 1 is classic ESA technology, 2 is ESA in two stages (at the second stage, the productivity was reduced by  $\cong$  two times), 3 is ESA in two stages (at the second stage, the productivity was reduced by  $\cong$  four times).

З ростом енергії розряду шерсткість поверхні збільшується тим сильніше, чим більше енергія активації, витрачена на формування шерсткості поверхні  $E_{a \Delta Ra}$ .

Виходячи з експериментальної залежності  $\Delta Ra_a$  від  $1/W_p$  (спадної експоненти), можна зробити висновок, що  $\ln(\Delta Ra_a)$  пропорційний  $-1/W_p$  і величині  $E_{a \Delta Ra}$ , тобто

$$\ln(\Delta Ra_a) \propto -W_p^{-1}, E_{a \Delta Ra}. \quad (9)$$

Переходячи від наближеного рівняння до точного, маємо:

$$\Delta Ra_a = \Delta Ra_{a \max} \exp(-E_{a \Delta Ra} / W_p). \quad (10)$$

Залежність (10) назвемо рівнянням прогнозування шерсткості поверхні за алітування методом ЕІЛ. Припускаючи в (10)

$$E_{a \Delta Ra} = W_p, \quad (11)$$

маємо:

$$\Delta Ra_a / \Delta Ra_{a \max} = e^{-1}. \quad (12)$$

Звідси  $E_{a \Delta Ra}$  — це критична величина, що дорівнює такій енергії розряду, за якої  $\Delta Ra_a$  в  $e$  раз менше за  $\Delta Ra_{a \max}$ . Назвемо її константою рівняння прогнозування шерсткості поверхні за алітування методом ЕІЛ. Розмірність  $E_{a \Delta Ra}$  — [Дж].

Між суцільністю шару  $S_a$  та величиною оберненої енергії розряду  $1/W_p$  до періоду, коли  $\Delta S_a = \Delta S_{a \max}$ , є експоненційна спадна залежність (див. рис. 7).

З ростом енергії розряду суцільність шару збільшується тим сильніше, чим більше енергія активації, витрачена на формування суцільного шару  $E_{a \Delta S}$ .

Виходячи з експериментальної залежності  $\Delta S_a$  від  $1/W_p$  (спадної експоненти), можна зробити висновок, що  $\ln \Delta S_a$  пропорційний  $-1/W_p$  і величині  $E_{a \Delta S}$ , тобто

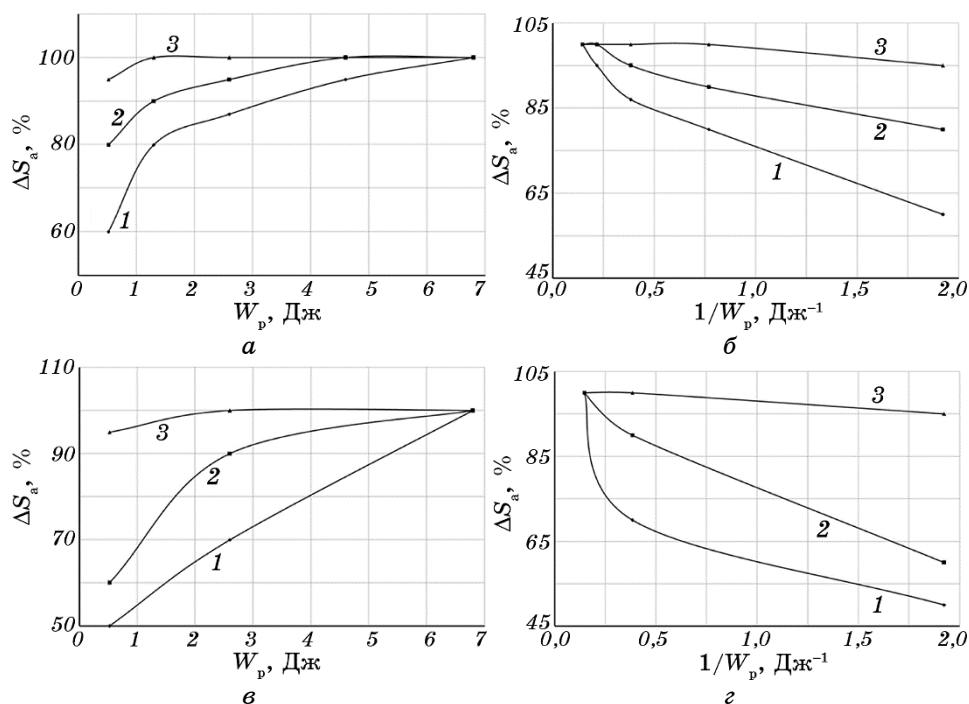
$$\ln(\Delta S_a) \propto -W_p^{-1}, E_{a \Delta S}. \quad (13)$$

Переходячи від наближеного рівняння до точного, маємо:

$$\Delta S_a = \Delta S_{a \max} \exp(-E_{a \Delta S} / W_p). \quad (14)$$

Залежність (14) назвемо рівнянням прогнозування суцільності шару за алітування методом ЕІЛ. Припускаючи в (14)

$$E_{a \Delta S} = W_p, \quad (15)$$



**Рис. 7.** Залежність суцільності шару за алітування методом ЕІЛ криці 20 (а, б) і криці 40 (в, з) від енергії розряду  $W_p$  (а, в) і від величини оберненої енергії розряду  $1/W_p$  (б, з): 1 — класична технологія ЕІЛ, 2 — ЕІЛ у два етапи (на другому етапі продуктивність була зменшена  $\cong$  у два рази), 3 — ЕІЛ у два етапи (на другому етапі продуктивність була зменшена  $\cong$  у чотири рази).

**Fig. 7.** Dependence of the continuity of the hardened layer during alitizing by the ESA method of steel 20 (а, б) and steel 40 (в, з) on the discharge energy  $W_p$  (а, в) and on the value of the reciprocal energy of the discharge  $1/W_p$  (б, з): 1 is classic ESA technology, 2 is ESA in two stages (at the second stage, the productivity was reduced by  $\cong$  two times), 3 is ESA in two stages (at the second stage, the productivity was reduced by  $\cong$  four times).

маємо:

$$\Delta S_a / \Delta S_{a \max} = e^{-1}. \quad (16)$$

Звідси  $E_{a \Delta S}$  — це критична величина, що дорівнює такій енергії розряду, за якої  $\Delta S_a$  в  $e$  раз менше за  $\Delta S_{a \max}$ . Назвемо її константою рівняння прогнозування суцільності шару за алітування методом ЕІЛ. Розмірність  $E_{a \Delta S}$  — [Дж].

Режим ЕІЛ, необхідний для одержання потрібної товщини та мікротвердості зміцненого шару, шерсткості та суцільності поверхневого шару за алітування методом ЕІЛ, можна визначити відпові-



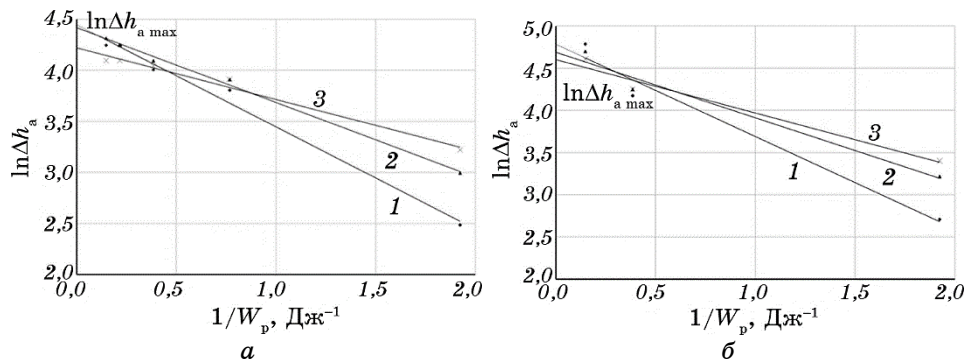
дно до рівнянь (2), (6), (10) та (14). Тоді, відповідно:

$$N_p = \frac{E_{a \Delta h}}{\ln \frac{\Delta h_{a \max}}{\Delta h_x}}, N_p = \frac{E_{a \Delta H_{\mu}}}{\ln \frac{\Delta H_{\mu a \max}}{\Delta H_{\mu x}}}, N_p = \frac{E_{a \Delta Ra}}{\ln \frac{\Delta Ra_{a \max}}{\Delta Ra_x}}, N_p = \frac{E_{a \Delta S}}{\ln \frac{\Delta S_{a \max}}{\Delta S_x}}. \quad (17)$$

Відповідно до рівняння (2) між логаритмом значень товщини зміцненого шару та величиною оберненої енергії розряду має бути лінійний зв'язок. Побудуємо графіки залежності  $\ln \Delta h_a$  від  $1/W_p$ .

Як впливає з графіка (рис. 8), залежність  $\ln \Delta h_a$  від  $1/W_p$  за алітування методом ЕІЛ криці 20 наближається до прямої лінії. Значення тангенсів кутів нахилу прямих до осі абсцис на ділянці експоненційно спадної залежності занесено до табл. 1. Передекспоненційний фактор (табл. 1) знаходимо за відрізком, який відсікається на осі ординат прямої експоненційно спадної залежності  $\ln \Delta h_a$  від  $1/W_p$  (рис. 8), продовженої до значення абсциси  $W_p^{-1} = 0$  ( $\ln \Delta h_a = \ln \Delta h_{a \max}$ , якщо  $W_p^{-1} \rightarrow 0$ ). Розраховані енергії активації  $E_{a \Delta h}$  (константи рівняння (2) прогнозування товщини зміцненого шару за алітування методом ЕІЛ), визначені двома способами, за першим, якщо  $E_{a \Delta h} = W_p$ , за другим, коли  $E_{a \Delta h} = |\operatorname{tg} \alpha|$ , занесено до табл. 1.

Деяку невідповідність (до 7%) значень констант ЕІЛ  $E_{a \Delta h}$ , визна-



**Рис. 8.** Залежність  $\ln(\Delta h_a)$  від  $1/W_p$  за алітування методом ЕІЛ криць 20 (а) і 40 (б). На графіках: 1 — класична технологія ЕІЛ, 2 — ЕІЛ у два етапи (на другому етапі продуктивність була зменшена  $\cong$  у два рази), 3 — ЕІЛ у два етапи (на другому етапі продуктивність була зменшена  $\cong$  у чотири рази).

**Fig. 8.** Dependence of  $\ln(\Delta h_a)$  on  $1/W_p$ , when alitizing by ESA method of steels 20 (a) and 40 (b). On graphs, 1 is classic ESA technology, 2 is ESA in two stages (at the second stage, the productivity was reduced by  $\cong$  two times), 3 is ESA in two stages (at the second stage, the productivity was reduced by  $\cong$  four times).

**ТАБЛИЦЯ 1.** Розраховані константи енергії активації ( $E_{a \Delta h}$ ) і константи рівняння прогнозування товщини зміцненого шару за алітування методом ЕІЛ криць 20 (у чисельнику) і 40 (у знаменнику) за різних продуктивностей процесу.

**TABLE 1.** Calculated activation-energy constants ( $E_{a \Delta h}$ ) and the constants of the equation for predicting the thickness of the hardened layer during alitizing by the ESA method of steels 20 (in the numerator) and 40 (in the denominator) for different process productivities.

Режим ЕІЛ	$E_{a \Delta h} =  \operatorname{tg} \alpha $ , Дж	$E_{a \Delta h} = W_p$ , Дж	%	$\Delta h_{a \max}$ , мкм
Класична технологія ЕІЛ	1,001	0,99	1	85
	1,09	1,17	7	119
ЕІЛ у два етапи, на другому етапі продуктивність була зменшена $\cong$ у два рази	0,731	0,74	1	82
	0,775	0,83	7	108
ЕІЛ у два етапи, на другому етапі продуктивність була зменшена $\cong$ у чотири рази	0,505	0,49	3	68
	0,632	0,68	7	99

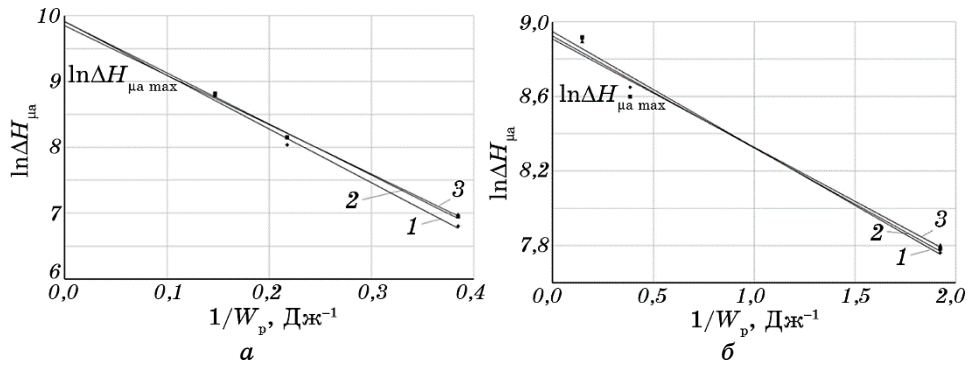
чених різними способами, можна пояснити наслідком похибок різних мірянь. В цілому збіжність результатів є задовільною.

Згідно з рівнянням (6), між логаритмом значень мікротвердості та величиною оберненої енергії розряду має бути лінійний зв'язок.

Побудуємо графіки залежності  $\ln \Delta H_{\mu a}$  від  $1/W_p$  (рис. 9). Як впливає з графіка (рис. 9), залежність  $\ln \Delta H_{\mu a}$  від  $1/W_p$  за алітування методом ЕІЛ криці 20 наближається до прямої лінії. Значення тангенсів кутів нахилу прямих до осі абсцис на ділянці експоненційно спадної залежності занесено до табл. 2. Передекспоненційний фактор (табл. 2) знаходимо за відрізком, що відсікається на осі ординат прямої експоненційно спадної залежності  $\ln \Delta H_{\mu a}$  від  $1/W_p$  (рис. 9), продовженої до значення абсциси  $W_p^{-1} = 0$  ( $\ln \Delta H_{\mu a} = \ln \Delta H_{\mu a \max}$ , якщо  $W_p^{-1} \rightarrow 0$ ). Результати розрахунку енергії активації  $E_{a \Delta H_{\mu}}$  (константи рівняння (6) прогнозування мікротвердості зміцненого шару за алітування методом ЕІЛ), визначені двома способами, за першим, якщо  $E_{a \Delta H_{\mu}} = W_p$ , за другим, коли  $E_{a \Delta H_{\mu}} = |\operatorname{tg} \alpha|$ , занесено до табл. 2.

Деяку невідповідність (до 9%) значень констант ЕІЛ  $E_{a \Delta H_{\mu}}$ , визначених різними способами, можна пояснити наслідком похибок різних мірянь. В цілому збіжність результатів є задовільною.

За рівнянням шерсткості (10) між логаритмом значень шерсткості й величиною оберненої енергії розряду є лінійний зв'язок.



**Рис. 9.** Залежність  $\ln(\Delta H_{\mu a})$  від  $1/W_p$  за алітування методом ЕІЛ криць 20 (а) і 40 (б). На графіках: 1 — класична технологія ЕІЛ, 2 — ЕІЛ у два етапи (на другому етапі продуктивність була зменшена  $\cong$  у два рази), 3 — ЕІЛ у два етапи (на другому етапі продуктивність була зменшена  $\cong$  у чотири рази).

**Fig. 9.** Dependence  $\ln(\Delta H_{\mu a})$  on  $1/W_p$ , when alitizing by ESA method of steels 20 (a) and 40 (б). On graphs: 1 is classic ESA technology, 2 is ESA in two stages (at the second stage, the productivity was reduced by  $\cong$  two times), 3 is ESA in two stages (at the second stage, the productivity was reduced by  $\cong$  four times).

