

A MONTHLY RESEARCH JOURNAL

METALLOPHYSICS AND ADVANCED TECHNOLOGIES

(Metallofizika i Noveishie Tekhnologii)

FOUNDED IN SEPTEMBER, 1979

Volume 47, No. 11; November, 2025

CONTENTS

Editorial Announcements	Information for Foreign Subscribers	V
	Information for Contributors	VII
Amorphous and Liquid States	Thermodynamic Properties of Melts of the Mg–Si and Al–Mg–Si Systems <i>D. V. TSARYUK, T. V. PRYADKO, V. K. NOSENKO, A. V. NOSENKO, and V. S. SUDAVTSOVA</i>	1137
Crystal-Lattice Defects	Analysis of the Influence of Alloying Elements and Annealing Temperature on the Microstructure of Zr–Nb–Sn Alloys and Mechanical Properties during Deformations <i>V. O. KHARCHENKO, D. O. KHARCHENKO, O. M. SHCHOKOTOVA, O. B. LYSENKO, S. V. KOKHAN, D. V. LEYKYKH, and A. V. DVORNYCHENKO</i>	1149
	Study of the Effect of Temperature on the Change in Shape of a Cantilever Made of Palladium–Hydrogen Alloy in the α -Phase of the Pd–H System during Degassing <i>O. M. LYUBYMENKO</i>	1171
	Cobalt-Based Alloy Coating for Protecting Titanium from Hydrogen Permeation <i>V. A. DEKHTYARENKO, T. V. PRYADKO, V. V. KYRYLCHUK, M. S. NIZAMEYEV, and V. I. BONDARCHUK</i>	1185
	Microstructure Evolution of a Steel Bar during FEM Simulation of Radial-Shear Broaching and Subsequent Drawing <i>I. E. VOLOKITINA and E. A. PANIN</i>	1199

Physics of Strength and Plasticity	Stress Concentrators within the Atomic Model of the Structure of Metallic Materials. 1. General Principles of Constructing a Model of Stress Concentrators in the Atomic Lattices of Metals <i>P. Yu. VOLOSEVYCH</i>	1215
	Parametric Investigations on Dynamic Responses of Porous Functionally Graded Al/Al ₂ O ₃ Plates: Effects of Homogenization Models and Material Distributions <i>M. HADJI, B. REBAI, M. RABEHI, M. MERADJAH, and T. MESSAS</i>	1239

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

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.47.11>

МЕТАЛОФІЗИКА
ТА
НОВІТНІ ТЕХНОЛОГІЇ

ЩОМІСЯЧНИЙ НАУКОВИЙ ЖУРНАЛ
ЗАСНОВАНИЙ У ВЕРЕСНІ 1979 р.

Том 47, № 11; листопад, 2025

ЗМІСТ

Редакційні оголошення	Інформація для закордонних передплатників	V
	Інформація для авторів	VII
Аморфний і рідкий стани	Термодинамічні властивості розтопів систем Mg–Si і Al–Mg–Si <i>Д. В. ЦАРЮК, Т. В. ПРЯДКО, В. К. НОСЕНКО, А. В. НОСЕНКО, В. С. СУДАВЦОВА</i>	1137
Дефекти кристалічної ґратниці	Аналіза впливу легувальних елементів і температури відпалу на мікроструктуру стопів Zr–Nb–Sn і механічні властивості під час деформацій <i>В. О. ХАРЧЕНКО, Д. О. ХАРЧЕНКО, О. М. ЩОКОТОВА, О. Б. ЛИСЕНКО, С. В. КОХАН, Д. В. ЛЕЙКИХ, А. В. ДВОРНИЧЕНКО</i>	1149
	Дослідження в процесі дегазації впливу температури на зміну форми кантилевера зі стопу паладій–Гідроґен в α-області системи Pd–H <i>О. М. ЛЮБИМЕНКО</i>	1171
	Покриття на основі кобальтового стопу для захисту титану від проникнення Гідроґену <i>В. А. ДЕХТЯРЕНКО, Т. В. ПРЯДКО, В. В. КИРИЛЬЧУК, М. С. НІЗАМЕЄВ, В. І. БОНДАРЧУК</i>	1185
	Еволюція мікроструктури крицевого прутка під час моделювання методом скінченних елементів радіально-зсувного протягання та наступного волочіння <i>І. Є. ВОЛОКІТІНА, Є. А. ПАНИН</i>	1199
Фізика міцності та пластичності	Концентратори напружень в атомарному моделю будови металічних матеріалів. 1. Загальні принципи побудови моделю концентраторів напружень в атомарних ґратницях металів	

	<i>П. Ю. ВОЛОСЕВИЧ</i>	1215
	Параметричні дослідження динамічних відгуків пористих функціонально градієнтних пластин Al/Al_2O_3 : вплив моделей гомогенізації та розподілів матеріалів	
	<i>М. ХАДЖІ, Б. РЕБАЇ, М. РАБЕХІ, М. МЕРАДЖА, Т. МЕССАС</i>	1239

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

Відповідальний секретар редакційної колегії *О. С. Гаценко*

Редактор-коректор *О. С. Гаценко*

Технічні редактори: *І. В. Загорулько, Л. І. Макаренко, М. В. Маніло*

Художні редактори: *І. В. Загорулько, Л. І. Макаренко, М. В. Маніло*

Оригінал-макет для прямого репродукування виготовлено комп'ютерною групою РВВ Інституту металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України

Адреса редакції:

Інститут металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України, РВВ—Редакція «МНТ»

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

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

Ел. пошта: mfint@imp.kiev.ua

Ідентифікатор медіа R30-03171

Затверджено до друку вченою радою Інституту металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України

Друкується за постановою редакційної колегії журналу англійською або українською мовами

Підписано до друку 27.11.2025 р. Формат 70×100/16.

Ум. друк. арк. 10,40. Обл.-вид. арк. 9,57.

Тираж 55 пр. Зам. № 0000 від 28.11.2025 р.

Віддруковано ВД «Академперіодика» НАН України

вул. Терещенківська, 4; 01024 Київ, Україна

Свідоцтво суб'єкта видавничої справи ДК № 544 від 27.07.2001 р.

Сайт журналу: <http://mfint.imp.kiev.ua>

DOI (журналу): <https://doi.org/10.15407/mfint>

DOI (випуску): <https://doi.org/10.15407/mfint.47.11>

INFORMATION (GUIDELINES) FOR CONTRIBUTORS

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

Submission of a paper to '*Metallophysics and Advanced Technologies*' (transliteration: '*Metallfizika 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, *Metallfiz. Noveishie Tekhnol.*, **44**, No. 1: 127 (2022) (in Ukrainian). <https://doi.org/10.15407/mfint.44.01.0127>
2. V. B. Tarelnyk, O. P. Gaponova, and Ye. V. Konoplianchenko, *Prog. Phys. Met.*, **23**, No. 1: 27 (2022). <https://doi.org/10.15407/ufm.23.01.027>
3. A. Meisel, G. Leonhardt, and R. Szargan, *Röntgenspektren und Chemische Bindung* [X-Ray Spectra and Chemical Bond] (Leipzig: Akademische Verlagsgesellschaft Geest & Portig K.-G.: 1977) (in German).
4. J. M. Ziman, *Printsipy Teorii Tverdogo Tela* [Principles of the Theory of Solids] (Moscow: Mir: 1974) (Russian translation).
5. M. A. Stucke, D. M. Dimiduk, and D. M. Hazzledine, *High Temperature Ordered Intermetallic Alloys. V* (Eds. I. Baker and R. Darolia) (Pittsburgh, PA, USA: MRS: 1993), p. 471.
6. *Handbook of Mathematical Functions with Formulas, Graphs and Mathematical Tables* (Eds. M. Abramowitz and I. A. Stegun), Nat'l Bureau of Standards. Appl. Math. Ser. Vol. 55 (Washington, D.C.: U.S. Govt. Printing Office: 1964).
7. B. B. Karpovych and O. B. Borovkoff, *Proc. of Symp. 'Micromaterials Engineering' (Dec. 25–31, 1999)* (Kyiv: RVV IMF: 2000), vol. 2, p. 113 (in Russian).
8. A. E. Krug, *Abstr. Int. Conf. Phys. Phenomena (Dec. 25–31, 1991, Alushta)* (Kharkiv: 1991), p. 12.
9. T. M. Radchenko, *Vplyv Uporyadkuvannya Defektnoyi Struktury na Transportni Vlastyvosti Zmishanykh Krystaliv* [Influence of Ordering of the Defect Structure on Transport Properties of the Mixed Crystals] (Thesis of Disser. for the Degree of Dr. Phys.-Math. Sci.) (Kyiv: G. V. Kurdyumov Institute for Metal Physics, N.A.S.U.: 2015) (in Ukrainian). <https://doi.org/10.13140/RG.2.2.35430.22089>

ІНФОРМАЦІЯ ДЛЯ АВТОРІВ

10. E. M. Gololobov, V. B. Shipilo, N. I. Sedrenok, and A. I. Dudyak, *Sposob Polucheniya Karbonitridov Metallov* [Production Method of Metal Carbonitrides], Authors' Certificate 722341 SSSR (Publ. November 21, 1979) (in Russian).

11. V. G. Trubachev, K. V. Chuistov, V. N. Gorshkov, and A. E. Perekos, *Sposob Polucheniya Metallicheskih Poroshkov* [The Technology of Metallic Powder Production]: Patent 1639892 SU. MKI, B22 F9/02, 9/14 (Otkrytiya i Izobreteniya, **34**, No. 13: 11) (1991) (in Russian).

12. Yu. M. Koval' and V. V. Nemoshkalenko, *O Prirode Martensitnykh Prevrashcheniy* [On the Nature of Martensitic Transformations] (Kyiv: 1998) (Prepr./N.A.S. of Ukraine. Inst. for Metal Physics. No. 1, 1998) (in Russian).

Journal title abbreviations should conform to generally accepted styles:

<https://www.cas.org/support/documentation/references/corejournals>;

<https://cdn.journals.aps.org/files/rmpguapb.pdf>;

https://images.webofknowledge.com/WOK46P9/help/WOS/A_abrvjt.html;

<https://mathscinet.ams.org/msnhtml/serials.pdf>.

Equations and Formulae: Formulas in the text should be inserted by **MathType**, fully compatible with MS Office. Vectors should be typed in bold without arrows above. Note that complicated formulae, mathematical expressions or (de)notations are not recommended in the title, abstract, and keywords.

Tables: Number tables consecutively with Arabic numerals and give a clear descriptive caption at the top.

Figures: All figures should be numbered with consecutive Arabic numbers, have descriptive captions and be mentioned in the text. Keep figures separate at the end of the text and clearly label each figure with author's name and figure number. The labels at axis should contain the designation (or notation) of quantities and their units.

Preparation: Figures submitted must be of a high enough standard for reproduction with 300–600 dpi resolution (including half-tone illustrations). Redrawing or retouching of unusable figures will be charged to the authors.

Colour Plates: Whenever, the use of colour is an integral part of the research, or where the work is generated in colour, the Journal will publish (in paper version) the colour illustrations with charge to the author. Reprints in colour will carry a surcharge. Please write to the Publisher for details.

Submission of Electronic Text: Authors should submit the electronic version of their paper by e-mail to the Editorial Office. The text file should be saved in the native formats of the MS Word with a name consisting the name of the first author, for example, Hotovchenko.docx. The electronic form of figures (in TIF, EPS, JPG, PNG formats preferably and with name consisting the name of the first author also, for example, Hotovchenko_fig2a.jpg) should be planned so that they reduce to 12.7 cm column width (or less), and keep them separated from the text file. It is desirable to submit additionally all the **figures** within the format of the program, in which they were created.

Proofs: Contributors will receive page proofs for correction by e-mail as a PDF document. These must be returned to Kyiv office (mfint@imp.kiev.ua with subject beginning by word 'mfint') within 5 days of receipt.

Page Charges: There are no page charges to individuals or institutions.

Reprints: Authors can freely download a PDF version of their published article from journal website: <https://mfint.imp.kiev.ua>. The printed issues may be ordered by completing the appropriate form sent with proofs and prepaid by authors under the terms as for subscription.

Further Information: All questions arising during the **peer review** or after acceptance of manuscripts, especially those relating to reprints, should be directed to G. V. Kurdyumov Institute for Metal Physics, N.A.S. of Ukraine, Executive Managing Editor, Editorial Office, 36 Academician Vernadsky Blvd., UA-03142 Kyiv, Ukraine;

Fax: +380 44 4242561, e-mail: mfint@imp.kiev.ua (with subject beginning by word 'mfint').

We ask the authors to apply with their manuscript Copyright Transfer Agreement form.

Copyright Transfer Agreement

We, the undersigned authors of the manuscript '_____', transfer to the Founders, Publisher, and Editorial Board of the Journal 'Metallophysics and Advanced Technologies' (according to agreements between them) the right to publish this manuscript in original language or in translation to the other languages. We confirm that publication of this manuscript **will not** infringe a copyright of other persons or organizations and publication ethics.

Author(s): _____
(Last Name, First Name, Affiliation)

Correspondence Address: _____

Phone and e-mail: _____

(Signature)

(Date)

ІНФОРМАЦІЯ (ПРАВИЛА) ДЛЯ АВТОРІВ

Науковий журнал «Металофізика та новітні технології» (МфНТ) щомісяця публікує статті, які раніше ще не публікувалися та не перебувають на розгляді для опублікування в інших виданнях. Статті мають містити результати експериментальних і теоретичних досліджень в області фізики та технологій металів, сполук 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 ґратки, Фазові перетворення, Фізика міцності та пластичності, Металічні поверхні та плівки, Будова та властивості наномасштабних і мезоскопічних матеріалів, Аморфний і рідкий стани, Взаємодії випромінювання та частинок із конденсованою речовиною, Матеріали в екстремальних умовах, Реакторне й авіакосмічне металознавство, Медичне металознавство, Нові металеві матеріали та синтетичні метали, Металовмісні смарт-матеріали, Фізико-технічні основи експерименту та діагностики, Дискусійні повідомлення.*

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

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

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

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

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

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

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

6. Електронна версія рукопису та його друкований варіант (в разі його надання) мають бути ідентичними. Вони мають оформлюватися за **шаблоном**, який можна завантажити з сайту журналу, і містити 5–7 **індексів PACS** в редакції 'Physics and Astronomy Classification Scheme 2010'. Тексти статей мають також містити **назву статті, список авторів, повні назви та поштові адреси установ**, в яких вони працюють, **анотацію статті** (200–250 слів), **5–7 ключових слів** двома мовами (англійською та українською), а заголовки таблиць і підписи до рисунків мають подаватися **як мовою рукопису, так і англійською мовою**; 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 підтекстовці збільшення під час зйомки бажано проставити масштаб (на контрастному фоні) на одній з ідентичних світлин. На графіках підписи до осей, **виконані мовою статті**, мають містити позначення (або найменування) величин, що відкладаються вздовж осей, і відділені комою їхні одиниці вимірювання.

9. Формули в текст треба вставляти за допомогою редактора формул **MathType**, сумісного з MS Office. **Вектори** слід набирати напівтовстим шрифтом без стрілок зверху.

10. Рисунки, таблиці, формули, а також підрядкові примітки (виноски) мають нумеруватися поспіль по всій статті.

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

1. S. O. Firstov and T. G. Rogul, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **44**, No. 1: 127 (2022) (in Ukrainian). <https://doi.org/10.15407/mfint.44.01.0127>
2. V. B. 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 Diss. for the Degree of Dr. Phys.-Math. Sci.) (Kyiv: G. V. Kurdyumov Institute for Metal Physics, N.A.S.U.: 2015) (in Ukrainian). <https://doi.org/10.13140/RG.2.2.35430.22089>
10. E. M. Gololobov, V. B. Shipilo, N. I. Sedrenok, and A. I. Dudyak, *Sposob Polucheniya Karbonitridov Metallov* [Production Method of Metal Carbonitrides], Authors' Certificate 722341 SSSR (Publ. November 21, 1979) (in Russian).
11. V. G. Trubachev, K. V. Chuistov, V. N. Gorshkov, and A. E. Perekos, *Sposob Polucheniya Metallicheskikh Poroshkov* [The Technology of Metallic Powder Production]: Patent 1639892 SU. MKI, B22 F9/02, 9/14 (Otkrytiya i Izobreteniya, **34**, No. 13: 11) (1991) (in Russian).
12. Yu. M. Koval' and V. V. Nemoshkalenko, *O Prirode Martensitnykh Prevrashcheniy* [On the Nature of Martensitic Transformations] (Kyiv: 1998) (Prepr./N.A.S. of Ukraine. Inst. for Metal Physics. No. 1, 1998) (in Russian).

Слід використовувати загальноприйняті скорочення назв журналів:

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

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

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

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

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

Автори можуть вільно завантажувати 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.Ce, 07.20.Fw, 64.75.Bc, 64.75.Ef, 65.20.Jk, 81.30.Bx, 82.60.Lf

Термодинамічні властивості розтопів систем Mg–Si і Al–Mg–Si

Д. В. Царюк, Т. В. Прядко, В. К. Носенко, А. В. Носенко,
В. С. Судацова*

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

**Інститут проблем матеріалознавства ім. І. М. Францевича НАН України,
вул. Омеляна Прицака, 3,
03142 Київ, Україна*

За виведеним Шредеровим рівнянням розраховано активності Силіцію та інші термодинамічні властивості розтопів системи Mg–Si за координатами кривої ліквідусу діаграми стану, де є рівновага чистий компонент–рідкий розчин. Результати узгоджуються із даними, визначеними найбільш точним методом ЕРС. Згідно з розрахунками парціальні ентальпія й ентропія змішання Si в розтопах системи Mg–Si — $-43,7$ кДж/моль і $-11,3$ Дж/(моль·К) відповідно. Методом калориметрії вперше визначено термохімічні властивості розтопів променевого перерізу з $x_{\text{Al}}/x_{\text{Mg}} = 0,5/0,5$ системи Al–Mg–Si за 1319 ± 2 К. Встановлено, що $\Delta \bar{H}_{\text{Si(Ge)}} = -79 \pm 6$ кДж/моль, а мінімальна ентальпія змішання розтопу, визначена екстраполяцією, дорівнює $-16,1 \pm 0,6$ кДж/моль і припадає на стоп із $x_{\text{Si}} = 0,45$. За моделлю Редліха–Кістера–Муджіану з потрібним внеском у -125 кДж/моль із аналогічних даних подвійних граничних підсис-

Corresponding author: Tetyana Volodymyrivna Pryadko
E-mail: pryadko@imp.kiev.ua

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

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

Citation: D. V. Tsaryuk, T. V. Pryadko, V. K. Nosenko, A. V. Nosenko, and V. S. Sudavtsova, Thermodynamic Properties of the Melts of Mg–Si and Al–Mg–Si Systems, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, 47, No. 11: 1137–1148 (2025) (in Ukrainian). DOI: [10.15407/mfint.47.11.1137](https://doi.org/10.15407/mfint.47.11.1137)

© Publisher PH ‘Akadempriodyka’ of the NAS of Ukraine, 2025. This is an open access article under the CC BY-ND license (<https://creativecommons.org/licenses/by-nd/4.0>)

тем також розраховували активності компонентів, Гіббсові енергії й ентропії змішання розтопів даної системи. Показано, що за 1350 К мінімальна Гіббсова енергія дорівнює $-18,1$ кДж/моль, а $\Delta S_{\min} = -2,2$ Дж/(моль·К). Розраховані та визначені експериментально ентальпії змішання розтопів системи Al–Mg–Si добре узгоджуються між собою.

Ключові слова: метод калориметрії, ентальпії змішання, активності, розтопи, термодинамічні властивості, «геометричні» й «аналітична» моделі.

The activity of silicon according to the derived equation and other thermodynamic properties of melts of the Mg–Si system is calculated from the coordinates of the liquidus curve of the state diagram, where there is pure component–liquid solution equilibrium. The results are consistent with the data determined by the most accurate method of EMF. According to the calculations, the partial enthalpy and entropy of mixing of Si in Mg–Si melts are of -43.7 kJ/mol and -11.3 J/(mol·K), respectively. The thermochemical properties of melts of the radial cross-section with $x_{\text{Al}}/x_{\text{Mg}} = 0.5/0.5$ of the Al–Mg–Si system at 1319 ± 2 K are determined for the first time by the method of calorimetry. As found, $\Delta \bar{H}_{\text{Si(Ge)}} = -79 \pm 6$ kJ/mol, and the minimum enthalpy of melt mixing, determined by extrapolation, is equal to -16.1 ± 0.6 kJ/mol and falls on the alloy with $x_{\text{Si}} = 0.45$. Using the Redlich–Kister–Muggiano model with a triple contribution of -125 kJ/mol, the activities of the components, Gibbs energies, and entropies of mixing of the melts of this system are also calculated from similar data of the double boundary subsystems. As shown, at 1350 K, the minimum Gibbs energy is equal to -18.1 kJ/mol, and $\Delta S_{\min} = -2.2$ J/(mol·K). The calculated and experimentally determined enthalpies of mixing of Al–Mg–Si melts are in good agreement with each other.

Key words: calorimetry method, enthalpy of mixing, activity, melts, thermodynamic properties, ‘geometric’ and ‘analytical’ models.

(Отримано 7 листопада 2024 р.; остаточн. варіант — 19 травня 2025 р.)

1. ВСТУП

Дотепер алюмінійові стопи залишаються основним конструкційним матеріалом в авіаційній промисловості; також зростає частка виробів з алюмінію в авто- та суднобудуванні через їхню низьку густину, високі механічні властивості та стійкість щодо корозії в багатьох середовищах [1]. Заміна криці алюмінієм під час розробки нових поколінь транспортних засобів дає змогу за рахунок зменшення маси виробу (густина алюмінію менше 1/3 густини криці) зменшити витрати пального, викиди вихлопних газів, а отже, підвищити екологічну безпеку [2, 3]. Враховуючи те, що найбільш економічним способом виробництва деталей є лиття, створення нових висококоміцних ливарних стопів алюмінію є дуже актуальним завданням.

Основою великої кількості ливарних алюмінійових стопів є сис-

тема Al–Mg–Si, хоча вона і характеризується середньою міцністю [1]. Але є резерв поліпшення механічних властивостей багатокомпонентних стопів на основі евтектики α -Al + Mg₂Si, пов'язаний із: оптимізацією легувальної системи (для реалізації твердорозчинного зміцнення — із врахуванням температурно-концентраційних параметрів евтектичного $L \leftrightarrow \alpha$ -Al + Mg₂Si-перетворення та дисперсійного зміцнення, що реалізується наночастинками фаз, які утворюються в матриці стопів в результаті спеціального термічного оброблення і не вступають у взаємодію з евтектичними колоніями); застосуванням більш складних режимів термічного оброблення (двостадійне гартування та/або двостадійне старіння); удосконаленням технології витоплення стопів [4].

Однак наявність деяких домішок, таких як Fe, Mn і Ti, може негативно вплинути на характеристики алюмінієвих стопів. Наприклад, низька пластичність алюмінієвих стопів пов'язана в першу чергу з наявністю інтерметалідних частинок β -AlFeSi, які утворюються на межах зерен і міждендритних ділянках під час лиття. Також стопи на основі системи Al–Mg мають низький опір плазучості за високих температур, що може бути пов'язане з випаданням β -фази Mg₁₇Al₁₂ [1].

Щоб подолати та мінімізувати погіршення фізичних властивостей завдяки кристалізації небажаних сполук і інтерметалідних частинок, для розроблення нових стопів необхідно мати достовірні термодинамічні дані для всіх фаз обмежувальних подвійних і потрійних систем у широкому концентраційному та температурному інтервалах. Крім цього, термодинамічні дані для рідких стопів необхідні для прогнозування перебігу процесів на межі рідина–тверде тіло (зварювання, пайка, легування, модифікування).

Вивчаючи температурні залежності тиску пари Магнію, Елдрідж та ін. [5] ізопієстичним методом дослідили термодинамічні властивості розтопів системи Mg–Si від 5% до 60% молярних Si. Автори [6] перерахували ентальпію змішання цих розтопів на основі дослідженої ними фазової діаграми та результатів ізопієстичних експериментів [5], оскільки останні було визначено з великою похибкою.

Також термохімічні властивості розтопів системи Mg–Si вивчено методомю точки кипіння за 1389 К [7] і калориметрії за 1130 К [8, 9]. Згідно з [8, 9], інтегральна ентальпія розчинення до $x_{\text{Si}} \leq 0,08$ змінюється плавно, та за $0,08 \leq x_{\text{Si}} \leq 0,14$ вона не залежить від складу, а для стопів з $x_{\text{Si}} \geq 0,14$ зменшується і навіть набуває додатніх значень. З цього ясно, що за $T = 1132$ К і $x_{\text{Si}} = 0,08$ досягається межа розчинності Силіцію у рідкому магнії. Порівняння з діаграмою стану системи Mg–Si показало, що у межах похибок експериментів дані з розчинності Si в Mg збігаються (на діаграмі стану — це $x_{\text{Si}} = 0,07$).

Автори [10] за допомогою краплинної калориметрії за 975–1066 К виміряли значення парціальної мольної ентальпії Si в рід-

кому Mg за нескінченного розведення. Вони мають достатньо великий розкид від -48 до -65 кДж/моль. В деяких роботах і, зокрема, в [11] були оптимізовані ентальпії змішання й інші термодинамічні властивості цих розтопів за моделюванням MQM (удосконалений квазі-хемічний модель). Показано, що вони близькі до даних, одержаних авторами [6].

Активності Mg і Si відносно їхніх рідких стандартних станів виміряно авторами [12] і [13] методом ЕРС. В якості електроліту використано MgO [12], а в [13] — розтоплену суміш $\text{MgCl}_2\text{--CaCl}_2$. Дослідження методом ЕРС були обмежені лише діапазоном концентрацій від $x_{\text{Si}} = 0,15$ до $x_{\text{Si}} = 0,54$ через дуже високі температури топлення стопів, збагачених Силіцієм.

Визначення термодинамічних властивостей розтопів за високих температур є складним експериментальним завданням, що потребує великих матеріальних, енергетичних і трудових затрат. У зв'язку з цим розробка методів моделювання та прогнозування фізико-хемічних властивостей розтопів істотно зменшить витрати для встановлення цієї важливої інформації. А поєднання результатів експериментальних досліджень і моделювання виявляється дуже плідним, тому що уможливорює одержати значну кількість інформації, яка має практичне та наукове значення.

Тому мета даної роботи — вивести достовірні термодинамічні властивості розтопів системи Mg–Si, використовуючи термодинамічні властивості розтопів обмежувальних подвійних систем Mg–Si, Al–Mg, Al–Si, розрахувати аналогічні параметри для розтопів системи Al–Mg–Si за різними моделями, визначити методом калориметрії ентальпії змішання розтопів перерізу $\text{Al}_{0,5}\text{Mg}_{0,5}\text{--Si}$ за 1310 К і встановити, який із моделей добре описує термодинамічні властивості цих розтопів.

2. ТЕОРЕТИЧНА Й ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА МЕТОДИКИ

В роботі [14] розроблено метод розрахунку термодинамічних властивостей розтопів, на діаграмах стану яких є область рівноваг чистий твердий компонент–рідкий розчин, що описується рівняннями:

$$(\mu_1^l)_{T_p} = (\mu_1^{S_0})_{T_p}, \quad (1)$$

$$\mu_1^{l_0} + RT_p \ln a_1^l = (\mu_1^{S_0})_{T_p}, \quad (2)$$

$$RT_p \ln \gamma_1^l = (-\Delta G_{\text{топ.}})_{1,T_p} - RT_p \ln x_1^l, \quad (3)$$

де μ_1 , γ_1 — хемічний потенціал і коефіцієнт активності компонента 1, T_p — температура рівноваги «чистий твердий компонент–рідкий розчин», x_1 — мольна частка компонента 1, $(\Delta G_{\text{топ.}})_{1,T_p}$ — Гіббсова

енергія топлення компонента 1, l — розтоп, l_0 , S_0 — компонент в рідкому та твердому станах, R — газова стала.

Вираз у лівій частині рівняння (3) — це надлишкова парціальна молярна Гіббсова енергія компонента 1, із якої можна розрахувати його коефіцієнти активності, а з них — активності компонента 1. Нами доведено, що розраховані за рівнянням (3) активності компонентів завжди узгоджуються з експериментальними даними. Надлишкову парціальну молярну Гіббсову енергію компонента 1 можна записати згідно з рівнянням Гіббса–Гельмгольца; тоді одержимо:

$$\Delta \bar{H}_1 - T \Delta \bar{S}_1^{\text{надл.}} = -\Delta G_{\text{топ.,1}} - RT \ln x_1^l. \quad (4)$$

Оскільки $\Delta \bar{H}_1$ розтопів мало змінюються з температурою, ми припустили, що вони є тільки функціями складу. З іншого боку, парціальні молярні властивості компонентів рідких стопів змінюються із складом плавно і їх можна апроксимувати яким-небудь класом аналітичних функцій, наприклад, степеневими поліномами. Для знаходження коефіцієнтів цих функцій ми застосували дані діаграм стану, оскільки рівняння (4) можна представити так:

$$\sum_i a_i x_2^i - T_p \sum_i b_i x_2^i = \Delta S_{\text{топ.,1}} (T_p - T_{\text{топ.,1}}) - RT \ln x_1. \quad (5)$$

Якщо із діаграм стану визначити достатньо велику кількість точок кривої ліквідусу, то в результаті одержимо перевизначену систему рівнянь, яку можна перетворити у нормальну з використанням методу найменших квадратів і потім розв'язати, наприклад, за Гауссовою методою за допомогою спеціально розробленої програми.

Виявилось, що з підвищенням показника степеня з 2 до 3 погіршується узгодження між розрахованими й одержаними експериментально величинами. Це зумовлено неточністю в значеннях T_p та x , які ми визначаємо з графічно представленої діаграми стану з точністю у ± 5 К та 0,01% відповідно. Оскільки значення x підносяться до степеня (2-го, 3-го тощо), то вплив похибок — дуже значний. Тому ліпше за все обмежитися показником степеня, що дорівнює 2.

Методику експериментів на даному ізопериболічному калориметрі описано в роботі [15]. Експеримент полягає у послідовному введенні з барабанного дозатора у калориметричну ванну (масивний молібденовий блок, в якому розміщуються корундові тиглі з розтопом і еталоном) наважок компонентів або еталонних речовин, і реєстрації відповідних кривих теплообміну. Тепловий ефект процесу оцінюється за площею фігури теплообміну, яка визначається методами чисельного інтегрування. На початку кожного дослідження розтоп вводили 4–7 наважок чистого металу-розчинника або еталонної речовини (молібдену, який не взаємодіє з розтопами впродовж 2–3

годин) з метою визначення константи калориметра, точніше коефіцієнта теплообміну згідно з виразом

$$K = \frac{\Delta H_{298}^T n_i}{\int_0^{\tau_{\infty}} \Delta T dt}.$$

Наприкінці або в середині досліду знову записували кілька калібрувальних кривих теплових ефектів, щоб визначити залежність константи калориметра від маси речовини в тиглі. Сукупність значень K , одержаних в одному досліді, обробляли за методом найменших квадратів, припускаючи лінійну залежність $K(x)$ від сумарної маси компонентів у тиглі в молях. Всього упродовж одного експерименту в розтоп вводили 31 зразок. Для проведення дослідів використано метали: магній (99,99%), алюміній (99,9999%), силіцій монокристалічний (99,9999%), молібден (99,6%).

Для розрахунку парціальних ентальпій змішання компонентів використовували рівняння теплового балансу за Тіаном:

$$\Delta \bar{H}_i = \pm K / n_i \int_0^{\tau_{\infty}} (T - T_0) dt - \Delta H_{298}^T, \quad (6)$$

де ΔH_{298}^T — ентальпія нагріву 1 моля зразка, який додається, від 298 К до температури досліді, взята з бази даних [16], K — константа калориметра, n_i — кількість добавки [моль], t_{∞} — час релаксації температури під час запису фігури теплообміну, $T - T_0 = \Delta T$ — різниця температур тигля з розтопом та ізотермічної оболонки калориметра, t — час.

З парціальних ентальпій змішання одного з компонентів обчислювали аналогічні параметри для іншого шляхом інтегрування рівняння Гіббса–Дюгема. Інтегральні ентальпії змішання розраховували за рекурентним рівнянням

$$\Delta H^{n+1} = \Delta H^n + (\Delta \bar{H}_i^{n+1} - \Delta H^n)(x_i^{n+1} - x_i^n) / (1 - x_i^n), \quad (7)$$

яке виконується у випадку малої зміни концентрації компонента i від x_i^n до x_i^{n+1} з додаванням $(n + 1)$ -го зразка.

3. РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

На першому етапі доцільно було розрахувати термодинамічні властивості (ТДВ) розтопів систем Mg–Si і Al–Mg–Si за різними відомими моделями. Щоб визначити, які з встановлених активностей Силіцію в розтопах системи Mg–Si є вірогідними, ми розраховували їх за

координатами ліній ліквідусу діаграми стану цієї системи в області рівноваг метал (твердий розчин)–розтоп [17], використовуючи рівняння (3) (рис. 1). Як видно з рис. 1, обчислені нами за рівнянням (3) активності Силіцію a_i узгоджуються із даними [13] і змодельованими [6, 11].

Розраховані нами активності Si корелюють із даними [13], що вказує на їхню надійність, оскільки їх визначено найбільш точним методом ЕРС. Активності обох компонентів у розтопах цієї системи відрізняються незначно між собою, але всі вони проявляють великі негативні відхилення від таких для ідеальних розчинів, що викликано сильною взаємодією з іншими компонентами.

За розробленим у [14] методом розраховували термодинамічні властивості розтопів із координат кривої ліквідусу, де є рівновага чистий компонент–рідкий розчин [17]. Так, розраховані за цією методикою парціальні ентальпії змішання Si в розтопах системи Mg–Si в інтервалі $x_{Si} > 0,5$ є менш екзотермічними, ніж у [6, 8, 10] (рис. 2). Це пов'язане з тим, що розроблений у [14] метод є наближеним.

Парціальні й інтегральні ентальпії змішання розтопів системи Mg–Si, розраховані нами із діаграми стану й апроксимовані, та літературні дані для 1350 К наведено на рис. 2.

Видно, що ентальпії змішання розтопів системи Mg–Si залежать прямо пропорційно від температури: чим вища T , тим вони більш екзотермічні. Це зумовлено тим, що ковалентні зв'язки у Si розриваються легше за високої температури; тому ентальпії змішання ро-

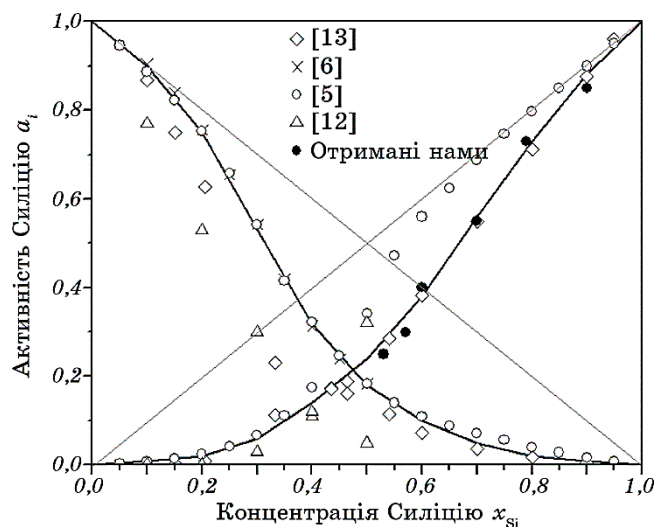


Рис. 1. Активності компонентів у розтопах системи Mg–Si за 1350 К.

Fig. 1. The activities of the components in the melts of the Mg–Si system at 1350 K.

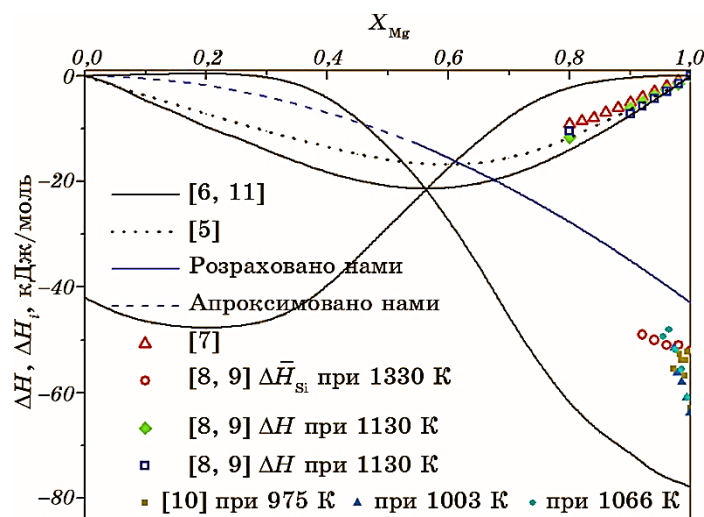


Рис. 2. Парціальні й інтегральні ентальпії змішання розтопів системи Mg–Si.

Fig. 2. Partial and integral enthalpies of mixing of melts of the Mg–Si system.

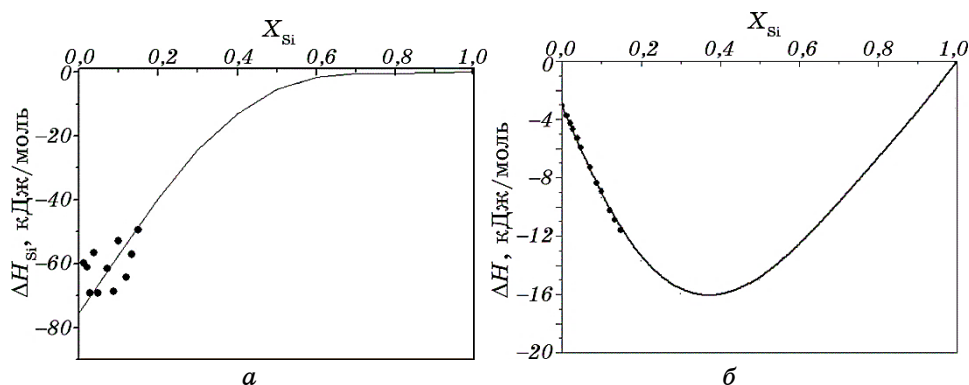


Рис. 3. Парціальні (а) й інтегральні (б) ентальпії змішання розтопів променевого перерізу з $x_{\text{Al}}/x_{\text{Mg}} = 0,5/0,5$ системи Al–Mg–Si за 1319 ± 2 К.

Fig. 3. Partial (a) and integral (b) enthalpies of mixing of melts of the radial cross-section with $x_{\text{Al}}/x_{\text{Mg}} = 0.5/0.5$ of the Al–Mg–Si system at 1319 ± 2 K.

зтопів системи Mg–Si за 1350 К є найбільш екзотермічними.

Ентальпії змішання розтопів системи Al–Mg–Si дотепер не визначено. Тому в даній роботі методом калориметрії вперше визначено термохімічні властивості розтопів променевого перерізу з $x_{\text{Al}}/x_{\text{Mg}} = 0,5/0,5$ системи Al–Mg–Si за 1319 ± 2 К, яких наведено на рис. 3. Як і слід було очікувати, вони є достатньо екзотермічними,

причому, з додаванням у еквіатомовий розтоп потрійної системи Al–Mg–Si Силіцію тепловий ефект його розчинення спочатку зростає, а з $x_{\text{Si}} = 0,45$ — зменшується. Це зумовлено розривом слабких зв'язків Al–Mg й утворенням зв'язків з більшою енергією між Mg і Si. Встановлено, що $\Delta\bar{H}_{\text{Si}} = -79 \pm 6$ кДж/моль, а мінімальна ентальпія змішання розтопу, визначена екстраполяцією, дорівнює $-16,1 \pm 0,6$ кДж/моль і припадає на стоп із $x_{\text{Si}} = 0,45$.

Дослідження розтопів системи Al–Mg–Si є складним експериментальним завданням через високі температури топлення Si та значну леткість Mg. Щоб одержати термохімічні властивості розтопів потрійної системи Al–Mg–Si в усьому інтервалі складів, ми прогнозували їх за «геометричними» й «аналітичною» моделями Редліха–Кістера–Муджіану з аналогічних даних для обмежувальних подвійних систем. Дані для розтопів обмежувальних подвійних систем Al–Si (Mg) було взято з робіт [9, 18] після критичної аналізи їх.

Співставлення розрахованих за моделлю Редліха–Кістера–Муджіану з потрійним внеском у -125 кДж/моль і визначених експериментально парціальних й інтегральних ентальпій змішання розтопів системи Al–Mg–Si показало, що вони добре узгоджуються між собою. Їх наведено на рис. 4.

Видно, що мінімум ΔH для потрійних розтопів системи Al–Mg–Si припадає на область концентрацій стопів, що знаходяться поблизу єдиної сполуки Mg_2Si ($T_{\text{топ.}} = 1358$ К), яка топиться конгруентно. Цього слід було очікувати. Одержані термохімічні властивості роз-

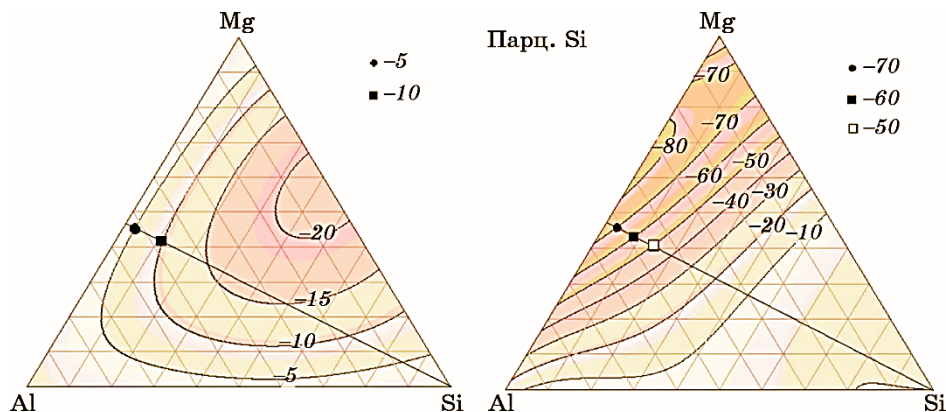


Рис. 4. Ізоентальпії змішання розтопів системи Al–Mg–Si за 1319 К, розраховані за моделлю Редліха–Кістера–Муджіану з потрійним внеском у -200 кДж/моль.

Fig. 4. Isoenthalpies of mixing of melts of the Al–Mg–Si system at 1319 K, calculated according to the Redlich–Kister–Mujian model with a triple contribution of -200 kJ/mol.

топів системи Al–Mg–Si вказують на те, що найбільш сильні зв'язки між різнойменними атомами утворюються у стопах, близьких за складом до фази Mg_2Si , які, ймовірно, за все, характеризуються теж високими температурами топлення.

Слід зазначити, що прогнозовані ентальпії змішання розтопів системи Al–Mg–Si потребують додаткового експериментального підтвердження.

Ми також за вказаним моделюванням розраховували активності компонентів, Гіббсові енергії й ентропії змішання розтопів даної системи. Активності Силіцію в розтопах цієї системи проявляють великі негативні відхилення від ідеальних розчинів, що спричинено сильною взаємодією з іншими компонентами. Активності двох інших компонентів демонструють помірні відхилення від Раулевого закону. Це корелює з їхніми парціальними ентальпіями змішання. За температури у 1350 К мінімальна Гіббсова енергія дорівнює $-18,1$ кДж/моль, а $\Delta S_{\min} = -2,2$ Дж/(моль·К). Таким чином, одержано всю інформацію про термодинамічні властивості вивчених розтопів системи Al–Mg–Si.

Термохімічні властивості розтопів системи Al–Mg–Si вказують на те, що найбільш сильні зв'язки між різнойменними атомами утворюються в розтопах, близьких за складом до фази Mg_2Si , що характеризується високими температурами топлення та значними енергіями взаємодії між різнойменними атомами. Одержані термодинамічні властивості вивчених розтопів можуть бути використані для прогнозування аналогічних характеристик розтопів четвертих і більш багатоконпонентних систем.

4. ВИСНОВКИ

1. Розраховані за координатами ліній ліквідусу діаграми стану системи Mg–Si в області рівноваги Силіцій–розтоп з використанням виведеного рівняння значення активностей Si в розтопах є вірогідними, оскільки вони добре узгоджуються із літературними змодельованими даними та визначеними найбільш точним методом ЕРС.
2. Показано, що активності обох компонентів у розтопах системи Mg–Si відрізняються між собою, але всі вони проявляють великі негативні відхилення від таких для ідеальних розчинів.
3. Встановлено, що ентальпії змішання розтопів системи Mg–Si прямо пропорційно залежать від температури. Це зумовлено тим, що ковалентні зв'язки у Si розриваються легше за високої T ; тому ентальпії змішання розтопів системи Mg–Si за 1350 К є більш екзотермічними.
4. Вперше досліджені методом калориметрії парціальні й інтегральні ентальпії змішання розтопів променевого перерізу $x_{\text{Al}}/x_{\text{Mg}} = 0,5/0,5$ потрібної системи Al–Mg–Si за 1319 ± 2 К демонструють

великі екзотермічні теплові ефекти. Встановлено, що $\Delta\bar{H}_{\text{Si}} = -79 \pm 6$ кДж/моль, а мінімальна ентальпія змішання розтопу, визначена екстраполяцією, дорівнює $-16,1 \pm 0,6$ кДж/моль і припадає на стоп з $x_{\text{Si}} = 0,45$.

5. Показано, що з додаванням у розтоп потрібної системи Al–Mg–Si Силіцію тепловий ефект його розчинення спочатку зростає, а з $x_{\text{Si}} = 0,45$ — зменшується. Це зумовлено розривом слабких зв'язків Al–Mg й утворенням зв'язків з більшою енергією між Mg і Si. Мінімум ΔH для потрібних розтопів системи Al–Mg–Si припадає на область концентрацій стопів, що знаходяться поблизу сполуки Mg_2Si ($T_{\text{топ.}} = 1358$ К), яка топиться конгруентно. Одержані термохімічні властивості розтопів системи Al–Mg–Si вказують на те, що найбільш сильні зв'язки між різнойменними атомами утворюються в стопах, близьких за складом до фази Mg_2Si , які, ймовірно, за все, характеризуються теж високими температурами топлення.

6. Визначені експериментально ентальпії змішання розтопів системи Al–Mg–Si найліпше узгоджуються із розрахованими за моделлю Редліха–Кістера–Муджіану з потрібним внеском у -125 кДж/моль. За вказаним моделлю розраховували також активності компонентів, Гіббсові енергії й ентропії змішання розтопів даної системи. Активності Силіцію в розтопах цієї системи проявляють великі негативні відхилення від таких для ідеальних розчинів, що викликано сильною взаємодією з іншими компонентами. Активності двох інших компонентів демонструють помірні відхилення від Раулевого закону. За температури у 1350 К мінімальна Гіббсова енергія дорівнює $-18,1$ кДж/моль, а $\Delta S_{\text{min}} = -2,2$ Дж/(моль·К).

ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА—REFERENCES

1. M. Dargusch, *The Role of Microstructure in the Creep of Die Cast Magnesium Alloy* (Thesis of Diss. for PhD) (Brisban: University of Queensland: 1998).
2. N. Hohne, M. Elzen, J. Rogelj, B. Metz, T. Fransen, T. Kuramochi, A. Olhoff, J. Alcamo, H. Winkler, S. Fu, M. Schaeffer, R. Schaeffer, G. P. Peters, S. Maxwell, and N. K. Dubash, *Nature*, **579**: 25 (2020).
3. A. H. Musfirah and A. G. Jaharah, *J. Applied Sci. Research*, **8**: 4865 (2012).
4. M. S. Yoo, Y. C. Kim, S. Ahn, and N. J. Kim, *Mater. Sci. Forum*, **419–422**: 419 (2003).
5. J. M. Eldridge, E. Miller, and K. L. Komarek, *Trans. Met. Soc. AIME*, **239**, No. 6: 775 (1967).
6. R. Geffken and E. Miller, *Trans. Met. Soc. AIME*, **242**: 2323 (1968).
7. K. B. Poyarkov, *Issledovanie Termodinamicheskikh Svoistv i Termicheskoy Stabil'nosti Poluprovodnikovyykh Soyedineniy Magniya s Ehlementami IV Gruppy Periodicheskoy Sistemy D. I. Mendeleeva* [Study of the Thermodynamic Properties and Thermal Stability of Semiconductor Compounds of Magnesium with Elements of the IV Group of the Periodic Table D. I. Mendeleev] (Thesis of Diss. for Cand. Chem. Sci.) (Moskva: 1981) (in Russian).
8. B. C. Sudavtsova, G. I. Batalin, and L. N. Zelenina, *Ukrayins'kyi Khimichnyi*

- Zhurnal*, **54**, No. 6: 655 (1988) (in Russian).
9. V. S. Sudavtsova, *Termodynamika Metalurgiynykh i Zvaryval'nykh Rozplaviv. Ch. 2 (Splavy na Osnovi Sylitsiyu i Midi)* [Thermodynamics of Metallurgical and Welding Melts. Part 2 (Alloys Based on Silicon and Copper)] (Kyiv: Lohos: 2005) (in Ukrainian).
 10. H. Feufel, T. Godecke, H. L. Lukas, and F. Sommer, *J. Alloys Compd.*, **247**, Iss. 1–2: 31 (1997).
 11. I. H. Jung, D. H. Kang, W. J. Park, N. J. Kim, and S. H. Ahn, *Calphad*, **31**, Iss. 2: 192 (2007).
 12. I. T. Sryvalin, O. A. Esin, and B. M. Lepinskikh, *Zhurnal Fizicheskoy Khimii*, **38**, No. 5: 1166 (1964) (in Russian).
 13. Y. K. Rao and G. R. Belton, *Thermodynamic Properties of Mg–Si System* (Eds. N. A. Gokcen) (The Metallurgical Society of AIME: 1981), p. 75.
 14. V. S. Sudavtsova, V. A. Makara, and V. H. Kudin, *Termodynamika Metalurgiynykh i Zvaryval'nykh Rozplaviv. Ch. 3* [Thermodynamics of Metallurgical and Welding Melts. Pt. 3] (Kyiv: Lohos: 2005) (in Ukrainian).
 15. V. S. Sudavtsova, M. O. Shevchenko, M. I. Ivanov, and V. H. Kudin, *Termodynamichni Vlastyvoli Splaviv Podviynykh i Potriynykh System, Utvorenykh Aluminiumyem, Perekhidnymy ta Ridkiszozemel'nyy Metalamy* [Thermodynamic Properties of Alloys of Double and Ternary Systems Formed by Aluminium, Transition and Rare Earth Metals] (Kyiv: Naukova Dumka: 2021) (in Ukrainian).
 16. A. T. Dinsdale, *Calphad*, **15**, Iss. 4: 319 (1991).
 17. *Binary Alloy Phase Diagrams* (Eds. T. B. Massalski) (Ohio: ASM International: 1990).
 18. P. Liang, H. L. Su, P. Donnadieu, M. G. Harmelin, A. Quivy, and P. Ochin, *Z. Metallkd.*, **89**, No. 8: 536 (1998).

PACS numbers: 61.72.Bb, 61.72.Cc, 61.72.jd, 61.72.Qq, 61.72.S-, 62.20.F-, 83.50.-v

Аналіза впливу легувальних елементів і температури відпалу на мікроструктуру стопів Zr–Nb–Sn і механічні властивості під час деформацій

В. О. Харченко^{*,**}, Д. О. Харченко^{*}, О. М. Щокотова^{*},
О. Б. Лисенко^{*}, С. В. Кохан^{*}, Д. В. Лейких^{*}, А. В. Дворниченко^{**}

^{*}*Інститут прикладної фізики НАН України,
вул. Петропавлівська, 58,
40000 Суми, Україна*

^{**}*Сумський державний університет,
вул. Харківська, 116,
40007 Суми, Україна*

У статті досліджено динаміку мікроструктурних перетворень та еволюцію ансамблю вакансій під час термічного оброблення стопів Zr–Nb–Sn на основі цирконію з низькою концентрацією легувальних елементів у рамках числового моделювання на основі моделю фазового поля. Вивчено вплив легувальних елементів і температури відпалу на кінетичні та статистичні властивості еволюції мікроструктури, дефектної структури та механічних властивостей стопів. Виявлено, що у процесі термічного оброблення випадають збагачені на Ніобій преципітати β-фази; Станум і рівноважні вакансії з більшою концентрацією сегрегують на межах β-фази поза преципітатами. Встановлено, що підвищення температури відпалу

Corresponding author: V. O. Kharchenko
E-mail: vasiliy.kharchenko@gmail.ua

^{*}*Institute of Applied Physics, NAS of Ukraine,
58 Petropavlivska Str., 40000 Sumy, Ukraine*

^{**}*Sumy State University,
116 Kharkivs'ka Str., UA-40007 Sumy, Ukraine*

Citation: V. O. Kharchenko, D. O. Kharchenko, O. M. Shchokotova, O. B. Lysenko, S. V. Kokhan, D. V. Leykykh, and A. V. Dvornychenko, Analysis of the Influence of Alloying Elements and Annealing Temperature on the Microstructure of Zr–Nb–Sn Alloys and Mechanical Properties during Deformations, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, 47, No. 11: 1149–1170 (2025) (in Ukrainian). DOI: [10.15407/mfint.47.11.1149](https://doi.org/10.15407/mfint.47.11.1149)

© Publisher PH 'Akadempriodyka' of the NAS of Ukraine, 2025. This is an open access article under the CC BY-ND license (<https://creativecommons.org/licenses/by-nd/4.0>)

і/або концентрації Стануму та Ніобію спричиняють утворення преципітатів. Додавання Стануму приводить до утворення більшої кількості дрібних преципітатів, а зменшення концентрації Ніобію значно знижує їхню густину в стопі. Виявлено, що пониження температури відпалу приводить до поліпшення механічних властивостей, а додавання Стануму приводить вищих значень меж пластичності та міцності для стопу.

Ключові слова: метод фазового поля, числове моделювання, преципітати вторинних фаз, статистичні характеристики.

We study the dynamics of microstructural transformations and the evolution of vacancies' ensemble during the heat treatment of Zr–Nb–Sn alloys with a low concentration of alloying elements by the phase-field modelling. An influence of alloying elements and annealing temperature on the kinetic and statistical properties of the evolution of the microstructure, defect structure, and mechanical properties of the alloys is examined. As found, during heat treatment, niobium-enriched β -phase precipitates emerge, while tin and equilibrium vacancies with higher concentration segregate at the boundaries of the β -phase outside the precipitates. As established, increasing the annealing temperature and/or the concentration of tin and niobium induces the precipitates' nucleation. The addition of tin leads to the formation of a larger number of smaller precipitates, while reducing the concentration of niobium decreases significantly their density. As shown, reducing the annealing temperature improves the mechanical properties. An addition of tin results in elevated values of the yield and strength limits for the alloy.

Key words: phase-field method, numerical modelling, precipitates of secondary phases, statistical properties.

(Отримано 21 лютого 2025 р.; остаточн. варіант — 2 липня 2025 р.)

1. ВСТУП

Протягом кількох десятиліть стопи на основі цирконію широко використовуються як оболонкові матеріали завдяки їхньому малому перерізу вбирання теплових нейтронів, добрій пластичності, відмінним корозійній і водневій стійкостям, а також високій механічній міцності. Поліпшені матеріальні властивості цих стопів зумовлено мікроструктурними особливостями, пов'язаними з наявністю Ніобію. Виділення фази β -Nb, яка має об'ємноцентровану кубічну структуру, у матриці α -Zr з гексагональною щільнопакованою структурою сприяє підвищенню корозійної стійкості [1–6].

У комерційних стопах, модифікованих Ніобієм, що використовуються в дослідницьких і промислових реакторах, наприклад ZIRLO, Zr–1% Nb і Zr–2,5% Nb, концентрація Nb варіюється від 1 до 3% мас. на відміну від низького вмісту традиційних елементів (Sn, Fe, Cr, Ni), які додаються для поліпшення фізичних, механічних і корозійних властивостей оболонкових матеріалів.

Було встановлено, що утворення ніобійових (β -Nb) включень значною мірою залежить від додаткових легувальних елементів через їхню високу хемічну реактивність із Цирконієм. Розмір включень β -Nb визначається вмістом додаткових елементів, температурою відпалу та технологією виготовлення. Експериментальні дані щодо статистики утворення включень ніобію дають значення їхнього розміру (діаметра) у діапазоні 13–57 нм з густиною у $(1-4) \cdot 10^{14} \text{ см}^{-3}$ за температур у 573–873 К і різного вмісту додаткових легувальних елементів [7–14].

Корозія цирконію гальмується присутністю великої кількості нанорозмірних включень [15–20]. Станум додається для поліпшення міцності матеріалу та його плазучості. Він також знижує швидкість водневої корозії цирконію [21]. Концентрацію Sn у цирконійових стопах обмежено 1,5% мас., оскільки підвищений вміст Стануму негативно впливає на корозійну стійкість. Станум у малих концентраціях зазвичай рівномірно розчинений у матриці та діє як пастка для вакансій, уповільнюючи дифузію атомів Ніобію до включень.

Теоретичні дослідження цирконійових стопів, легованих Станумом і Ніобієм, показують, що атоми Стануму схильні розчинятися в матриці α -Zr, локалізуючи вакансії, тоді як атоми Ніобію формують кластери β -фази та мають відштовхувальну взаємодію з вакансіями [22, 23]. У цьому випадку виникає проблема вивчення локального перерозподілу концентрацій двох видів атомів і вакансій у системах із надмалим вмістом легувальних елементів, коли утворюються включення стабільного розміру. Відомо, що такі включення діють як бар'єри для руху дислокацій, що приводить до підвищення межі плинності матеріалу. Включення β -Nb спричиняють локальні пружні напруження, які впливають на зміну міцності за механічних навантажень і формування площин зсуву під час деформації.

Дослідження розвитку дефектної структури навколо таких включень дає змогу краще зрозуміти особливості взаємодії між включеннями та дефектами під дією зовнішніх навантажень. Загалом, вивчення локального перерозподілу легувальних елементів залишається актуальною проблемою для багатокomпонентних стопів, коли включення вторинної фази впливають на їхні фізичні та механічні властивості. Раніше було показано, що завдяки сильній взаємодії між включеннями та дислокаціями, щільно розподілені включення значно поліпшують механічні характеристики шляхом зміцнення за Орованом [24]; включення можуть збільшувати границю плинності та міцність на розрив, знижуючи пластичність матеріалу [25, 26].

Істотний прогрес у теоретичному вивченні цих ефектів було досягнуто завдяки класичним підходам, розробленим Каном і Хілл'ярдом [27–31], і їхньому узагальненню в межах теорії фазово-

го поля [32–37]. Підхід фазового поля є найпотужнішим методом, що включає термодинамічні потенціали компонентів стопу та концентрації точкових дефектів [32, 34, 35, 38]. Цей метод широко використовується для дослідження фазових перетворень у бінарних і багатокомпонентних стопах під час термічного оброблення з локальним перерозподілом компонентів і дефектів [33, 39, 40]. Його застосовували для аналізу механічної відповіді на зовнішні навантаження [41, 42], а також для опису радіаційних пошкоджень у різних матеріалах, включаючи утворення та ріст дислокаційних петель і порожнин, формування/розчинення вторинних фаз (див., наприклад, [39, 40, 42–46]). Цей метод також було успішно використано для вивчення мартенситного перетворення, індукованого на межі поділу матриця–включення [47, 48]. Зазвичай у моделюванні фазового поля розглядається просторово-часова еволюція концентрації легувальних елементів. Для відповідних числових симуляцій можуть застосовуватися різні обчислювальні методи, такі як метод скінченних різниць, метод Фур'є-перетвору та метод скінченних елементів (див., наприклад, [49] та посилання там).

Більшість результатів моделювань мікроструктурних перетворень методом фазового поля стосується концентрованих стопів (з високим вмістом основних легувальних елементів). Моделювання систем із надмалою концентрацією легувальних елементів стикається з обчислювальними проблемами, пов'язаними з урахуванням ентропійного внеску в термодинамічний потенціал, що набуває дуже малих значень порівняно з іншими внесками у цей потенціал.

У даній роботі проводиться теоретичне дослідження динаміки випадіння преципітатів β -Nb у стопах Zr–Nb–Sn на основі цирконію з малою концентрацією легувальних елементів під час відпаду твердого розчину у рамках теорії фазового поля з використанням методики числового моделювання. Буде встановлено вплив температури відпаду та концентрації легувальних елементів (Ніобію та Стануму) на статистичні характеристики преципітатів і механічні властивості стопів за зовнішніх навантажень.

Роботу організовано наступним чином. У розділі 2 наведено формалізм, який використовується під час моделювання методом фазового поля. У третьому розділі буде проведено аналізу на стійкість однорідних станів щодо неоднорідних збурень з метою встановлення впливу температури відпаду та концентрації домішок на середній період просторового розташування преципітатів β -фази. У четвертому розділі наведено результати числового моделювання. Тут досліджується еволюція середнього розміру преципітатів та їхньої кількості й вплив домішок і температури на статистичні характеристики преципітатів. У п'ятому розділі проводиться аналіз механічних властивостей під час моделювання зовнішніх навантажень для стопів з різною концентрацією елементів за різних температур

відпалу. Основні висновки роботи подано в останньому розділі.

2. МОДЕЛЬ ФАЗОВОГО ПОЛЯ

Для опису потрійного стопу Zr–Nb–Sn використовуються атомові концентрації Zr, Nb і Sn як неперервні поля, що еволюціонують у просторі $\mathbf{r}$ і часі t , позначені як $c_\mu(\mathbf{r}, t) = N_\mu(\mathbf{r}, t)/N$, де $\mu = \{\text{Zr, Nb, Sn}\}$, $N_\mu(\mathbf{r}, t)$ — кількість атомів сорту μ , N — загальна кількість атомів. Враховуючи, що атоми Sn виступають пастками для вакансій, розглядається підсистема вакансій, описувана концентрацією $c_v(\mathbf{r}, t) = N_v(\mathbf{r}, t)/N$. Міжвузлові атоми не враховуються безпосередньо через їхню малу концентрацію порівняно з вакансіями. Крім того, оскільки дифузія атомів Nb та Sn відбувається здебільшого за вакансійним механізмом, далі ми нехтуємо внеском міжвузлових атомів у термодинаміці.

Система розглядається у фіксованому об'ємі V із законом збереження маси $\sum_\mu c_\mu = 1$. Рівноважні вакансії не враховуються у балансі маси через їхню малу концентрацію відносно компонентів стопу. У такому випадку повна Гіббсова енергія записується як сума компонентів, що визначають термодинаміку системи [50]:

$$G_{\text{tot}} = G_{\text{Zr–Nb–Sn}} + G_v, \quad (1)$$

де $G_{\text{Zr–Nb–Sn}}$ відповідає властивостям стопу, а G_v — підсистемі вакансій. Молярна Гіббсова енергія стопу задається як

$$G_{\text{Zr–Nb–Sn}} = G^{\text{ref}} + G^{\text{id}} + G^{\text{ex}}. \quad (2)$$

Тут $G^{\text{ref}} = \sum_\mu G_\mu^0 c_\mu$ — Гіббсова енергія, яка визначається потенціалами G_μ^0 з використанням методики CALPHAD [51]:

$$G_{\text{Zr}}^0 = -7829 + 125,65T - 24,16T \ln T - 0,0044T^2 - 34971 / T,$$

$$G_{\text{Nb}}^0 = -8519 + 142,05T - 26,47T \ln T - 0,0002T^2 + 93398 / T,$$

$$G_{\text{Sn}}^0 = 6424,7 - 0,395T - 8,259T \ln T - 0,0168T^2 - 1081244 / T.$$

Доданок $G^{\text{id}} = RT \sum_\mu c_\mu \ln c_\mu$ задає ентропійний внесок, пов'язаний з випадковим перемішуванням атомів, R — газова стала, T — температура, а $G^{\text{ex}} = c_\mu c_v L_{\mu v}(T)$ визначається залежними від температури коефіцієнтами взаємодії [51]:

$$L_{\text{ZrNb}} = 15911 + 3,35T, \quad L_{\text{ZrSn}} = -148022,5 + 19,4074T, \quad L_{\text{NbSn}} = 15439,95.$$

Енергії G_{Zr}^0 і G_{Sn}^0 взято для чистих матеріалів у α -Zr, енергію G_{Nb}^0 обрано для чистого Nb у β -фазі згідно з базою даних SGTE (Scientific Group Thermodata Europe) [51].

Внесок вакансійної підсистеми записується у вигляді:

$$G_v = G_v^f + G_v^{\text{id}} + G_v^{\text{int}}. \quad (3)$$

Енергія формування вакансій — $G_v^f = \sum_{\mu} G_v^{f,\mu} c_{\mu}^0$, де $G_v^{f,\mu}$ визначає енергію формування вакансій у чистому μ -матеріалі, c_{μ}^0 — номінальна концентрація елемента. Відповідний ентропійний внесок має вигляд $G_v^{\text{id}} = RT c_v \ln c_v$. Складова G_v^{int} описує взаємодію вакансій із атомами стопу і може бути записана у вигляді $G_v^{\text{int}} = c_v \sum_{\mu} c_{\mu} G_{v-\mu}^{\text{int}}$, де $G_{v-\mu}^{\text{int}} = Z^{-1} G_{\text{coh}}^{\mu} + G_v^{f,\mu}$. Тут G_{coh}^{μ} — відповідна енергія когезії, $Z = 12$ — координаційне число.

Загальний вираз для Гіббсової енергії набуває вигляду:

$$\begin{aligned} G_{\text{tot}}(c_{\text{Zr}}, c_{\text{Nb}}, c_{\text{Sn}}, c_v) = & G_{\text{Zr}}^0 c_{\text{Zr}} + G_{\text{Nb}}^0 c_{\text{Nb}} + G_{\text{Sn}}^0 c_{\text{Sn}} + G_v^f c_v + \\ & + RT(c_{\text{Zr}} \ln c_{\text{Zr}} + c_{\text{Nb}} \ln c_{\text{Nb}} + c_{\text{Sn}} \ln c_{\text{Sn}} + c_v \ln c_v) + \\ & + c_{\text{Zr}} c_{\text{Nb}} L_{\text{ZrNb}} + c_{\text{Zr}} c_{\text{Sn}} L_{\text{ZrSn}} + c_{\text{Nb}} c_{\text{Sn}} L_{\text{NbSn}} + c_v (c_{\text{Zr}} G_{v-\text{Zr}}^{\text{int}} + c_{\text{Nb}} G_{v-\text{Nb}}^{\text{int}} + c_{\text{Sn}} G_{v-\text{Sn}}^{\text{int}}). \end{aligned} \quad (4)$$

Функціонал Гіббсової енергії записується у вигляді

$$\mathbf{F} = V_m^{-1} \int dV [G_{\text{tot}}(c_{\mu}, c_v) + \sum_{\mu} \kappa_{\mu} (\nabla c_{\mu})^2 + \kappa_v (\nabla c_v)^2], \quad (5)$$

де V_m — молярний об'єм і враховано градієнтні енергії κ_{μ} та κ_v , які визначаються у такий спосіб: $\kappa = L_{\text{ZrNb}} l^2 / 6$, $\kappa_{\mu} = \kappa_v = \kappa$, $l = \delta_0 / 2$ — довжина когерентності, δ_0 — ширина міжфазної межі. Подальша аналіза ґрунтується на рівняннях Кана–Хілл'ярда:

$$\partial_t c_{\mu} = \nabla \sum_{\mu} M_{\mu,v} \nabla \left(\frac{\delta \mathbf{F}}{\delta c_{\mu}} \right), \quad (6)$$

де $M_{\mu,v}$ — коефіцієнти мобільності. Для опису реалістичної картини випадіння преципітатів β -Nb у стопах Zr–Nb–Sn з малою концентрацією домішок будемо розглядати динаміку концентраційних полів c_{Zr} і c_{Sn} (разом із динамікою поля вакансій c_v), а концентрацію c_{Nb} будемо визначати із закону збереження маси. Такий підхід уможливорює моделювати кінетику розпаду фаз у стопах Zr–Nb–Sn, уникаючи сингулярностей у хемічному потенціалі. Подібний метод був успішно застосований для дослідження процесів утворення та росту преципітатів β -Nb у стопах на основі цирконію [52, 53].

Відповідно до стандартного підходу фазового поля для фазового розпаду в потрійних системах, ми використовуємо мікроскопічні дифузійні рівняння Онсагерового типу, запропоновані Хачатуряном [30]. Використовуючи раніше одержаний формалізм, наведений у роботах [54–57], ми одержуємо таку систему зв'язаних нелінійних рівнянь, що включає всі дифузійні потоки від усіх компонентів, як це було показано в [58]:

$$\begin{aligned} \partial_t c_{Zr} &= \nabla \left[M_{Zr,Zr} \nabla \left(\frac{\delta F}{\delta c_{Zr}} \right) + M_{Zr,Sn} \nabla \left(\frac{\delta F}{\delta c_{Sn}} \right) \right], \\ \partial_t c_{Sn} &= \nabla \left[M_{Sn,Sn} \nabla \left(\frac{\delta F}{\delta c_{Sn}} \right) + M_{Zr,Sn} \nabla \left(\frac{\delta F}{\delta c_{Zr}} \right) \right], \quad \partial_t c_v = \nabla M_v \nabla \left(\frac{\delta F}{\delta c_v} \right). \end{aligned} \quad (7)$$

Коефіцієнти хемічної рухливості $M_{Zr,Zr}$, $M_{Sn,Sn}$ і $M_{Zr,Sn}$ визначаються наступним чином [58, 59]:

$$\begin{aligned} M_{Zr,Zr} &= c_{Zr} [(1 - c_{Zr})^2 M_{Zr} + c_{Zr} c_{Sn} M_{Sn} + c_{Zr} c_{Nb} M_{Nb}], \\ M_{Sn,Sn} &= c_{Sn} [(1 - c_{Sn})^2 M_{Sn} + c_{Sn} c_{Zr} M_{Zr} + c_{Sn} c_{Nb} M_{Nb}], \\ M_{Zr,Sn} &= c_{Zr} c_{Sn} [c_{Nb} M_{Nb} - (1 - c_{Zr}) M_{Zr} - (1 - c_{Sn}) M_{Sn}]. \end{aligned} \quad (8)$$

Тут $M_\mu = (RT)^{-1} V_m D_\mu$ — відповідний коефіцієнт рухливості чистого елемента, D_μ — відповідний коефіцієнт дифузії. Рухливість вакансійного ансамблю вибирається у стандартному вигляді: $M_v = (RT)^{-1} V_m D_v c_v$, де D_v — коефіцієнт дифузії вакансій.

Для дослідження механічної реакції системи на зовнішні навантаження використаємо теоретичний підхід, заснований на методах, розроблених у роботах [41, 60–64]. Для цього уведемо поле зміщень $\mathbf{u}$ і тензор деформацій у стандартний спосіб: $\varepsilon_{ij} = (\partial_i u_j + \partial_j u_i)/2$, де $i, j \in \{x, y, z\}$. Для пружної енергії системи можна записати:

$$G_{el}(\mathbf{u}, c_\mu) = K \varepsilon_{ij}^2 / 2 + \Phi(\{\varepsilon_{ij}\}) + G_{el}^c(\varepsilon_{ij}, \{c_\mu\}). \quad (9)$$

Тут ми розглядаємо більш загальний випадок, коли модуль пружності K є залежною від концентрації величиною, тобто $K = K(\{c_\mu\})$. Другий член у правій частині рівняння (9) описує одновісну та зсувну пружні складові, що залежать від кристалографічної симетрії системи. Третій член відповідає за взаємозв'язок між складом і дилатаційною деформацією ε_{ij} . Щоб визначити ефективний модуль пружності, покладемо [65]:

$$K = K_0 + K_1 \Delta c_{Nb}, \quad K_1 = \frac{K_{Nb} - K_{Zr}}{c_{Nb}^\beta - c_{Nb}^m}, \quad \Delta c_{Nb} = c_{Nb} - c_{Nb}^m.$$

Для пружної складової $\Phi(\{\varepsilon_{ij}\})$ можна записати:

$$\Phi(\{\varepsilon_{ij}\}) = \Theta(e_2, e_3) + \Psi(e_4, e_5, e_6), \quad (10)$$

де одновісна пружня енергія $\Theta(e_2, e_3)$, що характеризує зміну пружної енергії внаслідок стискання або розтягування, має вигляд:

$$\Theta = \frac{\mu}{8\pi^2} \left[3 - \cos(2\pi e_+) - \cos(2\pi e_-) - \cos\left(\frac{4\pi e_3}{\sqrt{3}}\right) \right], \quad (11)$$

тоді як внесок зсувної пружної енергії має форму

$$\Psi = \frac{\mu}{4\pi^2} \left[3 - \cos(2\pi e_4) - \cos(2\pi e_5) - \cos(4\pi e_6) \right]. \quad (12)$$

Модуль зсуву μ пов'язаний з об'ємним модулем K стандартним чином. Тут ми використовуємо визначення елементарних компонент деформації:

$$\begin{aligned} e_1 &= \partial_x u_x + \partial_y u_y + \partial_z u_z, \quad e_2 = \partial_x u_x - \partial_y u_y, \quad e_3 = (2\partial_z u_z - \partial_x u_x - \partial_y u_y)/\sqrt{3}, \\ e_4 &= \partial_x u_y + \partial_y u_x, \quad e_5 = \partial_y u_z + \partial_z u_y, \quad e_6 = \partial_z u_x + \partial_x u_z. \end{aligned} \quad (13)$$

Деформації e_2 й e_3 є тетрагональними, а e_4, e_5 і e_6 — зсувними. Також вводиться позначення $\varepsilon_{\pm} = e_2 \pm e_3\sqrt{3}$. Для малих деформацій у межах теорії лінійної пружності одержуємо стандартні вирази: $\Theta \cong \mu(e_2^2 + e_3^2)/2$, $\Psi \cong \mu(e_4^2 + e_5^2 + e_6^2)/2$. Додатковий пружний внесок G_{el}^c , зумовлений невідповідністю ґратниці, відповідно до Веґардового закону береться у формі [41, 60–64] $G_{el}^c = \alpha e_1 \Delta c_{Nb}$. Тут параметр зв'язку α визначає взаємозв'язок між складом і зміною об'єму; далі ми покладаємо $\alpha = 2\mu_{Nb}$. Динаміка вектора пружних зміщень $\mathbf{u}$ під дією механічних навантажень описується рівнянням [41]

$$\rho \partial_t \mathbf{v} = \eta_0 \nabla^2 \mathbf{v} + \nabla \sigma_t, \quad (14)$$

де $\mathbf{v} = \partial_t \mathbf{u}$ — швидкість ґратниці, ρ — середня густина маси, η_0 — коефіцієнт зсувної в'язкості, а $\sigma_t = \{\sigma_{ij}\}$ — симетричний тензор пружних напружень, де $\sigma_{ii} = \partial G_{el}/\partial \varepsilon_{ii}$ та $\sigma_{ij} = (1/2)\partial G_{el}/\partial \varepsilon_{ij}$ ($i \neq j$). Зовнішнє механічне навантаження прикладається у вигляді зсувної деформації $\gamma = v_\gamma t$, де v_γ — стала швидкість деформації.

Усі параметри для моделювання зібрано в табл. 1.

3. АНАЛІЗА СТІЙКОСТІ ПРОСТОРОВИХ ЗБУРЕНЬ

З метою аналізу впливу температури відпалу T та композиції стопу Zr–Nb–Sn на просторовий розподіл преципітатів β -фази в об'ємі застосуємо методику аналізу на стійкість однорідних стаціонарних станів щодо неоднорідних збурень. На цьому етапі будемо вважати,

ТАБЛИЦЯ 1. Параметри для моделювання.

TABLE 1. Parameters for modelling.

Параметер	Значення	Розмірність	Посилання
Параметри ґратниці для Zr (a, c)	$(3,2, 5,14) \cdot 10^{-8}$	см	
Атомний об'єм Ω_0	$3,32 \cdot 10^{-23}$	см ³	
Рівноважна концентрація вакансій c_{v0}	$0,54 \exp(-E_v^{f,Zr}/k_B T)$		[66]
Енергія формування вакансій $E_v^{f,Zr}$	1,8	еВ	[66]
Енергія формування вакансій $E_v^{f,Nb}$	2,7	еВ	[67]
Енергія формування вакансій $E_v^{f,Sn}$	0,94	еВ	[23]
Енергія когезії E_{coh}^{Nb}	7,5	еВ	[67]
Енергія когезії E_{coh}^{Zr}	6,3	еВ	[67]
Енергія когезії E_{coh}^{Sn}	3,15	еВ	[68]
Об'ємний модуль K_{Zr}	97	ГПа	[69–71]
Об'ємний модуль K_{Nb}	170	ГПа	[72]
Об'ємний модуль K_{Sn}	58	ГПа	[73]
Ширина міжфазної межі δ_0	5	нм	[74]
Коефіцієнт дифузії Nb у α -Zr D_{Nb}	$6,6 \cdot 10^{-10} \exp(-15851/k_B T)$	м ² /с	[74]
Коефіцієнт дифузії Sn у α -Zr D_{Sn}	$3,12 \cdot 10 \exp(-2,74/k_B T)$	м ² /с	[75]
Коефіцієнт дифузії вакансій D_v	$2,2 \cdot 10^{-2} \exp(-0,93/k_B T)$	см ² /с	[76]

що рівноважні вакансії однорідно розподілені в об'ємі стопу та нехтуємо їхнім внеском. Проведемо аналізу атомової системи, що описується першими двома рівняннями системи (7). Для цього розглянемо збурення $\delta c_\mu = c_\mu - c_\mu^0$ і будемо шукати його розв'язок у вигляді $\delta c_\mu \propto \exp(\lambda t + ikr)$, де k — хвильове число, а $\lambda = \lambda(k)$ — показник стійкості. Підставляючи його в рівняння (7) будуємо матрицю Якобі та, використовуючи умову рівності її детермінанта нулю, одержуємо квадратне рівняння для показника стійкості λ залежно від хвильового числа k . Типові залежності $\lambda(k)$ для різних стопів за різних температур подано на рис. 1, а.

Видно, що показник стійкості для поля концентрації Ніобію $\lambda_{Zr} > 0$ із $k \in (0, k_0)$ незалежно від температури та композиції, що свідчить про можливість реалізації процесів фазового розшарування концентрації Цирконію: формування збагачених і збіднених на c_{Zr} областей об'єму. Тут $k = k_{\max}$ відповідає найбільш нестійкій моді та

визначає середній період просторових неоднорідностей $d \propto 2\pi/k$ і може асоціюватися із середнім розміром преципітатів вторинної фази.

З рисунку 1, а видно, що як температура відпалу, так і концентрація домішок (Nb, Sn) впливає на просторовий розподіл просторових неоднорідностей $k_{\max}$ і кількість нестійких мод k_0 . Водночас, Станум однорідним чином розподілятиметься в об'ємі стопу, оскільки $\lambda_{\text{Sn}} < 0$ для всіх значень хвильових чисел k . Залежності $k_{\max}$ від температури відпалу, концентрації Ніобію та концентрації Стануму — на рис. 1, б, в, г відповідно. З рисунку 1, б видно, що збільшення температури відпалу приводить до зменшення періоду просторових нестійкостей $k_{\max}$, а отже, до збільшення середньої віддалі між пре-

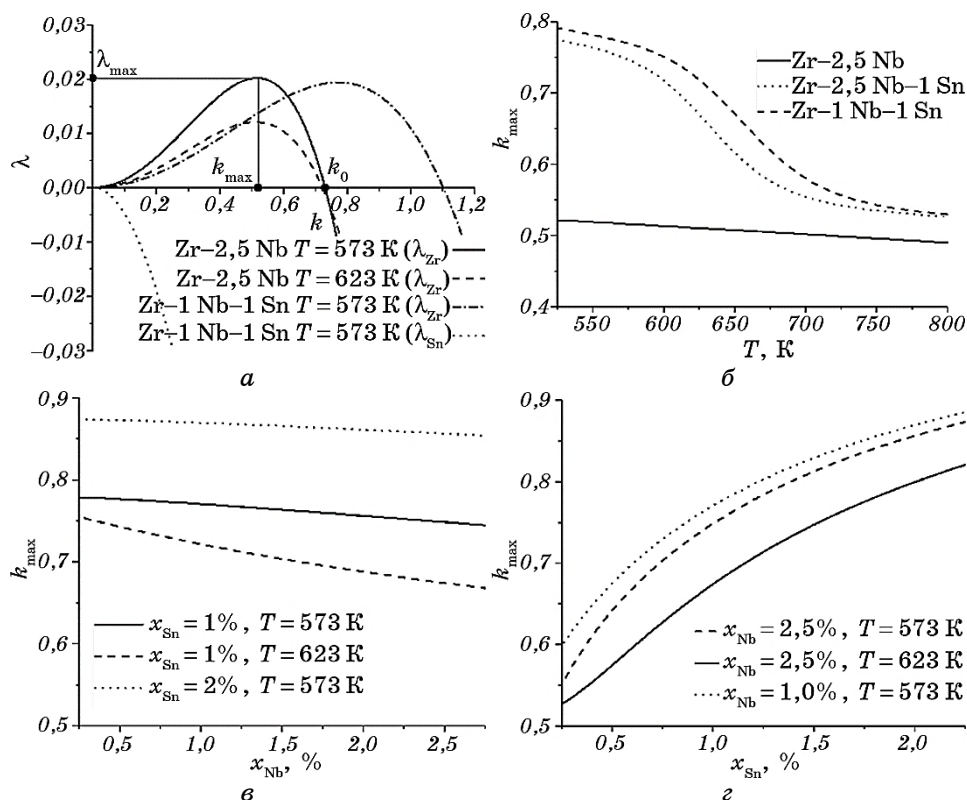


Рис. 1. Типові залежності $\lambda(k)$ для різних стопів за різних температур (а); залежності найбільш нестійкої моди $k_{\max}$ від: температури відпалу (б), концентрації Ніобію (в), концентрації Стануму (г).

Fig. 1. Typical dependences $\lambda(k)$ for different alloys at different temperatures (а); dependences of the most unstable mode $k_{\max}$ on: annealing temperature (б), concentration of niobium (в), concentration of tin (г).

ципітатами β -фази (або їхнього середнього лінійного розміру). Водночас, додавання Стануму у стоп істотно збільшує значення $k_{\max}$ за помірних температур. Зменшення концентрації Ніобію впливає аналогічним чином, що відображено на рис. 1, в. Зі збільшенням концентрації Стануму у стопі значення $k_{\max}$ монотонно зростає (див. рис. 1, з). Таким чином, можна очікувати, що збільшення температури відпалу, збільшення концентрації Ніобію та зменшення концентрації Стануму у стопах Zr–Nb–Sn приведе до збільшення середньої віддалі між преципітатами β -фази та їхнього лінійного розміру.

4. ЧИСЛОВЕ МОДЕЛЮВАННЯ ПРОЦЕСІВ ВИПАДІННЯ ПРЕЦИПІТАТІВ

Для перевірки одержаних результатів у рамках лінійної аналізи на стійкість далі проведемо числове моделювання процесів випадіння преципітатів β -фази під час відпалу твердого розчину за фіксованої температури. Для цього будемо чисельно розв'язувати систему рівнянь (7) на квадратній ґратниці розміром $L \times L$ з лінійним розміром $L = N\Delta x$ із $N = 128$ вузлами в кожному напрямку й ефективним параметром розрахункової ґратниці $\Delta x = 1$, використовуючи спектральний Фур'є-метод [49, 77, 78] з періодичними крайовими умовами. Для зручності проводимо знерозмірнення системи рівнянь (7) шляхом введення безрозмірного часу $t = tl^2/D_{\text{Nb}}$ і безрозмірної віддалі $\mathbf{r} = \mathbf{r}/l$. Інтегрування рівнянь (7) за часом проводиться з кроком $\Delta t = 10^{-3}$. У якості початкової конфігурації оберемо твердий розчин з номінальними концентраціями легувальних елементів c_{μ}^0 і рівноважною концентрацією вакансій c_v^0 однорідно розподіленими в об'ємі: $\langle c_{\mu}(\mathbf{r}, 0) \rangle = c_{\mu}^0$, $\langle c_v(\mathbf{r}, 0) \rangle = c_v^0$, $\langle (c_{\mu}(\mathbf{r}, 0) - c_{\mu}^0)^2 \rangle = 10^{-2} c_{\mu}^0$, $\langle (c_v(\mathbf{r}, 0) - c_v^0)^2 \rangle = 10^{-2} c_v^0$. Ми розглянемо три конфігурації твердого розчину: Zr–2,5%, Zr–2,5% Nb–1,0% Sn та Zr–1,0% Nb–1,0% Sn, які будемо піддавати термічному обробленню за різних температур $T \in [525, 700]$ К з метою дослідження динаміки випадіння преципітатів β -фази й аналізу впливу легувальних елементів і температури відпалу на основні статистичні властивості мікроструктури стопу та механічні властивості за зовнішніх навантажень.

У якості тестового зразка розглянемо твердий розчин Zr–2,5% Nb–1,0% Sn, який термічно обробляється за температури $T = 573$ К. Типовий сценарій процесу випадіння преципітатів показано на рис. 2. Тут концентрації Ніобію (верхній рядок), Стануму (середній рядок) і рівноважні концентрації вакансій (нижній рядок) нанесено від синього (нуля) до червоного (максимальне значення) в різні моменти часу відпалу.

З рисунку видно, що з плином часу після певного інкубаційного періоду t_c з гомогенного розподілу (твердого розчину) починають виділятися збагачені та збіднені на концентрацію Ніобію (верхній

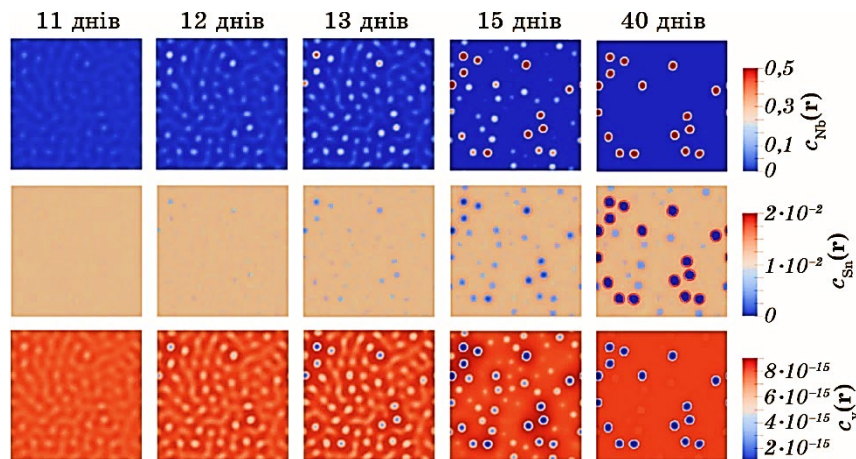


Рис. 2. Ілюстрації поля концентрації Ніобію $c_{\text{Nb}}(\mathbf{r})$, Стануму $c_{\text{Sn}}(\mathbf{r})$ та рівноважних вакансій $c_v(\mathbf{r})$ під час відпалу твердого розчину Zr–2,5% Nb–1,0% Sn за температури $T = 573$ K.