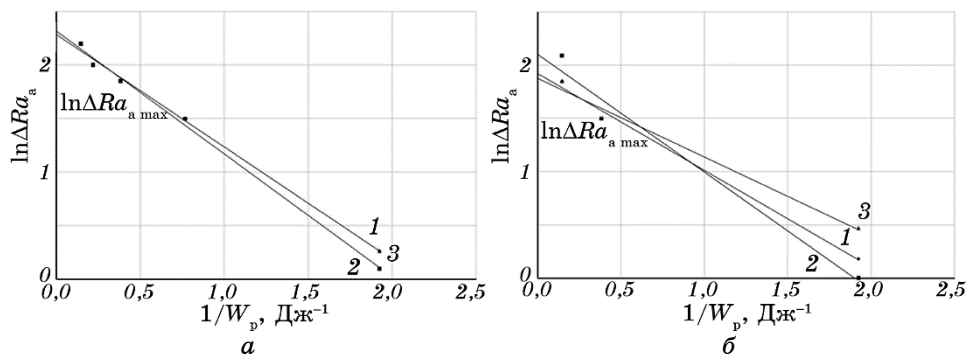
**ТАБЛИЦЯ 2.** Розраховані константи енергії активації ( $E_{a \Delta H_{\mu}}$ ) і константи рівняння прогнозування мікротвердості зміцненого шару за алітування методом ЕІЛ криць 20 (у чисельнику) і 40 (у знаменнику) за різних продуктивностей процесу.

**TABLE 2.** Calculated activation energy constants ( $E_{a \Delta H_{\mu}}$ ) and the constants of the equation for predicting the microhardness of the hardened layer during alitizing by the ESA method of steels 20 (in the numerator) and 40 (in the denominator) for different process productivities.

Режим ЕІЛ	$E_{a \Delta H_{\mu}} =  \operatorname{tg} \alpha , \text{Дж}$	$E_{a \Delta H_{\mu}} = W_p, \text{Дж} \%$	$\Delta H_{\mu a \text{ max}}, \text{МПа}$
Класична технологія	0,74	0,73	1
ЕІЛ	0,58	0,64	9
ЕІЛ у два етапи, на другому етапі продуктивність була зменшена $\cong$ у два рази	0,69	0,68	1
	0,59	0,63	4
ЕІЛ у два етапи, на другому етапі продуктивність була зменшена $\cong$ у чотири рази	0,68	0,66	3
	0,62	0,61	2

Побудуємо графіки залежності  $\ln \Delta Ra_a$  від  $1/W_p$  за алітування методом ЕІЛ криці 20 (рис. 10).

Результати розрахунку константи  $\Delta Ra_{a \max}$  та енергії активації  $E_{a \Delta Ra}$  (константи рівняння (10) прогнозування шерсткості поверхні



**Рис. 10.** Залежність  $\ln(\Delta Ra_a)$  від  $1/W_p$  за алітування методом ЕІЛ криць 20 (а) і 40 (б). На графіках: 1 — класична технологія ЕІЛ, 2 — ЕІЛ у два етапи (на другому етапі продуктивність була зменшена  $\cong$  у два рази), 3 — ЕІЛ у два етапи (на другому етапі продуктивність була зменшена  $\cong$  у чотири рази).

**Fig. 10.** Dependence  $\ln(\Delta Ra_a)$  on  $1/W_p$ , when alitizing by ESA method of steels 20 (a) and 40 (b). On graphs: 1 is classic ESA technology, 2 is ESA in two stages (at the second stage, the productivity was reduced by  $\cong$  two times), 3 is ESA in two stages (at the second stage, the productivity was reduced by  $\cong$  four times).

**ТАБЛИЦЯ 3.** Розраховані константи енергії активації ( $E_{a \Delta Ra}$ ) і константи рівняння прогнозування шерсткості поверхні за алітування методом ЕІЛ криць 20 (у чисельнику) і 40 (у знаменнику) за різних продуктивностей процесу.

**TABLE 3.** Calculated activation energy constants ( $E_{a \Delta Ra}$ ) and the constants of the equation for predicting the surface roughness during alitizing by the ESA method of steels 20 (in the numerator) and 40 (in the denominator) for different process performances.

Режим ЕІЛ	$E_{a \Delta Ra} =  \operatorname{tg} \alpha , \text{Дж}$	$E_{a \Delta Ra} = W_p, \text{Дж}$	%	$\Delta Ra_{a \max}, \text{мкм}$
Класична технологія	1,147	1,09	5	10
ЕІЛ	0,909	0,939	3	6,83
ЕІЛ у два етапи, на другому етапі продуктивність була зменшена $\cong$ у два рази	1,151 1,105	1,18 1,17	3 6	9,8 8,17
ЕІЛ у два етапи, на другому етапі продуктивність була зменшена $\cong$ у чотири рази	1,147 0,738	1,09 0,77	5 4	10 6,53

за алітування методом ЕІЛ), визначені двома способами, за першим, якщо  $E_{a \Delta Ra} = W_p$ , за другим, коли  $E_{a \Delta Ra} = |\operatorname{tg} \alpha|$ , занесено до табл. 3.

Деяку невідповідність (до 5%) значень констант ЕІЛ ( $E_{a \Delta Ra}$ ), визначених різними способами, можна пояснити наслідком похибок різних мірянь. В цілому збіжність результатів є задовільною.

Відповідно до рівняння суцільності (14) між логаритмом значень суцільності шару й оберненою величиною енергії розряду має бути лінійний зв'язок.

Побудуємо графіки залежності  $\ln \Delta S_a$  від  $1/W_p$  за алітування методом ЕІЛ криці 20 (рис. 11).

Результати розрахунку константи  $\Delta S_{a \max}$  та енергії активації  $E_{a \Delta S}$  (константи рівняння (14) прогнозування суцільності поверхні за алітування методом ЕІЛ), визначені двома способами, за першим, якщо  $E_{a \Delta S} = W_p$ , за другим, коли  $E_{a \Delta S} = |\operatorname{tg} \alpha|$ , занесено до табл. 4.

Деяку невідповідність (до 7%) значень констант ЕІЛ ( $E_{a \Delta S}$ ), визначених різними способами, можна пояснити наслідком похибок різних мірянь. В цілому збіжність результатів є задовільною.

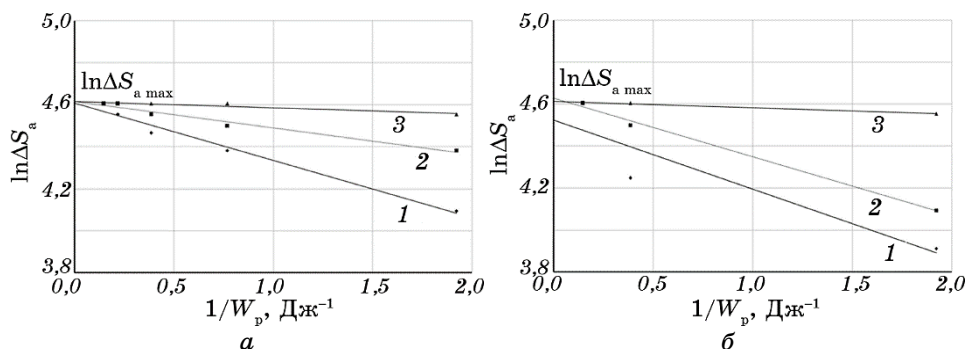
Зведені дані констант ЕІЛ, необхідні для розрахунку параметрів якості поверхневого шару, наведено в табл. 5.

Аналіза таблиці 5 показала, що зі зменшенням продуктивності, тобто збільшенням часу оброблення одиниці поверхні деталю (трудомісткості процесу ЕІЛ), зменшуються величини констант ЕІЛ за алітування криць 20 і 40.

Це можна пояснити тим, що з кожним наступним циклом зменшується кількість перенесеної речовини з аноди на катоду, тобто процес алітування нібито «угамовується» та відбувається насичення, що характерне для експоненційних залежностей. Водночас зменшується і результат впливу процесу алітування на параметри якості поверхневих шарів деталей (товщину «білого» шару та дифузійної зони, мікротвердість, суцільність, шерсткість).

#### 4. ВИСНОВКИ

На підставі вищезапропонованого математичного моделю (рівняння (1)–(17)) і методики визначення констант рівнянь прогнозування товщини алітованого шару ( $\Delta h_{a \max}$  та енергії активації  $E_{a \Delta h}$  за алітування методом ЕІЛ), максимальної мікротвердості поверхневого шару ( $\Delta H_{\mu a \max}$  та енергії активації  $E_{a \Delta H_{\mu}}$ ), максимальної шерсткості поверхні ( $\Delta Ra_{a \max}$  й енергії  $E_{a \Delta Ra}$ ) та максимальної суцільності шару ( $\Delta S_{a \max}$  й енергії  $E_{a \Delta S}$ ) за алітування методом ЕІЛ криць 20 і 40 можна скласти алгоритм, що уможливило прогнозувати основні технологічні параметри ЕІЛ шару для будь-яких матеріалів катоди.



**Рис. 11.** Залежність  $\ln(\Delta S_a)$  від  $1/W_p$  за алітування методом ЕІЛ криць 20 (а) і 40 (б). На графіках: 1 — класична технологія ЕІЛ, 2 — ЕІЛ у два етапи (на другому етапі продуктивність була зменшена  $\cong$  у два рази), 3 — ЕІЛ у два етапи (на другому етапі продуктивність була зменшена  $\cong$  у чотири рази).

**Fig. 11.** Dependence  $\ln(\Delta S_a)$  on  $1/W_p$ , when alitizing by ESA method of steels 20 (a) and 40 (b). On graphs: 1 is classic ESA technology, 2 is ESA in two stages (at the second stage, the productivity was reduced by  $\cong$  two times), 3 is ESA in two stages (at the second stage, the productivity was reduced by  $\cong$  four times).

**ТАБЛИЦЯ 4.** Розраховані константи ЕІЛ ( $E_{a\Delta S}$ ) і константи суцільності шару за алітування методом ЕІЛ криць 20 (у чисельнику) і 40 (у знаменнику) за різних продуктивностей процесу.

**TABLE 4.** Calculated ESA constants ( $E_{a\Delta S}$ ) and the layer-continuity constants during alitizing by the ESA method of steels 20 (in the numerator) and 40 (in the denominator) for different process productivities.

Режим ЕІЛ	$E_{a\Delta S} =  \operatorname{tg}\alpha $ , Дж	$E_{a\Delta S} = W_p$ , Дж	%	$\Delta S_{a\max}$ , %
Класична технологія ЕІЛ	0,29 0,364	0,28 0,39	3 7	100 100
ЕІЛ у два етапи, на другому етапі продуктивність була зменшена $\cong$ у два рази	0,125 0,279	0,126 0,288	5 3	100 100
ЕІЛ у два етапи, на другому етапі продуктивність була зменшена $\cong$ у чотири рази	0,272 0,03	0,28 0,028	6 7	100 100

Результати частково було одержано в рамках науково-дослідних проєктів МОН України «Розробка нових методів поверхневого наноструктурування сталених поверхонь з прогнозованими параметрами якості, заснованих на методі електроіскрового легування» (держ. реєстр. № 0122U000771) та Erasmus+ Jean Monnet Chair

**ТАБЛИЦЯ 5.** Зведені дані констант ЕІЛ за алітування методом ЕІЛ криць 20 (у чисельнику) і 40 (у знаменнику) за різних продуктивностей процесу.**TABLE 5.** Summary data of ESA constants during alitizing by the ESA method of steels 20 (in the numerator) and 40 (in the denominator) according to different process productivities.

Режим ЕІЛ	$E_{a\gamma} =  \operatorname{tg}\alpha $ Дж	$\Delta h_{a\max}$ мкм	$E_{a\Delta H_{\mu}} = W_p$ Дж	$\Delta H_{\mu a\max}$ МПа	$E_{a\Delta Ra} =  \operatorname{tg}\alpha $ Дж	$\Delta Ra_{a\max}$ мкм	$E_{a\Delta S} =  \operatorname{tg}\alpha $ Дж	$\Delta S_{a\max}$ %
Класична технологія ЕІЛ	1,001	85	0,74	9394	1,147	10	0,29	100
ЕІЛ у два етапи, на другому етапі продуктивність була зменшена $\cong$ у два рази	1,09	119	0,58	7432	0,909	6,83	0,364	100
ЕІЛ у два етапи, на другому етапі продуктивність була зменшена $\cong$ у чотири рази	0,731	82	0,69	9770	1,151	9,8	0,125	100
	0,775	108	0,59	7480	1,105	8,17	0,279	100
ЕІЛ у два етапи, на другому етапі продуктивність була зменшена $\cong$ у чотири рази	0,505	68	0,68	9784	1,147	10	0,272	100
	0,632	99	0,62	7631	0,738	6,53	0,03	100

(проєкт 101085451 CircuMed).

**ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА**

1. О. П. Гапонова, В. Б. Тарельник, Т. І. Жиленко, Н. В. Тарельник, О. А. Саржанов, В. І. Мельник, В. М. Власовець, С. В. Павловский, В. О. Охріменко, А. В. Ткаченко, *Металофіз. новітні технол.*, **45**, № 12: 1449 (2023).
2. О. П. Гапонова, В. Б. Тарельник, Т. І. Жиленко, Н. В. Тарельник, О. А. Василенко, С. В. Павловский, *Металофіз. новітні технол.*, **46**, № 4: 313 (2024).
3. С. Л. Ахтизарова, В. В. Кафаров, *Оптимизация эксперимента в химии и химической технологии* (Москва: Высшая школа: 1978).
4. А. Е. Гитлевич, В. В. Михайлов, Н. Я. Парканский, В. М. Ревуцкий, *Электроискровое легирование металлических поверхностей* (Кишинев: Штиинца: 1985).
5. А. Д. Верхотуров, *Формирование поверхностного слоя при ЭИЛ* (Владивосток: Дальнаука: 1995).
6. Н. Я. Парканский, М. С. Кац, М. Г. Гольдинер, А. Е. Гитлевич, *Электронная обработка материалов*, № 3: 20 (1982).
7. В. Б. Тарельник, *Управление качеством поверхностных слоев комбинированным электроэрозионным легированием* (Сумы: МакДен: 2002).
8. N. Radek, J. Pietraszek, and A. Szczotok, *Proc. 26th Int. Conf. Metallurgy and Materials (May 24–26, 2017, Brno)*, p. 1432.
9. М. S. Storozhenko, О. P. Umanskyi, V. B. Tarel'nyk, О. Yu. Koval, Yu. V. Gubin, М. O. Mikulina, I. S. Martsenyuk, О. D. Kostenko, and

- T. V. Kurinna, *Powder Metallurgy and Metal Ceramics*, **59**: 330 (2020).
10. O. Gaponova, Cz. Kundera, G. Kirik, V. Tarelnyk, V. Martsynkovskyy, Ie. Konoplianchenko, M. Dovzhyk, A. Belous, and O. Vasilenko, *Advances in Thin Films, Nanostructured Materials, and Coatings* (Eds. A. D. Pogrebnyak and V. Novosad) (Springer: 2019).
  11. О. В. Казанников, *Автомобильный транспорт Дальнего Востока*, **1**: 110 (2018).
  12. В. Б. Тарельник, *Комбинированные технологии электроэрозионного легирования* (Київ: Техніка: 1997).
  13. Н. М. Чигринова, С. И. Ловыгин, *Прогрессивные технологии и системы машиностроения*, № 2 (57): 83 (2017).
  14. C. Barile, C. Casavola, G. Pappalettera, and G. Renna, *Coatings*, **12**, Iss. 10: 1536 (2022).
  15. R. J. Borg and G. J. Dienes, *An Introduction to Solid State Diffusion* (Elsevier: 2012).
  16. V. B. Tarelnyk, O. P. Gaponova, V. B. Loboda, E. V. Konoplyanchenko, V. S. Martsinkovskii, Yu. I. Semirnenko, N. V. Tarelnyk, M. A. Mikulina, and B. A. Sarzhanov, *Surf. Eng. Appl. Electrochem.*, **57**: 173 (2021).
  17. Y. Lian, M. Cui, A. Han, Z. Liu, and J. Zhang, *Coatings*, **13**, Iss. 1: 214 (2023).
  18. В. Б. Тарельник, О. П. Гапонова, Е. В. Коноплянченко, В. С. Марцинковский, Н. В. Тарельник, О. А. Василенко, *Металлофіз. новітні технол.*, **41**, № 3: 313 (2019).