Fig. 2. Snapshots of the concentration fields of niobium $c_{\text{Nb}}(\mathbf{r})$, tin $c_{\text{Sn}}(\mathbf{r})$ and equilibrium vacancies $c_v(\mathbf{r})$ during annealing of a solid solution Zr–2.5% Nb–1.0% Sn at a temperature $T = 573$ K.

рядок) преципітати. У результаті вже після 13 діб відпалу виділяються преципітати β -фази, збагачені на концентрацію Ніобію (червоні області). На цій стадії Станум майже рівномірно розподілений в об'ємі, тоді як рівноважні вакансії з більшою концентрацією сегреґують на межах β -фази (поза преципітатами). За подальшого відпалу утворені преципітати починають взаємодіяти один з одним. Ці ефекти приводять до того, що загальна кількість преципітатів починає зменшуватися за рахунок того, що малі виділення (з розміром, меншим за критичний) розчиняються. Водночас великі преципітати забирають матеріал з матриці та продовжують збільшуватися у розмірах за Оствальдовим сценарієм дозрівання. За довготривалого відпалу процеси зростання преципітатів зупиняються, а мікроструктура стопу стає стаціонарною та характеризується певною кількістю (густиною) N_p преципітатів β -фази з середнім лінійним розміром $\langle R_p \rangle$. Характерно, що у стаціонарному режимі всі преципітати характеризуються майже однаковими розмірами. Станум і рівноважні вакансії з більшою концентрацією зосереджено навколо преципітатів ніобію (на межі поділу фаз). Такий результат є справедливим, оскільки Станум виступає у ролі пасток для вакансій і тримає їх коло себе.

Далі проаналізуємо вплив леґувальних елементів (Ніобію й Стануму) та температури відпалу на динаміку випадіння преципітатів (інкубаційний час t_c). Відповідні результати подано на рис. 3. Вид-

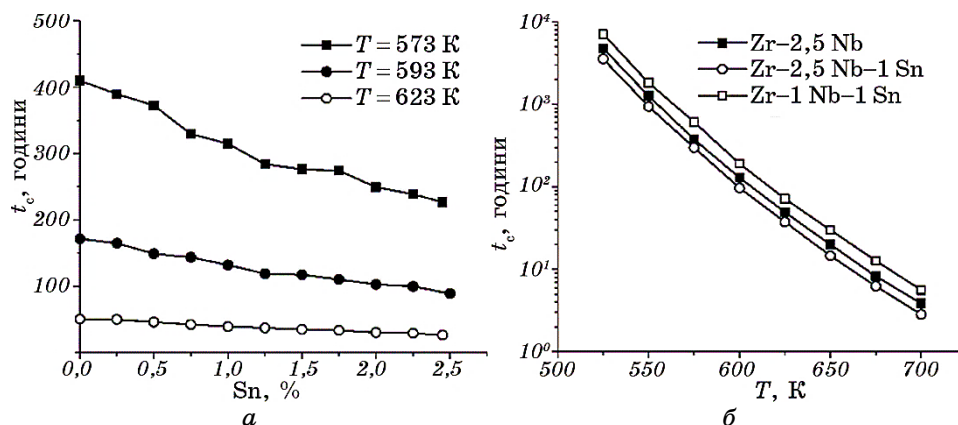


Рис. 3. Залежності інкубаційного часу t_c від: концентрації Стануму для твердих розчинів з 2,5% Ніобію (а), температури відпалу для різних твердих розчинів (б).

Fig. 3. Dependences of the incubation time t_c on: concentration of tin for solid solution containing 2.5% of niobium (a), annealing temperature for different solid solutions (b).

но, що збільшення концентрації Стануму у твердому розчині індукує процеси випадіння преципітатів β -фази, зменшуючи значення t_c (див. рис. 3, а). Водночас цей ефект є істотним за менших температур (див. криві для $T = 573$ К і $T = 623$ К). Крім того, збільшення температури відпалу також пришвидшує процеси випадіння β -фази, що добре видно з рис. 3, б. Аналогічний ефект спостерігається зі збільшенням концентрації Ніобію у твердому розчині (див. криві для розчинів Zr-2,5% Nb-1,0% Sn і Zr-1,0% Nb-1,0% Sn).

З метою встановлення впливу легувальних елементів (Ніобію й Стануму) та температури відпалу на статистичні властивості преципітатів β -фази (середній розмір $\langle R_p \rangle$ і густину $\langle N_p \rangle$) ми провели 10 незалежних експериментів для кожної конфігурації з табл. 2. Залежності $\langle R_p \rangle(t)$ та $\langle N_p \rangle(t)$ подано на рис. 4. Видно, що після

ТАБЛИЦЯ 2. Концентрація легувальних елементів і температура відпалу.

TABLE 2. Content of alloying elements and annealing temperature.

Номер конфігурації	Концентрація Ніобію, %	Концентрація Стануму, %	Температура відпалу, К
1	2,5	0,0	573
2	2,5	1,0	573
3	1,0	1,0	573
4	2,5	1,0	593

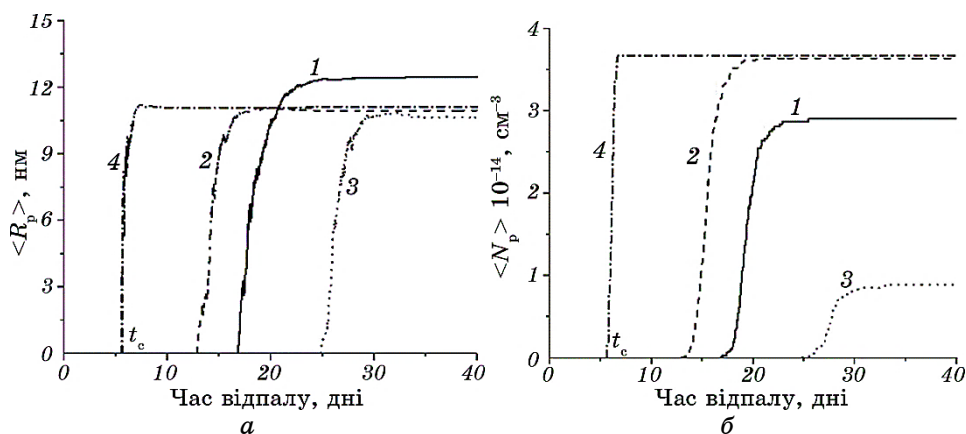


Рис. 4. Залежності середнього лінійного розміру преципітатів $\langle R_p \rangle$ (а) та їхньої середньої густини $\langle N_p \rangle$ (б) від часу для різних конфігурацій твердого розчину (температура відпалу з табл. 2).

Fig. 4. Dependences of the mean linear size of precipitates $\langle R_p \rangle$ (a) and their mean number density $\langle N_p \rangle$ (b) on annealing time for different configurations of the solid solution (annealing temperature from Table 2).

$t = t_c$ кількість преципітатів і їхній середній розмір стрімко зростають з часом і досягають стаціонарних значень. Водночас додавання Стануму до твердого розчину не впливає на швидкість зростання обох залежностей, а приводить до реалізації більшої кількості менших за розміром преципітатів (див. криві 1 і 2 на рис. 4).

Зменшення концентрації Ніобію не має істотного впливу на середній розмір преципітатів (незначне зменшення $\langle R_p \rangle$), проте приводить до істотного зменшення їхньої густини у стопі (див. криві 2 і 3 на рис. 4). З підвищенням температури відпалу процеси випадіння преципітатів відбуваються швидше, тоді як у стаціонарному режимі істотного впливу на статистичні характеристики преципітатів не спостерігається: незначне збільшення як $\langle R_p \rangle$, так і $\langle N_p \rangle$ (див. криві 2 і 4 на рис. 4). Одержані результати щодо залежності стаціонарного значення середнього розміру преципітатів Ніобію від концентрації легувальних елементів і температури відпалу добре узгоджуються з результатами аналізу на стійкість, проведеної у попередньому розділі.

Наприкінці розділу проаналізуємо розподіли преципітатів за розмірами $R_p / \langle R_p \rangle$ для чотирьох конфігурацій, поданих у табл. 2. На рисунку 5, а показано типові ілюстрації (для одного експерименту) поля концентрації Ніобію $c_{Nb}(\mathbf{r})$ для різних конфігурацій з табл. 2 у стаціонарному режимі. На рисунку 5, б різними маркерами наведено розраховані нормовані розподіли преципітатів за розмірами для

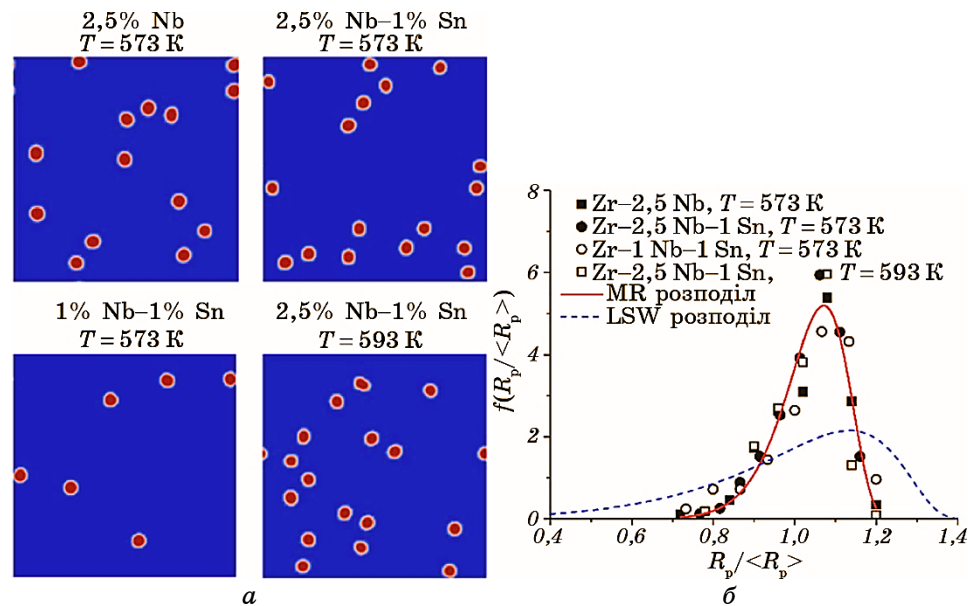


Рис. 5. Ілюстрації поля концентрації Ніобію $c_{Nb}(\mathbf{r})$ (а) та розподіли преципітатів за розмірами (б) для різних конфігурацій з табл. 2 у стаціонарному режимі.

Fig. 5. Snapshots of the concentration field of niobium $c_{Nb}(\mathbf{r})$ (a) and distributions of precipitates over sizes (b) for different configurations from Table 2 in the stationary regime.

конфігурацій з табл. 2 із використанням результатів десятих експериментів. Видно, що, незалежно від концентрації легувальних елементів (Ніобію й Стануму) та температури відпалу, розподіл $f(R_p / \langle R_p \rangle)$ є універсальним із найбільш ймовірним розміром $E_v^{f,Zr}$. Статистична аналіза функції розподілу преципітатів за розміром має вигляд розподілу Ліфшиця–Сльозова–Вагнера (LSW) з хвостами, що спостерігаються для $R_p > \langle R_p \rangle$ (див. рис. 5, б). Слід зазначити, що розподіл LSW у його оригінальній формі [79, 80] не підходить безпосередньо через те, що він має розширений спектр частинок за розміром (штрихова крива на рис. 5, б). Точніша апроксимація (суцільна крива) дається за допомогою підходу Маркюзе та Роуза (MR). Це пов'язано з повільною динамікою R_p , яка регулюється залежним від розміру преципітатів коефіцієнтом дифузії (докладніше див. посилання [81]).

Одержані значення середнього розміру стабільних преципітатів β -фази й їхні густини узгоджуються з відомими результатами теоретичних досліджень [52, 53] та більшістю експериментальних даних [7–14].

5. МОДЕЛЮВАННЯ ЗОВНІШНІХ НАВАНТАЖЕНЬ

Числове розв'язання рівняння (14) проводиться з використанням відпаленої мікроструктури. Одержані зразки цирконійових стопів було піддано механічному тестуванню з метою оцінки впливу легувальних елементів і температури на зміну механічних властивостей. Моделювання механічного навантаження проведено у вигляді зсувної деформації зі сталою швидкістю у 10^9 c^{-1} [82, 83–86]. Для поля пружних зміщень $\mathbf{u}$ використовуються періодичні крайові умови: $\delta \mathbf{u} = (u_x - \gamma_y, u_y, u_z)$. У якості початкової конфігурацію пружних зміщень покладемо $\mathbf{u} = \mathbf{0}$ і $\mathbf{v} = \mathbf{0}$.

На рисунку 6 наведено одержані залежності усереднених значень зсувних напружень $\langle \sigma_{xy} \rangle$ від прикладеної деформації γ . Очевидно, що найвищі значення напружень упродовж процесу деформування спостерігаються для стопу Zr–1% Nb–1% Sn. З одержаних деформаційних кривих було визначено межі плинності σ_Y та міцності σ_U , значення яких подано на вставці до рис. 6. Межу плинності визначено як 0,2% пластичної деформації; межа міцності відповідає максимальним значенням напружень до руйнування зразка.

Аналіза одержаних результатів показує, що межі плинності та

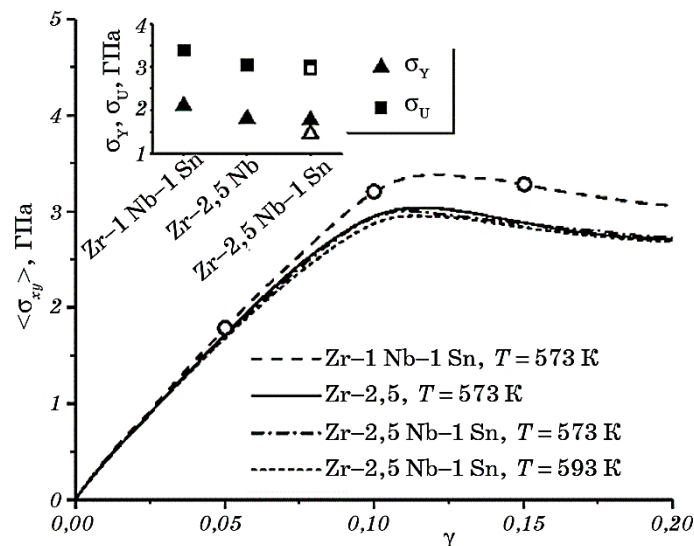


Рис. 6. Діаграми зсуву для зразків стопу Zr–Nb–Sn. Відповідні значення меж плинності та міцності наведено на вставці. Заповнені маркери відповідають зразкам за температури у 573 К, пусті маркери — за температури у 593 К.

Fig. 6. Stress–strain curves for shear deformation of Zr–Nb–Sn alloys. The corresponding values of the yield and ultimate strength are shown in the inset. Closed markers correspond to temperature 573 K, open markers—593 K.

міцності стопу $\text{Zr-1\% Nb-1\% Sn}$ набувають вищих значень у порівнянні зі стопом $\text{Zr-2,5\% Nb}$. Аналогічно, у роботі [87] для експериментальних зразків стопів $\text{Zr-2\% Nb}$ і $\text{Zr-1\% Nb-1\% Sn}$, що піддані механічному розтягу, вищі значення межі міцності виявлено для стопу $\text{Zr-1\% Nb-1\% Sn}$. Також у роботі [88] представлено результати експериментів, що демонструють вищі значення межі пластичності та міцності для стопу $\text{Zr-1\% Nb-1\% Sn}$ у порівнянні зі стопом $\text{Zr-2,5\% Nb}$.

Аналіза одержаних даних за різних температур відпалу показує, що пониження температури приводить до поліпшення механічних властивостей. Зокрема, зі зменшенням температури приготування розглядуваного зразка $\text{Zr-2,5\% Nb-1\% Sn}$ з 593 К до 573 К виявлено підвищення межі пластичності σ_y на 21,6% і межі міцності σ_u — на 1,7%, що узгоджується із загальними тенденціями експериментальних досліджень для цирконійових та інших стопів (див., наприклад, роботи [89–93]). Спадання значень меж пластичності та міцності для стопу Zr-Sn-Nb з підвищенням температури з 510°C до 580°C за механічного тестування на розтяг знайдено у роботі [89]. В результаті експерименту на розтяг стопу $\text{Zr-1 Nb-1 Sn-0,1 Fe}$ у роботі [90] було виявлено, що за температури відпалу у 853 К механічні властивості набувають вищих значень у порівнянні із температурою 903 К. Для зразків стопу Zr-4 у роботі [91] було проведено механічне тестування стиском і показано, що підвищення температури відпалу з 700°C до 1000°C приводить до пониження міцності. Результати експерименту на розтяг для стопу Zr-0,5 Be у роботі [92] свідчать про пониження механічних властивостей з підвищенням температури відпалу з 600°C до 850°C. Для стопу Ti-Zr-Nb у роботі [93] показано спадання меж міцності на розтяг з підвищенням температури з 550°C до 700°C.

Далі розглянемо перерозподіл пружних полів у зразку стопу $\text{Zr-1\% Nb-1\% Sn}$ за деформації зсувом. Відповідну еволюцію пружних деформацій і пружної енергії наведено на рис. 7. Подані знімки відповідають значенням прикладеної деформації $\gamma = 0,05, 0,10, 0,15$, яких позначено маркерами на відповідній деформаційній кривій (штрихова крива на рис. 6). Знімки розподілу пружних деформацій e_3 ілюструють формування ліній проковзування, ріст і збільшення їхньої кількості в процесі пластичної деформації. Видно, що максимальні значення e_3 у зразку відповідають місцям розташування ліній проковзування. Крім того, підвищені за модулем значення e_3 спостерігаються в околі преципітатів ніобію. Наведені на рисунку 7 знімки розподілу пружної енергії зсуву Φ показують, що у місцях розташування дислокаційних ядер пружна енергія набуває максимальних за модулем значень. Це пояснюється наявністю найбільших зміщень атомів у цих локаціях, що відповідає крайовим точкам ліній проковзування.

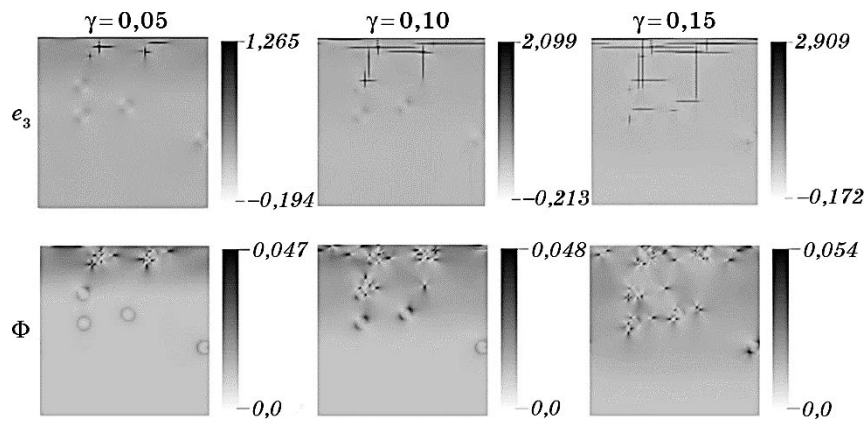


Рис. 7. Розподіл полів пружних деформацій e_3 та зсувної пружної енергії Φ за зсувної деформації зразка стопу Zr-1% Nb-1% Sn.

Fig. 7. Distributions of fields of elastic deformations e_3 and shear elastic energy Φ during shear loading of Zr-1% Nb-1% Sn alloy sample.

Варто відмітити, що істотний вплив на механічні властивості мають такі чинники, як температура й інші умови проведення експерименту, розмір зразка, середній розмір зерна, швидкість деформації тощо.

6. ВИСНОВКИ

Проведено дослідження динаміки мікроструктурних перетворень та еволюції ансамблю вакансій під час термічного оброблення стопів Zr-Nb-Sn на основі цирконію з малою концентрацією легувальних елементів у рамках моделю фазового поля. Проаналізовано вплив легувальних елементів і температури відпалу на кінетичні й статистичні властивості еволюції мікроструктури й дефектної структури та на механічні властивості стопів.

У рамках лінійної аналізи системи на стійкість встановлено, що збільшення температури відпалу, збільшення концентрації Ніобію та зменшення концентрації Стануму у стопах Zr-Nb-Sn приведе до збільшення середньої віддалі між преципітатами β -фази та їхнього лінійного розміру.

Динаміку формування та росту преципітатів збагаченої на Ніобій β -фази у стопах з різною концентрацією елементів і за різних температур відпалу досліджено шляхом числового моделювання. Встановлено, що під час термічного оброблення твердого розчину виділяються області, збіднені та збагачені на концентрацію Ніобію. Станум майже рівномірно розподілений в об'ємі (із більшою конче-

нтрацією на межах поділу фаз), тоді як рівноважні вакансії з більшою концентрацією сегрегують на межах β -фази (поза преципітатами). Виявлено, що збільшення температури відпалу та/або концентрації Стануму/Ніобію у твердому розчині індукує процеси випадіння преципітатів β -фази. Виявлено, що додавання Стануму до твердого розчину приводить до реалізації більшої кількості менших за розміром преципітатів; зменшення концентрації Ніобію приводить до істотного зменшення їхньої густини у стопі. Показано, що, незалежно від концентрації легувальних елементів (Ніобію й Стануму) та температури відпалу, розподіл преципітатів β -фази у стаціонарному режимі є універсальним.

Проведено моделювання зсувної деформації зразків стопу Zr–Nb–Sn за різних температур відпалу та за різного вмісту легувальних елементів. Було показано, що для розглядуваних зразків пониження температури відпалу приводить до поліпшення механічних властивостей, що пояснює зростання опору стопу пластичній деформації та зміцнення матеріялу. Із порівнянням механічних властивостей стопів Zr–1% Nb–1% Sn і Zr–2,5% Nb було виявлено вищі значення меж плинності та міцності для стопу Zr–1% Nb–1% Sn.

Одержані результати можуть бути використані для прогнозування зміни властивостей матеріялів за різного вмісту легувальних елементів і будуть корисними як базові дані для оптимізації мікроструктури оболонок тепловидільних елементів.

Цю роботу було підтримано Міністерством освіти і науки України (проект №0124U000551).

ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА—REFERENCES

1. Y. H. Jeong, K. O. Lee, and H. G. Kim, *J. Nuclear Mater.*, **302**: 9 (2002).
2. H. G. Kim, J. Y. Park, and Y. H. Jeong, *J. Nuclear Mater.*, **347**: 140 (2005).
3. P. Cirimello, G. Domizzi, and R. Haddad, *J. Nuclear Mater.*, **350**: 135 (2006).
4. C. Ramos, M. Granovsky, and C. Saragovi, *Physica B: Condensed Matter*, **389**: 67 (2007).
5. G. Choudhuri, M. K. Kumar, V. Kain, D. Srivastava, S. Basu, B. Shah, N. Saibaba, and G. Dey, *J. Nuclear Mater.*, **441**: 178 (2013).
6. M. Ito, K. Ko, H. Muta, M. Uno, and S. Yamanaka, *J. Alloys Compd.*, **446**: 451 (2007).
7. T. Toyama, Y. Matsukawa, K. Saito, Y. Satoh, H. Abe, Y. Shinohara, and Y. Nagai, *Scripta Mater.*, **108**: 156 (2015).
8. V. Shishov, M. Peregud, A. Nikulina, Y. Pimenov, G. Kobylansky, A. Novoselov, Z. Ostrovsky, and A. Obukhov, *J. ASTM Int.*, **2**: 1 (2005).
9. S. Doriot, J. L. Béchade, M. H. Mathon, L. Legras, and J. P. Mardon, *Zirconium in the Nuclear Industry: Fourteenth Int. Symp.* (Eds. P. Rudling and B. Kammenzind) (ASTM International: 2005), p. 918.
10. V. N. Shishov, A. V. Nikulina, V. A. Markelov, M. M. Peregud, A. V. Kozlov,

- S. A. Averin, S. A. Kolbenkov, and A. E. Novoselov, *Zirconium in the Nuclear Industry: Eleventh Int. Symp.* (Eds. E. R. Bradley and G. P. Sabol) (ASTM International: 1996), p. 921.
11. C. Cann, C. So, R. Styles, and C. Coleman, *J. Nuclear Mater.*, **205**: 267 (1993).
12. F. Onimus and J. Bechade, *Comprehensive Nuclear Materials* (Eds. T. R. Allen, R. E. Stoller, and P. S. Yamanaka) (Amsterdam: Elsevier: 2012), vol. 4, p. 1.
13. G. He, J. Liu, K. Li, J. Hu, A. H. Mir, S. Lozano-Perez, and C. Grovenor, *J. Nuclear Mater.*, **526**: 151738 (2019).
14. Q. Dong, Z. Yao, Q. Wang, H. Yu, M. A. Kirk, and M. R. Daymond, *Metals*, **7**: 287 (2017).
15. T. Andersson and G. Vesterlund, *Zirconium in the Nuclear Industry* (Ed. D. G. Franklin) (ASTM International: 1982), p. 498.
16. T. Andersson and T. Thorvaldsson, *Zirconium in the Nuclear Industry* (Eds. R. B. Adamson and L. F. P. Van Swam) (ASTM International: 1987), p. 846.
17. B. Cheng and R. B. Adamson, *Zirconium in the Nuclear Industry* (Eds. R. B. Adamson and L. F. P. Van Swam) (ASTM International: 1987), p. 387.
18. R. Kruger, R. Adamson, and S. Brenner, *J. Nuclear Mater.*, **189**: 193 (1992).
19. T. Kubo and M. Uno, *Zirconium in the Nuclear Industry: Ninth Int. Symp.* (Eds. C. M. Eucken and A. M. Garde) (ASTM International: 1991), p. 807.
20. G. Maussner, E. Steinberg, and E. Tenckhoff, *Zirconium in the Nuclear Industry* (Eds. R. B. Adamson and L. F. P. Van Swam) (ASTM International: 1987), p. 846.
21. R. Krishnan and M. Asundi, *Proc. Indian Academy of Sciences .C: Eng. Sci.*, **4**: 41 (1981).
22. S. Lumley, S. Murphy, P. Burr, R. Grimes, P. Chard-Tuckey, and M. Wenman, *J. Nuclear Mater.*, **437**: 122 (2013).
23. L. Wu, V. O. Kharchenko, D. O. Kharchenko, and R. Pan, *Mater. Today Communications*, **26**: 101765 (2021).
24. Z. Yu, X. Xu, A. Mansoor, B. Du, K. Shi, K. Liu, S. Li, and W. Du, *J. Mater. Sci. Technol.*, **88**: 21 (2021).
25. R. Liu, D. L. Yin, and J. T. Wang, *Magnesium Technology* (Eds. S. N. Mathaudhu, W. H. Sillekens, N. R. Neelameggham, and N. Hort) (Springer: 2012), p. 555.
26. W. Cai, J. Zhang, Z. Gao, and J. Sui, *Applied Phys. Lett.*, **92**: 252502 (2008).
27. J. W. Cahn, *Acta Metallurgica*, **9**: 795 (1961).
28. J. W. Cahn, *Acta Metallurgica*, **10**: 179 (1962).
29. J. W. Cahn and J. E. Hilliard, *Acta Metallurgica*, **19**: 151 (1971).
30. A. G. Khachaturyan, *Theory of Structural Transformations in Solids* (Courier Corporation: 2013).
31. L.-Q. Chen, *Acta Metallurgica et Materialia*, **42**: 3503 (1994).
32. S. G. Kim, W. T. Kim, and T. Suzuki, *Phys. Rev.*, **60**: 7186 (1999).
33. L.-Q. Chen, *Annual Rev. Mater. Research*, **32**: 113 (2002).
34. N. Moelans, B. Blanpain, and P. Wollants, *Calphad*, **32**: 268 (2008).
35. K. Wu, S. Chen, F. Zhang, and Y. Chang, *J. Phase Equilibria Diffusion*, **30**: 571 (2009).
36. I. Loginova, J. Odqvist, G. Amberg, and J. Agren, *Acta Mater.*, **51**: 1327 (2003).

37. G. Choudhuri, S. Chakraborty, D. Srivastava, and G. Dey, *Results in Phys.*, **3**: 7 (2013).
38. D. O. Kharchenko, V. O. Kharchenko, I. O. Lysenko, and I. A. Shuda, *Physica A: Statistical Mechanics and Its Applications*, **486**: 497 (2017).
39. D. O. Kharchenko, V. O. Kharchenko, Y. Ovcharenko, O. Lysenko, I. A. Shuda, L. Wu, and R. Pan, *Cond. Matter Phys.*, **21**: 13002 (2018).
40. D. O. Kharchenko, V. O. Kharchenko, A. I. Bashtova, V. V. Kupriienko, and L. Wu, *J. Applied Phys.*, **129**: 035104 (2021).
41. A. Onuki, *Phase Transition Dynamics* (Cambridge: Cambridge University Press: 2002).
42. D. O. Kharchenko, O. M. Shchokotova, V. O. Kharchenko, V. V. Kupriienko, S. Kokhan, X. Wu, and L. Wu, *Radiation Effects and Defects in Solids*, **175**: 602 (2020).
43. S. Rokkam, A. El-Azab, P. Millett, and D. Wolf, *Modelling Simulation Mater. Sci. Eng.*, **17**: 064002 (2009).
44. Z. Z. Li, Y. H. Li, D. Terentyev, N. Castin, A. Bakaev, G. Bonny, Z. Yang, L. Liang, H. B. Zhou, F. Gao, and G.-H. Lu, *Acta Mater.*, **219**: 117239 (2021).
45. M. R. Tonks, A. Cheniour, and L. Aagesen, *Computational Mater. Sci.*, **147**: 353 (2018).
46. M. R. Tonks and L. K. Aagesen, *Annual Rev. Mater. Res.*, **49**: 79 (2019).
47. A. Basak and V. I. Levitas, *Acta Mater.*, **189**: 255 (2020).
48. A. Basak and V. I. Levitas, *Computer Methods Applied Mech. Eng.*, **343**: 368 (2019).
49. S. B. Biner, *Programming Phase-Field Modelling* (Springer: 2017).
50. N. Saunders and A. P. Miodownik, *CALPHAD (Calculation of Phase Diagrams): a Comprehensive Guide* (Elsevier: 1998).
51. A. T. Dinsdale, *Calphad*, **15**: 317 (1991).
52. V. O. Kharchenko, T. Xin, L. Wu, D. O. Kharchenko, V. V. Kupriienko, and I. O. Shuda, *Modelling Simulation Mater. Sci. Eng.*, **30**, No. 7: 075006 (2022).
53. V. O. Kharchenko, X. Kong, T. Xin, L. Wu, O. M. Shchokotova, D. O. Kharchenko, and S. V. Kokhan, *Phys. Scr.*, **98**: 03571 (2023).
54. P. C. Hohenberg and B. I. Halperin, *Rev. Modern Phys.*, **49**: 435 (1977).
55. J. D. Gunton, M. San Miguel, and P. S. Sahni, *Phase Transitions and Critical Phenomena* (Eds. C. Domb and J. L. Lebowitz) (London: Academic Press: 1983), vol. 8, p. 269.
56. Y. Wang, L. Q. Chen, and A. G. Khachaturyan, *Computer Simulation in Materials Science Nano/Meso/Macroscopic Space and Time Scales* (Eds. H. O. Kirchner, K. P. Kubin, and V. Pontikis) (Dordrecht: Kluwer Academic Publishers: 1996), p. 325.
57. Y. Wang and L. Chen, *A Current Protocols* (New York: John Wiley & Sons: 2000).
58. K. Wu, J. Morral, and Y. Wang, *Acta Mater.*, **49**: 3401 (2001).
59. C. Huang, M. O. de La Cruz, and B. Swift, *Macromolecules*, **28**: 7996 (1995).
60. A. Onuki, *Phys. Rev. E*, **68**: 061502 (2003).
61. A. Minami and A. Onuki, *Phys. Rev. B*, **70**: 184114 (2004).
62. A. Minami and A. Onuki, *Phys. Rev. B*, **72**: 100101 (2005).
63. A. Onuki, A. Furukawa, and A. Minami, *Pramana*, **64**: 661 (2005).
64. A. Minami and A. Onuki, *Acta Mater.*, **55**: 2375 (2007).
65. S. Hu and L. Chen, *Acta Mater.*, **49**: 1879 (2001).

66. A. Turkin and A. Bakai, *J. Nuclear Mater.*, **358**: 10 (2006).
67. T. Korhonen, M. J. Puska, and R. M. Nieminen, *Phys. Rev. B*, **51**: 9526 (1995).
68. F. Legrain and S. Manzhos, *AIP Adv.*, **6**: 045116 (2016).
69. W. Wolfer, *Comprehensive Nuclear Mater.*, **1**: 1 (2012).
70. E. Fisher and C. Renken, *Phys. Rev.*, **135**: A482 (1964).
71. Y. J. Hao, L. Zhang, X. R. Chen, Y. H. Li, and H. L. He, *J. Phys.: Cond. Matter*, **20**: 235230 (2008).
72. G. Simmons and H. Wang, *Single Crystal Elastic Constants and Calculated Aggregate Properties* (Cambridge: MIT Press: 1971).
73. S. Vaboya and G. Kennedy, *J. Phys. Chem. Solids*, **31**: 2329 (1970).
74. G. Choudhuri, S. Chakraborty, D. Srivastava, and G. Dey, *Results in Phys.*, **3**: 7 (2013).
75. A. C. Jain, P. A. Bur, and D. R. Trinkle, *Phys. Rev. Mater.*, **3**: 033402 (2019).
76. F. Christien and A. Barbu, *J. Nuclear Mater.*, **346**: 272 (2005).
77. L. Q. Chen and J. Shen, *Computer Phys. Communications*, **108**: 147 (1998).
78. J. Ramos and C. Canuto, *Applied Mathematical Modelling* (Springer-Verlag: 1988).
79. I. M. Lifshitz and V. V. Slyozov, *J. Phys. Chem. Solids*, **19**: 35 (1961).
80. C. Wagner, *Z. Elektrochem.*, **65**: 581 (1961).
81. J. A. Marqusee and J. Ross, *J. Chem. Phys.*, **80**: 536 (1984).
82. A. Lehtinen, L. Laurson, F. Granberg, K. Nordlund, and M. J. Alava, *Sci. Rep.*, **8**: 1 (2018).
83. V. Serbenta, N. Skripnyak, V. Skripnyak, and E. Skripnyak, *AIP Conf. Proc.*, **1909**: 020190 (2017).
84. M. Horstemeyer, S. Plimpton, and M. Baskes, *Acta Mater.*, **49**: 4363 (2001).
85. Z. Liu, X. You, and Z. Zhuang, *Int. J. Solids Structures*, **45**: 3674 (2008).
86. Y. Guo, Z. Zhuang, X. Li, and Z. Chen, *Int. J. Solids Structures*, **44**: 1180 (2007).
87. S. J. Oh, C. Jang, J. H. Kim, and Y. H. Jeong, *Mater. Sci. Eng. A*, **528**: 3771 (2011).
88. C. Lemaignan, *Comprehensive Nuclear Mater.*, **2**: 217 (2012).
89. P. Zhang, X. Hu, G. Sun, B. Gao, and B. Xu, *Mater. Sci. Forum*, **944**: 99 (2019).
90. S. Neogy, D. Srivastava, J. K. Chakravartty, G. K. Dey, and S. Banerjee, *Metall. Mater. Trans. A*, **38**: 485 (2007).
91. C. Song, Z. Zou, Z. Yan, X. Yao, F. Liu, Y. Yang, M. Yan, and C. Han, *Virtual Phys. Prototyping*, **18**: e2189597 (2020).
92. Z. H. Feng, C. Q. Xia, X. J. Jiang, S. G. Liu, X. Zhang, X. Y. Zhang, M. Z. Ma, and R. P. Liu, *Mater. Sci. Eng. A*, **677**: 393 (2016).
93. Y. Liu, Z. Wu, W. Gao, L. Zhao, Y. Song, Y. Chen, H. Luo, Q. Wang, L. Yang, L. Zeng, X. Zhang, and X. Ding, *J. Mater. Research Technol.*, **23**: 3570 (2023).

PACS numbers: 06.60.Sx, 07.30.Bx, 61.72.Hh, 61.72.sm, 62.20.F-, 66.30.jp, 81.40.Lm

Дослідження в процесі дегазації впливу температури на зміну форми консолі зі стопу паладій–Гідроген в α -області системи Pd–H

О. М. Любименко

*Донецький національний технічний університет,
вул. Потебні, 56,
43018 Луцьк, Україна*

В роботі описано та проаналізовано відеозаписи експерименту щодо зміни форми консолі зі стопу α -PdH_n в інтервалі температур від 110°C до 350°C під час дегазації камери водневої установки та консолі, коли тиск водню складав 0,03 МПа, 0,09 МПа, 0,15 МПа. Консоль з одного боку було покрито мідною плівкою товщиною у 0,75 мкм, яка не пропускає водень та не впливає на величину формозмінення. Насичення паладійової консолі до стопу α -PdH_n проводили у камері за постійної температури експерименту. Далі одержаний стоп витримували в ізотермічних умовах, після чого проводили односторонню дегазацію консолі. Вперше експериментально зафіксовано, що за дегазації та зміні тиску на $\Delta P_{H_2} = 0,03, 0,09, 0,15$ МПа величина максимальних вигинів для консолі збільшується та сягає максимального значення в області температур у 220–280°C. Встановлено, що за дегазації водню з камери для консолі зі стопів α -PdH_n вигин розвивається у два різних часових етапи. Перший етап триває дуже короткий час (9–30 секунд), характеризується швидким досягненням максимального

Corresponding author: Olena Mykolayivna Lyubymenko
E-mail: aaaauthor@gmail.ua

*Donetsk National Technical University,
56 Potebny Str.,
UA-43018 Lutsk, Ukraine*

Citation: O. M. Lyubymenko, Study of the Effect of Temperature on the Change in Shape of a Cantilever Made of Palladium–Hydrogen Alloy in the α -Phase of the Pd–H System during Degassing, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, 47, No. 17: 1171–1184 (2025). DOI: [10.15407/mfint.47.11.1171](https://doi.org/10.15407/mfint.47.11.1171)

© Publisher PH “Akadempriodyka” of the NAS of Ukraine, 2025. This is an open access article under the CC BY-ND license (<https://creativecommons.org/licenses/by-nd/4.0>)

вигину консолі. Другий етап триває значно довше (понад 100 секунд) і відзначається утворенням плато тривалістю від 3 до 30 с і зворотнім розпрямленням консолі. Під час другого етапу консоль повертається у вихідний стан або досягає стаціонарного стану з мінімальним відхилом від початкового положення. Також зафіксовано, що ступінь оборотности вигину консолі під час дегазації збільшується зі зростанням концентрації Гідроґену в стопі $\alpha\text{-PdH}_n$. Визначено, що внутрішні водневі концентраційні напруження, які виникають за дегазації Гідроґену зі стопів $\alpha\text{-PdH}_n$, у деяких випадках перевищують пружні характеристики стопу $\alpha\text{-PdH}_n$ (200 МПа) і знаходяться в інтервалі від 62 до 370 МПа. Процес формування максимального вигину консолі в процесі дегазації для стопів $\alpha\text{-PdH}_n$ зумовлено дифузійним транспортом Гідроґену, перерозподілом внутрішніх напружень у консолі за її вигину (розпрямлення) та відповідною перебудовою концентраційного поля Гідроґену, що змінює внутрішні умови дифузійного транспорту Гідроґену в шари стопу $\alpha\text{-PdH}_n$.

Ключові слова: паладій, стоп $\alpha\text{-PdH}_n$, дегація, концентрація, гідроґенові напруження.

The paper describes and analyses the video recordings of the experiment for changing the shape of the $\alpha\text{-PdH}_n$ alloy cantilever in the temperature range from 110°C to 350°C during degassing of the hydrogen installation chamber and the cantilever, when the hydrogen pressure is of 0.03 MPa, 0.09 MPa, 0.15 MPa. The cantilever is covered on one side with a copper film with a thickness of 0.75 μm , which does not allow hydrogen to pass through and does not affect the size of the shape change. Saturation of the palladium cantilever to the $\alpha\text{-PdH}_n$ alloy is carried out in a chamber at a constant temperature of the experiment. Next, the obtained alloy is kept in isothermal conditions, after which one-sided degassing of the cantilever is carried out. For the first time, it is experimentally recorded that, during degassing and changing the pressure by $\Delta P_{\text{H}_2} = 0.03, 0.9, 0.15$ MPa, the value of the maximum bends for the cantilever increases and reaches its maximum value in the temperature range of 220–280°C. As established, during degassing of hydrogen from a chamber for a cantilever made of $\alpha\text{-PdH}_n$ alloys, the bending develops at two different time stages. The first stage lasts for a very short time (9–30 seconds) and is characterized by the rapid achievement of the maximum bending of the cantilever. The second stage lasts much longer (more than 100 seconds) and is characterized by the formation of a plateau lasting from 3 to 30 seconds and the reverse straightening of the cantilever. During the second stage, the cantilever returns to its initial state or reaches a stationary state with minimal deviation from the initial position. As also recorded, the degree of reversibility of cantilever bending during degassing increases with increasing hydrogen concentration within the $\alpha\text{-PdH}_n$ alloy. As determined, the internal hydrogen concentration stresses, which occur during hydrogen degassing from $\alpha\text{-PdH}_n$ alloys, in some cases exceed the elastic characteristics of the $\alpha\text{-PdH}_n$ alloy (200 MPa) and are in the range from 62 to 370 MPa. The process of forming the maximum bending of the cantilever during the degassing process for $\alpha\text{-PdH}_n$ alloys is due to the diffusion transport of hydrogen, the redistribution of internal stresses in the cantilever during its bending (straightening), and the corresponding restructuring of the hydrogen concentration field, which

changes the internal conditions for the diffusion transport of hydrogen into the layers of the α -PdH_n alloy.

Key words: palladium, α -PdH_n alloy, degassing, concentration, hydrogen stresses.

(Отримано 24 липня 2024 р.; остаточн. варіант — 14 жовтня 2024 р.)

1. ВСТУП

Система паладій-Гідроґен (Pd-H) є основним моделем для вивчення процесів взаємодії металів з воднем завдяки високій здатності паладію до вбирання та десорбції Гідроґену [1–3]. Одним з ключових аспектів вивчення цієї системи є дослідження процесів дегазації, тобто видалення Гідроґену з металу, що має істотне значення для розуміння механізмів, які лежать в основі Гідроґенової дифузії та взаємодії в металі [4–5]. Особливий інтерес становить α -область системи Pd-H, де відбуваються оборотні структурні зміни, що впливають на фізичні та механічні властивості матеріалу [6–7].

На кінетику й ефективність видалення Гідроґену з металу в процесі дегазації стопу паладій-Гідроґен в α -області впливає температура. Відомо, що температурні зміни можуть істотно змінювати рівноважну концентрацію Гідроґену, дифузійні характеристики стопу [8, 9]. Підвищення температури, як правило, приводить до підвищення дифузійної рухливості атомів Гідроґену, що сприяє більш швидкій та ефективній дегазації. Проте, одночасно з цим, підвищення температури може викликати додаткові напруження та деформації в металі, що ускладнює процеси дегазації [10–14].

Мета даної роботи полягає в дослідженні впливу температури на процес дегазації стопу паладій-Гідроґен в α -області. Аналізуються кінетичні характеристики процесу зміни форми консолі зі стопу α -PdH_n, який відбувається під час дегазації в інтервалі температур від 110°C до 350°C та за тиску водню в камері у 0,03 МПа, 0,09 МПа, 0,15 МПа.

2. МЕТОДИКА ДОСЛІДЖЕННЯ Й ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНІ РЕЗУЛЬТАТИ

Для проведення експериментів використовували модернізовану воднево-вакуумну установку (ВВУ) [15]. Зразки у формі паладійових консолей (68×5,5×0,27 мм) чистотою у 99,9%, які з одного боку електролітично покривали мідною плівкою товщиною у 0,75 мкм, яка не пропускає водень і не впливає на величину формозмінення. Далі ці зразки нагрівали в камері воднево-вакуумної установки до температури експерименту, витримували упродовж 30 хвилин для

зменшення термічних напружень. Далі проводили насичення консолей з чистого паладію до ступу $\alpha\text{-PdH}_n$, де n — певна концентрація Гідрогену в стопі за постійного тиску в камері воднево-вакуумної установки. Далі одержаний стоп витримували в ізотермічних умовах для зняття концентраційних напружень, після чого проводили односторонню дегазацію консолі.

Було виконано серію експериментів в інтервалі температур від 110°C до 350°C із дегазацією паладійової консолі зі ступу $\alpha\text{-PdH}_n$, де n змінюється для кожного ступу в залежності від температури за постійного тиску водню в камері $P_{\text{H}_2} = 0,03 \text{ МПа}$. Встановлено часові залежності формозмінення паладійової консолі (рис. 1).

З рисунка 1 видно, що процес дегазації консолі зі ступу $\alpha\text{-PdH}_n$ здійснюється у два часових етапи, як і насичення консолі [16]. Для всіх температур (рис. 1, *a*, *б*, *в*) на першому етапі консоль швидко вигинається відразу від початку дегазації Гідрогену з камери воднево-вакуумної установки.

Водночас, коли на манометрі показано зменшення тиску до $1,33 \text{ Па}$ (за $2,38 \text{ с}$ — 170°C , $1,66 \text{ с}$ — 240°C , $1,80 \text{ с}$ — 320°C , відповідно, рис. 1, *a*, *б*, *в*), вигин консолі у всіх випадках досягає експериментально помітної величини та продовжує збільшуватися до досягнення максимального значення, а потім спостерігається плато упродовж від 3 с (для 320°C) до 30 секунд (рис. 1, *a*, ділянка *d–f* для температури у 170°C та рис. 1, *б*, ділянка *k–l* для 240°C) і далі починається другий, більш тривалий етап розпрямлення пластини.

Розглянемо більш детально один з експериментів за $T = 170^\circ\text{C}$; так, після того, як за показаннями на манометрі відбулося зменшення тиску за $2,38 \text{ с}$ до $1,33 \text{ Па}$, вигин пластини продовжує зростати та сягає свого максимального значення $Y_{\text{max}} = -0,98 \text{ мм}$ за 32 с від моменту початку дегазації камери (позначено буквою *d* на рис. 1, *a*). Далі спостерігаємо утворення плато (ділянка *d–f* на

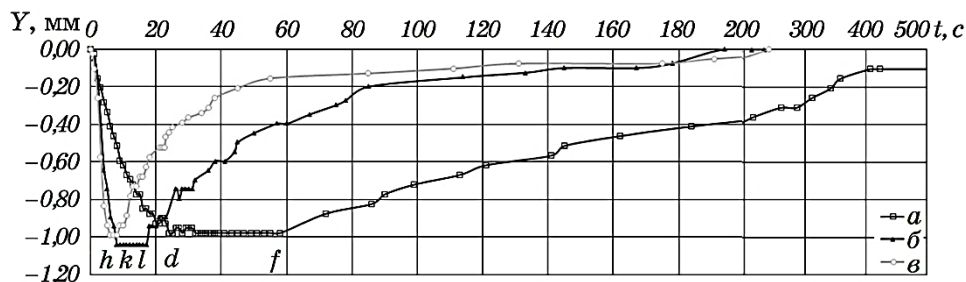


Рис. 1. Часові залежності формозміни паладійової консолі за $P_{\text{H}_2} = 0.03 \text{ МПа}$ і температур у 170°C (*a*), 240°C (*б*) і 320°C (*в*).

Fig. 1. Time dependences of the change in shape of the palladium cantilever at $P_{\text{H}_2} = 0.03 \text{ MPa}$ and temperatures of 170°C (*a*), 240°C (*б*), and 320°C (*в*).

рис. 1, а), а консоль у незмінних умовах упродовж 26 с знаходиться у вигнутому максимальному положенні. Далі консоль починає розпрямлятися, а стріла вигину зменшується. За температури у 170°C цей другий етап є довшим за перший етап у 34 рази (див. рис. 1, а). Через 2040 с від початку експерименту консоль досягає стаціонарного стану $Y_{\text{ст}} = -0,08$ мм, який за подальшої тривалої витримки у 1000 с не змінюється (рис. 1, а).

За 240°C і 320°C (рис. 1, б, в) закономірності часової залежності формозміни пластини якісно подібні до описаних вище для 170°C (рис. 1, а), однак кількісні характеристики формозміни виявляються сильно залежними від температури.

Максимальний вигин пластини за 240°C дорівнює $-1,09$ мм, а за 320°C максимальний вигин $Y_{\text{max}} = -0,99$ мм. Але слід відзначити, що і тривалість плато зменшується; так, за 240°C — 9 с (рис. 1, б, ділянка $k-l$ для 240°C), а за 320°C — 3 с (рис. 1, в, точка h).

Час досягнення максимального вигину зі зростанням температури зменшується за 240°C і становить 8 с, а за 350°C — 6 с.

Результати експериментів для дегазації стопів $\alpha\text{-PdH}_n$, коли тиск водню в камері воднево-вакуумної установки — $0,03$ МПа, узагальнено в табл. 1, куди включено вищеописані експерименти за 170 , 240 і 320°C . Ще треба відзначити, що зі зростанням температури другий етап формозмінення змінюється; так, за 240°C він більше першого у 87 разів, а за 350°C другий довше в 22 рази, і зразок повертається в початковий стан, а залишковий вигин дорівнює 0 мм.

У всьому інтервалі температур від 110°C до 350°C залишковий вигин консолі виявляє цікаву тенденцію і зі зростанням температури зменшується. Так, за 150°C він становить $Y_{\text{ст}} = -0,09$ мм, за 170°C — $0,08$ мм, за 280°C — $0,02$ мм, а за 350°C — 0 мм. Проте за всіх інших температур в інтервалі від 110°C до 350°C залишковий вигин консолі складає 0 мм і виявляється повністю оборотнім.

Отже, описані вище експерименти виявили цікаві тенденції впливу температури на формозмінення консолі зі стопу $\alpha\text{-PdH}_n$ під час дегазації камери ВВУ.

Другу серію експериментів (табл. 2) під час дегазації камери ВВУ з тиском у $0,09$ МПа і консолі зі стопу $\alpha\text{-PdH}_n$ було виконано в інтервалі температур від 170°C до 350°C .

Експерименти за деяких температур (280°C) повторювали кілька разів для визначення похибки експерименту, яка знаходиться в припустимих межах, але водночас виявили і вплив часу дегазації на вигин консолі. Необхідно відзначити, що зі збільшенням часу відкачування водню з камери установки величина вигину зменшується.

Третю серію експериментів (табл. 3) з дослідження дегазації консолі зі стопу $\alpha\text{-PdH}_n$ було проведено за тиску водню в камері ВВУ у $0,15$ МПа.

ТАБЛИЦЯ 1. Умови та результати дегазації консолі зі ступу α -PdH_n за тиску в камері у 0,03 МПа.

TABLE 1. Conditions and results of degassing of the α -PdH_n-alloy cantilever at a chamber pressure of 0.03 МПа.

№	T, °C	n, [H/Pd]	$\Delta\tau_d$, s	$\Delta\tau_{\max}$, s	$Y_{\max}$, mm	$Y_{\text{ст}}$, mm	$\Delta\tau_{\text{ст}}$, s	$t_{\text{дод}}$, s	$D \cdot 10^{-6}$, $\text{см}^2/\text{с}$	σ , МПа
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
1	110	0,0184	2,61	121	-0,63	0	2100	200	2,71	153,9
2	130	0,0172	0,94	18	-0,84	0	1800	300	3,95	143,9
3	150	0,0160	3,19	48	-1,02	-0,09	840	900	5,55	133,8
4	170	0,0146	1,8	34	-1,03	-0,08	2580	900	7,56	122,1
5	200	0,0129	2,11	16	-1,02	0	300	200	11,4	107,6
6	220	0,0117	2,74	14	-1,04	0	150	200	14,7	97,9
7	240	0,0105	1,66	8	-1,09	0	679	200	18,5	87,8
8	260	0,0097	2,11	8	-1,05	0	240	200	22,8	81,4
9	280	0,0090	2,7	10	-0,99	-0,02	360	600	27,8	75,3
10	300	0,0081	2,83	6	-0,94	0	684	200	33,3	68,1
11	320	0,0074	2,38	7	-0,93	0	240	300	39,5	61,6
12	350	0,0062	11,7	13	-0,75	0	285	300	50,0	52,1

ТАБЛИЦЯ 2. Умови та результати дегазації консолі зі ступу α -PdH_n за тиску в камері у 0,09 МПа.

TABLE 2. Conditions and results of degassing of the α -PdH_n-alloy cantilever at a chamber pressure of 0.09 МПа.

№	T, °C	n, [H/Pd]	$\Delta\tau_d$, s	$\Delta\tau_{\max}$, s	$Y_{\max}$, mm	$Y_{\text{ст}}$, mm	$\Delta\tau_{\text{ст}}$, s	$t_{\text{дод}}$, s	σ , МПа
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
1	170	0,02998	9,9	29	-1,51	-0,04	2340	300	250,8
2	200	0,0243	7,6	24	-1,61	-0,04	1776	780	203,2
3	240	0,019	7,8	11	-1,55	-0,02	2100	240	158,9
4	280	0,0162	3	10	-1,46	0	1680	180	135,5
5	280	0,0162	8	10	-1,61	-0,05	1740	360	135,5
6	280	0,0162	8,4	12	-1,52	-0,02	1860	300	135,5
7	320	0,0131	3	5	-1,24	-0,03	2520	300	109,6
8	350	0,0111	6,8	13	-1,02	0	1140	180	92,8

ТАБЛИЦЯ 3. Умови та результати дегазації консолі зі стопу α -PdH_n за тиску в камері у 0,15 МПа.**TABLE 3.** Conditions and results of degassing of the α -PdH_n-alloy cantilever at a chamber pressure of 0.15 МПа.

№	$T, ^\circ\text{C}$	$n, [\text{H/Pd}]$	$\Delta\tau_{\text{д}}, \text{s}$	$\Delta\tau_{\text{max}}, \text{s}$	$Y_{\text{max}}, \text{mm}$	$Y_{\text{ст}}, \text{mm}$	$\Delta\tau_{\text{ст}}, \text{s}$	$t_{\text{дод}}, \text{s}$	σ, MPa
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
1	200	0,0353	1,5	15	-2,17	-0,03	1800	660	295,2
2	240	0,026	6,9	10	-2,18	-0,03	1740	540	217,5
3	280	0,022	5	15	-2,22	0	1500	300	184,0
4	280	0,022	13,9	14	-2,1	-0,05	918	960	184,0
5	320	0,01743	4,6	11	-1,82	-0,03	1440	600	145,8
6	350	0,015	3	10	-1,61	0	600	600	125,5

Як показує аналіза експериментальних результатів, узагальнених у табл. 1–3, вищеописаний вплив температури на формозмінення консолі підтверджується для $P_{\text{H}_2} = 0,03, 0,09, 0,15$ МПа.

Відзначимо далі найбільш значущі закономірності впливу температури, який виник у процесі дегазації паладійової консолі зі стопу α -PdH_n і супроводжувався формозміненням консолі.

Як видно з табл. 1–3 (колонки 3 і 4), на першому етапі процесу дегазації Гідрогену зі зростанням температури час досягнення максимального вигину t_{max} сильно зменшується, а величина Y_{max} змінюється за екстремальним законом (рис. 2).

З рисунка 2 бачимо, що найбільший вигин консолі зі стопу α -PdH_n за різного вмісту Гідрогену знаходиться в інтервалі для $P_{\text{H}_2} = 0,03$ МПа за $\cong 200^\circ\text{C}$ і складає $Y_{\text{max}} = -1,1$ мм, за $P_{\text{H}_2} = 0,09$ МПа $Y_{\text{max}} = -1,61$ мм для 280°C , а для тиску $P_{\text{H}_2} = 0,15$ МПа $Y_{\text{max}} = -2,22$ мм за температури у 280°C .

Часова залежність розпрямлення вигнутої консолі на другому етапі насичення Гідрогеном із зростанням температури також знає істотних змін.

За низьких температур залишковий стаціонарний вигин ($Y_{\text{ст}}$, колонка 6 в табл. 1–3) консолі становить не більше 9% від величини максимального вигину (Y_{max}). Цікаво, що він зберігається незмінним упродовж дуже тривалого часу ($t_{\text{дод}}$, колонка 8 в табл. 1–3), що видно з рис. 1 і підтвердилося в експериментах, узагальнених в табл. 1–3.

В цілому, за підвищених температур (320 – 350°C) час повної формозміни (вигин і розпрямлення) консолі виявляється достатньо малим ($t_{\text{ст}}$, колонка 7 в табл. 1–3). Так, для $P_{\text{H}_2} = 0,03$ МПа і $T = 220^\circ\text{C}$

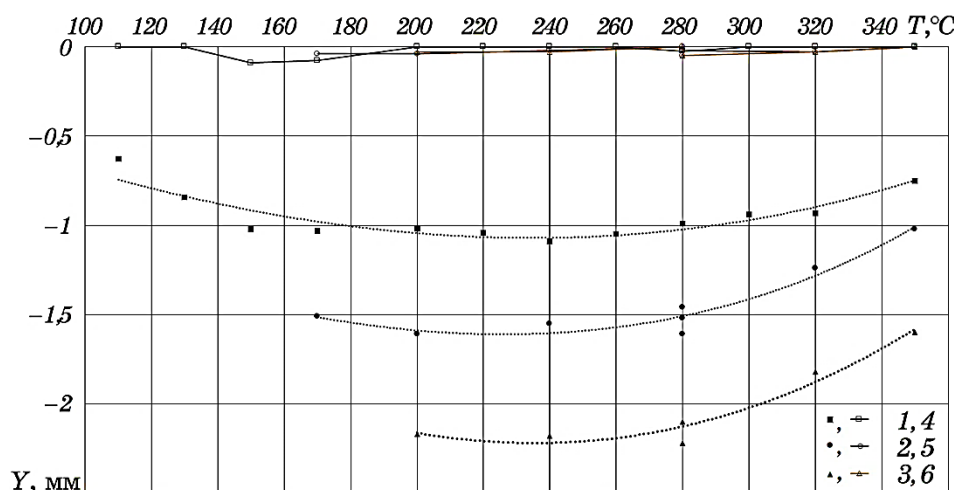


Рис. 2. Вплив температури на величину максимального (1, 2, 3) й остаточного вигину (4, 5, 6) консолі зі ступу α -PdH_n для $P_{H_2} = 0,03$ МПа (1, 4), 0,09 МПа (2, 5), 0,15 МПа (3, 6).

Fig. 2. The effect of temperature on the value of the maximum (1, 2, 3) and final bending (4, 5, 6) of an α -PdH_n-alloy cantilever at $P_{H_2} = 0.03$ MPa (1, 4), 0.09 MPa (2, 5), 0.15 MPa (3, 6).

пластина вигинається і розпрямляється всього за 150 с (табл. 1).

Дуже важливий експериментальний факт (табл. 1–3) полягає в тому, що з підвищенням температури оборотність явища вигину пластини зростає і за 300–350 °C явище стає майже повністю оборотнім у межах точности використовуваної методики.

Обговоримо далі описані вище експериментальні дані, спираючись на сучасні знання про систему паладій–Гідроген.

3. ОБГОВОРЕННЯ

Відомо, що з утворенням ступу α -PdH_n втілені атоми Гідрогену спричиняють розширення кристалічної ґратниці металу, що зумовлює автолокалізацію Гідрогену поблизу поверхні металу, і тому Гідроген поступово проникає вглиб металу, залишаючись переважно в приповерхневому шарі. За дегазації консолі зі ступу α -PdH_n, який не піддавався фазовим перетворенням, та який був витриманий в середовищі водню для рівномірного розподілення Гідрогену по кристалічній ґратниці металу, спостерігаємо, що спершу з металу «евакууються» атоми Гідрогену з поверхневого шару, а потім атоми з наступних шарів переходять на вільні місця в кристалічній ґратниці в поверхневий шар, звідки десорбувався Гідроген.

Тому градієнти концентрації Гідрогену та відповідні градієнти дилатації кристалічної ґратниці, що виникають під час дегазації стопу, створюють зворотню дифузію Гідрогену, спрямовану проти дифузійного потоку, зумовленого градієнтом концентрації (Фікова дифузія), і сприяють перенесенню Гідрогену проти градієнта його концентрації.

Під час проведення експериментів спостерігаємо на першому етапі дегазації утворення плато різною тривалістю в залежності від температури експерименту, що характеризує встановлення динамічної рівноваги між дифузійними Фіковими потоками та зворотною дифузією і, відповідно, експериментально спостереженої термо-баро-пружної-дифузійної (ТБПД) рівноваги. В результаті ТБПД-рівноваги припиняється спрямоване перенесення Гідрогену між областями металу з різною концентрацією Гідрогену.

На основі наведених знань про систему метал-Гідроген у дослідженні було розроблено нові наукові концепції щодо явища формозмінення металу за його неоднорідної дегазації.

За дегазації Гідрогену зі стопу $\alpha\text{-PdH}_n$ у металі формується тимчасовий автолокалізований градієнтний матеріал «метал-Гідроген», що приводить до виникнення Гідрогенових концентраційних напружень.

Зазначимо, що в процесі формозмінення завжди відбуваються взаємозалежні та взаємозумовлені зміни напруженого стану консолі, з одного боку, та концентраційного розподілу розчиненого Гідрогену, з іншого. Ці пов'язані процеси, без сумніву, сильно впливають на кінетику та величину вигину консолі. На нашу думку, саме в цьому полягає суть фізичної складової механізму досліджуваного формозмінення консолі.

Експериментальні результати цієї роботи надають додаткові можливості для феноменологічної аналізи особливостей формозмінення консолі під час дегазації. Зокрема, представляє інтерес встановлена й описана вище експериментальна закономірність залежності максимального вигину консолі від температури за постійному тиску водню в камері під час дегазації. Як показано в роботі [16], два чинники головним чином визначають величину максимального вигину пластини.

Перший чинник — це рівноважна розчинність Гідрогену в паладії, яка визначає максимальний вигин консолі та його залежність від температури для стопу $\alpha\text{-PdH}_n$.

Другим важливим фізичним чинником вигину консолі є коефіцієнт дифузії Гідрогену в паладії. Саме коефіцієнт дифузії Гідрогену визначає формування тимчасового автолокалізованого шару градієнтного стопу $\alpha\text{-PdH}_n$ і, таким чином, визначає товщини шарів 1 (паладій з Гідрогеном) і 2 (чистий паладій), сформованих до моменту досягнення максимального вигину консолі.

Отже, є всі підстави вважати, що ці два чинники, — рівноважна розчинність Гідроґену в паладії та його коефіцієнт дифузії, — головним чином визначають величину максимального вигину консолі.

У зв'язку з цим є актуальним порівняння температурних залежностей максимального вигину пластини з температурними залежностями коефіцієнта дифузії та рівноважної концентрації Гідроґену в паладії за наших умов експериментальних тисків.

На рисунку 2 узагальнено описані вище експериментальні дані (див. табл. 1 і 2) щодо температурної залежності максимальних вигинів ($Y_{\max}$) паладійової консолі для $P_{\text{H}_2} = 0,03$ МПа (крива 1), $P_{\text{H}_2} = 0,09$ МПа (крива 2), $P_{\text{H}_2} = 0,15$ МПа (крива 3). Видно, що в трьох випадках спостерігається екстремальна залежність $Y_{\max} = f(T)$. Водночас екстремум кривої 2 (для $P_{\text{H}_2} = 0,09$ МПа) дещо зміщений у бік вищих температур порівняно з кривою 1 (для $P_{\text{H}_2} = 0,03$ МПа).

З аналізу даних одержуємо рівняння залежності максимального вигину від температури для $P_{\text{H}_2} = 0,03$ МПа:

$$Y_{\max} = -8 \cdot 10^{-8} \cdot T^3 + 8 \cdot 10^{-5} \cdot T^2 - 0,0236 \cdot T + 1,0472,$$

де T — температура [$^{\circ}\text{C}$], з величиною вірогідності апроксимації $R^2 = 0,9074$.

Для $P_{\text{H}_2} = 0,09$ МПа

$$Y_{\max} = 1 \cdot 10^{-10} \cdot T^4 + 9 \cdot 10^{-8} \cdot T^3 + 5 \cdot 10^{-5} \cdot T^2 + 0,0157 \cdot T$$

з величиною вірогідності апроксимації $R^2 = 0,9395$.

Для $P_{\text{H}_2} = 0,15$ МПа

$$Y_{\max} = 3 \cdot 10^{-8} \cdot T^3 + 3 \cdot 10^{-5} \cdot T^2 - 0,0174 \cdot T$$

з величиною вірогідності апроксимації $R^2 = 0,953$.

На рисунку 3 узагальнено дані про коефіцієнти дифузії Гідроґену в паладії (крива 4) та значення рівноважної розчинності Гідроґену в паладії для $P_{\text{H}_2} = 0,03$ МПа (крива 1), $P_{\text{H}_2} = 0,09$ МПа (крива 2) та $P_{\text{H}_2} = 0,15$ МПа (крива 3).

Порівнюючи дані, представлені на рис. 2 та рис. 3, можна чітко побачити, що саме спільна дія цих двох чинників, — D та n , — зумовлює екстремальну температурну залежність максимального вигину ($Y_{\max}$) консолі за її односторонньої дегазації. Водночас найбільші вигини консолі мають місце в діпазоні температур $220\text{--}280^{\circ}\text{C}$, де сумарна дія обговорюваних фізичних чинників (D , n) є максимальною.

Розглянемо тепер експериментальний факт про те, що формозмінення паладійової консолі є майже або повністю оборотнім. Очеви-

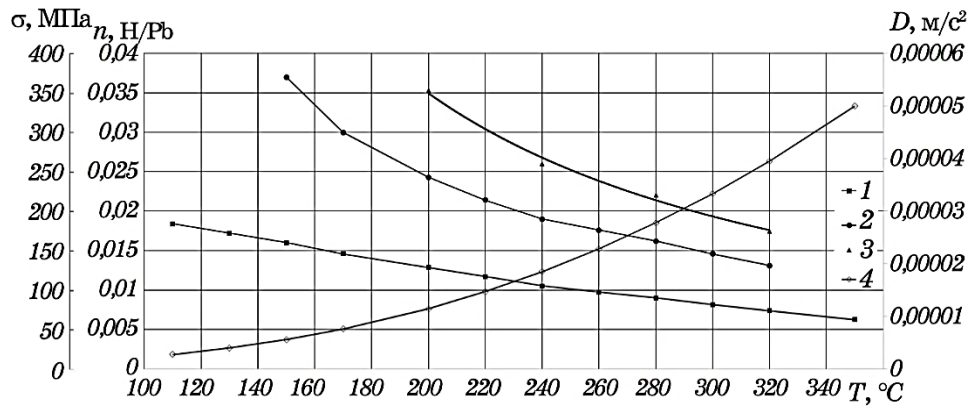


Рис. 3. Вплив температури на величину концентраційних напружень в консолі зі ступу α -PdH_n (1, 2, 3), рівноважну розчинність (1, 2, 3) і коефіцієнт дифузії Гідрогену в паладії (4) для $P_{H_2} = 0,03$ МПа (1), 0,09 МПа (2), 0,15 МПа (3).

Fig. 3. The influence of temperature on the magnitude of the concentration stresses in the cantilever made of the α -PdH_n alloy (1, 2, 3), the equilibrium solubility (1, 2, 3), and the diffusion coefficient of hydrogen in palladium (4) at $P_{H_2} = 0.03$ МПа (1), 0.09 МПа (2), 0.15 МПа (3).

дно, що повна оборотність явища вказує на реалізацію когерентного механізму вигину консолі.

Водночас під час вигину зберігається когерентна структура тимчасового градієнтного ступу α -PdH_n (шар 1), когерентна структура шару 2 (напружений паладій) і когерентна структура області з'єднання шарів 1 і 2. За реалізації когерентного механізму формозміни Гідрогенові концентраційні (ГК) напруження, що виникають у консолі у приповерхневих шарах пластини, виявляються у деяких випадках більшими за межу пружності паладію. Модуль градієнту концентрації Гідрогену $dC_H(x)/dh$ стає важливою характеристикою ступу α -PdH_n, який трансформується в процесі дегазації та постійно змінюється аж до утворення нового матеріалу — чистого паладію.

Цікаво проаналізувати величину пружних напружень, що виникають у консолі зі ступу α -PdH_n за дегазації і які прямо пропорційні концентрації Гідрогену в ступі α -PdH_n:

$$\sigma(x) = -\alpha E c_e, \quad (1)$$

де α — коефіцієнт, що дорівнює 0,068; E — модуль Юнга паладію ($E = 1,23 \cdot 10^5$ МПа) [17], $c_e = n$ — рівноважна концентрація для кожного ступу для заданих температури та тиску.

Розраховані напруження представлено на рис. 3 (криві 1, 2, 3) і у табл. 1–3 (колонка 10, 9) відповідно. Видно, що зі збільшенням максимального вигину можуть відбутися деформації у приповерхневих шарах паладійової консолі, які перевищують пружні характеристики ґрадієнтного стопу α -PdH_n (200 МПа) [17, 18] і знаходяться в інтервалі від 62 до 370 МПа. Проте вигин консолі в усіх експериментах майже повністю оборотний. Можна припустити, що на таку поведінку паладійової консолі впливають Гідрогеново-пружні напруження внаслідок перебігу явища надпластичності.

Це свідчить про те, що коли розглядаємо стоп метал–Гідроген, який містить дві атомові підсистеми (металеву підсистему і Гідрогенову підсистему втілення), дифузійні рухливості яких сильно різняться [12], то ми порівнюємо напруження для межі пружності для стопу паладій–Гідроген, які характерні для металеві підсистеми. А якщо враховувати те, що напруження, які виникають у консолі під час проведення експериментів, перевищують межу пропорційності, стає зрозуміло, що у стопах метал–Гідроген збільшується рухливість дислокацій, а сили міжатомової взаємодії атомів Паладію послаблюються в системі Pd–H [12].

Очевидно, що цей ґрадієнт контролюється дифузійним виведенням Гідрогену з об'єму металу до його поверхні та залежить від просторових і часових параметрів процесу Гідрогенової дегазації металу (температура, тиск газоподібного водню тощо). Саме ґрадієнт концентрації визначає характеристики та властивості тимчасового ґрадієнтного матеріалу метал–Гідроген, такі як ґрадієнти дилатації кристалічних ґратниць, ґрадієнти сил міжатомової взаємодії, механічні властивості, ґрадієнти Гідрогенових концентраційних напружень тощо.

Таким чином, явище вигину консолі зі стопу α -PdH_n за дегазації Гідрогену є проявом явища надпластичності і, на нашу думку, заслуговує систематичної уваги дослідників. А результати дослідження можуть мати важливе значення для розвитку нових матеріалів з поліпшеними властивостями для застосування в різних галузях, таких як зберігання водню, паливні елементи й інші високотехнологічні області.

4. ВИСНОВКИ

1. Проведено дослідження формозмінення закріпленої консолі розмірами 62×5,5×0,27 мм зі стопу α -PdH_n за її односторонньої дегазації у температурному інтервалі 110–350°C. Підтверджено, що у два етапи розвивається вигин консолі за дегазації стопів α -PdH_n. Перший етап триває дуже короткий час (9–30 секунд), характеризується швидким досягненням максимального вигину консолі. Другий етап триває значно довше (понад 100 секунд) і відзначається утво-

ренням плато тривалістю від 3 до 30 с й зворотнім розпрямленням консолі. Під час другого етапу консоль повертається у вихідний стан або досягає стаціонарного стану з мінімальним відхилом від початкового положення.

2. Вперше експериментально встановлено, що вигин консолі зі стопу α -PdH_n для тисків водню у камері $P_{H_2} = 0,03$ МПа, $P_{H_2} = 0,09$ МПа та $P_{H_2} = 0,15$ МПа, який відповідає рівноважній концентрації Гідрогену в паладії (n) за її односторонньої дегазації, змінюється за екстремальним законом і в інтервалі температур 220–280°C вигин сягає максимального значення. Показано, що максимальний вигин консолі визначається двома фундаментальними властивостями системи Pd–H, а саме, коефіцієнтом дифузії та рівноважною розчинністю Гідрогену в паладії.

3. Внутрішні Гідрогенові концентраційні напруження, які виникають за дегазації консолі зі стопів α -PdH_n, перевищують пружні характеристики ґрадієнтного стопу α -PdH_n (200 МПа) і знаходяться в інтервалі від 62 до 370 МПа, що підтверджує перебіг явища надпластичності.

4. Встановлені експериментальні закономірності формозміни консолі зі стопу α -PdH_n обговорено на основі фундаментальних особливостей систем метал–Гідроген, які полягають у тому, що за десорбції Гідрогену у металі виникають ґрадієнт дилатації кристалічної ґратниці та певний рівень Гідрогенових концентраційних напружень.

Автор вважає своїм приємним обов'язком висловити глибоку вдячність доценту М. В. Гольцовій за здійснення відеозапису та творчу співдружність.

ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА–REFERENCES

1. S. Yun and S. T. Oyama, *J. Membr. Sci.*, **375**, Nos. 1–2: 28 (2011).
2. S. C. Chen, C. C. Y. Hung, G. C. Tu, and M. H. Rei, *Int. J. Hydrogen Energy*, **33**, No. 7: 1880 (2008).
3. C. Wu, H. Lai, F. Wang, D. Wang, W. Gan, Y. She, and Z. Wang, *J. Alloys Compd.*, **997**: 174919 (2024).
4. H. Duncan and A. Lasia, *Electrochim. Acta*, **53**: 6845 (2008).
5. F. Vega, J. Fernandez, S. Elgueta, E. Cavaliere, L. Gavioli, and A. L. Cabrera, *Int. J. Hydrogen Energy*, **48**, No. 45: 17230 (2023).
6. W. H. Chen, P. C. Hsu, and B. J. Lin, *Int. J. Hydrogen Energy*, **35**, No. 11: 5410 (2010).
7. K. S. Rothenberger, A. V. Cugini, B. H. Howard, R. P. Killmeyer, M. V. Ciocco, B. D. Morreale, R. M. Enick, F. Bustamante, and I. P. Mardilovich, *J. Membr. Sci.*, **244**, Nos. 1–2: 55 (2004).
8. J. Wang, *Math. Proc. Cambridge Philos. Soc.*, **32**, No. 4: 657 (1936).
9. A. Li, W. Liang, and R. Hughes, *J. Membr. Sci.*, **149**, No. 2: 259 (1998).
10. B. D. Morreale, M. V. Ciocco, R. M. Enick, B. I. Morsi, B. H. Howard,

- A. V. Cugini, and K. S. Rothenberger, *J. Membr. Sci.*, **212**, Nos. 1–2: 87 (2003).
11. B. H. Howard, R. P. Killmeyer, K. S. Rothenberger, A. V. Cugini, B. D. Morreale, R. M. Enick, and F. Bustamante, *J. Membr. Sci.*, **241**, No. 2: 207 (2004).
12. G. Alefeld and S. Völkl, *Hydrogen in Metals* (Berlin: Springer Verlag: 1978).
13. F. A. Lewis, *Platinum Metals Rev.*, **26**, No. 4: 20 (1982).
14. V. A. Goltsov, *Progress in Hydrogen Treatment of Materials* (Donetsk: Kassiopeya Ltd.: 2001).
15. O. M. Lyubymenko, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **46**, No. 3: 251 (2024) (in Ukrainian).
16. E. N. Lyubimenko and O. A. Shtepa, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **43**, No. 12: 1639 (2021) (in Ukrainian).
17. E. P. Feldman and O. M. Lyubimenko, *Acta Mech.*, **234**: 1619 (2023).
18. G. I. Zhironov, V. A. Gol'tsov, G. E. Shatalova, and D. A. Glyakov, *Phys. Metals Metallogr.*, **101**: 93 (2006).

PACS numbers: 61.72.Ff, 68.37.Hk, 68.43.Mn, 68.60.Dv, 81.15.Cd, 81.40.Gh, 81.65.Kn

Cobalt-Based Alloy Coating for Protecting Titanium from Hydrogen Permeation

V. A. Dekhtyarenko^{*,**}, T. V. Pryadko^{*}, V. V. Kyrylchuk^{*},
M. S. Nizameyev^{*}, V. I. Bondarchuk^{*}

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

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

The microstructure and phase composition of a new-type protective coatings based on the Co–NbC system in as-deposited and annealed conditions are investigated with x-ray phase analysis and scanning electron microscopy. The coated titanium samples are annealed in a vacuum and in hydrogen atmosphere. Regardless of the atmosphere used, the protective coating is cracked during annealing, primarily due to the different coefficients of thermal expansion of the phases. An additional factor affecting this process is the decomposition of phases with a new phase formed in the coating during annealing, which is identified as aluminium oxide. As shown, the coating can withstand heating up to 500°C, but the exposure time should not exceed 20 min. Increasing the exposure time at this temperature (up to 120 min) lead to an active interaction of hydrogen with the substrate (titanium). As found out, the amount of hydrogen absorbed by the sample over the above-mentioned period of time is of $\cong 0.22$ wt.% at an average rate of $\cong 0.0025$ wt.%/min (for comparison, titanium iodide absorbs $\cong 1.40$ wt.% over the same period of time).

Corresponding author: Volodymyr Anatoliiovych Dekhtyarenko
E-mail: Devova@I.ua

Citation: V. A. Dekhtyarenko, T. V. Pryadko, V. V. Kyrylchuk, M. S. Nizameyev, and V. I. Bondarchuk, Cobalt-Based Alloy Coating for Protecting Titanium from Hydrogen Permeation, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **47**, No. 11: 1185–1198 (2025), DOI: [10.15407/mfint.47.11.1185](https://doi.org/10.15407/mfint.47.11.1185)

© Publisher PH “Akadempriodyka” of the NAS of Ukraine, 2025. This is an open access article under the CC BY-ND license (<https://creativecommons.org/licenses/by-nd/4.0>)

Key words: titanium, hydrogen, cobalt-based alloy, protective coating, microstructure.

Методами рентгенівської фазової аналізи та сканувальної електронної мікроскопії досліджено мікроструктуру та фазовий склад нового типу захисних покриттів на основі системи Co–NbC у вихідному стані та після відпалу. Відпал титанових зразків із нанесеним покриттям було проведено у вакуумі та середовищі водню. Встановлено, що, незалежно від використаної атмосфери, під час відпалу відбулося розтріскування захисного покриття, в першу чергу, через різницю коефіцієнтів термічного розширення співіснуючих у ньому фаз. Додатковим чинником впливу на цей процес був розпад фаз, оскільки у структурі покриття під час відпалу утворилася нова фаза, яку було ідентифіковано як оксид Алюмінію. Показано, що дане покриття може витримувати нагрів до температури у 500°C, але водночас витримка має не перевищувати 20 хвилин. Збільшення часу витримки за вказаної температури (до 120 хвилин) привело до активної реакції взаємодії водню з основою (титаном). Визначено, що кількість увібраного зразком водню за вказаний проміжок часу становить $\cong 0,22$ мас.% за середньої швидкості у $\cong 0,0025$ мас.%/хв. (для порівняння: йодидний титан за аналогічний проміжок часу здатен увібрати $\cong 1,40$ мас.%).

Ключові слова: титан, водень, стоп на основі кобальту, захисне покриття, мікроструктура.

(Received 19 June, 2025; in final version, 11 September, 2025)

1. INTRODUCTION

Hydrogen is considered as a clean and efficient energy source that is crucial for shaping a zero-emission future [1, 2]. Large-scale production, transportation, storage, and use of green hydrogen are expected to take place in the coming decades [3]. However, having the smallest atoms in the universe, hydrogen can adsorb, diffuse and interact with almost all metallic materials, thus degrading their mechanical properties [4–7]. This is especially true for titanium and titanium-based alloys [8, 9].

Titanium and Ti-based alloys are considered to be rather resistant to chemical corrosion. However, in many technological and commercial applications these materials are exposed to hydrogen-containing environments and, therefore, can be seriously affected due to hydrogen embrittlement [10–12], as they can absorb large amounts of hydrogen, especially at elevated temperatures [13, 14]. The degree of interaction of Ti-based alloys with hydrogen directly depends on their microstructure and chemical composition [15, 16]. According to [8], today there are four main ways to protect metals (including titanium) from interaction with hydrogen: formation of protective coatings on

the metal surface, which prevent the permeation of hydrogen into the bulk material [17]; alloying, which reduces the rate of interaction between the metal and the hydrogen-containing environment and increases the maximum acceptable hydrogen concentration [18]; modification of the material surface by high-energy impact [19]; annealing of the final products [20].

Despite the fact that the abovementioned methods of combating the negative effects of hydrogen on metallic materials have already found some application in industry, it is believed that the most promising way to solve this problem is still the use of protective coatings [17, 21–23]. The use of coatings, especially in nuclear and renewable energy, can extend the service life of materials by minimizing the negative impact of the interaction with hydrogen [24]. The methods for applying coatings are very diverse: electrolytic deposition of metals and alloys, gas transport reactions, ion implantation, chemical and thermal treatment, *etc.* [24, 25]. Their compositions are also diverse: oxides, borides, nitrides, carbides, silicides [26]. However, it was noted in Ref. [24] that although the existing coatings already meet certain technological requirements, it is still expedient to search for new approaches to the formation of protective layers with increased resistance to hydrogen permeation and other enhanced properties.

In Ref. [27], we first showed the prospects of using an alloy based on the Co–NbC system as a protective coating to counteract the negative impact of a hydrogen-containing environment on titanium. The 55.18Co–17.66Cr–12.18Nb–7.45W–3.07Fe–1.88Al–1.5C–1.59B [wt. %] alloy was studied. A technique for forming coatings was developed, which included: obtaining the alloy by induction melting; melt spinning (producing the ribbon); annealing the produced ribbon; milling the annealed ribbon; sieving powders of the needed fraction; plasma-enhanced deposition of the produced powders onto the titanium surface. The samples were annealed at 400°C and a hydrogen pressure of 0.6 MPa for 3.5 h. The sample did not react with hydrogen during this heat treatment. The present work is a continuation of the abovementioned work. The goal was to reveal possible changes in the structure and phase composition of the coating after heat treatment, as well as to determine the extreme service parameters for the formed coating.

2. EXPERIMENTAL/THEORETICAL DETAILS

The phase composition and lattice constants of the initial materials, as well as after annealing in hydrogen environment, were determined by means of x-ray phase analysis with a DRON-3M diffractometer. Metallographic studies were carried out with a VEGA3 TESCAN scanning electron microscope equipped with an XFlash610M EDS

detector (Bruker).

The sample with protective coating was annealed at 400°C for 3.5 hours in a vacuum furnace SShVE-1.25/25-I2 at a pressure of 10^{-3} MPa and a heating rate of $\cong 7^\circ\text{C}/\text{min}$.

The stability of the initial powders and the deposited protective coatings in a hydrogen environment was studied with the Sieverts method at an IVGM-2M unit [28, 29] at room temperature and during heating to 500°C (annealing at 400°C and 500°C was carried out in accordance with the data of Ref. [30]) at pressures 0.6–2.0 MPa. The amount of absorbed hydrogen was determined by the change in pressure in a closed volume (volumetric method) and additionally controlled by weighing with an accuracy of $1.5 \cdot 10^{-5}$ g (gravimetric method).

3. RESULTS AND DISCUSSION

As shown in Ref. [27], the protective coating on titanium was formed using the technique of plasma deposition in an argon flow. Argon was used for two reasons: (i) protection of partially or entirely molten powder from the negative effects of the environment (hydrogen, oxygen, and nitrogen); (ii) transportation of the powder to the substrate surface. The examination of microstructure of the protective coatings only on the surface of the samples would not allow obtaining complete information about the coating. Therefore, one sample was cut in half, which provided more information about the coating (Fig. 1).

As seen in Fig. 1, partial or complete melting of the powder particles occurred during the coating deposition, depending on the size of the initial powder. When deposited on the surface of titanium, the melted particles interacted with each other and partially with the substrate surface, which resulted in a rather high adhesion between the particles and the surface. The sufficient adhesion between the coating and the substrate, as well as between the particles, is proved by the absence of defects (cracks or delamination) at the interface between the substrate and the coating after mechanical impact on the sample (cutting, grinding, and polishing). Besides, it was found that the relief on the surface on which the protective layer was applied did not significantly affect the formation of the coating (Fig. 1, *c*). No intermediate layer between the substrate and the coating was observed (Fig. 1, *c*, *d*). This may indicate that the surface of the substrate did not significantly melt during the formation of the coating (this is important when depositing a coating on finished products).

The chemical compositions of the main phases (Table 1) in the studied coating were determined using the EDX technique. As was determined with the analysis of the coating surface [27], the basis of the deposited layer was a solid solution based on cobalt with

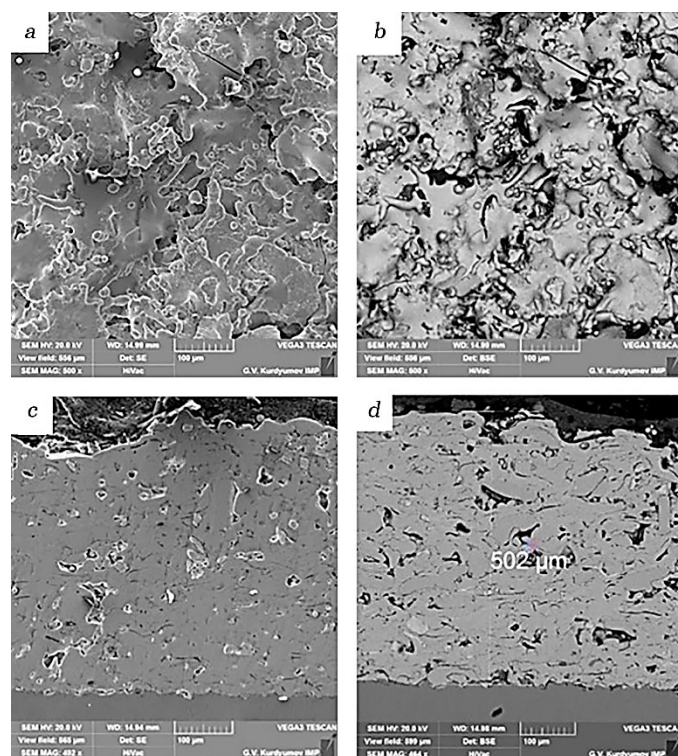


Fig. 1. Microstructure of protective coating: *a*, *b*—surface [27]; *c*, *d*—cross-section.

comparatively coarse inclusions of light-coloured niobium carbide of the NbC type (Fig. 1, *d*). The analysis of the coating cross section revealed a fairly uniform distribution of coarse niobium carbide particles (Fig. 1, *d*), which were present in the initial powders. The previous study of the coating surface [27] showed the absence of coarse carbide inclusions—only fine particles were observed (Fig. 1, *a*, *b*).

In Ref. [27], materials in their initial state, powders after heat treatment in hydrogen, and the deposited coating were studied using x-ray phase analysis (Table 2). Three phases were detected in the studied materials: Co-based solid solution, niobium carbide, and intermetallic compound $\text{Cr}_{0.7}\text{Fe}_{0.3}$. Using MAUD Software, we additionally examined the materials at each stage. This made it possible to reveal four phases in the structure, as well as to determine the volume fraction of each of them (Table 2).

According to MAUD Software, it was found that the volume fractions of the Co-based solid solution and niobium carbide were $\cong 76$ and $\cong 17.5\%$, respectively. Both phases have a face-centred cubic lattice of $Fm\bar{3}m$ space group. These data correlate with the literature

TABLE 1. Chemical compositions of phases in as-deposited coating.