## REFERENCES

1. О. П. Гапонова, В. Б. Тарельник, Т. І. Зхиленко, Н. В. Тарельник, О. А. Саржанов, В. І. Мельник, В. М. Власович, С. В. Павловський, В. О. Окхрименко, and А. В. Ткаченко, *Металлофіз. Новітні Технол.*, **45**, No. 12: 1449 (2023) (in Ukrainian).
2. О. П. Гапонова, В. Б. Тарельник, Т. І. Зхиленко, Н. В. Тарельник, О. А. Василенко, and С. В. Павловський, *Металлофіз. Новітні Технол.*, **46**, No. 4: 313 (2024) (in Ukrainian).
3. S. L. Akhtizarova and V. V. Kafarov, *Optimizatsiya Eksperimenta v Khimii i Khimicheskoy Tekhnologii* [Optimization of Experiments in Chemistry and Chemical Technology] (Moskva: Vysshaya Shkola: 1978) (in Russian).
4. A. E. Gitlevich, V. V. Mikhailov, N. Ya. Parkanskiy, and V. M. Revutskiy, *Ehlektricheskoye Legirovanie Metallicheskih Poverkhnostey* [Electric Spark Alloying of Metal Surfaces] (Chişinău: Shtiintsa: 1985) (in Russian).
5. A. D. Verkhoturov, *Formirovanie Poverkhnostnogo Sloya pri EIL* [Formation of the Surface Layer during ESA] (Vladivostok: Dal'nauka: 1995) (in Russian).
6. N. Ya. Parkanskiy, M. S. Kats, M. G. Gol'diner, and A. E. Gitlevich, *Ehlektronnaya Obrabotka Materialov*, No. 3: 20 (1982) (in Russian).
7. V. B. Tarelnik, *Upravlenie Kachestvom Poverkhnostnykh Sloev Kombinirovannym Ehlektroerozionnym Legirovaniem* [Quality Control of Surface Layers using Combined Electroerosive Alloying] (Sumy: MakDen: 2002) (in Russian).
8. N. Radek, J. Pietraszek, and A. Szczotok, *Proc. 26th Int. Conf. Metallurgy and Materials (May 24–26, 2017, Brno)*, p. 1432.
9. M. S. Storozhenko, O. P. Umanskyi, V. B. Tarelnyk, O. Yu. Koval,



- Yu. V. Gubin, M. O. Mikulina, I. S. Martsenyuk, O. D. Kostenko, and T. V. Kurinna, *Powder Metallurgy and Metal Ceramics*, **59**: 330 (2020).
10. O. Gaponova, Cz. Kundera, G. Kirik, V. Tarelyk, V. Martsynkovskyy, Ie. Konoplianchenko, M. Dovzhyk, A. Belous, and O. Vasilenko, *Advances in Thin Films, Nanostructured Materials, and Coatings* (Eds. A. D. Pogrebnyak and V. Novosad) (Springer: 2019).
  11. O. V. Kazannikov, *Avtomobil'nyy Transport Dal'nego Vostoka*, **1**: 110 (2018) (in Russian).
  12. V. B. Tarel'nik, *Kombinirovannyye Tekhnologii Ehlektroehroziionnogo Legirovaniya* [Combined Technologies of Electroerosive Alloying] (Kyiv: Tekhnika: 1997) (in Russian).
  13. N. M. Chigrinova and S. I. Lovygin, *Progressivnyye Tekhnologii i Sistemy Mashinostroeniya*, No. 2 (57): 83 (2017) (in Russian).
  14. C. Barile, C. Casavola, G. Pappalettera, and G. Renna, *Coatings*, **12**, Iss. 10: 1536 (2022).
  15. R. J. Borg and G. J. Dienes, *An Introduction to Solid State Diffusion* (Elsevier: 2012).
  16. V. B. Tarelyk, O. P. Gaponova, V. B. Loboda, E. V. Konoplyanchenko, V. S. Martsinkovskii, Yu. I. Semirnenko, N. V. Tarelyk, M. A. Mikulina, and B. A. Sarzhanov, *Surf. Eng. Appl. Electrochem.*, **57**: 173 (2021).
  17. Y. Lian, M. Cui, A. Han, Z. Liu, and J. Zhang, *Coatings*, **13**, Iss. 1: 214 (2023).
  18. V. B. Tarel'nik, O. P. Gaponova, E. V. Konoplyanchenko, V. S. Martsinkovskiy, N. V. Tarel'nik, and O. A. Vasilenko, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **41**, No. 3: 313 (2019) (in Russian).



PACS numbers: 64.70.D-, 64.70.dg, 64.70.dj, 81.30.Fb, 81.40.Ef, 82.40.Ck, 82.60.Lf

## Fast Melting and Crystallization of Interfaces in Eutectic Alloys —The Idea of ‘Thermal Prick’

S. Abakumov<sup>\*\*</sup>, A. Titova<sup>\*,\*\*</sup>, and A. M. Husak<sup>\*,\*\*</sup>

*\*Ensemble3 Centre of Excellence,  
Wolczynska Str. 133,  
01-919 Warsaw, Poland*

*\*\*Bohdan Khmelnytsky National University of Cherkasy,  
81 Shevchenko Blvd.,  
UA-18031 Cherkasy, Ukraine*

The possibility of nanomodification of eutectic alloys by fast heating slightly above eutectic temperature with subsequent very fast cooling or just quenching is analysed. The basic physical effect that may be a basis of such a ‘thermal prick’ idea is the following: (1) short-time contact melting of any interphase interface leads to the formation of a thin liquid layer instead of a parent solid–solid interface; (2) fast cooling of this thin liquid layer proceeds under the step of composition between opposite boundaries. Therefore, the phase transformation should be in an open inhomogeneous system. In many cases, crystallization is reduced to decomposition under the external composition gradient and demonstrates quasi-periodic phase formation with nanometre separation distance. It means that the special heat treatment, which we call the thermal prick, may create additional nanostructured zones around each interface within the parent eutectic alloy.

**Key words:** eutectic alloy, contact melting, crystallization, diffusion, kinetics, nanostructure.

Проаналізовано можливість наномодифікування евтектичних стопів швидким нагріванням трохи вище евтектичної температури з подальшим дуже швидким охолодженням або просто загартуванням. Основний фізичний ефект, який може бути покладений в основу такої ідеї «термічного

---

Corresponding author: Andriy Mykhaylovych Husak  
E-mail: [amgusak@ukr.net](mailto:amgusak@ukr.net)

Citation: S. Abakumov, A. Titova, and A. M. Husak, Fast Melting and Crystallization of Interfaces in Eutectic Alloys—The Idea of ‘Thermal Prick’, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, 46, No. 8: 797–810 (2024). DOI: [10.15407/mfint.46.08.0797](https://doi.org/10.15407/mfint.46.08.0797)

уколу», полягає в наступному: (1) короткочасне контактне топлення будь-якої міжфазної межі поділу евтектичної системи приводить до утворення тонкого рідкого шару замість материнської поверхні поділу між твердими фазами; (2) швидке охолодження цього тонкого рідкого шару відбувається в умовах зовнішнього градієнту концентрації між протилежними стінками прошарку. У багатьох випадках кристалізація зводиться до розпаду у полі зовнішнього градієнту концентрації та демонструє квазіперіодичне фазоутворення з нанометровими періодами. Це означає, що спеціальне термічне оброблення, яке ми називаємо термічним уколом, може створювати додаткові наноструктуровані зони навколо кожної межі поділу у материнському евтектичному стопі.

**Ключові слова:** евтектичний стоп, контактне топлення, кристалізація, дифузія, кінетика, наноструктура.

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

## 1. INTRODUCTION

In this paper, we try to combine the simple engineering idea (suggestion of thermal prick method for the heat treatment of the eutectic alloys) with the fundamental concept of phase transformations in open non-uniform systems.

### 1.1. Idea of Thermal Spike Method

During the last two decades, eutectic alloys have been more and more applied not only as solders but as well as self-organized two-phase or multiphase materials in photonics, energy storage, and conversion [1–9]. For many such applications, a fraction of internal interphase surfaces becomes important. Therefore, it might be interesting for practice to have the ability to increase the total interphase surface of already produced eutectic alloys. We may call our aim ‘the nanomodification of structure’. If eutectic alloy is produced by directional crystallization (for example, by the ‘micropulling-down’ method), it often demonstrates lamellar or rod-like structures [7–10]. At that, typical diameters of rods or thicknesses of lamellae of the primary phase have the order of few microns, as well as distances between rods or lamellae. In short, the main idea is to apply to such alloys a special regime of heat treatment, which we call a ‘thermal prick (spike)’—fast heating over the eutectic temperature (but below the melting points of both phases of the eutectic couple) for some short time, and then, fast cooling (or just quenching). One might expect that during heating over eutectic temperature the partial melting of the eutectic alloy should start. (We emphasize that the aim of the thermal prick (spike) is not complete but only partial melting with remaining significant regions of alloy in the

solid state.) Theoretically, above the eutectic temperature, contact melting should start at each internal interphase interface after some nucleation period (nucleation of the first liquid droplet), which we expect to be short [11]. According to the idea of a ‘thermal prick’, if the time of this local melting is short enough, we can convert all (or a significant part of) interfaces into such liquid layers with a concentration gradient inside the molten layer when the thickness of this layer (say, 500 nm or 1 micron) is less than the size of single-phase regions. When, after this short period of growth, these molten layers crystallize back during fast cooling, they may form additional nanosize two-phase structures around each ‘parent’ internal interface. Recently, we discovered the formation of the quasi-periodic spinodal-type nanostructure within the region of the liquid layer in the sharp concentration gradient for eutectic systems like Cu–Ag [11]. This system has the same type of lattice for both components and has a decomposition cupola with a critical temperature above eutectic. This leads to an interesting interplay of eutectic and spinodal decomposition.

So, our working hypothesis is to apply the fast heating above eutectic temperature (but below melting temperatures of components) followed by fast cooling. Such thermal spike may convert each internal interphase interface of the eutectic alloy into micron-sized or submicron-sized nanostructured layers consisting of alternating nanolayers of both phases or just from a mixture of nanograins of both phases. Thus, the area of interphase surfaces will grow significantly.

## 1.2. Crystallization of thin Molten Layer between Different Phases as a Problem of Decomposition in an Open Non-Uniform System

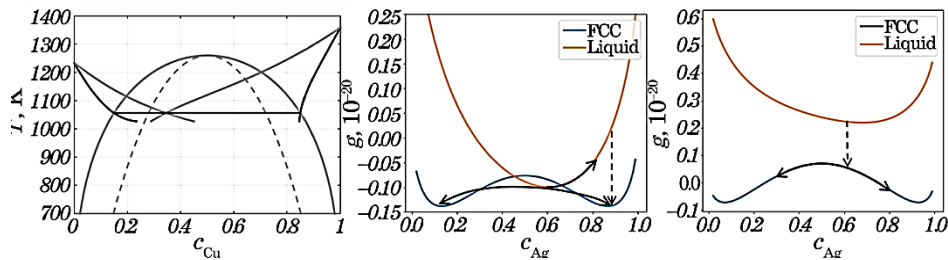
Crystallization of narrow molten alloy between different phases at the ‘left’ and ‘right’ boundaries is, actually, the phase transformation in an open inhomogeneous system (under external gradient of compositions and chemical potentials and/or external flux of matter and/or energy). We may call such systems ‘driven’ (following the terminology of Georges Martin *et al.* [12–14]). Development of such an approach for the case of flux-driven nucleation, growth, and ripening in open systems can be found in Refs. [15, 16]. Decomposition in open inhomogeneous systems has been analysed so far only partially. Actually, decomposition may be of spinodal type, precipitation-and-growth type, and cellular-decomposition-*via*-moving-boundaries type under frozen bulk diffusion. So far, we have analysed and compared with experiment only flux-driven cellular decomposition [17–19] for various systems. Spinodal decomposition in an open system has been partially analysed recently [11] and is analysed and simulated with more details below. Decomposition by precipitation-growth in an open system is simulated below for the first time (to the best of our knowledge).

### 1.3. Structure of the Paper

First, we will model the first stage of thermal spike processing—contact melting of internal interfaces within the eutectic alloy (Sec. 2). Let the interface between the two phases be locally planar, and the temperature slightly (by several degrees) above the eutectic one. In general, contact melting includes three stages. The first stage is a nucleation of the first droplets. The second stage is a lateral growth of the liquid phase along the interface with the formation of a continuous liquid layer. The third (final) stage is the normal growth of the formed thin liquid phase layer due to the fast diffusion of components across this layer from one solid phase to another. For nucleation-stage estimation, we use the recently developed theory of nucleation in contact melting (see Ref. [11]). The lateral spreading stage is typically very short. The normal growth stage is described in Sec. 2 according to the common description of reactive diffusion.

In Section 3, we try to model the more complicated phenomenon—crystallization of the liquid interface layer between two members of the eutectic couple. This crystallization may proceed via various modes, depending on system type and kinetic factors.

We will analyse two types of systems. The first type is a eutectic couple of the Cu–Ag-type, which has the same structure of both components, positive mixing energy, and decomposition cupola with the top (critical temperature) higher than the eutectic one (Fig. 1). It means that, below the eutectic temperature, the liquid alloy may crystallize as minimum via two modes: (1) by nucleation and growth of the primary phase and the secondary phase, and (2) by a two-step process, consisting of, first, polymorphic (at frozen long-range diffusion) freezing into solid solution, which is unstable in respect to spinodal decomposition, and (second) this very spinodal decomposition and consequent coarsening.



**Fig. 1.** In the case of the Cu–Ag system, the second mode (polymorphous freezing into an unstable solid solution that decomposes spinodal into two solid solutions) was predicted [11] to become preferential at  $T < 970$  K, which is not very far from eutectic and should become realistic with fast cooling.

The second mode of crystallization of the first-type systems becomes preferential at fast cooling below some threshold temperature, at which the  $W$ -curve of the solid solution becomes lower than the  $g$ -curve of the liquid phase [11].

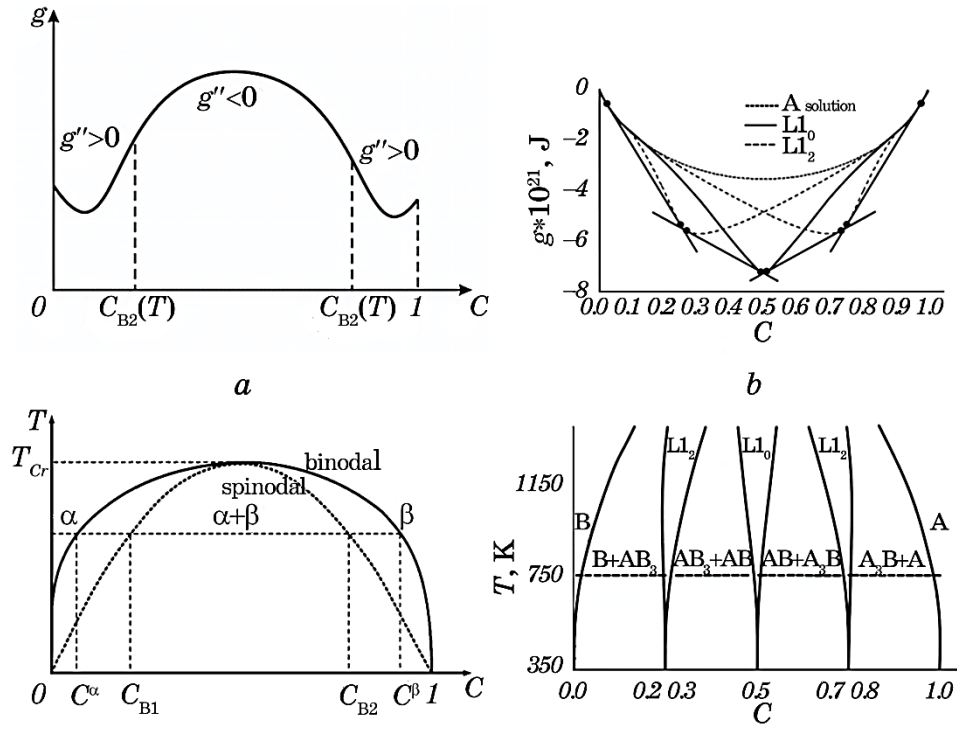
Systems of the second type contain several intermediate ordered phases (compounds) with narrow concentration ranges. They are characterized by negative mixing energy for interactions within the first coordination shell (and, possibly though not necessary, positive mixing energy with the second coordination shell). Such a system tends to an ordering within narrow concentration ranges around stoichiometric compounds, and decomposition into two ordered compounds  $AB + A_3B$ , or rather one compound and one marginal solid solution  $A_3B + A$ , beyond the mentioned concentration ranges.