Phase	Content, ± 0.03 at. %								
	Co	Cr	Nb	W	Fe	Al	C	B	O
Solid solution	53.86	17.78	4.26	1.89	3.53	3.35	14.07	–	1.25
Niobium carbide	1.29	0.87	54.11	0.68	0.07	0.14	41.61	–	1.23

TABLE 2. Lattice constants of phases.

State	Lattice constants, ± 0.0009 (nm)				
	Co-based solid solution	NbC	Cr _{0.7} Fe _{0.3}	Co ₂ B	Al ₂ O ₃
Initial powder [27]	$a=0.3630$	$a=0.4406$	$a=0.2841$	$a=0.4909$ $c=0.4479$	–
Powder annealed in hydrogen atmosphere [27]	$a=0.3715$	$a=0.4433$	$a=0.2854$	$a=0.4831$ $c=0.4479$	–
As-deposited coating [27]	$a=0.3623$	$a=0.4490$	$a=0.2910$	$a=0.4914$ $c=0.4465$	–
Coated sample after annealing in hydrogen atmosphere	$a=0.3580$	$a=0.4480$	$a=0.2872$	$a=0.4993$ $c=0.4324$	$a=0.4760$ $c=1.2994$

ones [31, 32] regarding the basis of alloys of this type. In addition to the abovementioned phases, the Cr_{0.7}Fe_{0.3} intermetallic compound with a body-centred cubic lattice (volume fraction $\cong 3\text{--}4\%$) of the $Im\text{--}3m$ space group was also revealed. Besides, the Co₂B phase with a tetragonal lattice (volume fraction $\cong 2.5\%$) of the $I\text{--}42m$ space group was also found in the initial powder. The presence of this phase may be due to its incomplete dissolution during the production of the initial alloy, or its re-precipitation during melt solidification.

Comparison of the lattice constants (Table 2) of the phases at different stages (Table 2) showed a certain trend. Annealing in a hydrogen atmosphere led to a slight increase in the lattice constants, which was most likely due to some oxidation of the particles after contact with the atmosphere. This trend was also observed for most phases after coating deposition. On the contrary, the lattice constant of the Co-based solid solution slightly decreased below the initial value after coating deposition (Table 2). This can be explained by some redistribution of chemical elements with significant difference in atomic radius in the highly alloyed 55.18Co–17.66Cr–12.18Nb–7.45W–3.07Fe–1.88Al–1.5C–1.59B system [33], since the partial substitution of an alloy component with an element with a different

atomic radius is accompanied by changes in the volume of the unit cell [34].

According to the data of Ref. [27], after annealing at 400°C and a hydrogen pressure of 0.6 MPa for 3.5 h, there were no noticeable changes in the hydrogen pressure in the chamber, which indicated that there was no interaction between the sample and hydrogen. However, there was no simultaneous effect of temperature and hydrogen pressure on the coating [27]. According to SEM investigations, this treatment led to the formation of cracks in the coating (Fig. 2, *a*, *c*). It was found that the crack growth occurred not only along the interfaces between the particles, but also through their bulk (Fig. 2, *c*). This may indirectly indicate a fairly high adhesion between the particles. It was also found that the heat treatment in a hydrogen atmosphere led to the decomposition of the phases (Fig. 2, *a*). Dark-coloured crystallites appeared in the microstructure, which were identified as a phase based on aluminium oxide (Table 3). According to the literature [35], aluminium oxide can precipitate during annealing in the alloys based on Ni–NbC or Co–NbC systems.

X-ray phase analysis was performed to confirm the above conclusions regarding the change in the phase composition of the

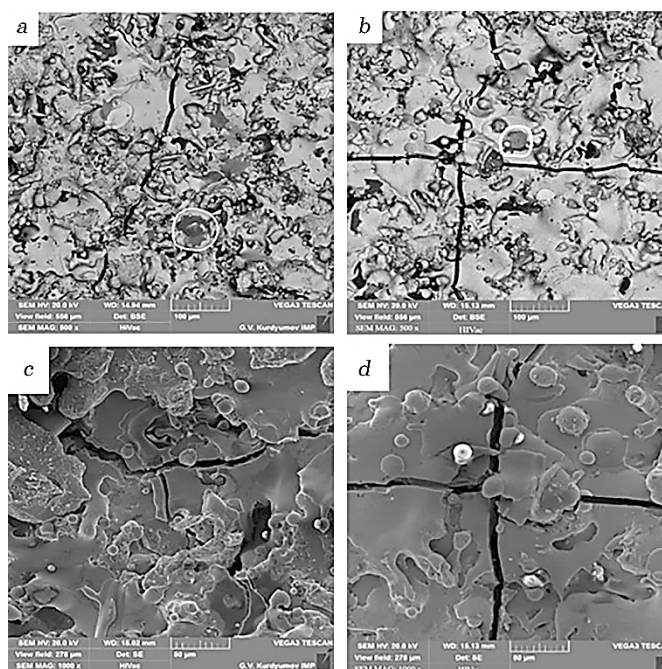


Fig. 2. Microstructure of coatings after annealing at 400°C: *a*, *c*—in a hydrogen atmosphere; *b*, *d*—in a vacuum.

TABLE 3. Chemical composition of dark-coloured crystallites precipitated upon annealing.

Environment	Content, ± 0.03 at. %								
	Co	Cr	Nb	W	Fe	Al	C	B	O
Hydrogen	1.67	14.17	6.14	0.02	0.39	23.15	5.68	–	48.77
Vacuum	0.65	3.33	0.35	–	0.07	29.65	7.13	–	58.77

coating after annealing in a hydrogen environment (Table 2). As expected, the coating based on Co-based solid solution and niobium carbide of the NbC type formed upon annealing. Besides, Co_2B phase and $\text{Cr}_{0.7}\text{Fe}_{0.3}$ intermetallic compound remained. Beside the initial phases, a phase based on aluminium oxide with a trigonal lattice (volume fraction $\cong 10\%$) was detected. Comparison of the lattice constants of the phases in the initial state and after annealing in a hydrogen atmosphere showed that they somewhat decreased (Table 2). Most likely, this is associated with a decrease in the amount of oxygen in the phases due to the reducing effect of the hydrogen environment and the formation of a new phase based on aluminium oxide.

As shown above, after heating up to 400°C in a hydrogen atmosphere, cracks formed in the coating, but it is not clear whether this process was caused by hydrogen pressure, temperature, or their simultaneous action. Besides, the phase composition changed. At the same time, it was unclear where the oxygen came from in the amounts sufficient for this phase formation (Table 3). In order to clarify the causes of formation of cracks and the change in phase composition, annealing in vacuum was performed (at the same parameters). As a result, the effect of hydrogen pressure was discarded (Fig. 2, *b*, *d*). It was found that the vacuum annealing also led to the formation of cracks. As seen in Figs. 2, *a*, *c* and *b*, *d*, the linear dimensions of the cracks (first of all their widths) are similar. Besides, the following pattern was observed: the crack propagated not only along the interface between the particles (Fig. 2, *b*), but also through their volume, and the cracks are capable to bypass some particles (Fig. 2, *d*), thereby choosing the easiest way for its propagation. Figure 2, *b* also shows that dark-coloured crystallites (see Table 3) appeared in the coating after annealing in a vacuum. It should be noted that the amount of oxygen in this phase was higher after annealing in a vacuum than after heat treatment in a hydrogen atmosphere.

The results considered above indicate that the main factor that leads to the formation of cracks in the coating is the annealing temperature. Therefore, the difference in thermal expansion coefficients plays a decisive role in this process. However, it is still unclear what factor is determinant: the difference in thermal expansion coefficients between

the coating and the substrate, or between the phases in the coating. Hydrogen pressure does not significantly contribute to the process of crack nucleation and growth. It was also found out that the change in the phase composition of the protective coating was not affected by the atmosphere, in which it was annealed. Most likely, the corresponding change occurred due to diffusion processes in the coating under the impact of elevated temperature. It can be assumed that the difference in the amount of oxygen in the phase formed upon annealing in a vacuum and hydrogen atmosphere (Table 3) is associated with the reducing effect of hydrogen during the formation of this phase. It is well known that hydrogen can partially reduce oxide scale that is always present on the surface of metallic materials [36, 37].

As noted above, annealing at 400°C resulted in the formation of cracks in the coating, but no hydrogen absorption was detected. The next temperature chosen for annealing was 500°C; this temperature is considered optimal (range 400–600°C [38, 39]) for hydrogen saturation of titanium and b.c.c. Ti-based solid solutions. The same samples (which already had cracks) were studied to simulate real-world conditions of service.

As in previous experiments [27], at the first stage, the samples were kept at room temperature and a hydrogen pressure of 0.6 MPa for 192 hours (8 days). Exposure under these conditions did not lead to surface activation and, accordingly, to noticeable hydrogen absorption. The next step was heating to 500±10°C, holding at this temperature, and cooling to room temperature (Fig. 3).

The samples were heated to 410±5°C at a rate of $\cong 7^\circ\text{C}/\text{min}$, and then from 410 to 500°C at a rate of only 2.0°C/min. The heating rate in the range 410–500°C was reduced based on the following considerations. Firstly, according to the literature [38, 39], the majority of elements

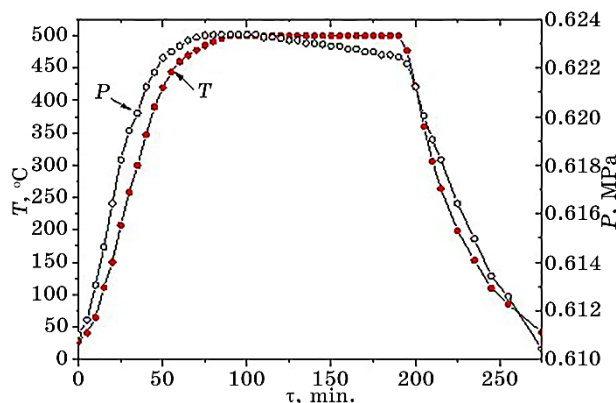


Fig. 3. Time dependences of hydrogen pressure and temperature.

that can actively absorb hydrogen (*e.g.*, Ti, Zr, Nb, and V) interact with the latter exactly in this temperature range. The second consideration was the presence of cracks that formed during heating to 400°C.

Time dependences of hydrogen pressure and temperature (Fig. 3) show that no hydrogen absorption occurred during heating up to 500°C. The next step was to hold the sample at this temperature and hydrogen pressure of 0.622 ± 0.02 MPa for 120 min. At the initial stage of exposure (≈ 30 min), no hydrogen absorption was detected; at further exposure (30–120 min), a rather active interaction began. The amount of hydrogen absorbed by the sample over this period of time was ≈ 0.22 wt.%, at an average rate of ≈ 0.0025 wt.%/min. This calculation was made not for the total mass of the sample, but only for the mass of the substrate, since, according to Ref. [27], the powders used to deposit the coating did not interact with hydrogen. According to Ref. [40], titanium iodide can absorb ≈ 1.40 wt.% at an average rate of ≈ 0.015 wt.%/min for a similar period of time (90 minutes) at a pressure of 0.5 MPa, starting from 450°C. The comparison of the amounts of hydrogen absorbed by iodide titanium [40] and the coated sample over the same period of time allows assuming that only some of the cracks that formed during the first heating reached the substrate.

Figure 4 shows the surface of the protective coating after annealing in a hydrogen atmosphere at different temperatures. The comparison of the microstructures allowed concluding that the main cause of the decreased catalytic capability of the coating after heating to 500°C was an increase in the linear dimensions of previously formed cracks and their coalescence with a continuous net formation (Fig. 4, *b*). As noted above, cracks formed in the coating (Fig. 4, *a*) upon annealing at 400°C, but the thickness of the protective layer was still sufficient to prevent the interaction of the substrate with hydrogen.

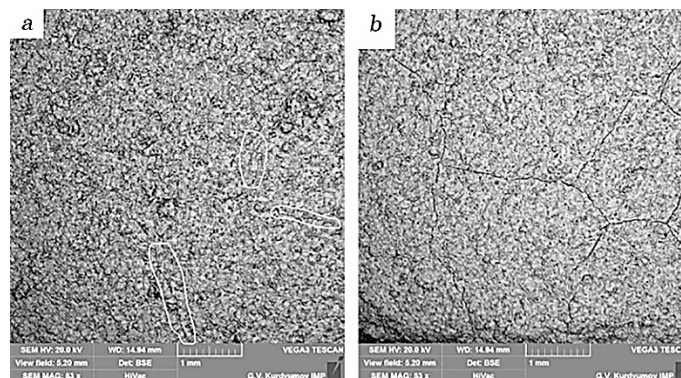


Fig. 4. Coating surface after annealing in hydrogen atmosphere at: *a*—400°C; *b*—500°C.

Figure 5 shows a cross section of the sample after annealing at 500°C. This made it possible to determine the degree of damage of the protective coating by its thickness (to clarify how the crack propagated), as well as changes in the substrate (whether the absorbed hydrogen permeated in titanium). As seen in Fig. 5, *a*, the second phase of dark colour with needle-like shape was observed in the substrate in the regions where the crack passed through the protective coating. We have previously determined [8, 40] that the hydride phase looks like this [8, 41]. To a certain extent, this confirms the calculations made above, according to which all the hydrogen that permeated the sample was dissolved in the substrate volume.

Comparison of the microstructures shown in Figs. 5, *a*, *b* showed that the linear dimensions of the cracks significantly affected the formation of the hydride phase in titanium. When the crack reaches the substrate, thin needles of the hydride phase form there (Fig. 5, *a*). Then the needles transform into a continuous layer of the hydride phase, and the coating around the crack fractures (Fig. 5, *b*). This can lead to delamination of the coating from the substrate due to an increase in the volume of the titanium unit cell and the high brittleness of the hydride phase [38]. It was also found out that the simultaneous effect of high temperature and

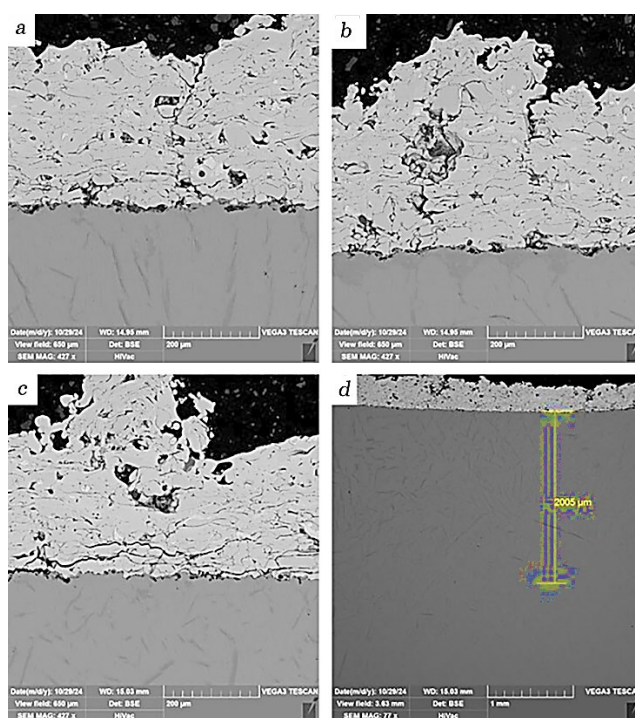


Fig. 5. Microstructure of sample annealed at 500°C.

TABLE 4. Chemical compositions of phases in coating after annealing.

Phase	Content, ± 0.03 at. %								
	Co	Cr	Nb	W	Fe	Al	C	B	O
Gray	54.21	17.71	5.09	1.93	3.55	4.02	12.85	–	0.63
Light gray	1.22	0.73	55.44	0.53	0.06	0.14	40.55	0.33	1.00
Dark	3.78	9.84	2.94	0.06	0.37	25.96	6.03	–	51.03

hydrogen pressure led to the delamination of the coating (Fig. 5, *d*). Cracks up to 400 μm long formed, which propagated in the plane of the coating. These cracks grew mainly along the boundaries between the particles, and the particles located on the crack path were crashed. As a result, a whole area in the coating formed with practically zero adhesion between the particles and between the coating and the substrate. After 90 minutes of active absorption (hydrogen capacity was 0.22 wt.%), hydrogen diffused into the substrate volume to a depth of more than 2.0 mm (see Fig. 5, *d*). This phenomenon was observed on all sides of the sample, so the protective coating was damaged on all faces rather uniformly.

The chemical compositions of the main phases in the coating cross section are listed in Table 4. As noted above in the analysis of the coating surface, the basis of the deposited protective layer is the Co-based solid solution (gray phase) with comparatively coarse inclusions of light-coloured niobium carbide phase of NbC type. Beside these major phases, dark crystallites of the aluminium oxide formed after the first annealing. The chemical composition of the dark phase on the surface of the coating (Table 3) and in its depth (Table 4) was similar. The formation of aluminium oxide crystallites in the volume of the coating, to some extent, confirms the assumption made after annealing the sample in a vacuum that this phase precipitated due to diffusion processes in the coating at elevated temperatures.

X-ray phase analysis showed that five phases remained in the coating after annealing at 500°C (Table 2). The lattice constants of the phases, within the measurement errors, coincided with those after annealing at 400°C.

4. CONCLUSIONS

1. The annealing temperature is the main factor affecting the initiation of a crack in the coating and its further growth. The difference in thermal expansion coefficients of the coating and the substrate, as well as the phases in the coating, played a decisive role in this process. At the same time, the hydrogen pressure practically did not contribute to this process.

2. It is determined that phase decomposition in the protective coating can occur without the impact of the external atmosphere. A phase based on aluminium oxide formed due to diffusion processes that occurred in the coating annealed at elevated temperatures.
3. The protective coating from Co-based alloy allows heating titanium in a hydrogen atmosphere (pressure 0.6–0.62 MPa) up to 500±10°C (exposure time no more than 20 min) without a noticeable interaction between metal and hydrogen.

REFERENCES

1. S. W. Boettcher, *Chem. Rev.*, **124**, No. 23: 13095 (2024).
2. Y. C. Malede, A. Y. Adesina, F. Ashraf, and A. A. Sorour, *Renew Sustain Energy Rev*, **215**: 115528 (2025).
3. H. Yu, A. Dniz, X. Lu, B. Sun, Y. Ding, M. Koyama, J. He, X. Zhou, A. Oudriss, X. Feaugas, and Z. Zhang, *Chem. Rev.*, **124**, No. 10: 6271 (2024).
4. O. Barrera, D. Bombac, Y. Chen, T. D. Daff, E. Galindo-Nava, P. Gong, D. Haley, R. Horton, I. Katzarov, J. R. Kermode, C. Liverani, M. Stopher, and F. Sweeney, *J Mater Sci.*, **53**: 6251 (2018).
5. M. L. Martin, M. Dadfarnia, A. Nagao, S. Wang, and P. Sofronis, *Acta Mater.*, **165**: 734 (2019).
6. V. G. Gavriljuk, V. M. Shyvaniuk, and S. M. Teus, *Hydrogen in Engineering Metallic Materials* (Cham: Springer: 2022).
7. P. Cavaliere, *Hydrogen Embrittlement in Metals and Alloys* (Cham: Springer: 2025).
8. V. A. Dekhtyarenko, T. V. Pryadko, O. I. Boshko, V. V. Kirilchuk, H. Yu. Mykhailova, and V. I. Bondarchuk, *Prog. Phys. Met.*, **25**, No. 2: 276 (2024).
9. P. Cavaliere, *Hydrogen Embrittlement in Metals and Alloys* (Cham: Springer: 2025).
10. M. B. Djukic, G. M. Bakic, V. S. Zeravcic, A. Sedmak, and B. Rajicic, *Corrosion*, **72**, No. 7: 943 (2016).
11. D. Oryshych, V. Dekhtyarenko, T. Pryadko, V. Bondarchuk, and D. Polotskiy, *Machines. Technologies. Materials*, **13**, No. 12: 561 (2019).
12. M. Hao, Y. Fu, Q. Hu, X. Lu, H. Zhang, Y. Ba, Y. Xie, K. Liu, and D. Li, *J. Ind. Eng. Chem.*, **145**: 491 (2025).
13. V. A. Dekhtyarenko, D. G. Savvakina, V. I. Bondarchuk, V. M. Shyvanyuk, T. V. Pryadko, and O. O. Stasiuk, *Prog. Phys. Met.*, **22**, No. 3: 307 (2021).
14. V. A. Dekhtyarenko, T. V. Pryadko, T. P. Vladimirova, C. V. Maksymova, O. M. Semyrga, and V. I. Bondarchuk, *Prog. Phys. Met.*, **25**, No. 4: 765 (2024).
15. E. Tal-Gutelmacher and D. Eliezer, *Glass. Phys. Chem.*, **31**: 96 (2005).
16. B. J. M. Freitas, A. L. Vidilli, A. B. Guerra, D. C. F. Ferreira, A. H. Kasama, M. T. P. Paes, G. Y. Koga, and C. Bolfarini, *J. Alloys Compds.*, **1019**: 179258 (2025).
17. M. Wetegrove, M. J. Duarte, K. Taube, M. Rohloff, H. Gopalan, C. Scheu, G. Dehm, and A. Kruth, *Hydrogen*, **4**, No. 2: 307 (2023).
18. O. M. Ivasyshyn, D. H. Savvakina, V. A. Dekhtyarenko, and O. O. Stasyuk, *Mater. Sci.*, **54**: 266 (2018).

19. Q. Xu and J. Zhang, *Sci Rep.*, **7**: 16927 (2017).
20. W. Yang, E. Hwang, H. Kim, S. Ahn, S. Kim, and H. Castaneda, *Surf. Coat. Technol.*, **378**: 124911 (2019).
21. M. Tamura and T. Eguchi, *J Vac. Sci. Technol.*, **A33**: 0415031 (2015).
22. D. I. Cherkez, A. V. Spitsyn, A. V. Golubeva, O. I. Obrezkov, S. S. Ananyev, N. P. Bobyr, and V. M. Chernov, *Phys. Atom. Nuclei*, **82**: 1010 (2019).
23. J. Liu, Y. Guo, X. Xing, X. Zhang, Y. Yang, and G. Cui, *Int. J. Hydrogen Energy*, **101**: 504 (2025).
24. C. E. E. Rönnebro, R. L. Oelrich, and R. O. Gates, *Molecules*, **27**, No. 19: 6528 (2022).
25. E. M. Rudenko, M. V. Dyakin, I. V. Korotash, D. Yu. Polotskiy, and V. A. Dekhtyarenko, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **47**, No. 7: 703 (2025).
26. G. D. Tolstolutska, G. D. Tolstolutska, M. O. Azarenkov, V. A. Bilous, O. S. Kuprin, and M. G. Ishchenko, *Probl. Atomic Sci. Technol.*, **152**, No. 4: 100 (2024).
27. V. Dekhtyarenko, I. Zagorulko, O. Boshko, T. Pryadko, V. Kyrylchuk, O. Semyrga, I. Evlash, D. Stepanov, and V. Bondarchuk, *Materials Science. Non-Equilibrium Phase Transformations*, **10**, No. 1: 33 (2024).
28. H. Y. Mykhailova, V. A. Dekhtyarenko, and Y. V. Vasylyk, *MRS Communications*, **13**: 1288 (2023).
29. V. A. Dekhtyarenko, *MRS Communications*, **14**: 337 (2024).
30. V. Nemanič, *Nucl. Mater. Energy*, **19**: 451 (2019).
31. T. S. Cherepova, G. P. Dmitrieva, A. V. Nosenko, and A. M. Semirga, *Science and Innovation*, **10**, No. 4: 20 (2014).
32. G. P. Dmitrieva, T. S. Cherepova, and T. V. Pryadko, *Prog. Phys. Met.*, **22**, No. 4: 678 (2021).
33. N. N. Greenwood and A. Earnshaw, *Chemistry of the Elements*. 2nd Ed. (Oxford: Butterworth Heinemann: 1997).
34. V. A. Dekhtyarenko, T. V. Pryadko, T. P. Vladimirova, S. V. Maksymova, H. Yu. Mykhailova, and V. I. Bondarchuk, *Prog. Phys. Met.*, **25**, No. 3: 520 (2024).
35. G. P. Dmytrieva, T. S. Cherepova, T. V. Pryadko, and Yu. S. Semenova, *MRS Communications*, **15**: 99 (2025).
36. V. G. Ivanchenko, V. A. Dekhtyarenko, and T. V. Pryadko, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **37**, No. 4: 521 (2015).
37. O. M. Ivasishin, D. G. Savvakina, M. M. Gumenyak, and A. B. Bondarchuk, *Key Eng. Mater.*, **520**: 121 (2012).
38. V. A. Dekhtyarenko, D. G. Savvakina, O. O. Stasiuk, and D. V. Oryshych, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **44**, No. 7: 887 (2022).
39. O. M. Ivasyshyn and D. H. Savvakina, *Mater. Sci.*, **51**: 465 (2016).
40. T. V. Pryadko, V. A. Dekhtyarenko, V. I. Bondarchuk, M. A. Vasilyev, and S. M. Voloshko, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **42**, No. 10: 1419 (2020).
41. T. V. Pryadko, V. A. Dekhtyarenko, and A. A. Shkola, *Mater. Sci.*, **56**: 75 (2020).

PACSnumbers: 06.60.Vz, 46.70.Hg, 61.72.Mm, 81.20.Hy, 81.20.Wk, 81.40.Ef, 83.50.Uv

Microstructure Evolution of a Steel Bar during FEM Simulation of Radial-Shear Broaching and Subsequent Drawing

I. E. Volokitina and E. A. Panin

*Karaganda Industrial University,
30 Republic Ave.,
101400 Temirtau, Republic of Kazakhstan*

The paper presents the results of finite element modelling of the microstructure evolution in the implementation of the combined technology of radial-shear broaching and subsequent drawing by JMAK and cellular automata methods. The analysis of the results shows that the simulation results have a high degree of convergence with each other; so, it can be recommended to use any of these methods to obtain information about the grain sizes. Workpiece deformation with a diameter of 30 mm to 20 mm at ambient temperature is the most effective method, since it allows refining the initial grain more than 3 times on the workpiece surface, from 25 μm to 8 μm . At the same time, workpiece deformation with a diameter of 30 mm to 23 mm at ambient temperature gives a twofold refinement of the initial grain, from 25 μm to 12 μm . The processing of the central area of the workpiece in all considered models is insignificant; it reaches only a 35% -reduction under the most optimal conditions.

Key words: steel, drawing, radial-shear broaching, severe plastic deformation, bar.

У статті наведено результати моделювання методом скінченних елементів еволюції мікроструктури під час реалізації комбінованої технології радіально-зсувного протягання з подальшим витягуванням методами JMAK та клітинних автоматів. Аналіза даних показала, що результати

Corresponding author: Irina Evgenievna Volokitina
E-mail: irina.vav55@gmail.com

Citation: I. E. Volokitina and E. A. Panin, Microstructure Evolution of a Steel Bar during FEM Simulation of Radial-Shear Broaching and Subsequent Drawing, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, 47, No. 11: 1199–1213 (2025). DOI: [10.15407/mfint.47.11.1199](https://doi.org/10.15407/mfint.47.11.1199)

© Publisher PH ‘Akademperiodyka’ of the NAS of Ukraine, 2025. This is an open access article under the CC BY-ND license (<https://creativecommons.org/licenses/by-nd/4.0>)

моделювання мають високий ступінь збіжності між собою; тому можна рекомендувати використовувати будь-який з цих методів для одержання інформації про розмір зерен. Деформація заготовки діаметром від 30 мм до 20 мм за температури навколишнього середовища є найбільш ефективним методом, оскільки дає змогу подрібнити вихідне зерно на поверхні заготовки більш ніж у 3 рази — з 25 мкм до 8 мкм. У той же час, деформація заготовки діаметром від 30 мм до 23 мм за температури навколишнього середовища дає дворазове подрібнення вихідного зерна — з 25 мкм до 12 мкм. Оброблення центральної зони заготовки у всіх розглянутих моделях є незначним і сягає лише 35%-зменшення за найоптимальніших умов.

Ключові слова: криця, волочіння, радіально-зсувне протягання, інтенсивна пластична деформація, дротик арматурного заліза.

(Received 20 August, 2024; in final version, 1 November, 2024)

1. INTRODUCTION

Wire is an indispensable material in a wide variety of industries. It is used in the form of finished products such as steel ropes, nets (welded and woven), nails, screws, as well as semi-finished products for the production of machine parts, wire and cable products and many other components. The key process in wire production is drawing, in which the workpiece is stretched along its longitudinal axis. During drawing, deformation occurs mainly in one direction, which makes this process quasi-monotonic.

However, modern technologies tend to go beyond traditional processing methods in order to obtain materials with improved properties. One of the most interesting areas is the creation of materials with a sub-, micro- and nanocrystalline structure. These materials have increased strength, wear resistance, corrosion resistance and other advantages [1–7].

To obtain a sub-, micro- and nanocrystalline structure in metals, it is necessary to use high-intensity deformation and the non-monotonic nature of the process. Non-monotonic deformation implies a change in the direction of deformation in each subsequent pass. For example, if the angle between the deformation directions in two consecutive passes is 90° or 180° , this will be considered a non-monotonic deformation.

Existing methods of severe plastic deformation (SPD), such as high-pressure torsion, equal-channel angular pressing, extrusion and impact treatment, have their limitations [8–14]. For example, they do not allow the creation of products with the necessary shapes and dimensions for practical use, especially for long products such as rods and wire.

To date, one of the most promising methods of forming an ultrafine-grained structure in long products is radial-shear rolling (RSR). RSR

can be considered as a special case of screw rolling, but with significantly higher feed angles. This method combines deformations of shape change and torsion shear. However, the presence of torsion of the workpiece limits the use of RSR for processing long products.

The traditional method of producing long products, such as RSR, is widely used in metallurgy. However, the use of planetary crates required for this method makes it impractical for wire production. That is why a radial-shear broaching, as a new method of producing round wire, was developed and investigated [15].

Radial-shear broaching is an innovative process that allows obtaining wire by broaching without twisting, which eliminates the risk of defects and improves the quality of the final product. The method is based on the application of a forward pulling force to the wire rod (the starting wire) and the rotation of the roller lug.

In this work, it was proposed to combine radial-shear broaching with traditional drawing. In order to study the mechanism of radial-shear broaching and drawing and to optimize the process, modelling was carried out in Deform software package. Radial-shear broaching is a promising method for producing rods, which promises to improve product quality, reduce costs and increase productivity. Further research in this direction promises to further improve the process and open up new opportunities for the development of the wire industry.

2. EXPERIMENTAL

When developing a new deformation technology, along with studying the stress-strain state and energy-force parameters, an important task is to study the microstructure evolution. This knowledge provides a visual representation of the material processing effectiveness on the investigated technology. In recent years, in addition to experimental studies, an approach to studying the microstructure evolution by the finite element method has been actively developing. At the same time, the most commonly used methods for predicting microstructure are mathematical models that take into account dynamic and static recrystallization. The ultimate goal of such studies is data on the size and shape of metal grains after mechanical or thermal processing.

There are two methods of microstructure modelling in the Deform system. The first method is the Johnson-Mehl-Avrami-Kolmogorov (or JMAK) method. The main disadvantage of the JMAK method is the fact that it does not take into account the different shape of the grain. At the same time, its advantage is that during the calculation it is possible to obtain data on the grain size at any point of the workpiece. The second method of microstructure modelling in Deform is the discrete lattice method, implemented using the cellular automata algorithm, which was implemented to eliminate the disadvantages of the JMAK

method. This model, which explicitly represents grains and grain boundaries visually, is more sensitive to local geometry changes. The main disadvantage of the cellular automata method is that it cannot provide data for the entire volume of the workpiece, since the calculation mechanism allows evaluating the microstructure only at predefined points of the workpiece. Its advantage is that during the calculation it is possible to obtain data on the shape and size of the grains.

To use the JMAK method, it is necessary to calculate initially a model with microstructure calculation parameters. By default, the model assumes a uniform distribution of the initial grain size over the entire area or volume of the workpiece. The value of 25 μm was adopted as the initial grain size of steel 10.

For correct modelling, it is necessary to enter the parameters of grain evolution for the JMAK method. They include data on static, dynamic and meta-dynamic recrystallization, as well as on the kinetics of new grain growth. The essence of entering this data is to enter certain constants of the model, depending on the properties of the material and the type of processing process. All of them are considered in detail in Ref. [16], which presents a large number of values of these coefficients for various grades of steels and alloys, depending on the types of deformation and thermal treatments.

When using the JMAK method, three types of recrystallizations are calculated. Dynamic recrystallization (DRX) starts after reaching a critical degree of deformation, due to dynamic return, the process of nucleation of new grains is added, which also undergo riveting during deformation, which can lead to the formation of new grains inside them. The basic JMAK equations describing dynamic recrystallization for steel 10 are presented below: kinetic exponent (Avrami index) responsible for the rate of embryo formation,

$$k_d = 0.029\dot{\varepsilon}^{-0.04} \exp(-16550 / RT); \quad (1)$$

critical value of the strain intensity,

$$k_{KP} = 1.97\dot{\varepsilon}^{0.06} \exp(23590 / RT); \quad (2)$$

strain intensity at 50% recrystallization,

$$k_{0.5} = 71\dot{\varepsilon}^{0.124} \exp(51300 / RT); \quad (3)$$

the size of dynamically recrystallized grains [μm],

$$d_{\text{DRX}} = 0.3\dot{\varepsilon}^{-0.123} \exp(50900 / RT); \quad (4)$$

here, $\dot{\varepsilon}$ is strain rate [s^{-1}], $R = 8.31 \text{ J}/(\text{mole}\cdot\text{K})$ is universal gas con-

stant, T is material temperature [K].

The process of metadynamic recrystallization (MRX) begins after the deformation process stops when its critical degree is reached. In fact, the MRX process consists in the growth of grains (embryos) that appeared as a result of dynamic recrystallization. The basic JMAK equations describing the metadynamic recrystallization for steel 10 are presented below: an empirically determined constant,

$$k_m = 0.237; \quad (5)$$

the time, at which 50% of the metadynamically recrystallized grains are formed in the structure,

$$t_{0.5} = 1.12 \cdot 10^{-9} d_0^{\dot{\epsilon}^{-0.8}} \exp(230000 / RT); \quad (6)$$

the size of metadynamically recrystallized grains [μm],

$$d_{\text{MRX}} = 1.57 d_0^{0.99} \dot{\epsilon}^{-0.033} \exp(-5115 / RT). \quad (7)$$

Static recrystallization (SRX) occurs, if the critical degree is not reached as a result of plastic deformation, but the accumulated internal energy due to the temperature of the metal is sufficient for the formation of new grain nuclei. This temperature value is a reference value (A_{c1} critical point), for steel 10 it is equal to 742°C. The basic JMAK equations describing static recrystallization for steel 10 are presented below: degree indicator,

$$k_m = 0.31; \quad (8)$$

the time, at which 50% of statically recrystallized grains are formed in the structure,

$$t_{0.5} = 1.14 \cdot 10^{-13} \varepsilon^{-3.8} \dot{\epsilon}^{-0.41} \exp(252000 / RT); \quad (9)$$

the size of statically recrystallized grains [μm],

$$d_{\text{SRX}} = 0.5 d_0^{0.67} \dot{\epsilon}^{-0.67}. \quad (10)$$

To simulate the microstructure evolution using the Cellular Automata method, it is necessary to use pre-calculated models with fields of all parameters (stress, strain, flow velocity, *etc.*). To be able to compare with the results of the JMAK model, two points were considered in each model, when calculating cellular automata,—in the workpiece centre and at a distance of 0.5 mm on the surface in the contact area metal with rolls, which allows to estimate the maximum level of metal

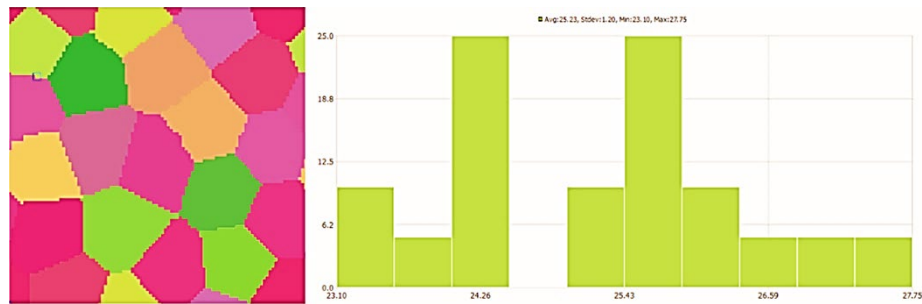


Fig. 1. Initial microstructure.

processing.

In addition, it was decided to calculate the microstructure at the designated points in two directions (transverse and longitudinal), since this method provides a visual picture of the grains, and it is possible to assess not only changes in their size, but also their shape. For the calculation of all models, the construction of a window with dimensions of $100 \times 100 \mu\text{m}$ was used. The initial structure with an average grain size of $25 \mu\text{m}$ is shown in Fig. 1.

3. RESULTS AND DISCUSSION

Figure 2 shows the patterns of the microstructure evolution in the cross section of the workpiece after all stages of deformation for all

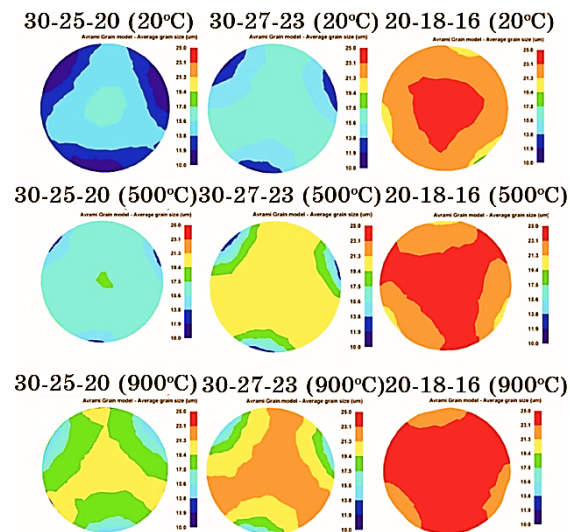


Fig. 2. Average grain size over the workpiece section.

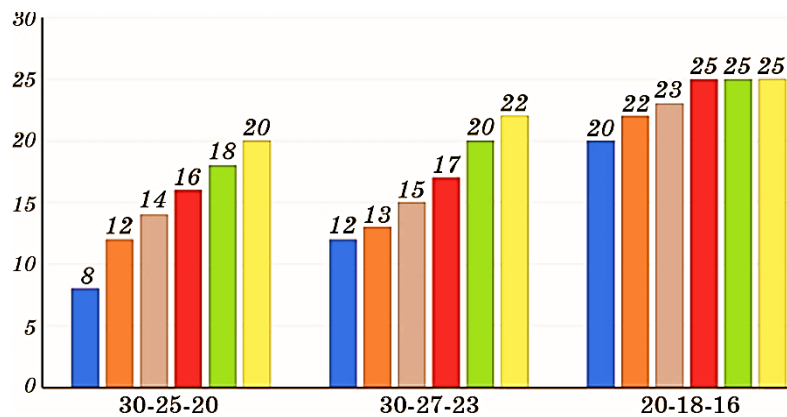


Fig. 3. Summary chart of average size values by the JMAK method.

models that were considered earlier in the study of the stress-strain state. For ease of comparison, all results have the same scale range.

The following conclusions can be drawn from the results obtained:

- 1) the intensity of grain refinement is significantly influenced by both the level of compression in direct dependence and an increase in temperature in inverse dependence;
- 2) the most intensive refinement of the initial grain size is observed in the model 30-25-20 at 20°C, which is a consequence of the maximum single and total compressions, as well as the minimum temperature of the workpiece; also in other models, this temperature is the most preferable;
- 3) the model 20-18-16 is the least effective in terms of grain refinement at all temperatures, even in the absence of heating of the workpiece, the central zone of the workpiece almost does not receive any significant grain grinding;
- 4) in all models at 900°C, there is a sharp decrease in the intensity of grain refinement, which is associated with the launch of the static recrystallization process at 742°C.

Figure 3 shows a summary diagram of the values of the average grain size on the surface and in the centre of all the models considered.

From the data obtained, it can be said that the deformation of the workpiece according to the 30-25-20 scheme at ambient temperature allows the initial grain to be refined more than 3 times on the workpiece surface, where the maximum metal processing is usually accumulated during RSR.

At the same time, using the 30-27-23 scheme at ambient temperature gives a twofold refinement of the initial grain. The processing of the central area of the workpiece in all the considered models is weakly pronounced, reaching a 35% -reduction in the most optimal conditions.

Figures 4–6 show the results of the calculation of the microstruc-

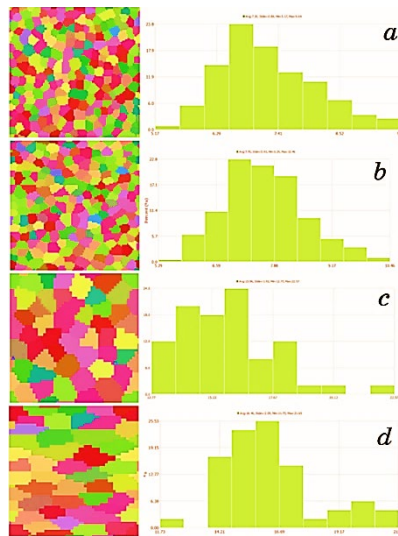


Fig. 4. Microstructure of the model 30-25-20 at 20°C: surface, transverse direction (*a*), surface, longitudinal direction (*b*), centre, transverse direction (*c*), centre, longitudinal direction (*d*).

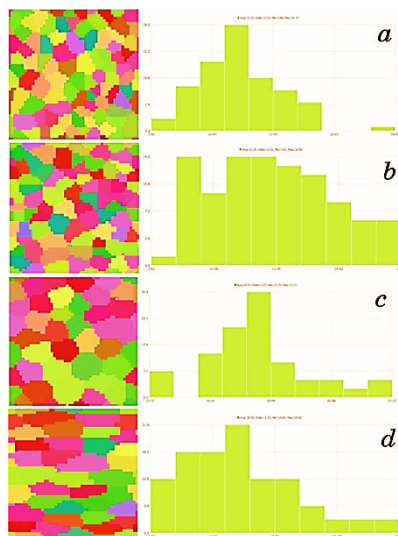


Fig. 5. Microstructure of the model 30-25-20 at 500°C: surface, transverse direction (*a*), surface, longitudinal direction (*b*), centre, transverse direction (*c*), centre, longitudinal direction (*d*).

ture by the cellular automata method for models 30-25-20 at three temperatures.

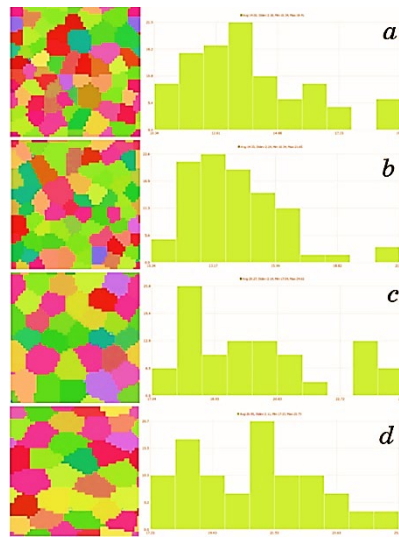


Fig. 6. Microstructure of the model 30-25-20 at 900°C: surface, transverse direction (a), surface, longitudinal direction (b), centre, transverse direction (c), centre, longitudinal direction (d).

TABLE 1. Average grain size in models 30-25-20 [μm].

Temperature	Direction	Surface		Centre	
		CA	JMAK	CA	JMAK
20°C	Transverse	7.3	8	15.96	16
	Longitudinal	7.7		16.46	
500°C	Transverse	12.03	12	18.07	18
	Longitudinal	12.39		18.55	
900°C	Transverse	14	14	20.27	20
	Longitudinal	14.33		20.95	

With analysing the data obtained, it can be noted that the calculation results by cellular automata have high convergence with the results in the JMAK model, especially in the transverse direction. In the longitudinal direction, sufficient uniformity of the grain shape remains on the surface, whereas in the central region there is an intense elongation of the grains due to the action of tensile forces during drawing and laminar flow according to the RSR scheme. At a temperature of 900°C, the intensity of grain elongation decreases due to the activation of the static recrystallization mechanism, which leads to the formation of new grains.