Namely, we will limit ourselves to two kinds of structural phase transformations forming the f.c.c. lattice: (1)—decomposition into two solid solutions, (2) decomposition into solid solution plus ordered compound  $L1_2$ , and (3) decomposition into two different ordered compounds  $L1_2$  and  $L1_0$ —see Fig. 2, *b*.

## 2. ESTIMATION OF TIME NECESSARY TO CONVERT SOLID INTERFACE INTO A MOLTEN LAYER OF NECESSARY THICKNESS VIA CONTACT MELTING

We want to melt the interfaces between two phases with the formation of liquid layers at the base of each interface. The thickness of the liquid layer should be less than the thickness of alpha and beta lamellae or rods. Moreover, maximal temperature of the thermal prick should be higher than the eutectic one but lower than the melting of pure components. As mentioned in the Introduction, contact melting should start from nucleation in concentration gradients within parent solid phases, due to interpenetration of components within the contact zone. For the case of Cu–Ag contact melting, the threshold interpenetration zone is about 10–20 nm and the time for its formation by solid-state diffusion may be (under reasonable nucleation conditions and parameters) a few milliseconds. We will see that the characteristic time of normal growth, necessary to reach a liquid layer thickness of about a micron, is about one or a few seconds. Therefore, in what follows below, we neglect the nucleation time of the liquid phase at the beginning of contact melting. Then, the kinetics of widening of the molten layer can be described by the following equations of mass balance at the moving interfaces  $Y^R$  (between liquid layer and BETA-phase) and  $Y^L$  (between liquid layer and ALPHA-phase):

$$\left(C_{\beta} - C_{melt}^R\right) \frac{dY^R}{dt} = D_{melt} \frac{C_{melt}^R - C_{melt}^L}{Y^R - Y^L}, \quad (1)$$



**Fig. 2.** Two types of binary systems analysed in this paper, characterized by (up) composition dependencies of Gibbs free energy and (bottom) phase diagrams: *a*—positive mixing energy and corresponding *W*-shaped  $g(C)$ -curve leading to decomposition into two solid solutions (at least in the bulk if the bulk diffusion is not frozen), *b*—negative mixing energy for the nearest neighbours and positive mixing energy for the next nearest neighbours, leading to the ordering of compounds within narrow concentration ranges around 1/4, 1/2, 3/4, and leading to decomposition into  $A_3B$  compound +  $A(B)$  solution or  $A_3B$  compound +  $AB$  compound, *etc.*, beyond the mentioned narrow ranges.

$$(C_{melt}^L - C_{alpha}) \frac{dY^L}{dt} = -D_{melt} \frac{C_{melt}^R - C_{melt}^L}{Y^R - Y^L}, \quad (2)$$

$$C_{melt}^R \approx C_{eut} + \frac{(T - T_{eut})}{\partial T_{liq}^R / \partial C}, \quad \frac{(T - T_{eut})}{\partial T_{liq}^R / \partial C} \ll C_{eut},$$

$$C_{melt}^L \approx C_{eut} + \frac{(T - T_{eut})}{\partial T_{liq}^L / \partial C}, \quad -\frac{(T - T_{eut})}{\partial T_{liq}^L / \partial C} \ll C_{eut},$$

$$C_{melt}^R - C_{melt}^L \approx + \frac{(T - T_{eut})}{\partial T_{liq}^R / \partial C} - \frac{(T - T_{eut})}{\partial T_{liq}^L / \partial C} = \left( \frac{1}{\partial T_{liq}^R / \partial C} + \frac{(-1)}{\partial T_{liq}^L / \partial C} \right) (T - T_{eut}). \quad (3)$$



According to the phase diagram and our rough estimations for Ag–Cu system (see Fig. 3),

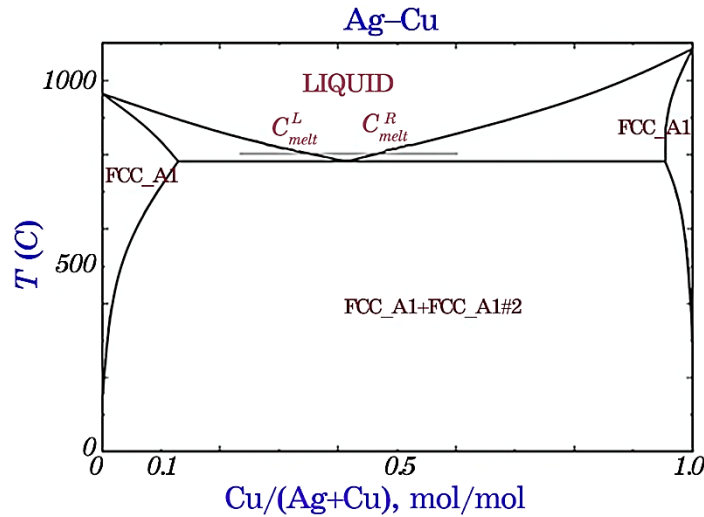
$$\partial T_{liq}^R / \partial C - \partial T_{liq}^L / \partial C \approx 0.0004,$$

$$d(\Delta Y_{melt})^2 = 2D_{melt} \left( \frac{C_{beta} - C_{alpha}}{(C_{beta} - C_{eut})(C_{eut} - C_{alpha})} \right) \cdot 0.004 \cdot (T - T_{eut}) dt, \quad (4)$$

$$t_{melt} = \frac{(\Delta Y_{melt})^2}{2D_{melt} \left( \frac{C_{beta} - C_{alpha}}{(C_{beta} - C_{eut})(C_{eut} - C_{alpha})} \right) \cdot 0.004 \cdot (T - T_{eut})}. \quad (5)$$

If, say,  $\Delta Y_{melt} = 2 \cdot 10^{-6}$  m,  $D_{melt} = 0.5 \cdot 10^{-9}$  m<sup>2</sup>/s,  $C_{alpha} = 0.1$ ,  $C_{eut} = 0.95$ ,  $T - T_{eut} = 2$  K, then,  $t_{melt} \approx 0.1$  sec.

So, if we keep the interface at a temperature of 2 K higher than eutectic for about 0.1 seconds, it may convert into a liquid layer of a thickness of 2 microns, of course, if nucleation of the liquid phase proceeds even faster.



**Fig. 3.** Typical phase diagram of the eutectic couple. At temperature  $T$  slightly above eutectic one,  $T_{eut}$ , the concentration range of the growing intermediate liquid phase is determined by the derivatives of the liquidus lines left and right of the eutectic point:

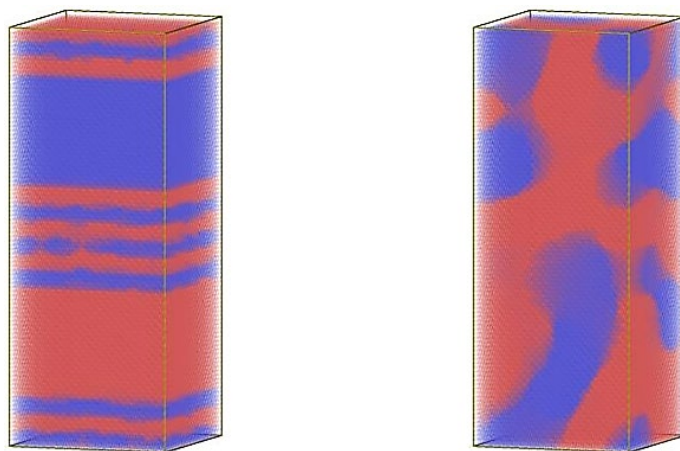
$$C_{melt}^R - C_{melt}^L \approx \left( \frac{1}{\partial T_{liq}^R / \partial C} + \frac{(-1)}{\partial T_{liq}^L / \partial C} \right) (T - T_{eut}).$$

### 3. CRYSTALLIZATION OF LIQUID LAYER BETWEEN THE COMPONENTS OF THE EUTECTIC SYSTEM

#### 3.1. Crystallization of the First-Type Eutectic Interface Alloy

At first, we simulated the two-stage crystallization of the first type of alloy (Cu–Ag-type) under fast heating. We used a new simulation method Generalized Stochastic Kinetic Mean-Field (GSKMF) developed recently [11]. This method simulates simultaneously the time evolution of the liquid–solid order parameter, as well as the spatial redistribution of components. Results of the GSKMF application demonstrated [11] that the obtained morphology practically coincides with that obtained by simulation of spinodal decomposition in a solid state in an inhomogeneous open system—with fixed phases alpha and beta at the opposite sides of the crystallized layer. Therefore, here (below), instead of GSKMF, we use a more known simulation tool SKMF (Stochastic Kinetic Mean-Field in solid state) [20–27] for the calculation of occupation probabilities at the sites of rigid f.c.c. lattice. The typical result of such simulation for Ag–Cu is shown in Fig. 4 (left): quasi-periodic formation of several nanolayers along the former interface.

In Figure 4 (right), we demonstrate the result of spinodal decomposition at the same parameters but in a closed system with periodic boundary conditions. We see that the morphology of the crystallized eutectic layer strongly depends on the boundary conditions.



**Fig. 4.** Typical morphologies simulated for the case of a thermal prick of the interphase interface (left) and spinodal decomposition in homogeneous external conditions (right). In the first case, crystallization is reduced to spinodal decomposition in the open inhomogeneous system under differences in compositions and chemical potentials of two adjacent phases.

### 3.2. Crystallization of the Second-Type Eutectic Interface Alloy

System of the second type was also simulated by the SKMF method and was characterized by the following interaction energies within two coordination shells leading to the phase diagram shown in Fig. 2, *b*:

$$\begin{aligned} V_{AA}^I &= V_{BB}^I = -10^{-21} J, & V_{AB}^I &= -3.9 \cdot 10^{-21} J, \\ V_{AA}^{II} &= V_{BB}^{II} = -8.76 \cdot 10^{-21} J, & V_{AB}^{II} &= -2 \cdot 10^{-21} J. \end{aligned}$$

Peculiarities of the SKMF algorithm in the case of interactions within two shells were discussed recently [23]. Peculiarities of the description of the compounds  $A_3B$  and  $AB$  with local compositions and with so-called ‘local long-range-order parameters’ were explained also [22, 23]. Like in the previous subsection, instead of liquid, we took, as an initial state of quenched liquid, the random alloy at the f.c.c. rigid (already formed) lattice.

In parallel, we simulated the same system evolution with the same boundary conditions by the standard Monte Carlo method (exchange mechanism, Metropolis algorithm).

We considered two cases of initial states.

1. Random alloy with 0.125 fraction of  $B$ . This random alloy is unstable and should decompose into the ordered compound  $A_3B$  (with a composition close to stoichiometric one) and a weak solution of  $B$  in  $A$ .

2. Random alloy with 0.375 fraction of  $B$ . This random alloy is also unstable and should decompose into the ordered compound  $A_3B$  (structure  $L1_2$  with a composition close to stoichiometric) and another ordered compound  $AB$  (structure  $L1_0$  with a composition close to stoichiometric).

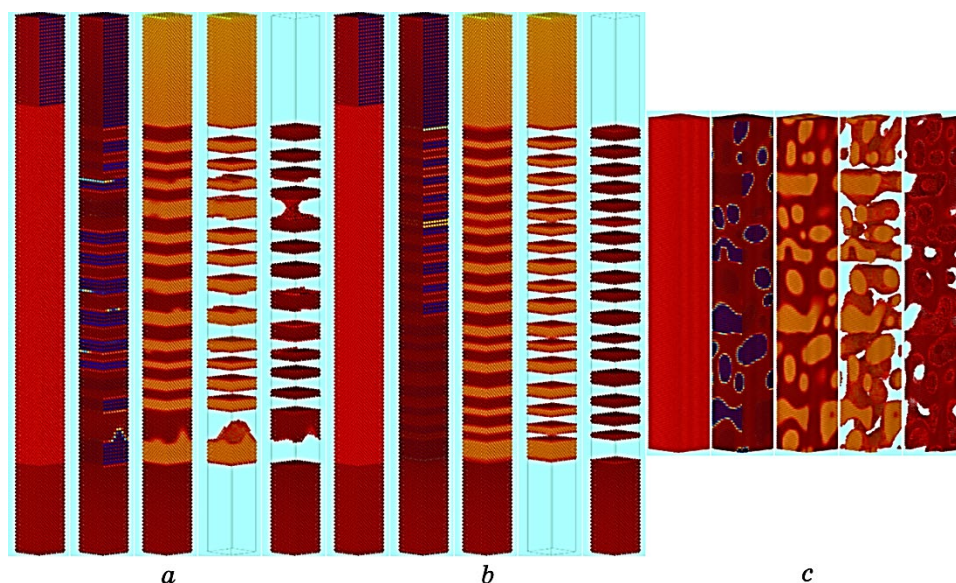
At that, we characterized each site by local mean concentration, averaged over this very site and 12 nearest neighbours:

$$C_{mean}(i) = \frac{C(i) + \frac{1}{4} \sum_{in=1}^{12} C(in)}{4}. \quad (6)$$

In homogeneous ordered phases, this parameter remains the same for all sublattices in  $A_3B$  and  $AB$  compounds. Therefore, oscillations of  $C_{mean}$  indeed, demonstrate the quasi-periodic formation of phases instead of transitions between sublattices (see below).

#### 3.2.1. System $A$ –Frozen Solution– $A_3B$

The initial state was, from one side, 50 (001)-planes of almost pure  $A$ , from another side—50 (001)-planes of almost stoichiometric ordered phase  $A_3B$  (structure  $L1_2$ ), 200 (001)-planes between them are filled



**Fig. 5.** Patterns after crystallization and decomposition into  $A + A_3B$  of molten interface, in comparison with decomposition in closed system:

*a)* initial noise = 1%,  $A$ —bottom,  $A_3B$ —top;

*b)* initial noise = 0%,  $A$ —bottom,  $A_3B$ —top;

*c)* initial noise = 0%, periodic boundary conditions (closed system).