Table 1 shows comparative data on the average grain size for both microstructure calculation methods.

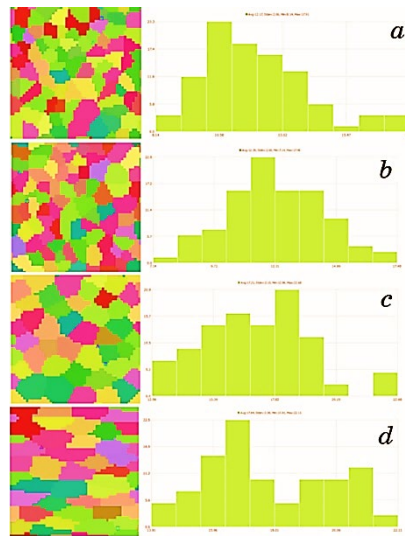


Fig. 7. Microstructure of the model 30-27-23 at 20°C: surface, transverse direction (*a*), surface, longitudinal direction (*b*), centre, transverse direction (*c*), centre, longitudinal direction (*d*).

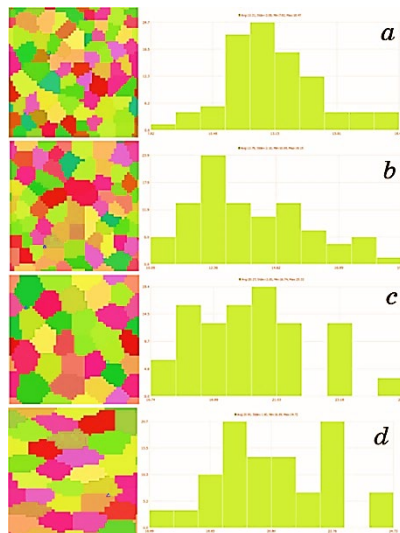


Fig. 8. Microstructure of the model 30-27-23 at 500°C: surface, transverse direction (*a*), surface, longitudinal direction (*b*), centre, transverse direction (*c*), centre, longitudinal direction (*d*).

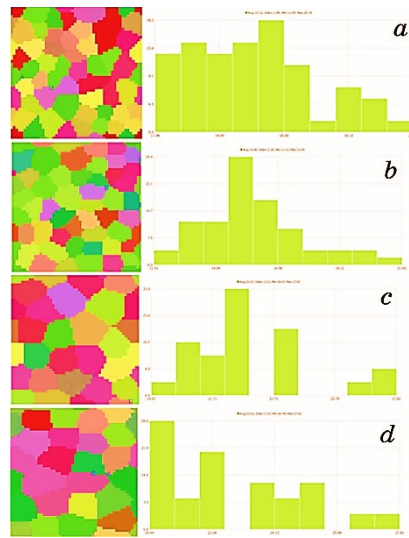


Fig. 9. Microstructure of the model 30-27-23 at 900°C: surface, transverse direction (a), surface, longitudinal direction (b), centre, transverse direction (c), centre, longitudinal direction (d).

TABLE 2. Average grain size in models 30-27-23 [μm].

Temperature	Direction	Surface		Centre	
		CA	JMAK	CA	JMAK
20°C	Transverse	12.17	12	17.21	17
	Longitudinal	12.39		17.84	
500°C	Transverse	13.21	13	20.27	20
	Longitudinal	13.79		20.95	
900°C	Transverse	15.22	15	23.03	22
	Longitudinal	15.8		23.03	

Figures 7–9 show the results of calculating the microstructure for models 30-27-23 at three temperatures.

As in the case of models 30-25-20, the analysis of the results of models 30-27-23 reveals a high convergence of the results of the calculation of the microstructure with the results of the JMAK method—both on the surface and in the centre (see Table 2). There is also an elongation of the grains in the longitudinal direction in the central area of the workpiece; on the surface, the grains have a more equiaxed shape due to the turbulent flow pattern of the metal due to the constructive arrangement of the rolls of the RSR mill.

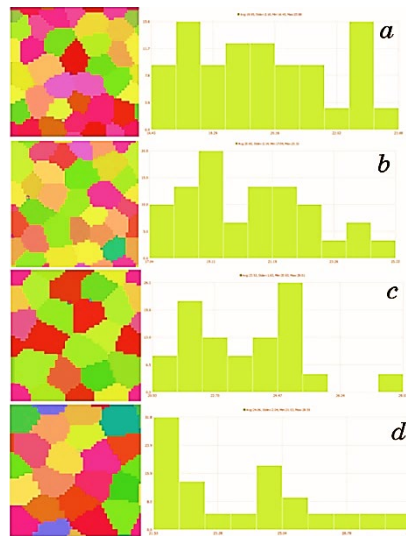


Fig. 10. Microstructure of the model 20-18-16 at 20°C: surface, transverse direction (*a*), surface, longitudinal direction (*b*), centre, transverse direction (*c*), centre, longitudinal direction (*d*).

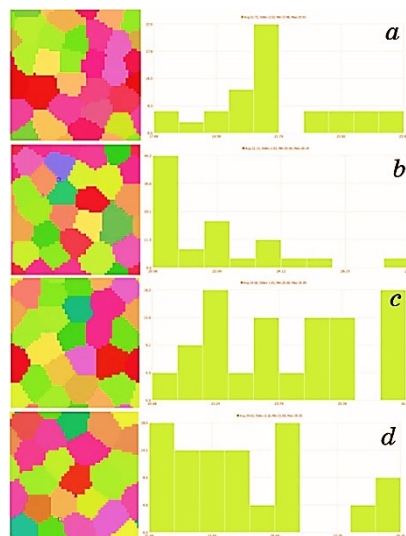


Fig. 11. Microstructure of the model 20-18-16 at 500°C: surface, transverse direction (*a*), surface, longitudinal direction (*b*), centre, transverse direction (*c*), centre, longitudinal direction (*d*).

Figures 10–12 show the results of calculating the microstructure for models 20-18-16 at three temperatures.



Fig. 12. Microstructure of the model 20-18-16 at 900°C: surface, transverse direction (*a*), surface, longitudinal direction (*b*), centre, transverse direction (*c*), centre, longitudinal direction (*d*).

TABLE 3. Average grain size in models 20-18-16 [μm].

Temperature	Direction	Surface		Centre	
		CA	JMAK	CA	JMAK
20°C	Transverse	19.95	20	23.53	25
	Longitudinal	20.6		24.06	
500°C	Transverse	21.72	22	24.06	25
	Longitudinal	22.13		24.62	
900°C	Transverse	23.03	23	25.89	25
	Longitudinal	23.53		26.6	

When analysing the results of models 20-18-16, a high convergence of the results of calculating the microstructure with the results of the JMAK method was revealed both on the surface and in the centre (see Table 3).

There is practically no effect of grain elongation in the longitudinal direction, since the central layers in these models receive extremely insignificant grain refinement. The surface layers are also poorly worked out. The main reason for this effect is a sharp decrease in single compressions, as well as the use of a workpiece with a reduced diameter. As a result, the deformation zone in the rolls is formed in the

rectilinear region of the rolls, which sharply reduces the angle of twisting of the surface layers; in this case, it is advisable to talk not about radial-shear rolling, but about conventional screw rolling.

4. CONCLUSION

In this article, the influence of the combined technology of radial-shear broaching and subsequent drawing on the microstructure evolution of rods was studied by two modelling methods—JMAK and cellular automata ones. The analysis of the results showed that the simulation results have a very high degree of convergence among themselves, so it can be recommended to use any of these methods to obtain information about the grain size. If it is necessary to obtain data on grain shape changes, then, cellular automata will be a suitable method in this case. In this case, it will be possible to track the change in the shape of the grains in different directions. From the obtained microstructure modelling data, it can be said that deformation of the workpiece according to the 30-25-20 scheme at ambient temperature is the most effective method, since it allows refinement the initial grain more than 3 times on the workpiece surface. At the same time, using the 30-27-23 scheme at ambient temperature gives a twofold refinement of the initial grain. The processing of the central area of the workpiece in all the considered models is weakly pronounced, reaching a 35% -reduction in the most optimal conditions.

This research is funded by the Science Committee of the Ministry of Science and Higher Education of the Republic of Kazakhstan (grant No. AP19678974).

REFERENCES

1. I. E. Volokitina, *Progress in Physics of Metals*, **24**, No. 3: 593 (2023).
2. B. Sapargaliyeva, A. Agabekova, G. Ulyeva, A. Yerzhanov, and P. Kozlov, *Case Studies in Construction Materials*, **18**: e02162 (2023).
3. I. E. Volokitina and A. V. Volokitin, *Metallurgist*, **67**: 232 (2023).
4. E. Panin, T. Fedorova, D. Lawrinuk, A. Kolesnikov, A. Yerzhanov, Z. Gelmanova, and Y. Liseitsev, *Case Studies in Construction Materials*, **19**: e02609 (2023).
5. I. E. Volokitina, A. V. Volokitin, M. A. Latypova, V. V. Chigirinsky, and A. S. Kolesnikov, *Progress in Physics of Metals*, **24**, No. 1: 132 (2023).
6. V. V. Chigirinsky, Y. S. Kresanov, and I. E. Volokitina, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **45**, No. 4: 467 (2023).
7. A. Denissova, Y. Kuatbay, and Y. Liseitsev, *Case Studies in Construction Materials*, **19**: e02346 (2023).
8. T. Simon, A. Kroger, C. Somsen, A. Dlouhy, and G. Eggeler, *Acta Mater.*, **58**: 1850 (2010).

9. K. V. Ramaiah, C. N. Saikrishna, and S. K. Bhaumik, *Mater. Des.*, **56**: 78 (2014).
10. A. Bychkov and A. Kolesnikov, *Metallography, Microstructure, and Analysis*, **12**: 564 (2023).
11. J. L. Xu, L. Z. Bao, A. H. Liu, X. J. Jin, Y. X. Tong, J. M. Luo, Z. C. Zhong, and Y. F. Zheng, *Mater. Sci. Eng. C*, **46**: 387 (2015).
12. A. Volokitin, I. Volokitina, and E. Panin, *Metallography, Microstructure, and Analysis*, **11**: 673 (2022).
13. G. Raab, A. Raab, R. Asfandiyarov, and E. Fakhretdinova, *Non-Equilibrium Phase Transformations*, **1**: 10 (2017).
14. A. Naizabekov, S. Lezhnev, E. Panin, A. Arbuz, T. Koinov, and I. Mazur, *J. Mater. Eng. Perform.*, **28**: 200 (2019).
15. V. A. Kharitonov and M. Usanov, *Letters on Materials*, **4**: 37 (2014).
16. J. G. Lenard, M. Pietrzyk, and L. Cser, *Mathematical and Physical Simulation of the Properties of Hot Rolled Products* (Amsterdam: Elsevier: 2005).

PACS numbers: 34.20.Cf, 46.50.+a, 61.72.Bb, 61.72.J-, 61.72.Lk, 61.72.Qq, 62.20.mt

Концентратори напружень в атомарному моделю будови металічних матеріалів. 1. Загальні принципи побудови моделю концентраторів напружень в атомарних ґратницях металів

П. Ю. Волосевич

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

На основі вперше запропонованого моделю стосовно виникнення, будови, взаємодії та трансформації трьох видів концентраторів напружень (K), кожний з яких (на масштабних рівнях структурної й атомарної будови металевих матеріалів) представлено двома різними типами вилучення (K^-) та втілення (K^+) маси, розглянуто їхню роль у формуванні процесів втрати механічної стійкості зразків. До першого виду віднесено нестандартні ($Kn^\pm$), які завжди присутні у реальних зразках. До другого та третього видів належать K , які зароджуються за навантажень вздовж базових атомарних ланцюжків з найбільш щільним розташуванням атомів кристалічних ґратниць ($Kse^\pm$), міжатомові віддалі яких стискаються і розтягуються, а також меж зерен ($Kmz^\pm$) і комірок ($Kmk^\pm$). Вперше продемонстровано роль означених первинних стандартних елементарних $Kse^\pm$ у формуванні угруповань комплексних стандартних елементарних внутрішніх ($Kkse^\pm$), поява яких на внутрішніх поверхнях порожнин у вигляді Kn^- або бічних поверхнях зразків завжди супроводжується утворенням нових вершин комплексних стандартних елементарних мікроскопічних поверхневих $Kksemp^-$. Їхні угруповання, розташовані вздовж периметрів

Corresponding author: Pavlo Yuriyovych Volosevych
E-mail: volosp@imp.kiev.ua

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

Citation: P. Yu. Volosevych, Stress Concentrators within the Atomic Model of the Structure of Metallic Materials. 1. General Principles of Constructing a Model of Stress Concentrators in the Atomic Lattices of Metals, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, 47, No. 11: 1215–1237 (2025). DOI: [10.15407/mfint.47.11.1215](https://doi.org/10.15407/mfint.47.11.1215)

© Publisher PH ‘Akademperiodyka’ of the NAS of Ukraine, 2025. This is an open access article under the CC BY-ND license (<https://creativecommons.org/licenses/by-nd/4.0>)

площин втрати зразками механічних стійкостей, формують вершини комплексних стандартних поверхневих макроскопічних $K_{ксп}^-$, які на загалі представляють шийки. Вони мають природне походження та фактично є аналогами штучних K^- , які використовуються в механіці. Вперше продемонстровано зв'язки між K різних видів і те, що поява K_H^+ з несиметричними системами їхнього розміщення по поверхнях й об'ємах робочих частин зразків (як в моно-, так і полікристалічних станах) супроводжується відповідними порушеннями симетрії в схемах розподілу напружень розтягу та стискання по вершинах K усіх видів і масштабних рівнів. Внаслідок цього відбувається фрагментація зразків і відхил у розміщеннях траєкторій втрати їхніх механічних стійкостей від положень їхніх серединних по довжині перетинів, які реалізуються за відсутності K_H у станах з досконалими кристалічними будовами. Запропонований модель добре узгоджується з експериментальними та теоретичними результатами, одержаними як на моно-, так і полікристалічних станах різних металів та їхніх стопів. Продемонстровано здатність його прогнозувати шляхи розвитку процесів за пластичних і крихких релаксацій за будь-яких схем випробувань і швидкостей навантажень.

Ключові слова: концентратори напружень, атомарна будова, міжатомова взаємодія, моно- та полікристали, швидкості деформації, механізми релаксації, руйнування, механічні властивості.

Based on the firstly proposed model for the origin, structure, interaction and transformation of three types of stress concentrators (K), each of which is represented by the extraction concentrators (K^-) and the interstitial ones (K^+) at the scale levels of microscopic and atomic structure of samples of metallic materials, the loss of the corresponding mechanical stability is considered under the influence of these stress concentrators. The stress concentrators of the first type include the non-standard concentrators (K_H^+), which are always present in real samples. The stress concentrators of the second and third types are generated by loads along the atomic chains of the crystal lattices (K_{ce}^+) and grain boundaries (K_{mz}^+) or cells (K_{mk}^+). The role of the sets of these primary concentrators (K_{ce}^+) in the formation of the groups of complex standard elementary internal concentrators ($K_{ксев}$) is demonstrated, and the appearance of the K_H^- on the inner surfaces of pores (cracks) or side surfaces of the samples is shown to be always accompanied by the formation of the vertices of complex standard elementary microscopic surface concentrators ($K_{ксемп}^-$). The sets of $K_{ксемп}^-$ in the vicinity of the perimeters of the planes of the mechanical stability loss of samples form the vertices of complex standard surface macroscopic concentrators ($K_{ксп}^-$). The $K_{ксп}^-$ concentrators generally represent the necks, which are the macroscopic extraction concentrators of natural origin and analogous to artificial concentrators K^- considered in mechanics. The interrelation between the concentrators K of different types is demonstrated for the first time. Additionally, the fact of the appearance of non-standard concentrators (K_H^+) with asymmetric systems of their location on the surfaces and in the core of the sample gauge in both single- and polycrystalline states is shown to be accompanied by corresponding violations in the filed-distribution symmetry of tensile/compressive stresses occurred on the vertices of standard elementary concentrators K of all types

and scale levels. As a result, there are the sample fragmentation and the deviations in the location of the trajectories' loss of the mechanical stability of their gauges from the positions of their middle axial sections, which are realized in the absence of K_n in the states with ideal crystal structures. The proposed ideas regarding the concentrators are in good agreement with the experimental and theoretical results obtained for both single- and polycrystalline states of various metals and their alloys. The model is able to predict the development of both plastic and brittle relaxation processes under any test schemes and loading rates.

Key words: stress concentrators, atomic structure, interatomic interaction, single- and polycrystalline states, deformation rates, plastic and brittle relaxation mechanisms, mechanical properties.

(Отримано 16 лютого 2023 р.; остаточн. варіант — 12 серпня 2025 р.)

1. ВСТУП

На сьогодні стало очевидним, що подальший розвиток уявлень про концентратори напружень (K), особливості їхнього утворення та поведінки на атомарному рівні будови кристалічних ґратниць лежить в основі розуміння їхньої ролі в процесах формування механічних і службових характеристик не тільки зразків, а й різноманітних вузлів і конструкцій з металевих матеріалів за умов випробувань та експлуатації. У першу чергу, стан проблеми пов'язаний з переходом обґрунтування змін означених характеристик від моделю ізотропного тіла до моделю його атомарної будови.

У першому випадку (у сучасній механіці твердого тіла) майже усі проблеми прогнозування поведінки механічних і службових характеристик виробів вирішуються шляхом розрахунку напруження руйнування, яке виникає у вершині штучного поверхневого концентратора типу вилучення маси (K^-). Його небезпека пов'язується з розмірними параметрами K^- і гостротою вершини [1].

Металофізика розглядає вказані проблеми з огляду на атомарну будову матеріалів, в межах якої набули сенсу та практичного підтвердження існування в реальних металевих виробках значного різноманіття K напружень різних типів (у тому числі й випадкових). Усі вони зароджуються, існують, трансформуються (дисоціюють, або набувають розвитку) та взаємодіють на усіх масштабних рівнях атомарної, структурної та фазової будови матеріалів, визначаючи механічні та службові характеристики виробів в залежності від умов і швидкостей навантажень [2–5]. Зазначимо, що серед усіх K існують і такі, які добре замасковані, але, як і всі інші (які виявляються в структурі матеріалу у вигляді різних порожнин, неметалічних включень, інших фаз тощо), вони визначають свою присутність тільки за пластичної чи крихкої релаксації завдяки генерації

в околах їхніх вершин відповідних (щодо величин напружень і швидкостей їхнього зростання) кількостей елементарних носіїв деформації у вигляді дефектів втілення та вилучення маси, представлених вакансіями, дислокаціями, порами та крихкими тріщинами деформаційного походження [2–5].

Окрім K^- , в металевих матеріалах існують і K^+ втілення. Водночас, якщо перші виглядають порожнинами, то останні представлені певними об'ємами матеріалу (аж до втілених у кристалічну ґратницю атомів), які знаходяться в стисненому стані завдяки напруженням від зовнішніх або внутрішніх сил міжатомової взаємодії. Очевидно, що природа походження обох видів K на атомарному рівні будови металевих матеріалів може бути пов'язана з порушеннями умов рівноваги сил міжатомової взаємодії внаслідок їхньої суперпозиції з тими, котрі виникають в матеріалі конструкції за умов випробувань або експлуатації. Водночас, особливості існування, утворення та взаємодії K усіх типів, які по-різному можуть бути розташовані в об'ємах реальних виробів на масштабних рівнях їхньої атомарної та структурної будови, на сьогодні не вивчено, хоча їхні вершини є первинними відносно визначення величин і швидкостей зміни напружень розтягу та стискання. Означені параметри напружень не тільки регламентують послідовність реалізації усіх відомих на сьогодні механізмів релаксації та напрямки генерації їхніх елементарних носіїв біля вершин K , а й є відповідальними за орієнтації траєкторій втрати механічної стійкості виробів і рівні їхніх механічних і службових характеристик.

Означене стало приводом написання даної роботи, присвяченої створенню модельних уявлень про будову, зв'язки та взаємодію K , які існують і виникають на різних масштабних рівнях атомарної та структурної будови металевих матеріалів, за встановлення їхньої ролі в формуванні схем розподілу напружень і змін механічних властивостей виробів у межах загальних уявлень про залежність реалізації механізмів пластичних і крихкої релаксацій від швидкості навантаження (змін величини зовнішньої макроскопічної сили, деформації, зростання напружень у вершинах K тощо [2–9]).

2. МАТЕРІАЛИ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ

Проблему розглянуто в рамках відомих уявлень про масштабні рівні конструкційних і структурних ієрархій будови виробів з металевих матеріалів у послідовності: мега-, макро-, мезо-, мікромасштабний і атомарний рівень [10]. Мегамасштабний рівень охоплює особливості взаємодії конструкції (зразка) як цілого з середовищем оточення. Габарити окремих її елементів, форма та внутрішній вміст (отвори й ін.) віднесено до макрорівня. Всі можливі з'єднання, які пов'язані, у тому числі, зі змінами властивостей ма-

теріялів, особливостями їхніх структурних і фазових станів, а також наявністю різних K (аж до випадкових) у відповідності до їхніх розмірних параметрів віднесено до мезомасштабного, мікромасштабного й атомарного рівнів будови кристалічних ґратниць. На підґрунті аналізу значного масиву експериментальних даних, котрі стосуються пластичних і крихких релаксацій, проведеної з використанням синергетичного підходу [11, 12], в роботах [2, 4–6, 8, 9] було визначено загальні закономірності та послідовність реалізації процесів пластичних і крихкої релаксацій за участі K та генерованих ними дефектів різних типів. Водночас продемонстровано, що їхні кількості в металевих матеріалах залежать від швидкості зростання прикладеної зовнішньої сили та послідовно змінюються за параболічними залежностями від неї.

Для проведення розрахунків стосовно змін міжатомових віддалей і визначення їхнього впливу на процеси, які відповідають за особливості поведінки не тільки напружень, а й розмірів і форми зразків за умов випробувань на розтяг, було використано параметри кристалічної ОЦК-ґратниці заліза ($a = b = c = 2,8664 \text{ \AA}$ [13]), а також результати досліджень впливу на них особливостей формування структур за деформації та низьких температур у моно- та полікристалічних станах. Оскільки означене добре вивчено, багато разів перевірено й у переважній більшості випадків збігається з особливостями процесів, які відбуваються у ґратницях інших металів та їхніх стопів, це має надавати певної універсальності моделю, який пропонується. На схемах переміщення атомів за навантажень від рівноважних положень вихідного стану до нових місць розташування позначено тільки вузлові атоми, які розташовані на однакових віддальх і поділяють розмірні параметри зразків на відповідну сітку, сторона кожного квадрату якої утримує однакову кількість атомів. Це надає можливість зробити наочними не тільки їхні переміщення у поверхневому та приповерхневих шарах зразка, а й особливості змін (за навантаження розтягом) пружних напружень стискання та розтягу, які діють вздовж поперечних та в обох, протилежно спрямованих від поперечної площини втрати механічної стійкості зразка M_0H_0 , напрямках z відповідно (рис. 1). До означеного слід додати, що кількість площин типу M_0H_0 у запропонованому моделю може змінюватися від однієї до двох, що залежить від умов розподілу навпіл їхньої загальної чисельності (кратна чи ні до двох) за встановлення рівноваги між верхньою та нижньою частинами зразка за розтягу. Але, з огляду на те, що ця обставина принципово не впливає на механізм утворення шийки, проведений в роботі розгляд стосується випадку, коли така площина є одною-єдиною. У розрахунках напружень враховувались особливості розкладу прикладеної зовні сили за міжатомовими віддальми з урахуванням тих обставин, що зміна параметра ОЦК-ґратниці заліза

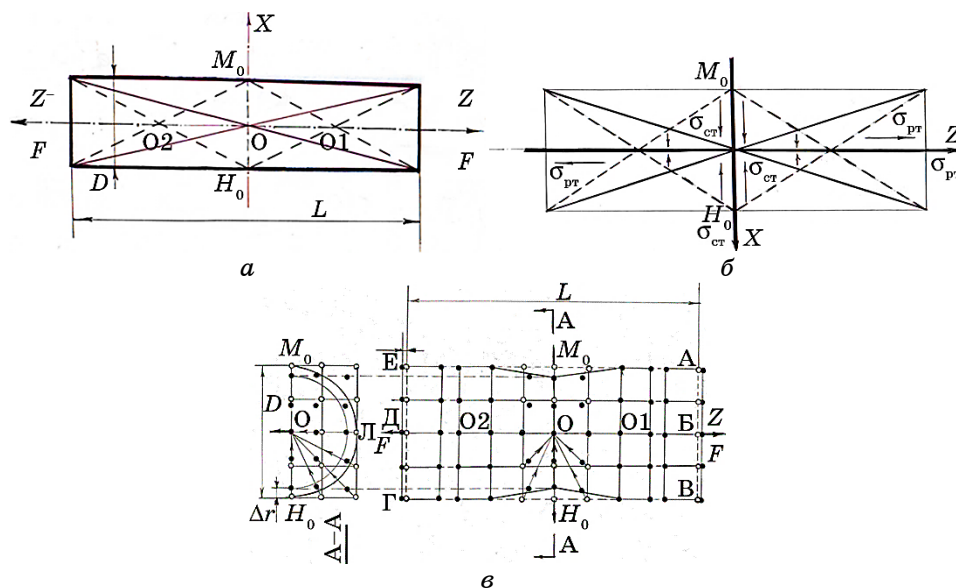


Рис. 1. Схеми робочої частини циліндричного зразка з досконалою будовою кристалічної ґратниці та позначеними розподілами по її об'єму напружень розтягу (σ_{pt}) та стискування (σ_{st}) — суцільні та пунктирні лінії, які перетинаються в центрі O площини M_0H_0 та в її околах в центрах O1 і O2 відповідно (a, б). Напрямки дії напружень розтягу та стискування (б) й відповідне щодо них переміщення атомів з утворенням Кксп⁻ у вигляді шийки (в) позначено стрілками.

Fig. 1. Schemes of working part of cylindrical sample with the ideal crystalline lattice and marked distributions of the tensile (σ_{pt}) and compression (σ_{st}) stresses over its volume (continuous and dotted lines, which cross in a centre O of M_0H_0 plane and in its neighbourhood in the centres of O1 and O2 accordingly (a, б). Location and moving of atoms in a neck along chains with their densest packing before and during tensile testing (в).

за пластичних деформацій в інтервалі напружень від 0 до σ_m не перевищує 3% від його параметра a [13–15].

3. ПРИНЦИПИ ПОБУДОВИ МОДЕЛЮ КОНЦЕНТРАТОРІВ В АТОМАРНИХ ІГРАТНИЦЯХ МЕТАЛІВ

Побудова модельних уявлень про К вимагає мінімізації усього різноманіття їхніх видів [4, 5, 16] на підставі виявлення загальних закономірностей утворення, атомарної будови, розмірів і поведінки за умов різних силових схем випробувань виробів під час визначення їхніх механічних і службових характеристик. У підґрунтя моделю атомарної будови всіх К покладено засади ядерної фізики [17–23] та

експериментальні результати, одержані за спостережень розвитку процесів, які передують і супроводжують пружню та пластичну деформації в інтервалі напружень від 0 до σ_m і за різних видів руйнувань в інтервалах $\sigma_m - \sigma_p$ у механічних випробуваннях.

Згідно з першим, досконалий стан і суцільність кристалічних ґратниць металевих матеріалів забезпечується силами взаємодії між сусідніми атомами. Відповідальність за виникнення цих сил в більшості металів та їхніх стопів покладено на електронні системи атомів, кожна з яких розділена на два види — ферміони та бозони. До ферміонів відносяться електрони стабільних (внутрішніх, базових) оболонок, які сприяють взаємному відштовхуванню сусідніх атомів, у той час як бозони, представлені електронами зовнішніх оболонок, завдяки обмінній взаємодії забезпечують зв'язок між сусідами. Суперпозиція означених сил з прикладеними ззовні сприяє утриманню нелінійних коливних процесів атомів у ґратницях біля певних рівноважних положень, на підставі яких формуються схеми розташування їхніх вузлів. Водночас, віддалі між вузлами (атомами), як і амплітуди й особливості їхніх нелінійних коливань і сил взаємодії в межах існування кожного кристалічного стану, визначаються видами атомів і термодинамічними параметрами за їхніх залежних і незалежних змін. Силовий варіант встановлення рівноважних положень атомів для кожного збігу термодинамічних параметрів свій, але, за звичайних для Землі умов, в залежності від швидкості змін прикладеної зовнішньої сили, може змінюватися як зовсім пружньо (без структурних змін як за абсолютної крихкості) до певних граничних (мінімальних за стискання чи то максимальних за розтягу) значень параметрів ґратниць, так і послідовно, з поступовим набуванням зразками на різних стадіях пластичної деформації, в тому числі й за розтягу, нових властивостей і форм за відповідних структурних змін і зміцнень [24–40].

Оскільки вплив зовнішніх сил за різних силових схем навантажень завжди супроводжується виникненням у кристалічній ґратниці пар додаткових, взаємно ортогональних, пов'язаних між собою напружень, які розтягують і стискають міжатомові віддалі до встановлення нових рівноважних положень атомів (по відношенню до вихідних станів) вздовж ланцюжків з максимальною щільністю їхнього розташування, ці обставини було покладено у підґрунтя моделю, який розглядає міжатомові віддалі в таких ланцюжках як місця виникнення (в якій завгодно кристалічній ґратниці) відповідних реакцій, пов'язаних з їхнім розтягуванням або стисканням (пружнім збільшенням чи зменшенням параметрів). Водночас, зазначимо, що особливості розташування атомів та їхні зв'язки у системі ланцюжків з найщільнішим (базовим) розташуванням в об'ємі зразка фактично визначають їхні рівноважні положення в яких завгодно інших ланцюжках і кристаліграфічних напрямках ґрат-

ниць. Таким чином, уся система розподілу зовнішньої прикладеної сили по міжатомових зв'язках ґратниці зразка (конструкції) за навантажень сама (в межах своїх пружних властивостей) автоматично реорганізується шляхом встановлення вздовж ланцюжків з найщільнішим пакуванням атомів їхніх нових рівноважних положень, які за навантажень кожної миті змінюються шляхом встановлення нових рівнів пружної рівноваги між пов'язаними взаємно нормальними напруженнями розтягу та стискання. До того, за випробувань на розтяг площина рівноваги M_0H_0 між протилежно спрямованими силами розтягу поділяє робочу частину досконалого зразка (без дефектів і Кн) навпіл (рис. 1, а) разом з усіма подовжніми базовими атомарними ланцюжками.

В основі цього передбачення моделю лежать як проведені розрахунки, так і експериментальні результати випробувань на розтяг моно- та полікристалічних зразків як одного виду та розмірів, так і різних, котрі свідчать про те, що їхній абсолютній більшості, яка демонструє максимальні властивості, притаманне утворення шийок і площин усіх видів руйнування в місці серединного поперечного перетину їхніх робочих частин.

За визначенням, кожний рівень протилежно спрямованих вздовж зразка напружень розтягу одночасно викликає в усіх атомарних ланцюжках радіальних напрямків площини M_0H_0 відповідну максимальну реакцію ґратниці. На макромасштабному рівні вона виявляється у звужуванні зразка, яке є наслідком зменшень міжатомових віддалей не тільки в усіх радіальних ланцюжках M_0H_0 , а й у наближених до неї паралельних площинах. Таким чином, за експериментальними даними цей процес за кожної з прикладених зовні сил (як за пружности, так і за пластичних релаксацій) викликає формування на поверхні зразка вздовж периметра M_0H_0 (в місцях перетинання подовжніх і поперечних ланцюжків) вершини макроскопічного комплексного стандартного поверхневого концентратора типу вилучення маси ($K_{\text{ксп}}^-$), який утворився завдяки пружнім зменшенням міжатомових віддалей у базових ланцюжках площин в околі M_0H_0 , а на макромасштабному рівні має вигляд шийки. Означене відбувається завдяки встановленню нових умов рівноваги між максимальними радіальними напруженнями стискання $\sigma_{\text{ст}}$ і подовжніми напруженнями розтягу $\sigma_{\text{рт}}$. Водночас, перші виникають за розтягу на бічній поверхні зразка вздовж периметра площини M_0H_0 , де розташована вершина $K_{\text{ксп}}^-$, а швидкість їхнього зростання, як показують розрахунки й експеримент, істотно випереджає $\sigma_{\text{рт}}$. Модель передбачає, що темп цього випередження для кожної з половин зразка є однаковим. Він прямо пропорційно залежить від швидкості зміни величини зовнішньої сили та співвідношення розмірних параметрів циліндричного зразка ($L/(2d)$).

На рисунку 2 представлено залежності змін співвідношень розмірних параметрів трьох видів циліндричних зразків з різними довжинами робочих частин від їхніх діаметрів.

Наведене демонструє, що для якої завгодно кількості зразків з різними розмірними параметрами робочих частин можна ще до випробувань визначити напрямки дії та перевагу темпу зростання напружень, які викликають за розтягу природне стискання (вкорочування) міжатомових віддалей вздовж атомарних ланцюжків радіальних напрямків у площинах поперечних перетинів типу M_0H_0 над

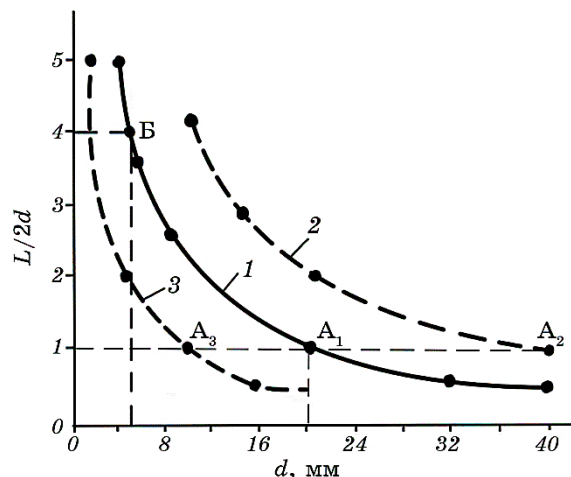


Рис. 2. Залежності 1–3 змін співвідношень розмірних параметрів циліндричних зразків з довжинами робочих частин L у 40, 80 і 20 мм від їхніх діаметрів d за розтягу відповідно. Точками А1–А3 позначено випадки, коли $L/(2d) = 1$ для всіх зразків, що відповідає обставинам, за яких напруження розтягу та стискання, які діють на міжатомові віддалі подовжніх і поперечних базових ланцюжків у вершинах $K_{\text{ксемп}}$, під час розтягу є весь час однаковими та перебувають у стані пружної рівноваги, в той час як за інших співвідношень вони невірні за відповідних переваг у темпах зростання напружень стискання, що відповідають певним значенням співвідношень $L/(2d)$.

Fig. 2. Dependences 1–3 of variations in the dimensional parameter ratios of cylindrical specimens with gauge lengths L of 40, 80, and 20 mm on their diameters d under tensile loading, respectively. Points A1–A3 mark the cases, where $L/(2d) = 1$ for all specimens that corresponds to the conditions, under which the tensile and compressive stresses acting on the interatomic distances of the longitudinal and transverse basic chains at the vertices of $K_{\text{ксемп}}$ during tension remain identical and are in a state of elastic equilibrium, whereas, at other ratios, they are unbalanced, with corresponding advantages in the rates of growth of compressive stresses, which correspond to specific values of the $L/(2d)$ ratios.

темпом зростання за навантажень первинних напружень розтягу в подовжніх ланцюжках. Обидва напруження виникають у кристалічній ґратниці внаслідок суперпозиції прикладеної зовнішньої сили з силами пружної міжатомової взаємодії, котрі утримують усі атоми зразка в стані пружної рівноваги й одночасно забезпечують його цілісність.

Причинами невірноважености цих сил є не тільки різні точки та напрямки прикладання зовнішніх сил, а й довжини ланцюжків і відповідні кількості міжатомових віддалей вздовж них у подовжньому та поперечному напрямках, причому співвідношення останніх визначають умови розкладу зовнішньої сили у означених напрямках, а відповідно, й різницю в темпах зростання напружень у вершині кожного $K_{\text{ксемп}}^-$, які формують не тільки вершину макроскопічного $K_{\text{ксп}}^-$, а й усю його бічну поверхню у вигляді шийки. Водночас, кількість міжатомових віддалей вздовж кожного з ланцюжків пропорційна їхнім довжинам, а відповідно, й релаксацийним можливостям, які значно менші за чисто пружні зміни у радіальних напрямках відносно подовжніх. Таким чином, вершини найпотужніших $K_{\text{ксемп}}^-$ зосереджено вздовж лінії перетинання площини M_0H_0 з бічною поверхнею зразка за поступового зменшення їхніх потужностей в міру віддалення від M_0H_0 як вздовж робочої частини зразка, так і в її радіальних напрямках.

Практичне значення наведеного на рис. 2 полягає в тому, що означений підхід уможлиблює з'ясувати ще до випробувань для кожного виду зразків з якими завгодно розмірами та формами робочих частин не тільки відповідні переваги темпів зростання напружень стискання навіть у випадках різної довжини радіальних ланцюжків у площині втрати механічної стійкості відносно напружень розтягу в подовжніх ланцюжках, а й розглядати особливості поведінки вздовж них міжатомових віддалей ґратниці в залежності від напрямків дії та різних швидкостей їхнього зростання як на початкових (пружних), так і на наступних стадіях навантаження. В свою чергу, це дає змогу розраховувати зміни напружень розтягу та стискання не тільки вздовж поверхні циліндричного зразка у вершині $K_{\text{ксп}}^-$, а й усередині його об'єму у вершинах усіх внутрішніх $K_{\text{ксев}}$ на різних стадіях навантаження.

Водночас, величини нерелаксованих напружень розтягу вздовж поверхні зразка ($\sigma_{\text{ртп}}$) набувають ще й ортогонально спрямованих відносно осі z більш потужних складових. Ці складові викликані спрямованими від вершин $K_{\text{ксемп}}^-$ до центру площини M_0H_0 напруженнями стискання міжатомових віддалей ($\sigma_{\text{ст}}$), які для нашого зразка (у відповідності зі співвідношенням $L/(2d)$ — залежність 1, точка Б, рис. 2) в 4 рази переважають за величиною та швидкістю зростання прикладені первинні напруження розтягу ($\sigma_{\text{пр}}$), спрямовані у протилежних напрямках вздовж осі z . Зазначимо, що запро-

понована схема розподілу напружень стискання та розтягу (рис. 1, б) не суперечить експериментальним результатам [21–27], але істотно розширює уявлення про закономірності формування та зміни їхніх величин на різних масштабних рівнях атомарної будови досконалих ґратниць як вздовж, так і впоперек робочих частин зразків за розтягу. Зокрема, вона свідчить про виникнення на перших двох стадіях деформації розтягом кількох площин поперечних перетинів з різними темпами зростання напружень розтягу та стискання. Так, у площині M_0H_0 (за експериментальними даними) і за умовами моделю за навантажень на міжатомовому рівні взаємодії виникають максимальні (для кожної зовнішньої сили) напруження стискання, які пов'язані з однаковими зменшеннями міжатомових віддалей тільки вздовж базових ланцюжків її радіальних напрямків з максимальною щільністю розташування атомів. Це супроводжується відповідними укорочуваннями ланцюжків за формування на макромасштабному рівні поверхонь циліндричних зразків макроскопічних шийок. Означений процес пов'язано з поступовим зростанням за навантажень нормальних до площини M_0H_0 , протилежно спрямованих сил розтягу за умов їхнього рівномірного розкладу по певних кількостях міжатомових віддалей вздовж базових атомарних ланцюжків обох протилежних подовжніх напрямків.

Крім цього, експериментальні результати свідчать, що наведена схема розподілу напружень розтягу та стискання на перших двох стадіях пластичної деформації супроводжується появою ще двох площин поперечних перетинів, паралельних до M_0H_0 з центрами O1 і O2 (рис. 1). Обидві за навантажень рухаються на чолі фронтів зміцнення в протилежних напрямках від M_0H_0 і поділяють обидві половини робочої частини зразка на деформовану та недеформовану. Означені площини відрізняються від M_0H_0 тим, що вони є рухомими, а напруження розтягу та стискання в них лежать у межах рівноваги між різними запасами пружності подовжніх і радіальних базових атомарних ланцюжків, кожна пара яких за перетинання утворює вершину комплексного стандартного елементарного мікроскопічного поверхневого концентратора (Кксемп) або його внутрішнього аналога (Кксев). Водночас, рівновага напружень в їхніх вершинах (поза межею пружності базових ланцюжків радіальних напрямків) досягається за дії механізмів пластичної релаксації, які забезпечують відповідні зміцнення подовжніх ланцюжків завдяки надходженню до них певних кількостей дефектів «втління» у вигляді вакансій і дислокацій з боку прилеглих стиснених приповерхневих ділянок. На макромасштабному рівні ці процеси зосереджено всередині ліній ковзання або полос Чернова–Людерса за їхніх поширень за пластичних деформацій у межах поличок плинності моно- або полікристалів відповідно. В обох випадках ці площини формуються по обидва боки від M_0H_0 , де зосереджено максимум

ми деформаційних зміцнень, і збігаються з фронтами їхнього розповсюдження та рухаються з ними в протилежних напрямках вздовж подовжньої осі зразка аж до кінця його робочої частини. В той же час в інтервалах $O-O_1$ та $O-O_2$ згідно рис. 1, б в усіх площинах, паралельних до M_0H_0 , з їхнім віддаленням від неї відбувається послідовне зменшення рівнів зміцнення, а відповідно, й сил стискування на фоні підвищення тих, які локалізовано розтягують поверхневі базові ланцюжки атомів у радіальних напрямках площини M_0H_0 .

Це — процес за навантажень у межах пружности подовжніх базових ланцюжків атомів поверхневого шару $\sigma_{\text{прп}}$, яка за умовами моделю вдвічі менша за пружність всередині зразка ($\sigma_{\text{пр}}$). Означене пов'язане з тим, що кількість атомів, які оточують кожний атом всередині зразка заліза, як мінімум, вдвічі перевищує кількість його сусідів у поверхневому шарі, що сприяє менш цупким умовам утримання атомів поверхневого шару в стані рівноваги. Це не суперечить літературним даним [41–44] та сприяє за навантажень первинним пересуванням вершин $K\text{ксемп}^-$ разом з розташованими у них поверхневими атомами в радіальних напрямках площини M_0H_0 , де і відбувається, за досягнення межі пружности поверхневого шару, первинна втрата механічної стійкості зразка. Цей процес продовжується аж до моменту встановлення рівноваги у вершинах K між напруженнями стискування та викликаних ними в поверхневих шарах відповідних додаткових напружень розтягу, котрі на початковій стадії процесу спрямовані в радіальних напрямках. Водночас, слід додати, що потужності всіх означених $K\text{ксемп}^-$, розташованих і вздовж бічних поверхонь шийки, зменшуються з наближенням до площин з центрами у O_1 і O_2 , а рівень рівноваги напружень розтягу та стискування у їхніх вершинах лежить, з одного боку, в межах запасу пружности базових радіальних ланцюжків, яка пропорційна їхнім довжинам, а з другого боку, розташований у межах значно більших запасів пружних властивостей подовжніх ланцюжків, довжина яких у рази більша. Потужності $K\text{ксемп}^-$, що розташовані в площині M_0H_0 , з переходом деформації на полиці плинності як моно-, так і полікристалічних станів сягають певних меж. У монокристалах вони значно вищі, як і твердості, за відповідні полікристалічні стани, але в межах полицок плинності обидва параметри залишаються різними, але практично незмінними аж до завершення кожної з полицок, коли обидва фронти зміцнення разом з вершинами $K\text{ксп}^-$ зупиняються з набуванням всією робочою частиною певного рівня деформаційного зміцнення за відповідного для даного зразка збільшення її довжини та звужування. Означене відбувається на фоні насичення приповерхневого об'єму робочої частини на певну глибину максимальними кількостями дефектів «втілення», які на полиці плинності набувають стану типу «ліс»

як в моно-, так і полікристалах за його наступної перебудови (на стадії деформаційного зміцнення) в комірчастій структури, які з наближенням до межі міцності поступово подрібнюються до мінімуму (0,1–0,15 мкм) [45]. Як в моно-, так і в полікристалах означені процеси реалізуються за аналогічними сценаріями послідовного утворення нових $K_{\text{ксп}}^-$ у вигляді шийок та їхнього розвитку вздовж робочих частин аж до їхніх зміцнень до межі міцності (σ_M).