KMF method, composition scales with colour:

Column 1—initial state, colour corresponds to actual composition of each site;

Column 2—state after 150000 time steps, colour corresponds to actual composition;

Column 3—state after 150000 time steps, colour corresponds to  $C_{mean}$ ;

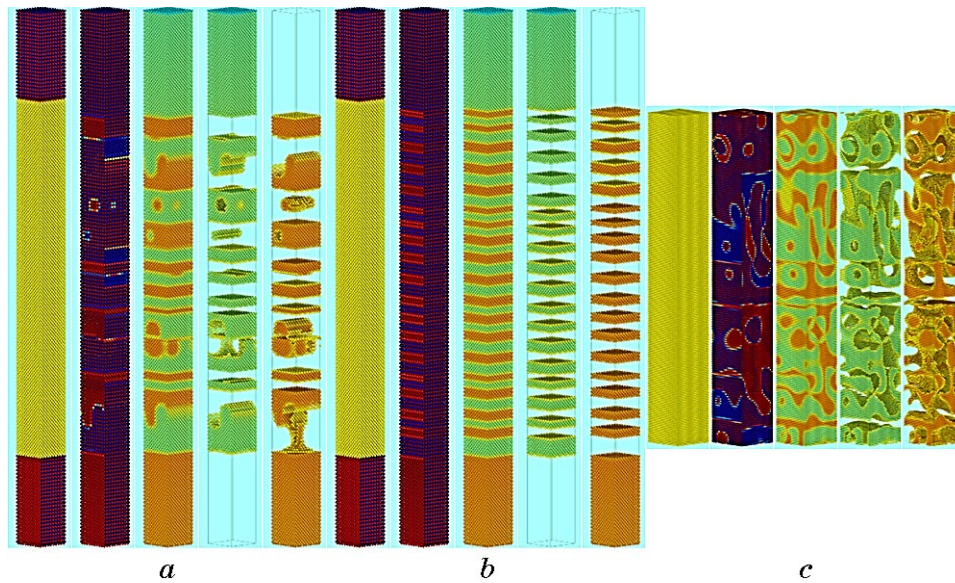
Column 4—state after 150000 time steps, sites with  $C_{mean} > 0.125$ ;

Column 5—state after 150000 time steps, sites with  $C_{mean} < 0.125$ .

with random alloy with atomic fraction 0.125 of  $B$ . In KMF simulations, it is realized with just the same (or in some cases with small initial noise) occupation probability at each site (Fig. 5). In Monte Carlo simulations, we randomly filled sites by sort  $A$  or  $B$  with respective probabilities 0.875 and 0.125 (Fig. 7, *a*).

### 3.2.2. System $A_3B$ —Frozen Solution— $AB$

Similar results have been obtained for the random alloy at the interface between two ordered compounds  $A_3B$  and  $AB$ —quasi-periodic patterns are formed, contrary to a closed system with periodic boundary conditions (Fig. 6).



**Fig. 6.** Patterns after crystallization and decomposition into  $A_3B + AB$  of molten interface, in comparison with decomposition in closed system:

a) initial noise = 1%,  $A_3B$ —bottom,  $AB$ —top;

b) initial noise = 0%,  $A_3B$ —bottom,  $AB$ —top;

c) initial noise = 0%, periodic boundary conditions (closed system).

KMF method, composition scales with colour:

Column 1—initial state, colour corresponds to actual composition of each site;  
 Column 2—state after 150000 time steps, colour corresponds to actual composition;

Column 3—state after 150000 time steps, colour corresponds to  $C_{mean}$ ;

Column 4—state after 150000 time steps, sites with  $C_{mean} > 0.375$ ;

Column 5—state after 150000 time steps, sites with  $C_{mean} < 0.375$ .

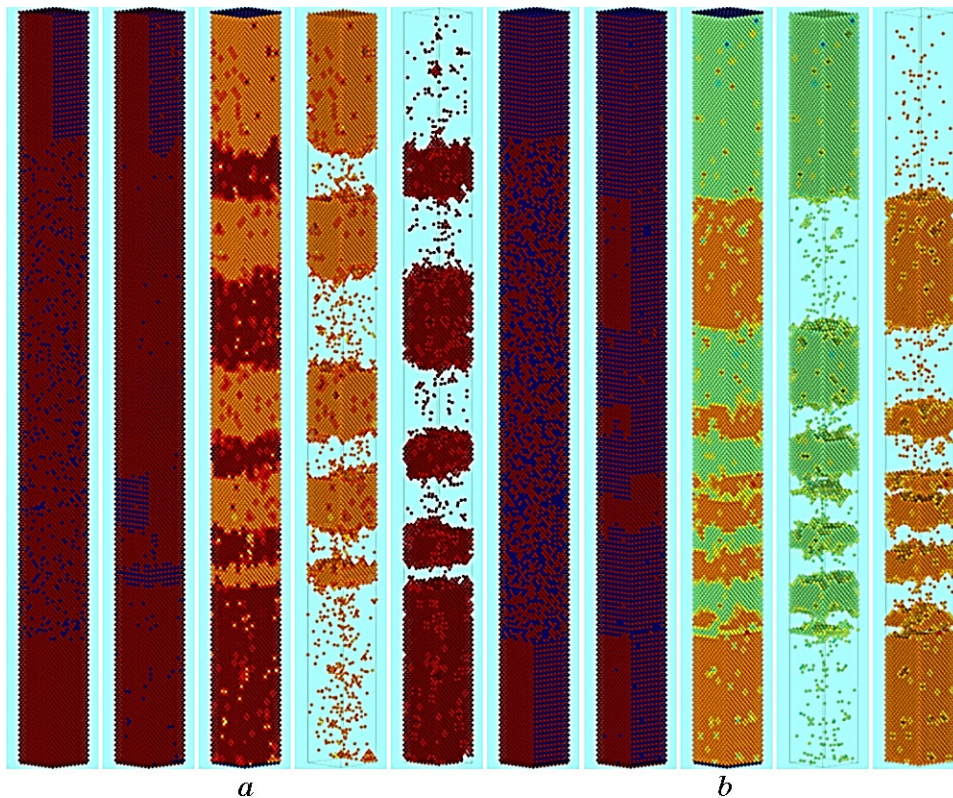
### 3.2.3. Monte Carlo Simulation of the Systems ‘A–Frozen Solution– $A_3B$ ’ and ‘ $A_3B$ –Frozen Solution– $AB$ ’

We simulated the decomposition of the random solution layer between two walls of adjacent parent phases, as well, by Monte Carlo method, using the simplest Metropolis algorithm with exchange mechanism. As can be seen in Fig. 7, the results also show the formation of some quasi-periodic pattern.

## 4. CONCLUSIONS

We suggest a simple method of nanostructuring the eutectic alloys by special heat treatment, which we call a ‘thermal prick (spike)’: the fast





**Fig. 7.** Patterns after crystallization and decomposition into  $A + A_3B$  (left) and  $A_3B + AB$  (right) of molten interface, in comparison with decomposition in closed system.

Monte Carlo method.

Column 1—initial state, colour corresponds to actual composition of each site;  
 Column 2—state after 150000 time steps, colour corresponds to actual composition;

Column 3—state after 150000 time steps, colour corresponds to  $C_{mean}$ ;

Column 4—state after 150000 time steps, sites with  $C_{mean} > 0.125$  (left) and sites with  $C_{mean} < 0.125$  (right);

Column 5—state after 150000 time steps, sites with  $C_{mean} > 0.375$  (left) and sites with  $C_{mean} < 0.375$  (right).

heating to temperatures a few degrees above the eutectic one and fast cooling (quenching). This treatment should generate partial internal contact melting of the interfaces with subsequent crystallization in the non-uniform conditions leading to the formation of additional nanostructures around these interfaces.

Fast heating, depending on the system, may be realized by passing

current, laser pulse, inertial passing through the heating zone, *etc.*

Authors are grateful to Dorota Pawlak, Kingshuk Bandopadhyay, Jaroslaw Sar, and Yaroslav Korol for discussion of thermal-spike idea.

This work was supported by the ENSEMBLE3 Project (MAB/2020/14), which is carried out within the International Research Agendas Programme (IRAP) of the Foundation for Polish Science co-financed by the European Union under the European Regional Development Fund and the Teaming Horizon 2020 program [GA #857543] of the European Commission.

## REFERENCES

1. Yu. Taran and V. Mazur, *Struktura Eutekticheskikh Splavov* (Moskva: Metallurgiya: 1978) (in Russian).
2. D. A. Pawlak, K. Kolodziejak, S. Turczynski, J. Kisielewski, K. Rozniatowski, R. Diduszko, M. Kaczkan, and M. Malinowski, *Chem. Mater.*, **18**, Iss. 9: 2450 (2006).
3. K. Sadecka, M. Gajc, K. Orlinski, H. B. Surma, A. Klos, I. Jozwik-Biala, K. Sobczak, P. Dluzewski, J. Toudert, and D. A. Pawlak, *Adv. Opt. Mater.*, **3**, Iss. 3: 381 (2015).
4. K. Wyszumlek, J. Sar, P. Osewski, K. Orlinski, K. Kolodziejak, A. Trenczek-Zajac, M. Radecka, and D. A. Pawlak, *Appl. Catal., B*, **206**, 538 (2017).
5. D. A. Pawlak, S. Turczynski, M. Gajc, K. Kolodziejak, R. Diduszko, K. Rozniatowski, J. Smalc, and I. Vendik, *Adv. Funct. Mater.*, **20**, Iss. 7: 1116 (2010).
6. P. Osewski, A. Belardini, M. Centini, C. Valagiannopoulos, G. Leahu, R. Li Voti, M. Tomczyk, A. Alù, D. A. Pawlak, and C. Sibilìa, *Adv. Opt. Mater.*, **8**, Iss. 7: 1901617 (2020).
7. K. A. Jackson and J. D. Hunt, *Trans. Metall. Soc. AIME*, **236**: 1129 (1966).
8. M. A. Ivanov and A. Yu. Naumuk, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **36**, No. 12: 1571 (2014) (in Russian).
9. M. Serefoglu, S. Bottin-Rousseau, and S. Akamatsu, *Acta Mater.*, **242**: 118425 (2023).
10. L. Rátkai, G. I. Tóth, L. Környei, T. Pusztai, and L. Gránásy, *J. Mater. Sci.*, **52**: 5544 (2017).
11. A. Gusak and A. Titova, *J. Chem. Phys.*, **158**: 164701 (2023).
12. G. Martin and P. Bellon, *C. R. Phys.*, **9**, Nos. 3–4: 323(2008).
13. P. Bellon and G. Martin, *Phys. Rev. B*, **38**, No. 4: 2570 (1988).
14. P. Pochet, P. Bellon, L. Chaffron, and G. Martin, *Mater. Sci. Forum*, **225**: 207 (1996).
15. A. M. Gusak, T. V. Zaporozhets, Y. O. Lyashenko, S. V. Kornienko, M. O. Pasichnyy, A. S. Shirinyan, *Diffusion-Controlled Solid State Reactions: In Alloys, Thin-Films and Nanosystems* (John Wiley & Sons: 2010).
16. A. Gusak and N. Storozhuk, *Handb. Solid State Diffus.*, **2**: 37 (2017).
17. A. M. Gusak, C. Chen, and K. N. Tu, *Philos. Mag.*, **96**, Iss. 13: 1318 (2016).
18. K. N. Tu and A. M. Gusak, *Scr. Mater.*, **146**: 133 (2018).
19. A. M. Gusak, A. Titova, and Z. Chen, *Acta Mater.*, **261**: 119366 (2023).

20. Z. Erdélyi, M. Pasichnyy, V. Bezpálchuk, J. J. Tomán, B. Gajdics, and A. M. Gusak, *Comput. Phys. Commun.*, **204**: 31 (2016).
21. <http://skmf.eu/> for the Basic Information about the Stochastic Kinetic Mean Field Model and Method.
22. V. M. Bezpálchuk, R. Kozubski, and A. M. Gusak, *Usp. Fiz. Met.*, **18**, No. 3: 205 (2017).
23. A. Gusak, T. Zaporozhets, and N. Storozhuk, *J. Chem. Phys.*, **150**, Iss. 17: 174109 (2019).
24. T. V. Zaporozhets, A. Taranovskyy, G. Jáger, A. M. Gusak, Z. Erdélyi, and J. J. Tomán, *Comput. Mater. Sci.*, **171**: 109251 (2020).
25. B. Gajdics, J. J. Tomán, and Z. Erdélyi, *Comput. Phys. Commun.*, **258**: 107609 (2021).
26. B. Gajdics, J. J. Tomán, H. Zapolsky, Z. Erdélyi, and G. Demange, *J. Appl. Phys.*, **126**, Iss. 6: 065106 (2019).
27. G. Jáger, J. J. Tomán, and Z. Erdélyi, *J. Alloys Compd.*, **910**: 164781 (2022).



PACS numbers: 05.70.Ce, 06.60.Vz, 61.66.Dk, 64.75.Nx, 65.40.gd, 81.20.Vj, 82.60.Cx

## **Influence of Adhesive-Active Components on Thermodynamic Parameters of High-Entropy NiCoCrAl–(Ti, Nb) Brazing Filler Metals**

S. V. Maksymova, V. V. Voronov, and P. V. Kovalchuk

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

The conventional practice of heat-resistant nickel-alloys' brazing involves the utilization of industrial Ni–Cr–(B, Si)-based filler metals. However, employing filler metals within this system results in the formation of brittle compounds, specifically, silicides and borides of nickel, chromium, and other elements. These brittle phases have the potential to diminish the mechanical characteristics of brazed assemblies. This study investigates the feasibility of developing multicomponent high-entropy filler metals for brazing Ni-based alloys (specifically, heat-resistant ones) without including boron and silicon in their composition. Utilizing computational methods and the updated Hume-Rothery rules, we identified a promising NiCoCrAl–(Ti, Nb) system. Various thermodynamic parameters are computed, and corresponding dependences on the alloying-components' content are established. The alloying limits of experimental alloys are determined, aligning with the criteria established for high-entropy alloys (HEA). Melting temperatures are calculated, and the liquidus-surface area of the NiCoCrAl–(Ti, Nb) system is delineated. Based on the research findings, it is determined that this alloy possesses a dendritic structure with some amount of eutectic component, and its melting temperature below 1220°C makes it suitable for brazing heat-resistant nickel alloys.

**Key words:** high-entropy alloy, brazing filler metal, brazing, nickel-based alloys, entropy of mixing, enthalpy of mixing, titanium, niobium.

---

Corresponding author: Svitlana Vasylyvna Maksymova  
E-mail: maksymova@kiev.paton.ua

Citation: S. V. Maksymova, V. V. Voronov, and P. V. Kovalchuk, Influence of Adhesive-Active Components on Thermodynamic Parameters of High-Entropy NiCoCrAl–(Ti, Nb) Brazing Filler Metals, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **46**, No. 8: 811–823 (2024). DOI: [10.15407/mfint.46.08.0811](https://doi.org/10.15407/mfint.46.08.0811)

Звичайною практикою під час лютування жароміцних ніклевих стопів є використання промислових прилюток системи Ni–Cr–(B, Si). Проте використання прилюток такої системи призводить до утворення крихких сполук — силіцидів і боридів Ніклю, Хрому й інших елементів, які можуть понижувати механічні характеристики паяних з'єднань. У представленій роботі досліджується можливість створення багатокомпонентних високоентропійних прилюток для лютування ніклевих стопів (у тому числі жароміцних), що не містять у своєму складі Бору та Силіцію. З використанням розрахункових методик і модернізованих критеріїв Юм-Розері визначено перспективну систему NiCoCrAl–(Ti, Nb), розраховано низку термодинамічних параметрів і побудовано відповідні залежності від вмісту легувальних компонентів системи. Визначено граничні межі легування експериментальних стопів, в яких значення даних термодинамічних величин відповідають критеріям, які висуваються до високоентропійних стопів (ВЕС). Розрахунковим шляхом визначено температури топлення та побудовано ділянку поверхні ліквідусу системи NiCoCrAl–(Ti, Nb). За результатами розрахунків для проведення подальших експериментів обрано стоп  $Ni_xCoCrAlTi_yNb_z$ . За результатами досліджень встановлено, що даний стоп має дендритну структуру з невеликою кількістю евтектичної складової, а температура топлення є нижчою за 1220°C, що робить його придатним для лютування жароміцних ніклевих стопів.

**Ключові слова:** високоентропійний стоп, прилюток, лютування, ніклеві стопи, ентропія змішання, ентальпія змішання, Титан, Ніобій.

*(Received 5 March, 2024; in final version, 11 April, 2024)*

## 1. INTRODUCTION

Due to their remarkable resistance to oxidation and corrosion at elevated temperatures, as well as high strength and deformation resistance under extreme conditions, heat-resistant nickel alloys have become integral in the manufacturing of turbine components, combustion chamber compartments, and other critical parts for aviation and power applications. Notably, brazing stands out as the primary method for joining dispersion-hardening cast heat-resistant nickel alloys on a nickel base [1, 2]. Achieving high oxidation/corrosion resistance, enhanced creep resistance, and maintaining microstructure stability are imperative requirements for the success of brazed joints [1, 3].