Таким чином, природне утворення за навантажень (на всіх масштабних рівнях атомарної будови ґратниць металевих матеріалів) стандартних елементарних $K_{\text{се}}^\pm$ пов'язане зі збільшеннями та зменшеннями міжатомових віддалей вздовж кожної пари базових ланцюжків подовжнього та поперечного напрямків, які за попарних перетинань формують вершини комплексних K різних видів як внутрішнього, так і поверхневого ґатунку в околі площини M_0H_0 . Водночас, зростання напружень розтягу та стискання в їхніх вершинах сприяє втраті механічної стійкості досконалого зразка у площині серединного поперечного перетину M_0H_0 на фоні послідовного зміцнення приповерхневого шару робочої частини за рахунок насичення дефектами «втілення» та наслідків їхньої перебудови в границі комірчастих структур, комірки яких подрібнюються, коли на макрорівні означене супроводжується послідовними звужуваннями та видовженнями зразків з їхніми відповідними зміцненнями. За таких обставин стає очевидним, що відповідальність за темп звужування у кожній точці поверхні шийки несуть особливості суперпозиції сил міжатомової взаємодії вихідного стану (до випробувань) з тими, які виникають за випробувань вздовж задіяних базових ланцюжків як в площині M_0H_0 , так і в її околах, де зосереджено усі $K_{\text{ксемп}}^-$, які утворюють бічні поверхні $K_{\text{ксп}}^-$ у вигляді макроскопічної шийки. Напруження розтягу та стискання за випробувань в паралельних по обидва боки від M_0H_0 площинах зростають нерівномірно, а рівновага між ними у вершинах K усіх масштабних рівнів (вузлах перетинання кожної пари ланцюжків подовжнього та поперечних напрямків) досягається за поступового накопичення до максимуму точкових і лінійних дефектів «втілення», котрі забезпечують на кожній стадії деформації відповідні послідовні вичерпування пружних властивостей питомого зразка тільки в подовжніх напрямках. Оскільки чисельність задіяних міжатомових зв'язків у напрямках розтягу та стискання за дії кожної зовнішньої сили впливає на рівні та характери зростання напружень по міжатомових віддальях відповідних ланцюжків, це надало підстави вважати, що співвідношення розмірних параметрів зразка з одного боку є визначальним щодо виявлення кількостей таких віддалей у базових ланцюжках подовжнього та радіальних напрямків циліндричного зразка заліза, котрі є важливими за розкладу ззовні прикладеної сили на складові не тільки за кількістю ланцюжків у кожному з на-

прямків, а й за чисельністю задіяних у них міжатомових зв'язків. Означене, всупереч до положень модель ізотропного тіла, вказує на залежність величин напружень розтягу та стискання, а відповідно, й механічних властивостей досконалого зразка не тільки від виду (видів) атомів його ґратниці, а й від співвідношення розмірів його робочої частини у подовжньому та поперечному напрямках, оскільки воно є відповідальним за кількості та потужності $K_{ксев}$ і $K_{ксемп}$ атомарного походження, а також і від довжини ланцюжків, які утворюють їх і визначають рівні та темпи зростання напружень стискання та розтягу у вершинах. Останнє набуває особливого значення за оцінки величин напружень, які діють вздовж кожної міжатомової віддалі вздовж ланцюжків відповідних напрямків за випробувань зразків різних розмірів. Все означене уможливорює представити ланцюжки з найщільнішим (базовим) пакуванням атомів, віддалі між якими розтягуються чи то стискаються, відповідними первинними стандартними елементарними $K_{се^-}$ вилучення або втілення маси $K_{се^+}$. Такі первинні K атомарного рівня (походження) можуть змінювати в залежності від напрямку дії зовнішньої сили не тільки свої види, а й напрямки дії напружень розтягу та стискання у вершинах за надавання кожному ланцюжку, що розтягується та стискається, ознак стандартних елементарних концентраторів напружень відповідних типів — розтягу $K_{се^-}$ та стискання $K_{се^+}$. До цього слід додати, що вони напряду пов'язані з атомарною будовою матеріалу (конструкції) зразка та, як і всі інші, можуть мати різні розміри (довжини), кількості та потужності. Крім цього, означені параметри здатні змінюватися не тільки від величини та швидкості зміни зовнішньої прикладеної сили, а й розмірних параметрів і форм зразків, елементів їхніх структур, їхніх кристалографічних ознак і розмірів, наявності різних типів меж та особливостей зв'язків вздовж них. Означене може впливати не тільки на збільшення кількостей обох видів комплексних K атомарного походження, що пов'язано з подрібненням базових ланцюжків атомів та змінами їхніх напрямків, а й утворенням додаткових кількостей більш небезпечних K^- , представлених межами з послабленими зв'язками.

Таким чином, атомарні базові ланцюжки з найщільнішим пакуванням атомів, віддалі між якими розтягуються або стискаються за навантажень, можуть бути представлені як в досконалих, так і реальних зразках в якості K вилучення та втілення маси, яких у роботі визначено як $K_{се^-}$ та $K_{се^+}$. Вони формують у виробі за навантажень цілу групу первинних K атомарного походження (на всіх масштабних рівнях атомарних будов ґратниць). А це суттєво доповнює уявлення про K , закономірності їхнього утворення, структуру, чисельність видів, рухомість, кількість у кожному виді, потужності й умови взаємодії в межах розуміння їхньої ролі в особливостях фо-

рмування та визначення механічних і службових характеристик металевих виробів за різних умов випробувань або експлуатації. Зазначимо, що частина найменших елементів простору у вигляді міжатомових віддалей у реальних і досконалих станах кристалічних ґратниць металевих матеріалів є первинною та спільною, а їхні особливості (довжини та поведінка) визначаються видами атомів [46, 47].

Таким чином, елементи простору у вигляді міжатомових віддалей вздовж ланцюжків з базовим розташуванням атомів, їхні величини (параметри) й особливості змін як до, так і під час встановлення нових рівноважних положень вершин K забезпечують в усіх випадках на різних масштабних рівнях будови металевих матеріалів реалізацію їхніх пружних і релаксаційних можливостей за поставдійної участі різноманітних механізмів пластичної або крихкої релаксацій напружень. Особливості змін останніх в околах вершин K як за випробувань, так і під час експлуатації залежать від величин і швидкості зростання прикладеної зовнішньої сили з врахуванням змін співвідношень розмірних параметрів зразків, котрі регламентують підвищені рівні та швидкості змін напружень стискання, які є першопричиною появи в поверхневому шарі площини M_0H_0 вершини первинного $K_{\text{ксп}}^-$, відповідального за наступний розвиток усіх релаксаційних процесів. Ці можливості пов'язані з залежністю умов міжатомової взаємодії від швидкостей зростання рівнів напружень стискання та розтягу вздовж базових ланцюжків, причому величини та співвідношення цих напружень визначають умови генерації, напрямки переміщення, взаємодії й утримання та накопичення у певних об'ємах матеріалу підвищених кількостей дефектів «втління», які забезпечують відповідні зміцнення. До того ж пружні властивості матеріалів на атомарному масштабному рівні визначаються обмеженими можливостями електронних систем атомів, здатних тільки в певних межах до повністю або частково зворотніх змін міжатомових віддалей за встановлення пружних рівноваг між атомами за умов збереження цілісності зразка. Зазначимо, що усі елементи простору (утворення типу вилучення маси, порожнини, тріщини тощо), які (в рази) більші за розмірами, ніж стандартні міжатомові віддалі, незалежно від їхнього походження, форми та місця розташування в реальних конструкціях, названо нестандартними концентраторами вилучення маси (K_n^-). Водночас, усі вони у похідних станах (до навантаження) представлені порожнинами різних розмірів, які перевищують величини міжатомових віддалей базових ланцюжків ґратниць і мають вільні внутрішні поверхні, котрі також можуть бути представлені у вигляді відповідних наборів стандартних елементарних $K_{\text{се}}^{\pm}$ або їхніх комплексів у вигляді вершин комплексних стандартних елементарних мікроскопічних поверхневих $K_{\text{ксемп}}^-$ внутрішнього ґатунку. «Де тонко,

там і рветься» — цей вислів дуже добре віддзеркалює вплив різного роду порожнин типу K_n^- всередині та на поверхнях реальних зразків на погіршення їхніх службових характеристик.

У першу чергу це пов'язане з тим, що статистичний розподіл дефектів типу вилучення маси (порожнин), представлених в якості K_n^- , веде до фактично неврахованого зменшення дійсних площ поперечних перетинів зразків відносно їхніх розрахункових значень з усіма наслідками у вигляді несподіваних втрат механічної стійкості. Подібні втрати пропорційні невідомому внеску з боку всього набору присутніх порожнин — K_n^- не тільки до втрати певної частини (неврахованої) маси виробів, а й впливу цього процесу на розподіл напружень, які виникають під дією макроскопічної сили розтягу, вздовж міжатомових віддалей базових ланцюжків досконалої ґратниці за появи в їхніх структурах порушень у вигляді розривів. За аналогією усі K_n представлено також двома видами — втілення маси (K_n^+) і її вилучення (K_n^-). Перші формуються вздовж міжфазних меж, міжатомові віддалі в спільних ланцюжках атомів між сусідами стискаються, а другі пов'язані з нормальними до площини меж напруженнями розтягу. Загалом подібне відбувається, коли базові ланцюжки матриці стикаються з когерентними, напівкогерентними або некогерентними межами елементів структури, які можуть сприяти за навантажень утворенню вздовж них більш потужних K_n^- у вигляді пор (тріщин) деформаційного походження або K_n^+ , пов'язаних з можливим виникненням вздовж таких меж ділянок із станом стиснення міжатомових віддалей. У запропонованому моделю може розглядатись як відокремлене існування у вихідних станах усіх зазначених типів K , так і їхній взаємочин з подібними або такими, котрі виникають за навантаження вздовж базових ланцюжків на атомарному рівні їхньої будови.

Модель передбачає, що пари $K_{ксемп}^-$, які виникають на атомарному рівні будови ґратниці за навантаження по обидва боки від M_0H_0 , можуть бути об'єднані між собою з утворенням на атомарному рівні будови повного профілю макроскопічної шийки. Кожна мікроскопічна вершина утримує атом, на який діє трійка векторів напружень, два з яких спрямовані в протилежні боки вздовж подовжніх ланцюжків атомів, які розтягуються відносно M_0H_0 , а третій розташований у її радіальних напрямках. Зазначимо, що кожне угруповання з таких ланцюжків у місцях їхнього перетинання всередині об'єму зразка утворює відповідну внутрішню вершину. Потужності мікро- та макроскопічних K , як і їхніх складових, завжди збільшуються з наближенням до площини M_0H_0 , а в ній зростають у напрямку від її центра до бічної поверхні зразка, причому напрямки руху вершин $K_{ксемп}^-$, що утворюються на поверхнях, як і атомів, які в них знаходяться, визначаються співвідношеннями величин відповідних напружень розтягу та стиснення. Таким чином,

подібні набори вершин $K_{\text{ксемп}}^-$, які знаходяться вздовж периметрів площин M_0H_0 та її сусідок у верхній і нижній частинах зразка з досконалою ґратницею, формують за навантажень макроскопічний $K_{\text{ксп}}^-$ у вигляді шийки та регламентують появу нових вершин подібних мікроскопічних поверхневих $K_{\text{ксемп}}^-$ вздовж поверхонь усіх, як нестандартних $K_{\text{н}}^-$, так і їхніх різновидів, зосереджених вздовж меж зерен у полікристалах. Це стосується всіх шийок, які за експериментальними даними утворюються за розтягу на бічних поверхнях робочих частин зразків як за пружних, так і на початку кожної стадії пластичної деформації за розтягу в інтервалах напружень від 0 до $\sigma_{\text{м}}$ і за усіх видів руйнувань в інтервалах $\sigma_{\text{м}} - \sigma_{\text{р}}$. Поверхні таких шийок на макрорівні мають вигляд локалізованих звужувань робочих частин, пов'язаних з відповідними зменшеннями радіусів певної кількості паралельних площин, наближених до M_0H_0 . Її розташування вздовж подовжньої осі в досконалих і реальних зразках збігається з траєкторіями втрат механічних стійкостей, у тому числі й за руйнувань.

Так, в'язке руйнування зразка з ідеальною будовою кристалічної ґратниці відбувається за участі найбільш небезпечного набору комплексних стандартних елементарних мікроскопічних поверхневих $K_{\text{ксемп}}^-$, зосереджених вздовж поверхні шийки по обидва боки від M_0H_0 у верхній і нижній половинах зразка; причому у реальних зразках поверхня шийки формується за участі усіх присутніх K стандартного та нестандартного походження за умов знаходження останніх у площині M_0H_0 . Ця обставина сприяє формуванню на поверхнях $K_{\text{н}}^-$ нових, більш гострих вершин, які утворюються всередині зразка вздовж ліній перетинання поверхонь внутрішніх $K_{\text{н}}^-$ з площиною втрати механічної стійкості. Згідно з цим, позначимо такі K як комплексні внутрішні стандартні поверхневі ($K_{\text{квсп}}^-$). Загалом, коли потужність $K_{\text{н}}^-$, який знаходиться в іншому місці об'єму зразка, переважає потужність $K_{\text{ксп}}^-$, що може сформуватися в його досконалому стані, це може змінювати місце розташування траєкторії втрати. У той же час абсолютно крихке руйнування «ідеального» зразка відбувається за участі одного найбільш небезпечного зовнішнього (гострого, потужного) $K_{\text{ксп}}^-$ у вигляді пружної шийки з вершиною, сформованою на атомарному рівні будови вздовж периметра M_0H_0 за екстремальної для даного зразка швидкості навантаження та повного пригнічення діяльності усіх механізмів пластичної релаксації [2, 4–9]. Місце розташування траєкторії подібного руйнування реального зразка, в тому числі в інтервалі крихко-в'язкого переходу, може змінюватися відносно його досконалого стану у відповідності до переваги умов руйнування у вершині самого небезпечного внутрішнього $K_{\text{квсп}}^-$, сформованого вздовж поверхні $K_{\text{н}}^-$ в іншій площині поперечного перетину на мінімальній глибині від поверхні. До цього слід додати, що

усі вектори напружень стискання вздовж ланцюжків радіальних напрямків, розташованих у площині M_0H_0 (вершинах $K_{ксев}$ і $K_{ксемп}$), спрямовані до її центру (О), який (за досконалої ґратниці) знаходиться на подовжній осі зразка (рис. 1). Таким чином, площа поперечного перетину M_0H_0 , вздовж периметру якої зосереджено максимальний сумарний ефект від укорочення усіх міжатомових віддалей вздовж атомарних ланцюжків її радіальних напрямків, проходить крізь вершину $K_{ксп}$ (макроскопічної шийки). Вона, як у зразках з досконалою, так і реальною будовами ґратниць, формує природній $K_{ксп}$, який є повним аналогом штучних поверхневих K^- , котрі використовуються в механіці. Поверхні усіх макро- та мікроскопічних зовнішніх і внутрішніх K_n^- (у вигляді різних порожнин з більшими за міжатомові віддалі розмірами) мають однакову атомарну будову. Її представлено (подібними до вже розглянутих) парами з подовжнього та поперечного базових ланцюжків, котрі перетинаються у подібних до M_0H_0 площинах з утворенням нових вершин комплексних внутрішніх стандартних елементарних мікроскопічних поверхневих K^- ($K_{квсемп}$). Їхні відповідні набори перетворюють первинні K_n^- у більш небезпечні. Таким чином, у запропонованому моделю процес утворення K на усіх масштабних рівнях атомарної будови кристалічних ґратниць металевих матеріалів аж до макрошийки з вершиною, розташованою в поверхневому шарі зразка в площині втрати його механічної стійкості, отримав не тільки логічний зв'язок, а й фізичне обґрунтування, яке надає можливість пояснювати усі експериментальні результати, причому вказано на безпосередній зв'язок усіх K атомарного рівня будови досконалої ґратниці з іншими видами K , які можуть бути присутні в реальних металевих матеріалах і виробках, та визначено їхню відповідальність за формування механічних і службових характеристик виробів як в межах пластичних, так і крихких релаксацій. Завдяки закладеним первинним принципам, що пов'язані з першопричинами явищ, які відбуваються, запропонований модель має практично необмежене металевими матеріалами поле використання, яке може бути поширене не тільки на інші цілісні, тверді кристалічні та некристалічні тіла, а й біологічні об'єкти та ґрунти. Як виявляється, справа пов'язана з визначенням величин відповідних структурних елементів та умов зв'язків їх за втрат механічної стійкості.

4. ВИСНОВКИ

Запропоновані уявлення про K добре узгоджуються з експериментальними та теоретичними результатами, одержаними як на моно-, так і на полікристалічних станах різних металів та їхніх стопів. Модель здатний прогнозувати шляхи розвитку процесів за пласти-

чних і крихких релаксацій за будь-яких схем випробувань і швидкостей навантажень завдяки покладеним в його основу принципам первинного утворення K напружень на атомарному рівні будови кристалічних ґратниць металевих матеріалів. Означене дає змогу вперше напряму зв'язати особливості поведінки атомарної будови металевих матеріалів за їхніх випробувань з макроскопічними особливостями розмірних параметрів виробів і визначенням провідної ролі їхніх співвідношень у формуванні уявлень про шляхи релаксаційних процесів, які відбуваються та є відповідальними за рівні механічних і службових характеристик, які залежать не тільки від змін термодинамічних параметрів, а й від швидкості навантаження, яке, в залежності від співвідношень розмірних параметрів, регламентує відповідні різниці в рівнях і швидкостях зростання напружень у вершинах K , які природнім шляхом виникають під дією тих же напружень на зовнішніх і внутрішніх поверхнях всередині зразків за взаємодії з іншими K нестандартного та випадкового походження.

Все наведене свідчить про те, що запропонований модель, заснований на первинних принципах взаємодії атомів металевих ґратниць, пов'язаних з реальними змінами їхніх міжатомових віддалей за навантажень з усіма наслідками, є більш досконалим і прогресивним, в тому числі й за одержаними результатами, у порівнянні з моделями, заснованими на *ab initio*-розрахунках або використанні методів молекулярної та 2D- й 3D-дислокаційних динамік [47–54].

ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА

1. Г. Нейбер, *Концентрация напряжений* (Москва–Ленинград: ОГИЗ ГИТТЛ: 1947) (пер. з. нім.).
2. П. Ю. Волосевич, *Металлофиз. новейшие технол.*, **29**, № 10: 1393 (2007).
3. С. А. Котречко, Ю. Я. Мешков, *Предельная прочность. Кристаллы, металлы, конструкции* (Киев: Наукова думка: 2008).
4. П. Ю. Волосевич, *Сборник научных трудов Международной конференции «Механика разрушения материалов и прочность конструкций»* (Львов: 2009), с. 93.
5. П. Ю. Волосевич, *Успехи физики металлов*, **12**, № 3, 367 (2011).
6. П. Ю. Волосевич, *Сборник научных трудов Международной конференции «Механика разрушения материалов и прочность конструкций» (24–27 июня 2014 г.)* (Львов: 2014), с. 157.
7. Ю. Я. Мешков, С. А. Котречко, А. В. Шиян, *Механическая стабильность металлов и сплавов* (Киев: Наукова думка: 2014).
8. П. Ю. Волосевич, А. В. Шиян, *Сталь*, № 6: 58 (2015).
9. П. Ю. Волосевич, *Успехи физики металлов*, **19**, № 2: 157 (2018).
10. В. Е. Панин, В. А. Лихачёв, О. В. Гриняев, *Структурные уровни деформации твердых тел* (Москва: Наука: 1985).
11. Г. Хакен, *Синергетика. Иерархии неустойчивостей в самоорганизующихся*

- системах и устройствах* (Москва: Мир: 1985) (пер. з. англ.).
12. В. Й. Сугаков, *Основы синергетики* (Київ: Оберіги: 2001).
 13. С. С. Горелик, Л. Н. Расторгуев, Ю. А. Скаков, *Рентгенографический и электроннооптический анализ* (Москва: Металлургия: 1976).
 14. Z. S. Basinski and J. W. Christian, *Proc. Roy. Soc. A*, **223**: 554 (1954).
 15. I. Leonov, A. I. Poteryaev, V. I. Anisimov, and D. Vollhardt, *Sci. Rep.*, **4**: 55 (2014).
 16. Е. В. Сударикова, *Неразрушающий контроль в производстве* (Санкт-Петербург: 2007).
 17. *Колебания и волны, Оптика, атомная и ядерная физика: Элементарный учебник физики* (Ред. Г. С. Лансберг) (Москва: Наука: 2003).
 18. А. М. Афонин, *Физические основы механики* (Москва: Издательство МГТУ им. Баумана: 2006).
 19. Дж. Займан, *Принципы теории твердого тела* (Москва: Мир: 1966) (пер. з. англ.).
 20. Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц, *Теория упругости* (Москва: Наука: 1965).
 21. А. М. Косевич, *Основы механики кристаллической решетки* (Москва: Наука: 1972).
 22. Дж. Рейсленд, *Физика фононов* (Москва: Мир: 1975) (пер. з. англ.).
 23. И. Х. Бадамшин, *От четырех к одному. Силы внутреннего взаимодействия и прочность материалов* (Москва: Издательский дом Академии: 2016).
 24. П. Ю. Волосевич, *Металлофиз. новейшие технол.*, **16**: 1179 (1997).
 25. И. Я. Перлин, М. З. Ерманок, *Теория волочения* (Москва: Металлургия: 1971).
 26. Н. Н. Давиденков, Н. И. Спиридонова, *Заводская лаборатория*, № 11: 583 (1945).
 27. В. И. Резников, В. М. Сегал, *Проблемы прочности*, № 1: 78 (1980).
 28. П. Ю. Волосевич, Т. Н. Сердитова, *Порошковая металлургия*, № 5: 67 (1988).
 29. П. Ю. Волосевич, В. А. Москаленко, Т. Н. Сердитова, В. И. Еремин, *Металлофизика*, **8**, № 3: 111 (1986).
 30. П. Ю. Волосевич, Ю. Я. Мешков, Т. Н. Сердитова, *Металлофизика*, **7**, № 3: 93 (1985).
 31. С. А. Фирстов, *Прогрессивные материалы и технологии* (Киев: 2003), т. 2, с. 610.
 32. В. И. Трефилов, В. Ф. Моисеев, Э. П. Печковский, И. Д. Горная, А. Д. Васильев, *Деформационное упрочнение и разрушение поликристаллических металлов* (Киев: Наукова думка: 1979).
 33. Д. МакЛин, *Механические свойства металлов* (Москва: Металлургия: 1965) (пер. з. англ.).
 34. Р. Бернер, Г. Кронмюллер, *Пластическая деформация монокристаллов* (Москва: Мир: 1969) (пер. з. нім.).
 35. В. И. Трефилов, Ю. В. Мильман, С. А. Фирстов, *Физические основы прочности тугоплавких металлов* (Киев: Наукова думка: 1975).
 36. Т. Екобори, *Научные основы прочности и разрушения материалов* (Киев: Наукова думка: 1978) (пер. з. япон.).
 37. Дж. Нотт, *Основы механики разрушения* (Москва: Металлургия: 1978) (пер. з. англ.).
 38. О. Н. Романив, *Вязкость разрушения конструкционных сталей* (Москва: Металлургия: 1979).
 39. В. Т. Трощенко, *Деформирование и разрушение металлов при многоцикловом нагружении* (Киев: Наукова думка: 1981).

40. Р. Хоникомб, *Пластическая деформация металлов* (Москва: Мир: 1972) (пер. з. англ.).
41. В. П. Алехин, *Физика прочности и пластичности поверхностных слоёв материалов* (Москва: Наука: 1983).
42. В. С. Иванова, В. Ф. Терентьев, *Физика и химия обработки материалов*, **1**: 79 (1970).
43. В. С. Иванова, В. Ф. Терентьев, В. Г. Пойда, *Металлофизика*, № 43: 63 (1972).
44. В. Ф. Терентьев, *Усталость металлических материалов* (Москва: Наука: 2003).
45. П. Ю. Волосевич, *Металлофиз. новейшие технол.*, **18**, № 10: 63 (1996).
46. И. В. Гаврилин, *Металлургия машиностроения*, № 4: 10 (2002).
47. И. В. Гаврилин, *Плавление и кристаллизация металлов и сплавов* (Владимир: ВлГУ: 2000).
48. С. В. Дмитриева, А. А. Овчаров, М. Д. Старостенков, Э. В. Козлов, *Физика твёрдого тела*, **38**, № 6: 1805 (1996).
49. Ю. Я. Мешков, А. В. Шиян, О. В. Зацарна, *Металлофиз. новейшие технол.*, **42**, № 7: 1029 (2020).
50. С. А. Котречко, А. В. Филатов, А. В. Овсянников, *Металлофиз. новейшие технол.*, **29**, № 1: 115 (2007).
51. Л. Б. Зуев, С. А. Баранникова, А. Г. Лунев, *Успехи физики металлов*, **19**, № 4: 379 (2018).
52. В. Е. Панин, В. Е. Егорушкин, А. В. Панин, А. Г. Чернявский, *Физическая мезомеханика*, **19**, № 1: 31 (2016).
53. S. Schönecker, X. Li, B. Johansson, S. K. Kwon, and L. Vitos, *Sci. Rep.*, **5**: 14860 (2015).
54. A. Patra, J. E. Bates, J. Sun, and J. P. Perdew, *PNAS*, **114**: E9188 (2017).

REFERENCES

1. H. Neuber, *Kontsentratsiya Napryazheniy* [Stress Concentration] (Moskva–Leningrad: OGIZ GITTL: 1947) (Russian translation).
2. P. Yu. Volosevych, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **29**, No. 10: 1393 (2007) (in Russian).
3. S. A. Kotrechko and Yu. Ya. Meshkov, *Predel'naya Prochnost'. Kristally, Metally, Konstruktsii* [Ultimate Strength. Crystals, Metals, Structures] (Kiev: Naukova Dumka: 2008) (in Russian).
4. P. Yu. Volosevych, *Proc. of Int. Conf. 'Fracture Mechanics of Materials and Strength of Structures'* (Lviv: 2009), p. 93 (in Russian).
5. P. Yu. Volosevych, *Usp. Fiz. Met.*, **12**, No. 3, 367 (2011) (in Russian).
6. P. Yu. Volosevych, *Proc. of Int. Conf. 'Fracture Mechanics of Materials and Strength of Structures' (June 24–27, 2014)* (Lviv: 2014), p. 157 (in Russian).
7. Yu. Ya. Meshkov, S. A. Kotrechko, and A. V. Shiyani, *Mekhanicheskaya Stabilitnost' Metallov i Splavov* [Mechanical Stability of Metals and Alloys] (Kiev: Naukova Dumka: 2014) (in Russian).
8. P. Yu. Volosevych and A. V. Shiyani, *Stal'*, No. 6: 58 (2015).
9. P. Yu. Volosevich, *Usp. Fiz. Met.*, **19**, No. 2: 157 (2018) (in Russian).
10. V. E. Panin, V. A. Likhachev, and O. V. Grinyaev, *Strukturnyye Urovni Deformatsii Tverdykh Tel* [Structural Deformation Levels of Solids] (Moskva: Nauka: 1985) (in Russian).

11. H. Haken, *Sinergetika. Iyerarkhiya Neustoychivostey v Samoorganizuyushchikhsya Sistemakh i Ustroystvakh* [Advanced Synergetics: Instability Hierarchies of Self-Organizing Systems and Devices] (Moskva: Mir: 1985) (Russian translation).
12. V. Y. Suhakov, *Osnovy Synergetiky* [Fundamentals of Synergetics] (Kyiv: Oberihy: 2001) (in Ukrainian).
13. C. C. Gorelik, L. N. Rastorguev, and Yu. A. Skakov, *Rentgenograficheskiy i Ehlektronnoopticheskiy Analiz* [X-Ray and Electron-Optical Analysis] (Moskva: Metallurgiya: 1976) (in Russian).
14. Z. S. Basinski and J. W. Christian, *Proc. Roy. Soc. A*, **223**: 554 (1954).
15. I. Leonov, A. I. Poteryaev, V. I. Anisimov, and D. Vollhardt, *Sci. Rep.*, **4**: 55 (2014).
16. E. V. Sudarikova, *Nerazrushayushchiy Kontrol' v Proizvodstve* [Non-Destructive Testing in Production] (Saint Petersburg: 2007) (in Russian).
17. *Kolebaniya i Volny, Optika, Atomnaya i Yadernaya Fizika: Ehlementarnyy Uchebnik Fiziki* [Oscillations and Waves, Optics, Atomic and Nuclear Physics: Elementary Physics Textbook] (Ed. G. S. Lansberg) (Moskva: Nauka: 2003) (in Russian).
18. A. M. Afonin, *Fizicheskie Osnovy Mekhaniki* [Physical Foundations of Mechanics] (Moskva: Izdatel'stvo MGTU im. Baumana: 2006) (in Russian).
19. J. Ziman, *Printsipy Teorii Tverdogo Tela* [Principles of the Theory of Solids] (Moskva: Mir: 1966) (Russian translation).
20. L. D. Landau and E. M. Lifshits, *Teoriya Uprugosti* [Theory of Elasticity] (Moskva: Nauka: 1965) (in Russian).
21. A. M. Kosevich, *Osnovy Mekhaniki Kristallicheskoy Reshetki* [Fundamentals of Crystal Lattice Mechanics] (Moskva: Nauka: 1972) (in Russian).
22. J. A. Reissland, *Fizika Fononov* [The Physics of Phonons] (Moskva: Mir: 1975) (Russian translation).
23. I. Kh. Badamshin, *Ot Chetyrekh k Odnomu. Sily Vnutrennego Vzaimodeystviya i Prochnost' Materialov* [From Four to One. Internal Interaction Forces and Material Strength] (Moskva: Izdatel'skiy Dom Akademii: 2016) (in Russian).
24. P. Yu. Volosevych, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **16**: 1179 (1997) (in Russian).
25. I. Ya. Perlin and M. Z. Ermanok, *Teoriya Volocheniya* [Theory of Bragging] (Moskva: Metallurgiya: 1971) (in Russian).
26. N. N. Davidenkov and N. I. Spiridonova, *Zavodskaya Laboratoriya*, No. 11: 583 (1945) (in Russian).
27. V. I. Reznikov and V. M. Segal, *Problemy Prochnosti*, No. 1: 78 (1980) (in Russian).
28. P. Yu. Volosevych and T. N. Serditova, *Poroshkovaya Metallurgiya*, No. 5: 67 (1988) (in Russian).
29. P. Yu. Volosevych, V. A. Moskalenko, T. N. Serditova, and V. I. Eremin, *Metallofizika*, **8**, No. 3: 111 (1986) (in Russian).
30. P. Yu. Volosevych, Yu. Ya. Meshkov, and T. N. Serditova, *Metallofizika*, **7**, No. 3: 93 (1985) (in Russian).
31. S. A. Firstov, *Progressivnyye Materialy i Tekhnologii* [Progressive Materials and Technologies] (Kiev: 2003), vol. 2, p. 610 (in Russian).
32. V. I. Trefilov, V. F. Moiseev, E. P. Pechkovskiy, I. D. Gornaya, and A. D. Vasil'ev, *Deformatsionnoye Uprochnenie i Razrushenie Polikristallicheskikh Metallov* [Strain Hardening and Fracture of Polycrystalline Metals]

- (Kiev: Naukova Dumka: 1979) (in Russian).
33. D. McLean, *Mekhanicheskie Svoistva Metallov* [Mechanical Properties of Metals] (Moskva: Metallurgiya: 1965) (Russian translation).
34. R. Berner and H. Kronmuller, *Plasticheskaya Deformatsiya Monokristallov* [Plastic Deformation of Single Crystals] (Moskva: Mir: 1969) (Russian translation).
35. V. I. Trefilov, Yu. V. Mil'man, and S. A. Firstov, *Fizicheskie Osnovy Prochnosti Tugoplavkikh Metallov* [Physical Principles of Strength of Refractory Metals] (Kiev: Naukova Dumka: 1975) (in Russian).
36. T. Yokobori, *Nauchnye Osnovy Prochnosti i Razrusheniia Materialov* [Scientific Principles of Strength and Fracture of Materials] (Kiev: Naukova Dumka: 1978) (Russian translation).
37. J. F. Knott, *Osnovy Mekhaniki Razrusheniya* [Fundamentals of Fracture Mechanics] (Moskva: Metallurgiya: 1978) (Russian translation).
38. O. N. Romaniv, *Vyazkost' Razrusheniya Konstruktsionnykh Staley* [Fracture Toughness of Structural Steels] (Moskva: Metallurgiya: 1979) (in Russian).
39. V. T. Troshchenko, *Deformirovanie i Razrushenie Metallov pri Mnogotsiklovom Nagruzhении* [Deformation and Fracture of Metals under Multiple-Cycle Loading] (Kiev: Naukova Dumka: 1981) (in Russian).
40. R. W. K. Honeycombe, *Plasticheskaya Deformatsiya Metallov* [The Plastic Deformation of Metals] (Moskva: Mir: 1972) (Russian translation).
41. V. P. Alekhin, *Fizika Prochnosti i Plastichnosti Poverkhnostnykh Sloev Materialov* [Physics of Strength and Plasticity of Surface Layers of Materials] (Moskva: Nauka: 1983) (in Russian).
42. V. S. Ivanova and V. F. Terent'ev, *Fizika i Khimiya Obrabotki Materialov*, **1**: 79 (1970) (in Russian).
43. V. S. Ivanova, V. F. Terent'ev, and V. G. Poyda, *Metallofizika*, No. 43: 63 (1972) (in Russian).
44. V. F. Terent'ev, *Uсталост' Metallicheskiikh Materialov* [Fatigue of Metallic Materials] (Moskva: Nauka: 2003) (in Russian).
45. P. Yu. Volosevych, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **18**, No. 10: 63 (1996) (in Russian).
46. I. V. Gavrilin, *Metallurgiya Mashinostroyeniya*, No. 4: 10 (2002) (in Russian).
47. I. V. Gavrilin, *Plavlenie i Kristallizatsiya Metallov i Splavov* [Melting and Crystallization of Metals and Alloys] (Vladimir: VIGU: 2000) (in Russian).
48. S. V. Dmitrieva, A. A. Ovcharov, M. D. Starostenkov, and Eh. V. Kozlov, *Fizika Tverdogo Tela*, **38**, No. 6: 1805 (1996) (in Russian).
49. Yu. Ya. Meshkov, A. V. Shyyan, and O. V. Zatsarna, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **42**, No. 7: 1029 (2020) (in Ukrainian).
50. S. A. Kotrechko, A. V. Filatov, and A. V. Ovsyannikov, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **29**, No. 1: 115 (2007) (in Russian).
51. L. B. Zuev, S. A. Barannikova, and A. G. Lunev, *Usp. Fiz. Met.*, **19**, No. 4: 379 (2018) (in Russian).
52. V. E. Panin, V. E. Egorushkin, A. V. Panin, and A. G. Chernyavskiy, *Fizicheskaya Mezomekhanika*, **19**, No. 1: 31 (2016) (in Russian).
53. S. Schönecker, X. Li, B. Johansson, S. K. Kwon, and L. Vitos, *Sci. Rep.*, **5**: 14860 (2015).
54. A. Patra, J. E. Bates, J. Sun, and J. P. Perdew, *PNAS*, **114**: E9188 (2017).

PACS numbers: 46.40.-f, 46.50.+a, 61.43.Gt, 62.20.mj, 62.20.mm, 62.30.+d, 81.05.Rm

Parametric Investigations on Dynamic Responses of Porous Functionally Graded Al/Al₂O₃ Plates: Effects of Homogenization Models and Material Distributions

M. Hadji, B. Rebai*, M. Rabehi**, M. Meradjah***,****, and T. Messas*

*Climatic Engineering Department, Faculty of Sciences and Technology,
University of Brothers Mentouri Constantine 1,
Constantine, Algeria*

**Civil Engineering Department, Faculty of Sciences and Technology,
Abbes Laghrour University,
Khenchela, Algeria*

***Abdelhafid Boussouf University,
Mila, Algeria*

****Civil Engineering Department, Faculty of Technology,
University of Sidi Bel Abbes,
Algeria*

*****Multiscale Modelling and Simulation Laboratory of Sidi Bel Abbes,
Algeria*

This study analyses numerically the dynamic responses of functionally graded Al/Al₂O₃ plates with porosity. It investigates the effects of key parameters including thickness-to-span ratio and porosity coefficient on the non-dimensional fundamental frequencies. Various micromechanical homogenization models (by Voigt, Mori–Tanaka, LRVE, Tamura, Reuss) are applied across different material volume-fraction distribution profiles (power-law, Viola–Tornabene four-parameters', trigonometric ones). Four porosity-variation patterns are considered: even, uneven, logarithmic-uneven, and mass-density. The Navier solution technique is employed to solve the govern-

Corresponding author: Malek Hadji
E-mail: malekhadji25@gmail.com

Citation: M. Hadji, B. Rebai, M. Rabehi, M. Meradjah, and T. Messas, Parametric Investigations on Dynamic Responses of Porous Functionally Graded Al/Al₂O₃ Plates: Effects of Homogenization Models and Material Distributions, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, 47, No. 11: 1239–1256 (2025). DOI: [10.15407/mfint.47.11.1239](https://doi.org/10.15407/mfint.47.11.1239)

© Publisher PH ‘Akademperiodyka’ of the NAS of Ukraine, 2025. This is an open access article under the CC BY-ND license (<https://creativecommons.org/licenses/by-nd/4.0>)

ing equations. Results show that the Viola–Tornabene model produces the highest frequencies, followed by power-law and trigonometric models. Mass-density porosity yields maximum frequencies, while even porosity gives minimum values. Increasing porosity coefficient generally increases frequencies, except for even porosity. Increasing thickness-to-span ratio decreases frequencies across all models. The findings provide insights for optimizing functionally graded porous plate designs.

Key words: functionally graded materials, elastic foundations, homogenization models, dynamic response, porosity, fundamental frequencies.

В роботі проведено числову аналізу динамічних параметрів відгуків функціонально ґрадієнтних пористих пластин Al/Al_2O_3 . Досліджено вплив ключових параметрів, зокрема відношення товщини до довжини прольоту та коефіцієнта пористості, на безрозмірні основні частоти. Різні моделі мікромеханічної гомогенізації (за Фохтом, Морі–Танаки, LRVE, Тамурою, Райссом) застосовано до різних профілів розподілу об’ємної частки матеріалу (ступеневого, чотирипараметричного Віоли–Торнабене, тригонометричного). Розглянуто чотири моделі зміни пористості: парний, непарний, логаритмічно-непарний і масово-щільний. Для розв’язання керівних рівнянь використовується метод розв’язання за Нав’є. Результати показують, що модель Віоли–Торнабене дає найвищі частоти; за нею йдуть ступеневі та тригонометричні моделі. Масово-щільна пористість дає максимальні частоти, тоді як парна пористість дає мінімальні значення. Збільшення коефіцієнта пористості зазвичай збільшує частоти, за винятком випадку парної пористості. Збільшення відношення товщини до довжини прольоту понижує частоти у всіх моделях. Одержані результати дають уявлення про оптимізацію конструкцій функціонально ґрадієнтних пористих пластин.

Ключові слова: функціонально ґрадієнтні матеріали, пружність, моделі гомогенізації, динамічний відгук, пористість, основні частоти.

(Received 1 August, 2024; in final version, 27 August, 2024)

1. INTRODUCTION

Functionally graded (FG) materials (FGMs) have gained significant attention in engineering applications due to their ability to exhibit spatially varying properties. These materials offer advantages in terms of thermal resistance, reduced residual and thermal stresses, and improved fracture toughness. The introduction of porosity in FGMs can further improve their performance by reducing weight and modifying mechanical properties.

This study focuses on the dynamic behaviour of functionally graded Al/Al_2O_3 plates with porosity. The analysis of such structures is crucial for their effective design and application in various fields, including aerospace, automotive, and civil engineering [1–3].

Various research endeavours have contributed significantly to this domain. Addou *et al.* investigated the dynamic response of functionally graded plates resting on Winkler–Pasternak–Kerr foundations with varying porosity levels [4]. Their study, employing a simple quasi-3D hyperbolic theory, scrutinized the influences of gradient index, porosity, foundation stiffness, mode numbers, and geometry on natural frequencies. Similarly, Zaoui *et al.* conducted flexural analysis on FG plates supported by elastic foundations, employing novel 2D and quasi-3D higher-order shear deformation theories [5].

Furthermore, the collective contributions of Damani *et al.*, Merdaci *et al.*, and Mahmoudi *et al.* have enriched the field by investigating various aspects of porous FG plates, including bending, vibration, and dynamic analysis. They employed diverse shear deformation theories and examined the effects of different parameters on mechanical behaviour. Similarly, the works of Berkia *et al.*, Billel, and Benaddi *et al.* have significantly advanced the understanding of FGM and nanoplates. Their research includes the effects of parametric homogenization models such as by Reuss, LRVE, and Tamura ones on natural frequency, axial, and shear stress, and the factors influencing the vibration behaviour of FGM nanoplates [6–11].

Researchers have explored advanced computational techniques and homogenization models to conduct accurate analyses of porous FG plates. Yin *et al.* introduced a scaled boundary finite element method for bending and free vibration analyses [12]. Al Rjoub and Alshatnawi utilized artificial neural networks to predict natural frequencies [13], while Hu and Fu delved into the intricate effects of porosity distribution and grading patterns on the free vibration response of FG plates [14]. Kaddari *et al.* investigated the statics and free vibration of FG porous plates on elastic foundations, employing a novel quasi-3D hyperbolic shear deformation theory [15].

Additional studies have further expanded our understanding of porous FG structures.

Sharma *et al.* introduced a 3D degenerated shell element approach for free vibration analysis [16]. Sah and Ghosh explored the free vibration and buckling behaviour of multi-directional porous FG sandwich plates [17], while Kumar *et al.* conducted free vibration analyses of tapered FG plates with porosity [18,19]. Shahsavari *et al.* proposed a novel quasi-3D hyperbolic theory for free vibration analysis of FG porous plates on elastic foundations [20].

Researchers utilize various mathematical laws to describe the spatial variation of material properties in FGMs, including exponential [21], sigmoid [22], and power-law [23] distributions. Further studies have examined aspects such as elastic buckling, vibration response, and thermal behaviour of porous FG structures [24–31].

The present work aims to provide a comprehensive analysis of the

dynamic responses of porous functionally graded plates by considering various factors: different micromechanical homogenization models (by Voigt, Mori–Tanaka, LRVE, Tamura, Reuss), material volume fraction distribution profiles (power-law, Viola–Tornabene four-parameter, trigonometric ones), porosity variation patterns (even, uneven, logarithmic-uneven, mass-density ones), effects of thickness-to-span ratio and porosity coefficient.

By employing the Navier solution technique and conducting parametric studies, this research seeks to offer valuable insights into the behaviour of porous FGM plates under dynamic loading conditions. The findings of this study will contribute to the optimization of FGM designs for various engineering applications.