Existing brazing filler metals are predominantly developed within the nickel–chromium (Ni–Cr) system, further optimized by incorporating a comprehensive set of alloying elements [1, 3]. Additionally, melting-point depressant elements (MPD), such as boron and silicon, are commonly introduced into these systems [1, 3–7].

Brazed joints formed using Ni–Cr filler metals consist of three distinct phases: a  $\gamma$ -hard nickel-based solution at the ‘brazed seam–base

metal' interface, chromium and nickel borides along the grain boundaries of the base metal, and eutectics primarily positioned along the seam axis. These eutectics comprise silicides and borides of nickel, chromium, and other boride-forming elements. The presence of these brittle phases within the brazed seam significantly influences the overall assembly fragility [3, 6, 8–10].

In recent years, extensive research has been conducted to address the challenges posed by the formation of fragile layers in brazed joints. High-entropy alloys (HEA) have emerged as a promising alternative as filler metals in these applications [1, 3, 11, 12].

Difficulties in developing high-entropy filler metals stem from challenges associated with chemical composition, microstructure, the necessity of achieving optimal wetting on specific base metals, and ensuring desired performance characteristics of brazed joints. An essential parameter in this context is the melting temperature of filler metals, which must not surpass the autonomous melting temperature of the base metal to preserve its original structure and, consequently, its physical and mechanical properties [13].

The exploration of HEA as filler metals for joining Ni-based alloys is currently in its early stages. Initial efforts have predominantly focused on the utilization of transition-metal HEA, akin to or derived from Cantor's alloy (an equiatomic alloy of the CoCrFeMnNi system [14]). These alloys can be further enriched with elements such as Ge, Sn, and Ga to achieve the required brazing temperature, ensure effective wetting of the base material, and enhance the quality of brazed joints [1, 15, 16, 17].

High-entropy alloys are defined as metal alloys containing 5 or more chemical components, each present in the composition at 5 to 35 at.%. These alloys exhibit a distinctive feature of preferentially forming disordered solid solutions, stabilized by a high entropy of mixing ( $\Delta S_m \geq 1.5R$ ) [1, 3, 18–21]. It is hypothesized that in the liquid state, these melts act as atomic solutions, transitioning into multicomponent hard alloys upon crystallization. The increased entropy of such melts, resulting from the numerous components, facilitates the formation of solid solutions with a random atomic distribution, preventing the formation of intermetallic phases during crystallization [20, 21].

The presence of heterogeneous atoms from elements with diverse electronic structures, sizes, and thermodynamic properties in the crystal lattice of a solid substitution solution induces significant distortion. This distortion contributes to notable solid solution strengthening and the thermodynamic stability of properties. Simultaneously, the reduced free energy of HEA ensures the stability of the solid solution during potential subsequent heat treatments [18, 20].

However, a high value of entropy  $\Delta S_m$  does not universally guarantee the formation of solid solutions. Numerous studies have revealed

that alloys with high entropy may not necessarily exhibit the structure of a disordered solid solution. On one hand, an increase in the number of alloying elements tends to enhance the likelihood of solid solution formation; however, in many cases, the outcome includes the formation of ordered phases, complex intermetallic compounds, or even amorphous phases [13, 22–25].

An analysis of high-entropy alloy properties underscores that multiphase high-entropy systems often present a more favourable combination of mechanical characteristics, encompassing including yield and tensile strength, as well as ductility [13]. Eutectic high-entropy alloys, for instance, not only ensure high mechanical properties through a fine distribution of phases but also exhibit good fluidity and a reduced propensity for component segregation during melting, which is quite often noted in conventional HEA [26–30].

These features lay the groundwork for the development of alloys with a desired combination of properties, including high hardness, wear resistance, at both normal temperatures and elevated ones, and resistance to oxidation.

The primary objective of this study was to formulate a high-entropy alloy suitable for use as a filler metal for brazing Ni-based alloys, guided by criteria for phase formation in high-entropy alloys as well as the results of statistically processed thermodynamic parameters.

## 2. MATERIALS AND METHODS

### 2.1. Calculation Methodology

The chosen filler metal system is based on the Ni–Co–Cr–Al alloy. This base system was further enriched with titanium and/or niobium to achieve the necessary liquidus temperature and enhance heat resistance and strength by promoting the formation of the requisite volume fraction of the strengthening  $\gamma'$ -phase  $\text{Ni}_3(\text{Al}, \text{Ti}, \text{Nb})$ .

The prediction of properties and structure for the experimental NiCoCrAl–(Ti, Nb) alloys of the employed criteria for phase formation in high-entropy alloys based on modified Hume-Rothery rules and several thermodynamic parameters [20, 31–36] as follow.

*Entropy of mixing ( $\Delta S_m$ )*

$$\Delta S_m = -R \sum_{i=1}^n c_i \ln(c_i), \quad (1)$$

where  $n$  is the number of alloy components;  $c_i$  is the concentration of the  $i$ -th alloying element;  $R$  is the universal gas constant.

If we consider the content of one of the elements in the alloy, such as nickel (Ni) in our case, as  $c_x$  and assume equiatomic concentrations of the remaining elements, Eq. (1) takes the form:

$$\Delta S_m = -R \left[ c_x \ln(c_x) + c_x \ln \left( \frac{1 - c_x}{n - 1} \right) \right]. \quad (2)$$

*Enthalpy of mixing*

$$\Delta H_m = \sum_{\substack{i=1 \\ j=1}}^n 4\Delta H_{ij}^{AB} c_i c_j, \quad (3)$$

where  $\Delta H_{ij}$  is the mixing enthalpy of the binary equiatomic  $ij$  alloy;  $c_{i(j)}$  is the concentration of the  $i$ -th ( $j$ -th) component.

*Atomic radii mismatch coefficient*

$$\delta = 100 \sqrt{\sum_{i=1}^n c_i \left( 1 - \frac{r_i}{\bar{r}} \right)^2}, \quad (4)$$

where  $r_i$  is the atomic radius of the  $i$ -th element and  $\bar{r}$  is the average atomic radius:

$$\bar{r} = \sum_{i=1}^n c_i r_i. \quad (5)$$

*Generalized thermodynamic parameter*

$$\Omega_m = \frac{T_m S_m}{|\Delta H_m|}, \quad (6)$$

where  $T_m$  is the average melting temperature of the multicomponent system:

$$T_m = \sum_{i=1}^n c_i T_i. \quad (7)$$

*Valence electron concentration (VEC<sub>m</sub>)*

$$VEC_m = \sum_{i=1}^n c_i VEC_i, \quad (8)$$

where  $VEC_i$  is the valence electron concentration of the  $i$ -th element.

*Phase composition prediction parameter [37]*

$$\Lambda_m = \frac{\Delta S_m}{\delta^2}. \quad (9)$$

To ascertain the liquidus temperature of alloys and the impact of alloying elements on it, expressions based on the Taylor and Maclaurin series' expansion of the concentration dependence of solid and liquid temperatures on corresponding multidimensional surfaces [38] were employed:

**TABLE 1.** Physical properties of the alloy components [31].

Element	Atomic radius $r$ , Å	Pauling electronegativity	Melting point $T_L$ , K	Concentration of valence electrons $VEC$ , e/at.
Ni	1.25	1.91	1728	10
Co	1.25	1.88	1768	9
Cr	1.25	1.66	2136	6
Al	1.43	1.61	933	3
Ti	1.47	1.54	1941	4
Nb	1.43	1.6	2750	5

**TABLE 2.** Enthalpy of mixing of binary systems, kJ/mole [39].

Element	Ni	Co	Cr	Al	Ti	Nb	Ta
Ni	—	0	-7	-22	-35	-7	-29
Co	0	—	-4	-19	-28	-5	-24
Cr	-7	-4	—	-10	-7	-7	-7
Al	-22	-19	-10	—	-30	-18	-19
Ti	-35	-28	-7	-30	—	2	1
Nb	-7	-5	-7	-18	2	—	0

$$T_{\text{liq}} = T_{\text{liq}}^{\text{Ni}} + \sum_{i=1} \left( \frac{dT_{\text{Ni}}}{dT_i} \right) c_i, \quad (10)$$

where  $dT_{\text{Ni}}/dT_i$  is the tangent of the angle of inclination of the tangential to the liquidus line drawn from the melting point of pure nickel on the corresponding binary diagrams. These values typically fall within the limits of a solid solution, where the segment of the solidus curve closely approximates a straight line [38].

The primary data used during the calculations are given in Table 1 and Table 2.

The obtained calculation data underwent subsequent statistical analysis.

## 2.2. Structural Characterization

The selected experimental alloys were fabricated from pure components through argon-arc melting with a non-fusible tungsten electrode on a water-cooled copper substrate in a high-purity argon environ-

ment. To ensure uniform alloying element distribution, the ingot underwent five successive remeltings.

Metallographic studies and micro-x-ray spectral analysis were conducted on samples post-determination of the melting temperature range, with all alloys cooled to room temperature at the same rate. Samples were prepared according to standard methods, and their microstructure was examined using a Tescan Mira 3 LMU scanning electron microscope. Local micro-x-ray spectral analysis, employing an Oxford Instruments X-max 80-mm<sup>2</sup> energy dispersive spectrometer, was utilized to study element distribution in distinct phases.

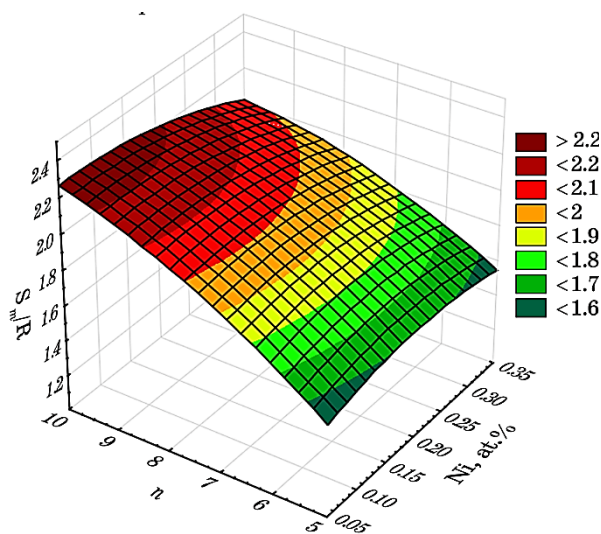
### 3. RESULTS AND DISCUSSION

Throughout the research, various thermodynamic parameters of NiCoCrAl–(Ti, Nb) alloy systems with different component ratios were calculated.

Equation (2) was employed to establish the relationship between parameter ( $\Delta S_m/R$ ) and the content of the base element (nickel in this case) for  $n$ -element multicomponent alloys, as depicted in Fig. 1.

The data reveal that for the content of the base component within the range of 5 at.% to 35 at.%, and with equiatomic content of the remaining alloy elements, the enthalpy of mixing  $\Delta S_m \geq 1.5R$  across the entire studied area.

However, as previously noted, a high  $\Delta S_m$  value does not ensure the



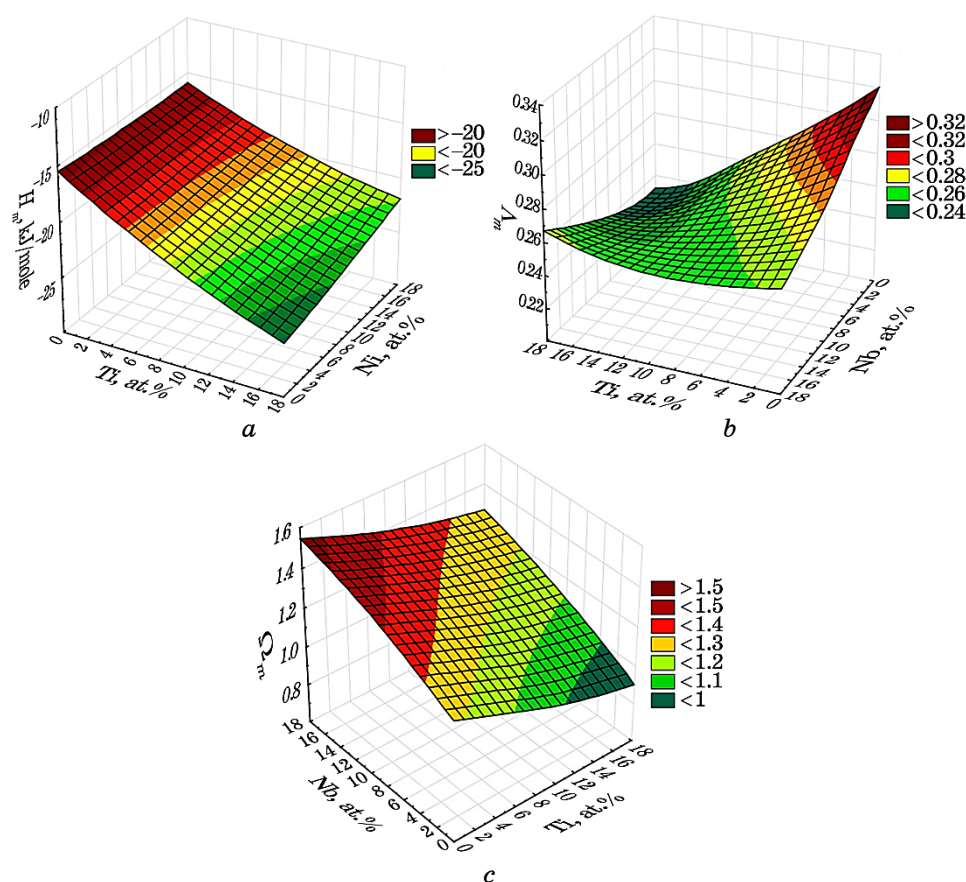
**Fig. 1.** Calculation results of the parameter  $\Delta S_m/R$  depending on the content of the base element (nickel) for  $n$ -element multicomponent alloys.

formation of solid solutions.

To gain a more profound insight into the formation processes of high-entropy alloys and their potential design, creation, and property prediction, it becomes essential to investigate other factors such as the atomic radii mismatch ( $\delta$ ), enthalpy of mixing ( $\Delta H_m$ ), thermodynamic parameter ( $\Omega$ ), valence-electrons' concentration ( $VEC$ ) and geometric parameter ( $\Lambda$ ) [9, 13, 19–32].

The calculated of atomic radii mismatch ( $\delta$ ) for all alloys did not exceed 6.0% to 7.7%. It is worth noting that, according to the literature, this value should not exceed 8.5–12% to obtain the structure of a solid solution in high entropy alloys [38].

One of the leading factors in the formation of the structure of high-entropy alloys is the enthalpy of mixing [31, 40, 41].



**Fig. 2.** Calculation results of the enthalpy of mixing  $\Delta H_m$  (a), the size parameter  $\Lambda_m$  (b) and the generalized thermodynamic parameter  $\Omega_m$  (c) depending on the content of NiCoCrAl–(Ti, Nb) alloy components.



The evaluation of the calculated data obtained for alloys of the NiCoCrAl–(Ti, Nb) system shows that alloying with titanium leads to a significant decrease in the value of the mixing enthalpy, while doping with niobium has almost no effect on the value of  $\Delta H_m$  (Fig. 2, *a*). Thus, simultaneous codoping with these two elements allows obtaining the value of  $\Delta H_{\text{mix}}$  in the region recommended for HEA ( $-22 \leq \Delta H_{\text{mix}} \leq 7$  kJ/mol [31]).

Despite the significant role of enthalpy in the formation of the structure of high-entropy alloys, for a more accurate prediction of the formation of the phase composition, it is recommended to use the parameter  $\Lambda_m$ . This calculated parameter indicates that an increase in entropy  $\Delta S_m$  contributes to the formation of a solid solution; while an increase in the difference in atomic radii  $\delta$  prevents this one (the value of  $\delta^2$  is proportional to the deformation of the crystal lattice in the system). According to literature data [37], at values of the parameter  $\Lambda_m > 0.96$ , an ordered solid solution should form in the alloy, and at  $\Lambda_m < 0.24$ , ordered compounds and intermetallic phases are formed.

Based on the calculation results, it was established that doping the alloy with titanium in the range of 0–18 at.% significantly decreases the  $\Lambda_m$  parameter to values of  $\Lambda_m < 0.24$  (Fig. 2, *b*). This combined with a substantial decrease in the enthalpy of mixing (to 22–25 kJ/mol), indicates a high probability of the formation of ordered compounds and intermetallic in the alloys.

On the other hand, when doping with niobium, this parameter is in the range of 0.26–0.28, which, combined with the insignificant influence of niobium on the change in the mixing enthalpy, may indicate a high probability of the formation of a mixed structure in this case.

Simultaneous codoping with titanium and niobium allows, on one hand, to maintain the value of the parameter  $\Lambda_m$  within 0.26–0.28 while keeping the mixing enthalpy  $\Delta H_m$  at the level of 15–16 kJ/mol. According to literature data, at such values of thermodynamic parameters, a mixed structure of several solid solutions should theoretically form in the alloy. At the same time, the generalized thermodynamic parameter  $\Omega_m$  for these alloys is at the level of  $\Omega_m = 1.1$ –1.5 (Fig. 2, *c*), confirming the possibility of the formation of a mixed structure in these alloys.

The lattice type of such solid solutions can be predicted using the  $VEC_m$  parameter. According to the Hume-Rothery rule, the valence electron concentration ( $VEC$ ) predicts the type of crystal lattice [31, 41–43]. At  $VEC_m \geq 8.0$ , a single-phase f.c.c. structure should form, while at  $6.87 \leq VEC_m < 8.0$ , b.c.c. and f.c.c. phases coexist, and at  $VEC_m < 6.87$ , a single-phase b.c.c. structure takes place [31, 44].

Analysis of selected experimental alloys revealed that, with separate alloying with titanium and niobium in the NiCoCrAl–(Ti, Nb) system alloys, the value of  $VEC_m$  for NiCoCrAl–Ti and NiCoCrAl–Nb alloys is

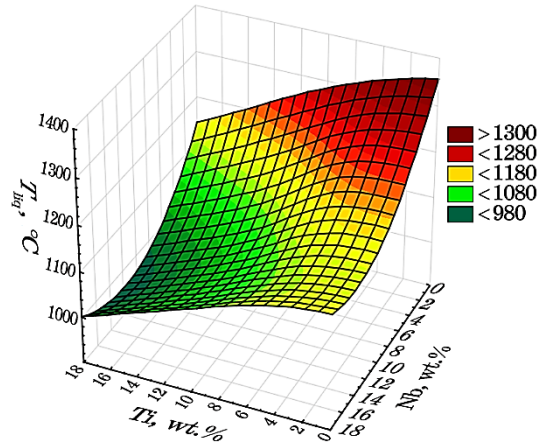


Fig. 3. Calculated liquidus surface of the NiCoCrAl–(Ti, Nb) alloys.

TABLE 3. Calculated thermodynamic parameters of the selected NiCoCrAl–(Ti, Nb) alloy.

$\Delta H_m$ , kJ/mole	$\Delta S_m$ , J/mole	$\Omega_m$	$\delta_m$ , %	$VEC_m$	$\Lambda_m$	$T_{liq}$ , °C
-21.12	-1.64*R	1.1	7	7.15	0.28	1215

within 6.4–6.6 range, indicating the formation of a solid solution with a b.c.c. lattice. In turn, with simultaneous doping, depending on the component ratio, the value of this parameter is within 7.7–8.04, suggesting that in the case of solid solution formation, phases with both b.c.c. and f.c.c. lattices are possible.

Calculation using Taylor series of the liquidus temperature of selected NiCoCrAl–(Ti, Nb) alloys determined that, to achieve the required liquidus temperature (not higher than 1220–1230°C), the total content of Ti + Nb should be at least 16 at.% (Fig. 3).

According to the calculated data, the selected experimental alloys will exhibit a mixed structure, consisting of a solid solution based on nickel and intermetallic compounds based on  $Ni_3(Al, Ti, Nb)$ , with an acceptable calculated melting temperature  $T_{liq} = 1215^\circ\text{C}$  (Table 3). This renders them suitable for use as brazing filler metals for heat-resistant nickel alloys.

Further experimental studies, particularly x-ray microspectral analysis, confirmed that the alloy in its cast state comprises dendrites of two primary phases and some amount of interdendritic eutectic. The first phase, based on the Ni–Co system enriched with aluminium and titanium (Phase 1, Fig. 4), constitutes approximately 65% of the volume. The second phase, based on the Cr–Co–Ni system with a small

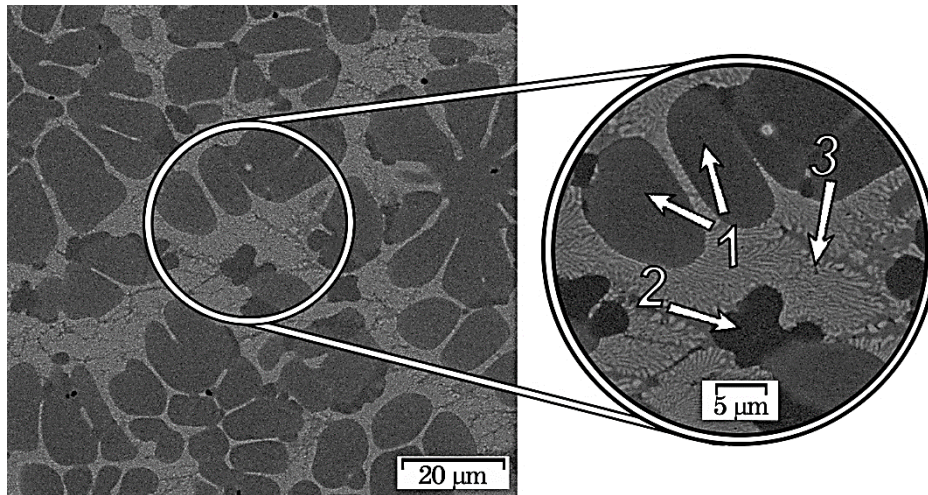


Fig. 4. Cross-sectional microstructure of the cast  $\text{Ni}_x\text{CoCrAl-Ti}_y\text{Nb}_z$  high-entropy alloy.

amount of aluminium, titanium, and niobium (Phase 2, Fig. 4), constitutes around 10% of the volume.

In the interdendritic spaces, eutectics formed by compounds enriched in aluminium, titanium, and niobium crystallize (Phase 3, Fig. 4). According to binary state diagrams, such compounds are formed because of a eutectic reaction during the crystallization of a liquid alloy [44].

#### 4. CONCLUSIONS

The results of calculations and analysis of state diagrams of metal systems indicate that the  $\text{NiCoCrAl-(Ti, Nb)}$  system is potentially promising for creating high-entropy solders for brazing Ni-based alloys. Using the calculation method, it was established that the values of the entropy of mixing ( $\Delta S_m$ ) as well as enthalpy of mixing ( $\Delta H_m$ ) and the atomic radii mismatch ( $\delta$ ) for this alloys correspond to the criteria put forward for high-entropy alloys.

Calculation using Taylor and Maclaurin series of the liquidus temperature of  $\text{NiCoCrAl-(Ti, Nb)}$  system alloys made it possible to determine that, to achieve a liquidus temperature not higher than  $1220\text{--}1230^\circ\text{C}$ , the total content of  $\text{Ti} + \text{Nb}$  should be at least 16 at.%.

Based on the findings from micro-x-ray spectral studies, it was determined that the selected experimental alloy  $\text{Ni}_x\text{CoCrAl-Ti}_y\text{Nb}_z$  exhibits Ni-Co dendritic components, enriched with aluminium and titanium, as well as Cr-Co-Ni-based components doped with small amounts

of aluminium, titanium, and niobium. Simultaneously, a small volume of the eutectic component of the formed compound, enriched with aluminium, titanium, and niobium, is present in the interdendritic spaces.

## REFERENCES

1. L. Hardwick, P. Rodgers, E. Pickering, and R. Goodall, *Metall. Mater. Trans. A*, **52**: 2534 (2021).
2. D. Kay, *Industrial Heating*, **70**, No. 11: 33 (2003).
3. D. Luo, Y. Xiao, L. Hardwick, R. Snell, M. Way, X. Sanuy Morell, F. Livera, N. Ludford, C. Panwisawas, H. Dong, and R. Goodall, *Entropy*, **23**, No. 1: 78 (2021).
4. A. Rabinkin, *Sci. Technol. Weld. Joining*, **9**, No. 3: 181 (2004).
5. S. B. Byelikov and A. D. Koval', *Metaloznavstvo ta Obrobka Metaliv*, No. 2: 20 (1995) (in Ukrainian).
6. S. Maksymova, V. Voronov, and P. Kovalchuk, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **41**, No. 11: 1539 (2019) (in Russian).
7. X. Huang, *Weld. J.*, **93**, No. 7: 232 (2014).
8. M. Salmaliyan and M. Shamanian, *Heat Mass Transf.*, **55**, No. 8: 2083 (2019).
9. X. J. Yuan, M. B. Kim, and C. Y. Kang, *Mater. Sci. Technol.*, **27**, No. 7: 1191 (2011).
10. M. Abdelfatah and O. A. Ojo, *Mater. Sci. Technol.*, **25**, No. 1: 61 (2009).
11. J. W. Yeh, *J. Occup. Med.*, **65**: 1759 (2013).
12. M. Way, D. Luo, R. Tuley, and R. Goodall, *J. Alloys Compd.*, **858**: 157750 (2021).
13. S. V. Maksymova and V. E. Sukhoyars'kyi, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **45**, No. 1: 75 (2023) (in Ukrainian).
14. B. Cantor, I. T. H. Chang, P. Knight, and A. J. B. Vincent, *Mater. Sci. Eng. A*, **375–377**: 213 (2004).
15. T. T. Zuo, L. Ouyang, X. Yang, Y. Cheng, R. Feng, S. Chen, P. Liaw, J. Hawk, and Y. Zhang, *Acta Mater.*, **130**: 10 (2017).
16. W. Tillmann, T. Ullitzka, L. Wojarski, M. Manka, H. Ullitzka, and D. Wagstyl, *Weld. World*, **64**: 201 (2020).
17. W. Tillmann, T. Wojarski, D. Stangier, M. Manka, and C. Timmer, *Weld. World*, **64**: 1597 (2020).
18. S. A. Firstov, V. F. Gorban', A. O. Andreev, and N. A. Krapivka, *Nauka ta Innovatsiyi*, **9**, No. 5: 32 (2013) (in Russian).
19. J. Yeh, *Annales De Chimie – Science des Matériaux*, **31**: 633 (2006).
20. G. S. Firstov, Yu. M. Koval, V. S. Filatova, V. V. Odnosum, G. Gerstein, and H. J. Maier, *Prog. Phys. Met.*, **24**, No. 4: 819 (2023).
21. S. I. Mudryj, R. M. Bilyk, R. Ye. Ovsyanyk, O. O. Kulyk, and T. M. Mika, *Phys. Chem. Solid St.*, **20**, No 4: 432 (2019) (in Ukrainian).
22. L. Jiang, Z. Q. Cao, J. C. Jie, J. J. Zhang, Y. P. Lu, T. M. Wang, and T. J. Li, *J. Alloy. Compd.*, **649**: 585 (2015).
23. S. Singh, N. Wanderka, B. S. Murty, U. Glatzel, and J. Banhart, *Acta Mater.*, **59**, No. 1: 182 (2011).
24. C. Y. Cheng and J. W. Yeh, *Mater. Lett.*, **181**: 223 (2016).

25. A. Manzoni, H. Daoud, R. Volkl, U. Glatzel, and N. Wanderka, *Ultramicroscopy*, **163**: 184 (2013).
26. Y. Lu, Y. Dong, S. Guo, L. Jiang, H. Kang, T. Wang, B. Wen, Z. Wang, J. Jie, Z. Cao, H. Ruan, and T. Li, *Sci Rep.*, **4**: 6200 (2014).
27. M. Mukarram, M. Mujahid, and K. Yaqoob, *J. Mater. Res. Technol.*, **10**: 1243 (2021).
28. H. Jiang, K. Han, X. Gao, Y. Lu, Z. Cao, M. C. Gao, J. A. Hawk, and T. Li, *Mater. Des.*, **142**: 101 (2018).
29. Y. P. Lu, X. Z. Gao, L. Jiang, Z. N. Chen, T. M. Wang, J. C. Jie, H. J. Kang, Y. B. Zhang, S. Guo, H. H. Ruan, Y. H. Zhao, Z. Q. Cao, and T. J. Li, *Acta Mater.*, **124**: 143 (2017).
30. I. S. Wani, T. Bhattacharjee, S. Sheikh, P. P. Bhattacharjee, S. Guo, and N. Tsuji, *Mater. Sci. Eng. A*, **675**: 99 (2016).
31. S. Guo and C. Liu, *Prog. Nat. Sci.: Mater. Int.*, **21**, No. 6: 433 (2011).
32. B. Vishwanadh, N. Sarkar, S. Gangil, S. Singh, R. Tewari, G.K. Dey, and S. Banerjee, *Scr. Mater.*, **124**, No. 11: 146 (2016).
33. X. Sun, H. Zhang, S. Lu, X. Ding, Y. Wang, and L. Vitos, *Acta Mater.*, **140**, No. 5: 366 (2017).
34. Y. Zhang, Z. P. Lu, S. G. Ma, P. K. Liaw, Z. Tang, Y. Q. Cheng, and M. C. Gao, *MRS Communications*, **4**, No. 2: 57 (2014).
35. M. C. Gao, J.-W. Yeh, P.K. Liaw, and Y. Zhang, *High-Entropy Alloys* (Switzerland: Springer International Publishing: 2016).
36. Y. Zhang, T. T. Zuo, Z. Tang, M. C. Gao, K. A. Dahmen, P. K. Liaw, and Z. P. Lu, *Prog. Mater. Sci.*, **61**: 1 (2014).
37. A. K. Singh, K. Kumar, A. Dwivedi, and A. Subramaniam, *Intermetallic*, **53**: 112 (2014).
38. V. G. Ivanchenko, S. P Oshkad'orov, and S. M. Severyna, *Metaloznavstvo ta Obrobka Metaliv*, **1**: 21 (2014) (in Ukrainian).
39. A. Takeuchi and A. Inoue, *Mater. Trans.*, **46**, No. 12: 2817 (2005).
40. M. Ren, B. S. Li, and H. Z. Fu, *Trans. Nonferrous Met. Soc. China*, **4**: 991 (2013).
41. S. A. Firstov, V. F. Gorban', N. A. Krapivka, N. Y. Danylenko, and V. N. Nazarenko, *Voprosy Atomnoi Nauki i Tekhniki*, **2**: 178 (2015) (in Russian).
42. L. Jiang, Y. P. Lu, H. Jiang, T. M. Wang, B. N. Wei, Z. Q. Cao, and T. J. Li, *Mater. Sci. Technol.*, **32**, No. 6: 588 (2016).
43. S. Guo, C. Ng, J. Lu, and C. T. Liu, *J. Appl. Phys.*, **109**: 103505 (2011).
44. T. B. Massalski, *Binary Alloy Phase Diagrams* (Metals Park, Ohio: ASM International: 1990) (in CD).

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

## Gradient Structure and Wear Resistance of Steel Castings

S. Ye. Kondratyuk, A. M. Verkhovlyuk, V. I. Veis, Z. V. Parkhomchuk,  
and O. V. Zheleznyak

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

The influences of temperature-kinetic parameters on the morphology, dispersion, and gradient of their cast structure are studied using the example of castings of 30XГC and У7Л steels obtained under the condition of directional cooling of their end surfaces during crystallization with different intensity of heat removal (5°C/s and 300°C/s), as well as on the length of the transcrystallization zone and its influence on the wear resistance in various sections of castings during abrasive wear. A regular increase in the length of the transcrystallization zone (zone of columnar crystals) is established, corresponding to an increase in the superheat temperature of the steel melt in the range of 50°C–150°C above the liquidus temperature and the cooling rate during the crystallization of castings. As shown, the maximum resistance to abrasive wear is observed during high-rate crystallization of castings and corresponds to an increase in the length of the transcrystallization zone in the cross-sections of samples oriented across the direction of heat removal and advancement of the crystallization front. Such anisotropy of the structure of the transcrystallization zone makes it possible to increase additionally the wear resistance by 13–18% and opens up new prospects for the engineering of cast products to improve their operational properties.

**Key words:** steel, castings, crystallization, structure, overheating, cooling rate, wear resistance.

На прикладі виливків криць 30ХГCЛ і У7Л, одержаних за умов спрямованого охолодження їхньої іверової поверхні під час кристалізації з різ-

---

Corresponding author: Stanislav Yevhenovych Kondratyuk  
E-mail: [stkondrat@gmail.com](mailto:stkondrat@gmail.com)

Citation: S. Ye. Kondratyuk, A. M. Verkhovlyuk, V. I. Veis, Z. V. Parkhomchuk, and O. V. Zheleznyak, Gradient Structure and Wear Resistance of Steel Castings, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, 46, No. 8: 825–831 (2024). DOI: [10.15407/mfint.46.08.0825](https://doi.org/10.15407/mfint.46.08.0825)

ною інтенсивністю тепловідбору ( $5^{\circ}\text{C}/\text{c}$  і  $300^{\circ}\text{C}/\text{c}$ ), досліджено вплив температурно-кінетичних параметрів на морфологію, дисперсність і градієнтність їхньої литої структури, а також на протяжність зони трансक्रystalізації та її вплив на зносостійкість у різних перерізах виливків за умов абразивного зношування. Встановлено закономірне збільшення протяжності зони трансक्रystalізації (зони стовбчастих кристалів) відповідно до підвищення температури перегріву розтопу криць в інтервалі температур на  $50^{\circ}\text{C}$ – $150^{\circ}\text{C}$  вище температури ліквідусу та швидкості охолодження під час кристалізації виливків. Показано, що максимальна стійкість до абразивного зношення спостерігається за умов швидкісної кристалізації виливків і відповідає збільшенню водночас протяжності зони трансक्रystalізації у перерізах зразків, орієнтованих поперек напрямку тепловідбору та просування фронту кристалізації. Така анізотропність структури зони трансक्रystalізації уможливорює додатково підвищити зносостійкість на 13–18%, відкриває нові перспективи інженерії литих виробів для підвищення їхніх експлуатаційних властивостей.

**Ключові слова:** криця, виливок, зносостійкість, перегрів, кристалізація, структурні зони, градієнтність.

*(Received 18 April, 2024; in final version, 6 May, 2024)*

## 1. INTRODUCTION

In the production of castings using traditional casting technologies, a certain inhomogeneity (gradient) of the morphology and dispersion of the cast structure is observed as well as the corresponding change in the mechanical and operational properties of steel products. Metallographically, the possibility of the formation of different macrostructural zones, the structure and length of which is determined by changes in the temperature and time conditions of melt crystallization in the temperature range of the solid–liquid state, is shown [1]. Usually, four main macrostructural zones are distinguished in the cross-section of castings: a chill zone of small equiaxed grains (I); transcrystallization zone of columnar grains oriented in the direction of the main prevailing heat removal (II); a transition zone of branched dendritic-like grains (III); a zone of large equiaxed grains in the central volumes of the castings (IV). The wider the temperature range of steel crystallization, the larger the dimensions and weight of the cast product, the higher the probability of structural heterogeneity inside it. The wider the temperature interval of steel crystallization, the larger the dimensions and mass of the cast product, the higher the probability of structural inhomogeneity in it. In most cases, casters try to ensure the formation of a homogeneous fine-crystalline structure across the entire cross-section of the castings, similar to castings from rolled steel. However, providing such a structure in cast products is a complex technological task.



Modern casting technologies make it possible to effectively use the specified features of the structure in castings and create conditions for the formation of certain directional and gradient structures in them, to realize additional reserves for increasing special properties, in particular, the wear resistance of cast products in accordance with the conditions of their operation [2–9].

Based on the above and in the absence of systematic research in this direction, the purpose of this work was to establish the regularities of the influence of thermokinetic crystallization parameters (melt temperature and cooling rate) on the gradient structure of steel castings and the associated change in wear resistance in various macrojet zones along the depth of the castings in the conditions abrasive wear. The study of the relationship between the presence and length of the transcrystallization zone (II) and the wear resistance of steel castings is of particular interest.

## 2. EXPERIMENTAL/THEORETICAL DETAILS

The study was conducted on rectangular castings of 30XFCJ and Y7JI steels, the chemical composition of which is given in Table 1, with dimensions of 60×60×100 mm. The castings were designed to ensure one-sided predominant cooling of the end part of the castings with different intensity of heat removal  $V$  during solidification: 5°C/s (sand mold) and 300°C/s (copper water-cooled mold). The steels were melted in an induction furnace with acidic lining using the same technically clean raw materials (ISO 4990:2015). The melts of the investigated steels were poured into moulds at temperatures 50°C, 100°C, and 150°C higher than the liquidus temperature ( $T_L$ ) of each of the steels. The liquidus temperatures ( $T_L$ ) were determined by a calculation method based on the chemical composition of the steels and were 1486°C and 1470°C for 30XFCJ and Y7JI steels, respectively [10, 11]. The investigated castings were removed from the moulds after cooling to room temperature.

The wear resistance test was carried out on samples cut from the casting along and across the direction of heat removal, on the JИИ-3M friction machine on an abrasive pad (P120) at a sample movement speed of 0.20 m/s and a specific static load of 1.85 kg/m<sup>2</sup> for 5 min.

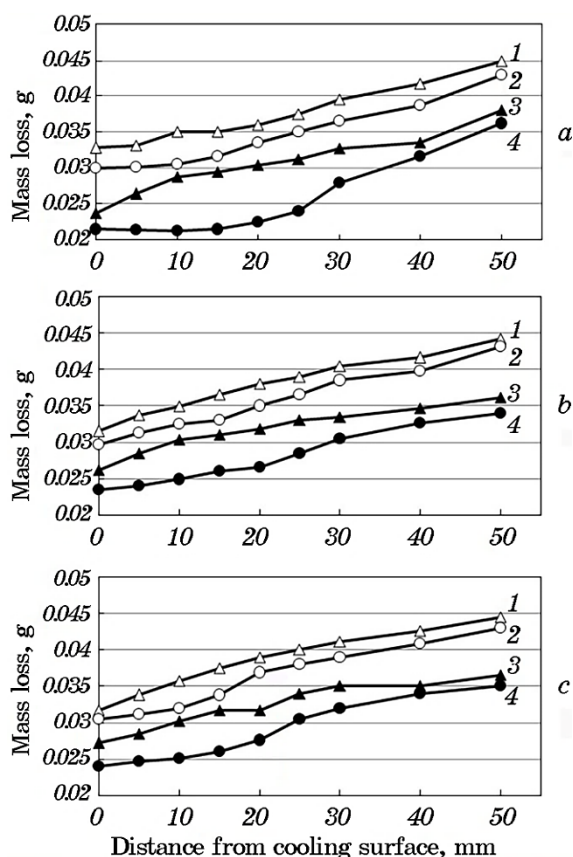
TABLE 1. The chemical composition of steels.

Steel	Weight fraction of elements, %					
	C	Mn	Si	Cr	P	S
30XFCJ	0.29	0.9	1.1	1.0	0.025–0.030	0.025–0.030
Y7JI	0.69	0.45	0.31	0.20	0.025–0.030	0.028–0.032



### 3. RESULTS AND DISCUSSION

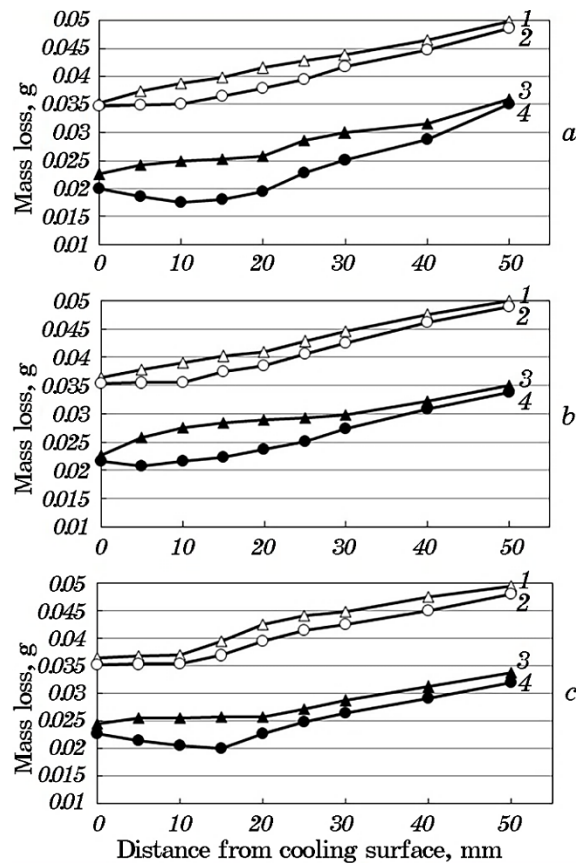
Metallographically, the formation of a cast structure with a systematic decrease in its dispersion along the depth of the castings and the formation of transcrystallization zones (columnar crystals) of various lengths depending on the temperature–kinetic conditions of melt solidification have been established. Thus, with an increase in the melt temperature from  $T_L + 50^\circ\text{C}$  to  $T_L + 100^\circ\text{C}$  and  $T_L + 150^\circ\text{C}$ , an increase in the extent of this zone is observed in all modes of external heat removal, reaching maximum values during rapid cooling of the casting surface of steels. Under these cooling conditions ( $300^\circ\text{C/s}$ ), the length of the zone of



**Fig. 1.** Wear along the cross-section of 30XFCJ1 steel castings depending on temperature–time conditions and the direction of heat removal during crystallization: melt temperature of  $1670^\circ\text{C}$  (a), melt temperature of  $1620^\circ\text{C}$  (b), melt temperature of  $1570^\circ\text{C}$  (c); 1, 3—along the direction of crystallization, 2, 4—across the direction of crystallization, 1, 2—cooling speed of  $5^\circ\text{C/s}$ , 3, 4—cooling speed of  $300^\circ\text{C/s}$ .

columnar crystals in 30XГCJI steel castings is 20 mm, 24 mm and 25 mm, in Y7JI steel castings it is 18 mm, 20 mm and 26 mm, respectively. While the melts of the studied steels solidify at a standard cooling rate ( $5^{\circ}\text{C}/\text{s}$ ), with increasing melt temperature, the transcristallization zone for 30XГCJI steel castings reaches 16 mm, 18 mm, and 20 mm, while for Y7JI steel, it amounts to 10 mm, 13 mm, and 16 mm, respectively.

Experimentally, it has been established that, during abrasive wear, a higher level of wear resistance is observed in the surface layers (zones I, II) of the castings of both investigated steels under all regimes of melt overheating and cooling during crystallization (Fig. 1, Fig. 2),



**Fig. 2.** Wear along the cross-section of Y7JI steel castings depending on temperature-time conditions and the direction of heat removal during crystallization: melt temperature of  $1670^{\circ}\text{C}$  (a), melt temperature of  $1620^{\circ}\text{C}$  (b), melt temperature of  $1570^{\circ}\text{C}$  (c); 1, 3—along the direction of crystallization, 2, 4—across the direction of crystallization, 1, 2—cooling speed of  $5^{\circ}\text{C}/\text{s}$ , 3, 4—cooling speed of  $300^{\circ}\text{C}/\text{s}$ .

and the orientation of samples relative to the direction of heat removal.

It should be noted that the overall level of wear resistance in steel castings of high-speed cooling during crystallization is higher than in castings of normal cooling. For example, at maximum overheating of the melt, the mass loss of rapid cooling samples decreases by 17% (steel 30XГCJI) and by 35% (steel Y7JI), when determining wear resistance along the direction of heat removal during crystallization. The highest rates of resistance to abrasive wear are observed on rapid cooling samples oriented across the direction of heat removal (direction of crystallization) and correspond to the length of the transcrystallization zones. When the samples are oriented across to the direction of heat transfer, the difference in mass loss between rapidly cooled and normal-cooled castings can reach 30% for 30XГCJI steel and 48% for Y7JI steel.

#### 4. CONCLUSION

A significant part of modern research is devoted to the development of technological processes for the production of castings with surface functional layers, including wear-resistant ones. Most existing methods do not allow obtaining a functional layer with a thickness of more than a few tenths of a millimetre, which is not enough for long-term operation of castings. Methods that make it possible to obtain a functional layer of the required thickness significantly complicate and reduce the profitability of the casting manufacturing process due to the high cost and complexity of the equipment.

Thus, based on the results of the research, the possibility of purposefully changing the gradient of the cast steel structure, controlling the extent and dispersion of macrostructural zones in castings, forming mechanical properties and wear resistance by means of regulating the temperature–time parameters of melt preparation, crystallization and structure formation has been proven. This opens up the prospect of producing cast products with predetermined differentiated properties in the volume of castings for special operating conditions, limited by the minimum quantity and low cost of external equipment.

#### REFERENCES

1. S. Ye. Kondratyuk, V. I. Veis, Z. V. Parkhomchuk, Y. H. Kvasnytska, and K. H. Kvasnytska, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **45**, No. 7: 865 (2023).
2. D. Smernytskyi, A. Huliaiev, M. Fesenko, V. Melnyk, and A. Fesenko, *Science and Innovation*, **18**, No. 3: 87 (2022).
3. S. Ye. Kondratyuk, V. I. Veis, and Z. V. Parkhomchuk, *Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering*, **97**, No. 2: 49 (2019).

4. H. E. Collins, *Met. Trans. A*, **6**, No. 3: 1535 (1975).
5. J. Deschamps, M. Georgelin, and A. Pocheau, *Phys. Rev. E*, **78**, No. 1: 011605 (2008).
6. F. L. VerShnyder, *SAE Trans.*, **79**: 2016 (1970).
7. A. S. Nuradinov, A. V. Nogovitsyn, I. A. Nuradinov, N. F. Zubenina, and K. A. Sirenko, *Science and Innovation*, **16**, No. 4: 67 (2020).
8. Yu. H. Kvasnytska, L. M. Ivashevych, A. I. Balitskii, K. H. Kvasnytska, and H. P. Mialnitsa, *Materials Science*, **57**, No. 5: 688 (2022).
9. M. Voron, A. Semenko, and V. Shemet, *Mater. Lett.*, **355**: 135421 (2024).
10. O. G. Kasatkin, B. B. Vinokur, and V. L. Pilyushenko, *Met. Sci. Heat. Treat.*, **26**: 27 (1984).
11. K. Gryc, B. Smetana, M. Zaludova, R. Pachlopnik, and B. Chmeil, *Mater. Tehnol.*, **47**, No. 5: 569 (2013).

**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<sup>а</sup>, 03999 Київ, Україна; телефакси: +380 44 2890774 / 2480377 / 2480384 / 2487802 / 2480406); e-mail: [pod\\_ukr@presa.ua](mailto:pod_ukr@presa.ua), [rozn@presa.ua](mailto:rozn@presa.ua), [info@presa.ua](mailto:info@presa.ua) або

2) через Internet:

[http://presa.ua/metallofizika-i-novejschie-tehnologii.html?\\_\\_SID=U](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<sup>a</sup> Georgiy Kyrpa Str., UA-03999 Kyiv, Ukraine; faxes: +380 44 2890774 / 2480377 / 2480384 / 2487802 / 2480406 / 2487809; e-mail: [pod\\_ukr@presa.ua](mailto:pod_ukr@presa.ua), [rozn@presa.ua](mailto:rozn@presa.ua), [info@presa.ua](mailto:info@presa.ua)) or *via* Internet:

[http://presa.ua/metallofizika-i-novejschie-tehnologii.html?\\_\\_SID=U](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<sup>b</sup> 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](mailto: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.