2. THEORETICAL FORMULATIONS

2.1. Geometry and Material Properties

We examine an isotropic functionally graded rectangular plate made of a porous material whose properties vary in the thickness direction. The plate has thickness h , length a , and width b . A co-ordinate system $O(x, y, z)$ is defined with the origin at one corner of the mid-plane of the plate, as shown in Fig. 1, *a*. The edges of the plate are aligned with the x and y axes. The plate material is isotropic in the (xy) plane.

The plate has isotropic material properties $P(z)$ that vary through the thickness direction z . Two key properties, Young's modulus $E(z)$ and mass density $\rho(z)$, follow a power law distribution:

$$P(z) = P_b + (P_t - P_b) \left(\frac{1}{2} + \frac{z}{h} \right)^\Delta - \Xi(\phi), \quad (1)$$

where $P_b(z)$ are the values at the bottom face and $P_t(z)$ are the values at the top face. The exponent Δ is a gradient index that controls how rapidly the properties change through the thickness. The porosity varies through the thickness based on a distribution function $\Xi(\phi)$. We examine two specific forms for $\Xi(\phi)$ determined by a porous coefficient ϕ ($0 \leq \phi < 0.5$) as shown in Fig. 2:

evenly distributed porosities P1 with

$$\Xi(\phi) = \phi(P_t + P_b) / 2; \quad (2)$$

unevenly distributed porosities P2 with

$$\Xi(\phi) = \frac{\phi}{2} (P_t + P_b) \left(1 - \frac{2|z|}{h} \right). \quad (3)$$

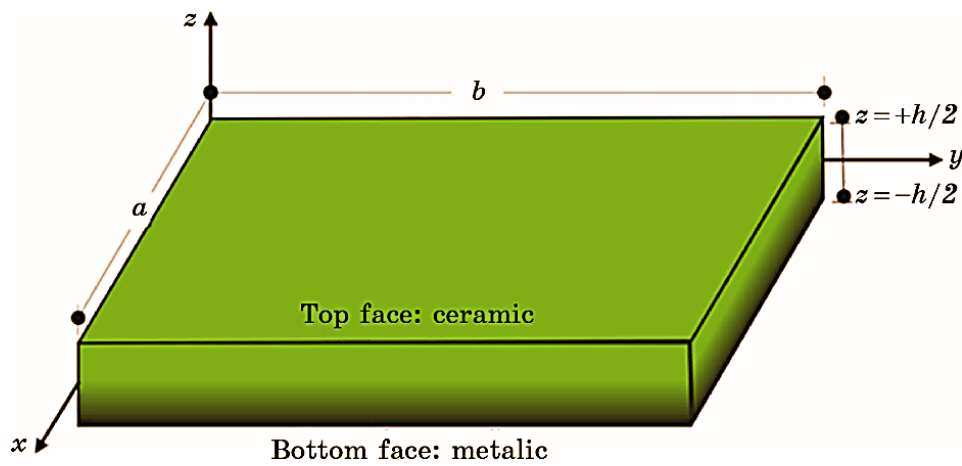


Fig. 1. Co-ordinates and geometry notation.

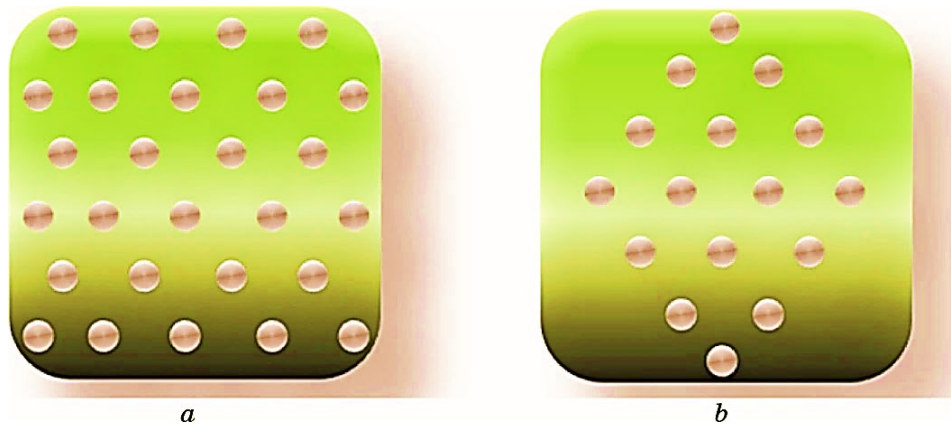


Fig. 2. Illustration of different patterns of porosity variations: evenly distributed porosities P1 (a), unevenly distributed porosities P2 (b).

2.2. Displacement Field

The four-variable hyperbolic quasi-3D shear deformation theory (FHQSDT) proposes a mathematical model for describing the displacement behaviour of FG plates u_i ($i = 1, 2, 3$):

$$\begin{aligned} u_1(x, y, z) &= u_{0,1}(x, y) - z \frac{\partial u_{0,3}(x, y)}{\partial x} + \Phi(z) \frac{\partial u_{0,4}(x, y)}{\partial x}, \\ u_2(x, y, z) &= u_{0,2}(x, y) - z \frac{\partial u_{0,3}(x, y)}{\partial y} + \Phi(z) \frac{\partial u_{0,4}(x, y)}{\partial y}, \end{aligned} \quad (4)$$

$$u_3(x, y, z) = u_{0.3}(x, y) + \Gamma(z) u_{0.4}(x, y),$$

where $u_{0.1}(x, y)$, $u_{0.2}(x, y)$, $u_{0.3}(x, y)$, and $u_{0.4}(x, y)$ are displacements in the directions of x , y , and z , $\Phi(z)$ and $\Gamma(z)$ are the shape functions in the longitudinal and transverse shear displacement distributions respectively with the following expressions for $\Phi(z)$ and $\Gamma(z)$:

$$\Phi(z) = \frac{z \operatorname{sech}(2z/h)}{h} - \frac{z(1 - \operatorname{th} 1)}{h \operatorname{ch} 1}, \quad (5)$$

$$\Gamma(z) = \frac{1}{3h} \operatorname{sech}\left(\frac{2z}{h}\right) \left(1 - \frac{2z}{h} \operatorname{th}\left(\frac{2z}{h}\right) - \operatorname{ch}\left(\frac{2z}{h}\right) \frac{1 - \operatorname{th} 1}{\operatorname{ch} 1}\right). \quad (6)$$

2.3. Stress–Strain Relationship

With small plate strains assumed, strains are related to displacements and their derivatives through an equation. This connects the displacement field to strains as follow:

$$\begin{aligned} \bar{\varepsilon} = \{\varepsilon_{xx} \quad \varepsilon_{yy} \quad \gamma_{xy} \quad \varepsilon_{zz}\}^T &= \bar{\varepsilon}_1 + \bar{\varepsilon}_2 z + \Phi(z) \bar{\varepsilon}_3 + \frac{\partial \Gamma(z)}{\partial z} \bar{\varepsilon}_4, \\ \bar{\gamma} = \{\gamma_{xz} \quad \gamma_{yz}\}^T &= \left(\frac{\partial \Phi(z)}{\partial z} + \Gamma(z) \right) \bar{\varepsilon}_5, \end{aligned} \quad (7)$$

in which

$$\begin{aligned} \bar{\varepsilon}_1 &= \begin{Bmatrix} \frac{\partial u_{0.1}}{\partial x} \\ \frac{\partial u_{0.2}}{\partial y} \\ \frac{\partial u_{0.1}}{\partial y} + \frac{\partial u_{0.2}}{\partial x} \\ 0 \end{Bmatrix}, \quad \bar{\varepsilon}_2 = \begin{Bmatrix} \frac{\partial^2 u_{0.3}}{\partial x^2} \\ \frac{\partial^2 u_{0.3}}{\partial y^2} \\ 2 \frac{\partial^2 u_{0.3}}{\partial x \partial y} \\ 0 \end{Bmatrix}, \quad \bar{\varepsilon}_3 = \begin{Bmatrix} \frac{\partial^2 u_{0.4}}{\partial x^2} \\ \frac{\partial^2 u_{0.4}}{\partial y^2} \\ 2 \frac{\partial^2 u_{0.4}}{\partial x \partial y} \\ 0 \end{Bmatrix}, \\ \bar{\varepsilon}_4 &= \begin{Bmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \\ u_{0.4} \end{Bmatrix}, \quad \bar{\varepsilon}_5 = \begin{Bmatrix} \frac{\partial u_{0.4}}{\partial x} \\ \frac{\partial u_{0.4}}{\partial y} \end{Bmatrix}. \end{aligned} \quad (8)$$

For linear elastic FG plates, Hooke's law relates stresses to strains through elastic coefficients. The coefficients vary continuously across the plate thickness:

$$\begin{Bmatrix} \sigma_{xx} \\ \sigma_{yy} \\ \sigma_{zz} \\ \tau_{yz} \\ \tau_{xz} \\ \tau_{xy} \end{Bmatrix} = \begin{Bmatrix} Q_{11}(z) & Q_{12}(z) & Q_{13}(z) & 0 & 0 & 0 \\ Q_{12}(z) & Q_{22}(z) & Q_{23}(z) & 0 & 0 & 0 \\ Q_{13}(z) & Q_{23}(z) & Q_{33}(z) & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & Q_{44}(z) & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & Q_{55}(z) & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & Q_{66}(z) \end{Bmatrix} \begin{Bmatrix} \varepsilon_{xx} \\ \varepsilon_{yy} \\ \varepsilon_{zz} \\ \gamma_{yz} \\ \gamma_{xz} \\ \gamma_{xy} \end{Bmatrix}; \quad (9)$$

Q_{ij} ($i, j = 1, \dots, 6$) are the elastic coefficients calculated as follows:

$$\begin{aligned} Q_{11}(z) &= Q_{22}(z) = Q_{33}(z) = \frac{E(z)(1-\nu)}{(1-2\nu)(1+\nu)}, \\ Q_{12}(z) &= Q_{13}(z) = Q_{23}(z) = \frac{E(z)\nu}{(1-2\nu)(1+\nu)}, \\ Q_{44}(z) &= Q_{55}(z) = Q_{66}(z) = \frac{E(z)}{2(1+\nu)}. \end{aligned} \quad (10)$$

The governing equations for porous FG plates on elastic foundations are derived using Hamilton's principle. They mathematically represent bending and vibration behaviours:

$$\int_0^t (\delta U_P + \delta U_F + \delta V - \delta K) dt = 0. \quad (11)$$

The expressions mentioned represent modifications of the elastic strain energy δU_P , the elastic strain energy associated with the foundation δU_F , the potential energy due to external loads δV , and the variation of the kinetic energy of the plate δK .

A detailed explanation of these energy variations is provided in the following sections:

$$\delta U_P = \int_{\Delta-h/2}^{h/2} (\sigma_{xx} \delta \varepsilon_{xx} + \sigma_{yy} \delta \varepsilon_{yy} + \sigma_{zz} \delta \varepsilon_{zz} + \tau_{xz} \delta \gamma_{xz} + \tau_{yz} \delta \gamma_{yz} + \tau_{xy} \delta \gamma_{xy}) dz d\Delta, \quad (12)$$

$$\delta U_F = \int_{\Delta} \left\{ k_w u_3^2 - k_s \left(\left(\frac{\partial u_3}{\partial x} \right)^2 + \left(\frac{\partial u_3}{\partial y} \right)^2 \right) \right\} \delta u_3 d\Delta, \quad (13)$$

$$\delta V = \int_{\Delta} q \delta u_3 d\Delta, \quad (14)$$

$$\delta K = \int_{\Delta-h/2}^{h/2} \rho (\dot{u}_1 \delta \dot{u}_1 + \dot{u}_2 \delta \dot{u}_2 + \dot{u}_3 \delta \dot{u}_3) dz d\Delta. \quad (15)$$

$\delta u_{0.2}, \delta u_{0.3}, \delta u_{0.4}$ to zero:

$$\begin{aligned}
\delta u_{0.1} : \quad & \frac{\partial N_{xx}}{\partial x} + \frac{\partial N_{xy}}{\partial y} = T_0 \ddot{u}_{0.1} - T_1 \frac{\partial \ddot{u}_{0.3}}{\partial x} + T_3 \frac{\partial \ddot{u}_{0.4}}{\partial x}, \\
\delta u_{0.2} : \quad & \frac{\partial N_{xy}}{\partial x} + \frac{\partial N_{yy}}{\partial y} = T_0 \ddot{u}_{0.2} - T_1 \frac{\partial \ddot{u}_{0.3}}{\partial y} + T_3 \frac{\partial \ddot{u}_{0.4}}{\partial y}, \\
\delta u_{0.3} : \quad & \frac{\partial^2 M_{xx}}{\partial x^2} + 2 \frac{\partial^2 M_{xy}}{\partial x \partial y} + \frac{\partial^2 M_{yy}}{\partial y^2} - k_w u_{0.3} + k_s \left(\frac{\partial^2 u_{0.3}}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 u_{0.3}}{\partial y^2} \right) = T_0 \ddot{u}_{0.3} + \\
& + T_1 \left(\frac{\partial \ddot{u}_{0.1}}{\partial x} + \frac{\partial \ddot{u}_{0.2}}{\partial y} \right) - T_2 \left(\frac{\partial^2 \ddot{u}_{0.3}}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \ddot{u}_{0.3}}{\partial y^2} \right) + T_4 \left(\frac{\partial^2 \ddot{u}_{0.4}}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \ddot{u}_{0.4}}{\partial y^2} \right) + T_6 \ddot{u}_{0.4}, \\
\delta u_{0.4} : \quad & \frac{\partial^2 S_{xx}}{\partial x^2} + 2 \frac{\partial^2 S_{xy}}{\partial x \partial y} + \frac{\partial^2 S_{yy}}{\partial y^2} + N_{zz} - \frac{\partial Q_{xz}}{\partial x} - \frac{\partial Q_{yz}}{\partial y} = \\
& = T_3 \left(\frac{\partial \ddot{u}_{0.1}}{\partial x} + \frac{\partial \ddot{u}_{0.2}}{\partial y} \right) - T_4 \left(\frac{\partial^2 \ddot{u}_{0.3}}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \ddot{u}_{0.3}}{\partial y^2} \right) + T_5 \left(\frac{\partial^2 \ddot{u}_{0.4}}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \ddot{u}_{0.4}}{\partial y^2} \right) - T_6 \ddot{u}_{0.3} - T_7 \ddot{u}_{0.4},
\end{aligned} \tag{16}$$

wherein N_{ij} , M_{ij} , S_{ij} , Q_{iz} , N_{zz} , and T_i ($i = 0, \dots, 7$) are defined as follow:

$$[N_{ij}, M_{ij}, S_{ij}] = \int_{-h/2}^{h/2} [1, z, \Phi(z)] \sigma_{ij} dz \quad (i, j = x, y), \tag{17}$$

$$Q_{ij} = \int_{-h/2}^{h/2} \left(\frac{\partial \Phi(z)}{\partial z} + \Gamma(z) \right) \tau_{ij} dz \quad (i, j = x, y), \tag{18}$$

$$N_{zz} = \int_{-h/2}^{h/2} \left(\frac{\partial \Gamma(z)}{\partial z} \right) \sigma_{zz} dz, \tag{19}$$

$$\begin{aligned}
\{T_0, T_1, T_2, T_3, T_4, T_5, T_6, T_7\} = \\
= \int_{-h/2}^{h/2} \rho \{1, z, z^2, \Phi(z), z\Phi(z), \Phi^2(z), \Gamma(z), \Gamma^2(z)\} dz.
\end{aligned} \tag{20}$$

3. NAVIER SOLUTION TECHNIQUE

This study investigates simply supported rectangular FG plates. The plates are subject to the following boundary conditions:

$$\begin{aligned}
u_{0.1} = u_{0.3} = u_{0.4} = N_{xx} = M_{xx} = S_{xx} = N_{zz} = 0 \text{ at } x = 0, a, \\
u_{0.2} = u_{0.3} = u_{0.4} = N_{yy} = M_{yy} = S_{yy} = N_{zz} = 0 \text{ at } y = 0, b.
\end{aligned} \tag{21}$$

The Navier solution method can be employed to obtain an analytical solution to the governing Eqs. (16) by assuming the following forms for the unknown quantities $u_{0.1}$, $u_{0.2}$, $u_{0.3}$, $u_{0.4}$, and q :

$$\begin{aligned}
u_{0,1} &= \sum_{m=1}^{\infty} \sum_{n=1}^{\infty} U_1^{mn} e^{i\omega_{mn}t} \cos(\lambda x) \sin(\mu y), \\
u_{0,2} &= \sum_{m=1}^{\infty} \sum_{n=1}^{\infty} U_2^{mn} e^{i\omega_{mn}t} \sin \lambda x \cos(\mu y), \\
u_{0,3} &= \sum_{m=1}^{\infty} \sum_{n=1}^{\infty} U_3^{mn} e^{i\omega_{mn}t} \sin(\lambda x) \sin(\mu y), \\
u_{0,4} &= \sum_{m=1}^{\infty} \sum_{n=1}^{\infty} U_4^{mn} e^{i\omega_{mn}t} \sin(\lambda x) \sin(\mu y), \\
q &= \sum_{m=1}^{\infty} \sum_{n=1}^{\infty} q_{mn} \sin(\lambda x) \sin(\mu y);
\end{aligned} \tag{22}$$

$U_1^{mn}, U_2^{mn}, U_3^{mn}, U_4^{mn}$ are coefficients to be determined, and the eigen frequency ω_{mn} is associated with (m, n) eigen mode. Substituting Eqs. (22) into Eqs. (16) yields the algebraic equations written in matrix form:

$$\begin{pmatrix} k_{11} & k_{12} & k_{13} & k_{14} \\ k_{12} & k_{22} & k_{23} & k_{24} \\ k_{13} & k_{23} & k_{33} & k_{34} \\ k_{14} & k_{24} & k_{34} & k_{44} \end{pmatrix} - \begin{pmatrix} m_{11} & 0 & m_{13} & m_{14} \\ 0 & m_{22} & m_{23} & m_{24} \\ m_{13} & m_{23} & m_{33} & m_{34} \\ m_{14} & m_{24} & m_{34} & m_{44} \end{pmatrix} \omega_{mn}^2 \begin{pmatrix} U_1^{mn} \\ U_2^{mn} \\ U_3^{mn} \\ U_4^{mn} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ q_{mn} \\ 0 \end{pmatrix} \tag{23}$$

with

$$\begin{aligned}
k_{11} &= A_{11}\lambda^2 + A_{66}\mu^2, \quad k_{12} = (A_{12} + A_{66})\lambda\mu, \quad k_{13} = -B_{11}\lambda^3 - (B_{12} + 2B_{66})\lambda\mu^2, \\
k_{14} &= -H_{13}\lambda + C_{11}\lambda^3 + (C_{12} + 2C_{66})\lambda\mu^2, \quad k_{22} = A_{66}\lambda^2 + A_{22}\mu^2, \\
k_{23} &= -(B_{12} + 2B_{66})\lambda^2\mu - B_{22}\mu^3, \quad k_{24} = -H_{23}\mu + (C_{12} + 2C_{66})\lambda^2\mu + C_{22}\mu^3, \\
k_{33} &= D_{11}(\lambda^4 + \mu^4) + 2(D_{12} + 2D_{66})\lambda^2\mu^2 + k_w + k_s(\lambda^2 + \mu^2), \\
k_{34} &= I_{13}(\lambda^2 + \mu^2) - F_{11}(\lambda^4 + \mu^4) - 2(F_{12} + 2F_{66})\lambda^2\mu^2, \\
k_{44} &= L_{33} + (\lambda^2 + \mu^2)(K_{44} - 2J_{13}) + G_{11}(\lambda^4 + \mu^4) + 2(G_{12} + 2G_{66})\lambda^2\mu^2, \\
m_{11} &= m_{22} = T_0, \quad m_{13} = -T_1\lambda, \quad m_{14} = T_3\lambda, \quad m_{23} = -T_1\mu, \quad m_{24} = T_3\mu, \\
m_{33} &= T_0 + T_2(\lambda^2 + \mu^2), \quad m_{34} = T_6 - T_4(\lambda^2 + \mu^2), \quad m_{44} = T_7 - T_5(\lambda^2 + \mu^2).
\end{aligned} \tag{24}$$

4. NUMERICAL RESULTS AND DISCUSSION

4.1. Comparison and Validation Study

In this section, we conduct a thorough comparison and validation study centred on the dynamic behaviour analysis characteristics of

TABLE 1. The properties of the materials.

Material	Properties	
	E , GPa	ρ , kg/m ³
Aluminium (Al)	70	2702
Alumina (Al ₂ O ₃)	380	3800

functionally graded plates. Non-dimensional fundamental frequencies predicted using the current power-law, four-parameter Viola–Tornabene, and trigonometric models are benchmarked against published literature values. Four different patterns of porosity variations are applied to analyse further the present approaches by comparing our results with work of Addou *et al.* [4].

The material properties of the functionally graded materials employed in this study are listed in Table 1.

The results align well with previous studies, validating the accuracy. This analysis confirms the method's reliability and potential impact, demonstrating its ability to capture the effects of geometric ratios and material gradation on FG plate vibration characteristics. The proposed model proves valuable for understanding and optimizing FGM structures.

4.2. Parametric Study and Effect of Porous Coefficient ϕ on the Non-Dimensional Fundamental Frequencies

Figures 3 and 4 illustrate the impact of porous coefficient ϕ on the non-dimensional fundamental frequencies $\bar{\omega}$ response of a functionally graded Al/Al₂O₃ plate (gradient index $\Delta=1$). The study explores the influence of three different models for distributing material volume fractions through the plate thickness: power-law model, Viola–Tornabene four-parameter model, and trigonometric model are further compared across four different models for porosity conditions are considered: perfect, even porosity, uneven porosity, logarithmic-uneven porosity and mass-density porosity each with varying porosity coefficients ($\phi=0-0.05-0.10-0.15-0.20$).

Regarding the material volume fraction distribution models, the Viola–Tornabene four-parameter profile leads to the maximum $\bar{\omega}$ values followed by the power-law and finally the trigonometric model, which shows the minimum frequencies. Moreover, the impact of mass-density distributed porosities is greater followed by uneven distributed porosities and logarithmic-uneven distributed porosities respective-

ly, than the even distributed porosities which shows the minimum frequencies.

It is important to note that an increase in the porosity coefficients ϕ leads to an increase in the non-dimensional fundamental frequencies $\bar{\omega}$ except in the even distributed porosities, which shows a decrease of frequencies with the increase in the porosity coefficients ϕ .

The findings indicate that within the patterns of porosity variations, the mass-density distributed porosities consistently yields the highest

TABLE 2. Comparison of the non-dimensional fundamental frequencies of square plate with $\Delta = 1$.

h/a	Model	ϕ	Even porosity	Uneven porosity	Logarithmic-uneven porosity	Mass-density porosity	Perfect
0.05	Power-law [4], Voigt	0.05	8.8888	9.0368	9.0368	8.6248	9.030
		0.10	8.7352	9.0456	9.0456	8.1224	
		0.15	8.5656	9.0552	9.0544	7.4713	
		0.20	8.3728	9.0656	9.0640	6.5652	
	Power-law (present), Voigt	0.05	8.9471	9.1716	9.0527	9.2585	9.0240
		0.10	8.8555	9.3317	9.0810	9.5123	
		0.15	8.7451	9.5062	9.1089	9.7882	
		0.20	8.6100	9.6973	9.1363	10.0895	
	Viola– Tornabene four- parameter (present), Voigt	0.05	11.1603	11.3145	11.1756	11.3682	9.0240
		0.10	11.2304	11.5503	11.2560	11.6610	
		0.15	11.3075	11.8066	11.3375	11.9777	
		0.20	11.3927	12.0861	11.4202	12.3216	
	Trigonometric (present), Voigt	0.05	7.7670	8.0537	7.9407	8.1672	7.9430
		0.10	7.5512	8.1736	7.9360	8.4117	
		0.15	7.2799	8.3038	7.9286	8.6794	
		0.20	6.9275	8.4458	7.9181	8.9745	
0.10	Power-law [4], Voigt	0.05	8.6992	8.8408	8.8402	8.4432	8.836
		0.10	8.5520	8.8464	8.8458	7.9568	
		0.15	8.3898	8.8532	8.8526	7.3262	
		0.20	8.2058	8.8606	8.8594	6.4470	
	Power-law (present), Voigt	0.05	8.7498	8.9649	8.8483	9.0523	8.8229
		0.10	8.6627	9.1190	8.8732	9.3007	
		0.15	8.5575	9.2870	8.8977	9.5706	
		0.20	8.4287	9.4710	8.9215	9.8655	
	Viola– Tornabene four- parameter (present), Voigt	0.05	10.8413	10.9878	10.8527	11.0453	10.7812
		0.10	10.9072	11.2112	10.9250	11.3297	
		0.15	10.9796	11.4537	10.9982	11.6373	
		0.20	11.0597	11.7180	11.0723	11.9714	

Continuation of Table 2.

0.20	Trigonometric (present), Voigt	0.05	7.5845	7.8586	7.7480	7.9731	7.7540
		0.10	7.3767	7.9716	7.7393	8.2119	
		0.15	7.1156	8.0942	7.7277	8.4735	
		0.20	6.7764	8.2278	7.7127	8.7617	
		0.10	7.1168	7.6727	7.4483	7.9150	
		0.15	6.8704	7.7847	7.4313	8.1673	
		0.20	6.5502	7.9067	7.4107	8.4455	
		0.05	8.0635	8.1795	8.1795	7.8280	
	Power-law [4], Voigt	0.10	7.9385	8.1800	8.1800	7.3930	8.180
		0.15	7.8015	8.1815	8.1810	6.8285	
		0.20	7.6450	8.1835	8.1830	6.0395	
		0.05	8.0966	8.2831	8.1743	8.3708	
	Power-law (present), Voigt	0.10	8.0231	8.4186	8.1897	8.6009	8.1582
		0.15	7.9341	8.5663	8.2044	8.8511	
		0.20	7.8247	8.7282	8.2184	9.1245	
		0.05	9.8296	9.9537	9.8309	10.0199	
	Viola– Tornabene four- parameter (present), Voigt	0.10	9.8834	10.1408	9.8814	10.2778	9.7804
		0.15	9.9426	10.3436	9.9321	10.5567	
		0.20	10.0079	10.5643	9.9829	10.8596	
		0.05	6.9870	7.2228	7.1203	7.3385	7.1365
	Trigonometric (present), Voigt	0.10	6.8041	7.3157	7.1011	7.5586	
		0.15	6.5747	7.4162	7.0786	7.7999	
		0.20	6.2767	7.5253	7.0524	8.0658	

estimates for the non-dimensional fundamental frequencies $\bar{\omega}$, followed by the uneven distributed porosities and logarithmic-uneven distributed porosities respectively, while the even distributed porosities provide the lowest predictions.

Concerning the models describing material volume-fraction distribution, the Viola–Tornabene four-parameter profile produces the maximum values for non-dimensional fundamental frequencies $\bar{\omega}$, followed by the power-law model, with the trigonometric model exhibiting the minimum frequencies.

As the value of the porous coefficient, ϕ increases, there is a rapid increase in non-dimensional fundamental frequencies $\bar{\omega}$, except in the even distributed porosities in the power-law model and the trigonometric model, which shows a decrease of frequencies with the increase in the porosity coefficients ϕ .

Figures 5 and 6 illustrates the impact of thickness-to-span ratio h/a on the non-dimensional fundamental frequencies $\bar{\omega}$ response of a functionally graded Al/Al₂O₃ plate (gradient index $\Delta = 1$) and porosity coefficients ($\phi = 0.10$). The study explores the influence of three different

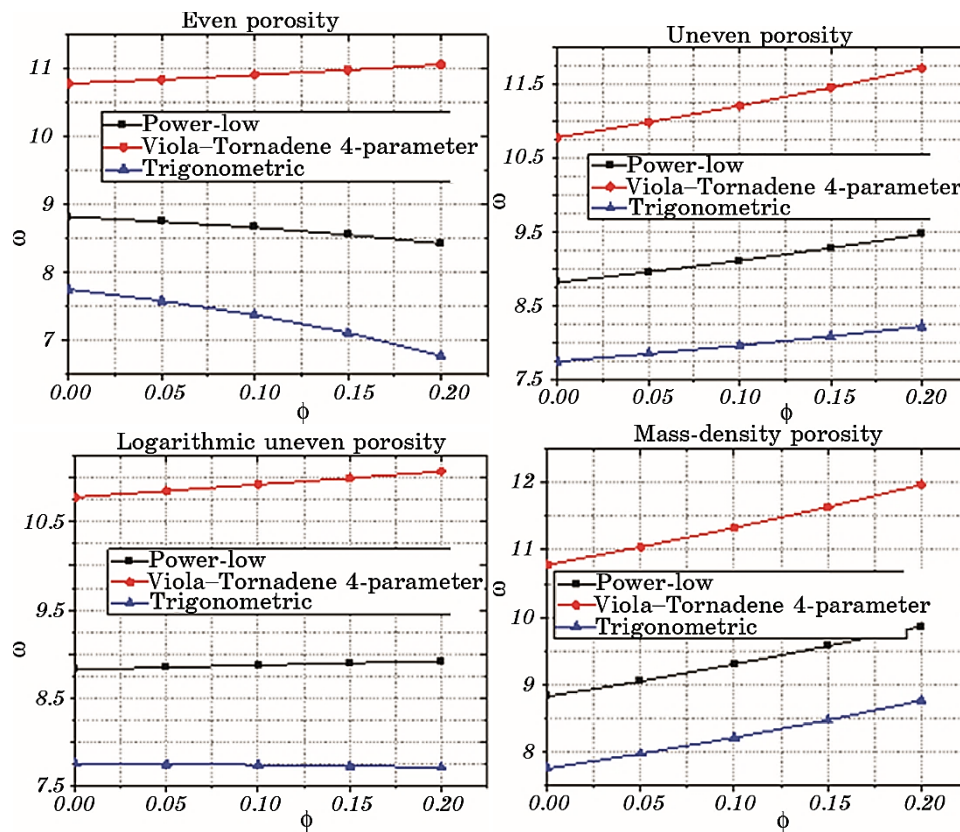


Fig. 3. Effect of porous coefficient ϕ on the non-dimensional fundamental frequencies for Al/Al₂O₃-interface plate with different homogenization models ($\Delta = 1$, $h/a = 0.1$).

models for distributing material volume fractions through the plate thickness: power-law model, Viola-Tornadene four-parameter model, and trigonometric model and further compared across four different models for porosity conditions are considered: Perfect, even porosity, uneven porosity, logarithmic-uneven porosity and mass-density porosity each with varying porosity coefficients ($\phi = 0-0.05-0.10-0.15-0.20$).

The results of Figure 5 demonstrate clear trends in fundamental frequency predictions across the different modelling approaches. The Viola-Tornadene four-parameter distribution model produces the highest frequencies, followed by power-law model, while trigonometric model give identical lower estimates. For the different patterns of porosity variations, the mass-density distributed porosities yields maximum frequencies, followed by the uneven distributed porosities and

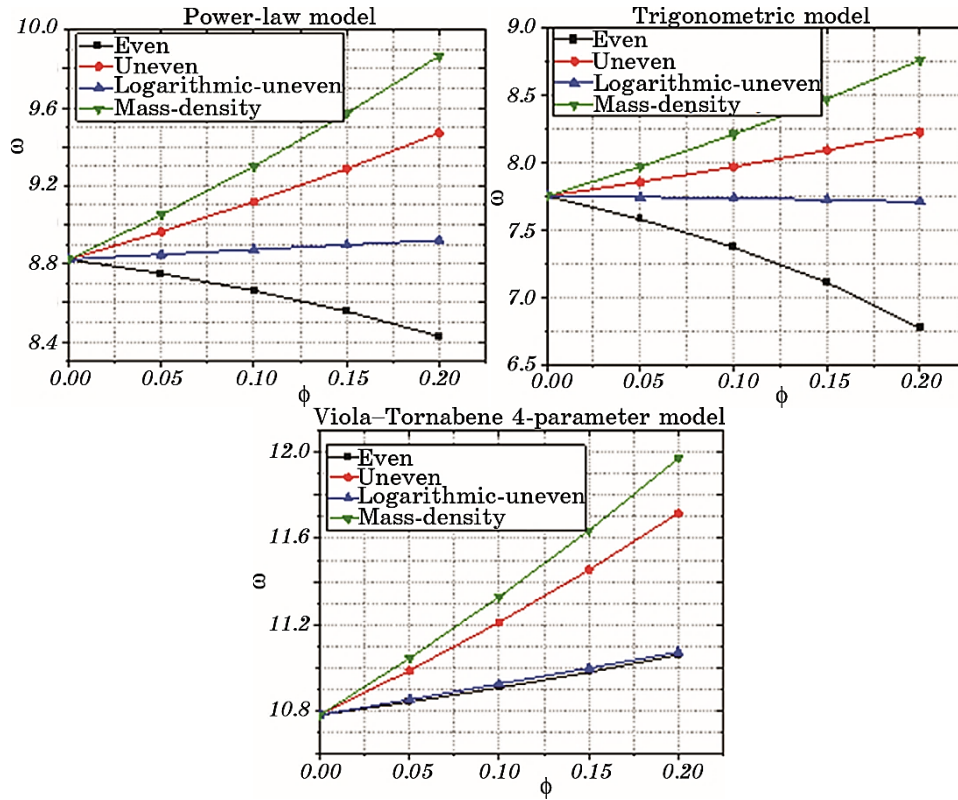


Fig. 4. Effect of porous coefficient ϕ on the non-dimensional fundamental frequencies for Al/Al₂O₃-interface square plate with different patterns of porosity variations ($\Delta = 1$, $h/a = 0.1$, $k_s^m = k_w^m = 0$).

logarithmic-uneven distributed porosities respectively and even distributed porosities the minimum. A distinct effect of increasing thickness-to-span ratio h/a is observed, with a rapid decline in non-dimensional fundamental frequencies as the index grows. This h/a -dependent reduction occurs irrespective of the model utilized.

The findings indicate that within the different patterns of porosity variations models, the mass-density distributed porosities consistently yields the highest estimates for non-dimensional fundamental frequencies ω , followed by the uneven distributed porosities and logarithmic-uneven distributed porosities, while the even distributed porosities provide the lowest and predictions.

Concerning the models describing material volume-fraction distribution, the Viola-Tornabene four-parameter profile produces the maximum values for non-dimensional fundamental frequencies ω , followed by the power-law model, with the trigonometric model exhibiting the

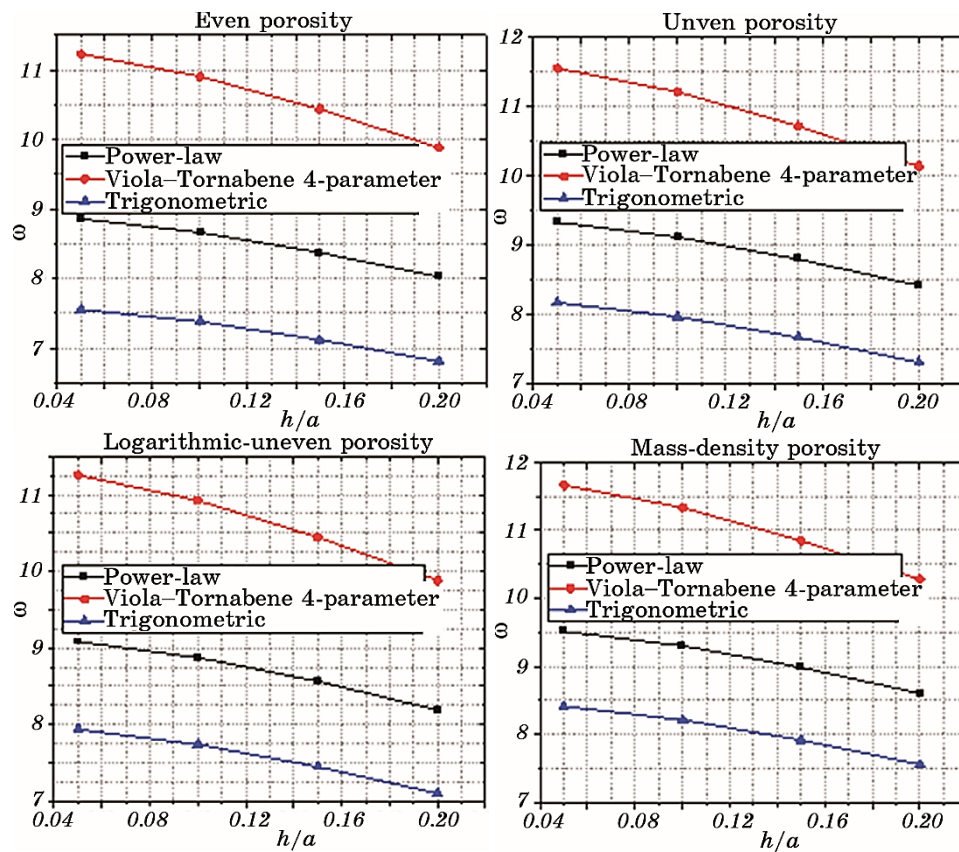


Fig. 5. Effect of thickness-to-span ratio h/a on the non-dimensional fundamental frequencies for Al/Al₂O₃-interface plate with different homogenization models ($\Delta = 1$, $\phi = 0.1$).

minimum deflection.

As the thickness-to-span ratio h/a increases, there is a corresponding decrease in the non-dimensional fundamental frequencies ω .

5. CONCLUSION

This study presents a comprehensive analysis of the dynamic responses of porous functionally graded Al/Al₂O₃ plates using various homogenization models and material distribution profiles. The following key conclusions can be drawn.

1. The Viola-Tornabene four-parameter model consistently produces the highest non-dimensional fundamental frequencies, followed by the power-law model, while the trigonometric model yields the lowest fre-

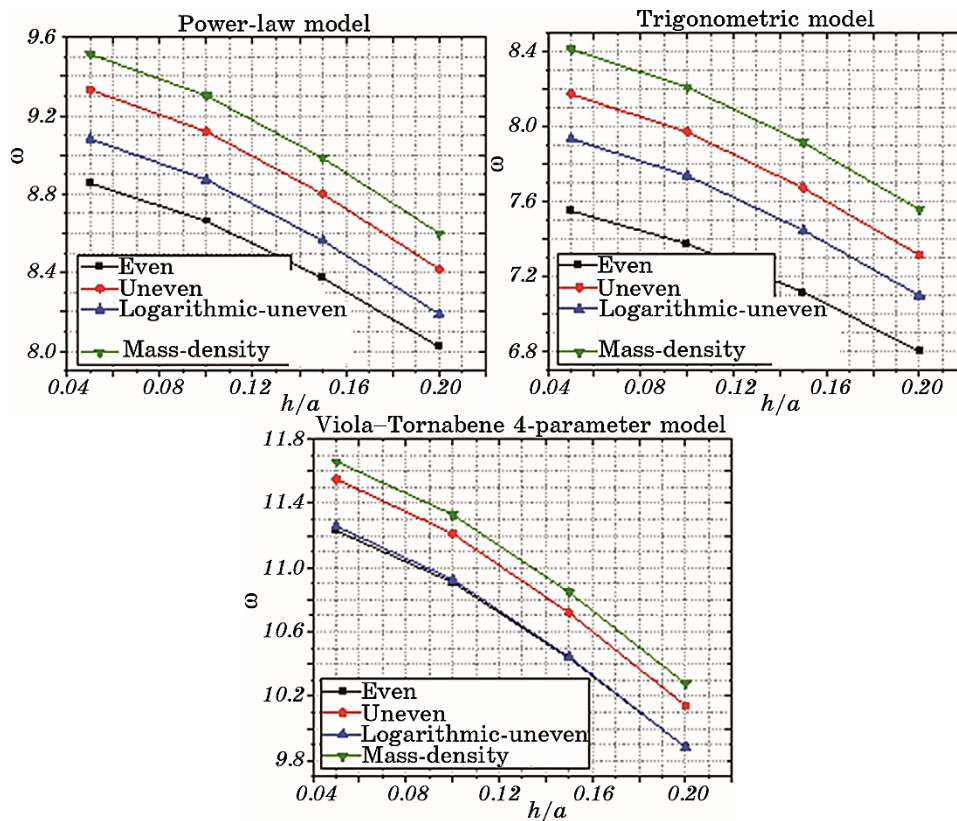


Fig. 6. Effect of thickness-to-span ratio h/a on the non-dimensional fundamental frequencies for Al/Al₂O₃-interface plate with different patterns of porosity variations ($\Delta = 1$, $\phi = 0.1$).

quencies across all porosity patterns.

2. Among the porosity variation patterns, mass-density distributed porosities result in the maximum frequencies, followed by uneven and logarithmic-uneven distributions, with even porosity distribution showing the minimum frequencies.

3. Increasing the porosity coefficient generally leads to an increase in non-dimensional fundamental frequencies, except in the case of evenly distributed porosities, which shows a decrease in frequencies with increasing porosity.

4. The thickness-to-span ratio has a significant impact on the dynamic response, with increasing ratios resulting in a rapid decline in non-dimensional fundamental frequencies across all models and porosity patterns.

5. The proposed analytical model demonstrates good agreement with previous studies, validating its accuracy and reliability for predicting

the dynamic behaviour of porous FGM plates.

These findings provide valuable insights for the design and optimization of functionally graded porous plates in various engineering applications. The results can be used to tailor the dynamic properties of FGM structures by selecting appropriate material gradation profiles, porosity patterns, and geometric parameters. Future work could explore the effects of different boundary conditions, thermal loads, and more complex geometries on the dynamic behaviour of porous FGM plates.

This work was supported by the University research and training projects (PRFU), code A01L02UN220120200004, which provide essential support for doctoral training in higher education institutions in Algeria.

REFERENCES

1. M. Naebe and K. Shirvanimoghaddam, *Appl. Mater. Today*, **5**: 223 (2016).
2. J. Zhu, Z. Lai, Z. Yin, J. Jeon, and S. Lee, *Mater. Chem. Phys.*, **68**: 130 (2001).
3. N. Wattanasakulpong, B. G. Prusty, D. W. Kelly, and M. Hoffman, *Mater. Design*, **36**: 182 (2012).
4. F. Y. Addou, M. Meradjah, A. A. Bousahla, A. Benachour, F. Bourada, A. Tounsi, and S. R. Mahmoud, *Computers and Concrete*, **24**, Iss. 4: 347 (2019).
5. F. Z. Zaoui, D. Ouinas, B. Achour, M. Touahmia, M. Boukendakdji, E. R. Latifee, and J. A. Vica Olay, *Mathematics*, **10**: 4764 (2022).
6. B. Damani, A. Fekrar, M. M. Selim, K. H. Benrahou, A. Benachour, A. Tounsi, and M. Hussain, *Struct. Eng. Mech.*, **78**: 439 (2021).
7. S. Merdaci, H. M. Adda, B. Hakima, R. Dimitri, and F. Tornabene, *J. Compos. Sci.*, **5**: 305 (2021).
8. A. Mahmoudi, R. Bachir-Bouiadjra, S. Benyoucef, and A. Tounsi, *Nature Technol.*, **17**: (2017).
9. A. Berkia, B. Rebai, B. Litouche, S. Abbas, and K. Mansouri, *AIMS Mater. Sci.*, **10**, Iss. 5: 891 (2023).
10. R. Billel, *AIMS Mater. Sci.*, **10**, Iss. 1: 26 (2023).
11. H. Benaddi, B. Rebai, K. Mansouri, N. M. Seyam, and A. M. Zenkour, *J. Comput. Appl. Mech.*, **55**, Iss. 3: 369 (2024).
12. Z. Yin, H. Gao, and G. Lin, *Eng. Analysis Boundary Elements*, **133**: 185 (2021).
13. Y. S. Al Rjoub and J. A. Alshatnawi, *Structures*, **28**: 2392 (2020).
14. X. Hu and T. Fu, *J. Mech. Sci. Technol.*, **37**: 5725 (2023).
15. M. Kaddari, A. Kaci, A. A. Bousahla, A. Tounsi, F. Bourada, E. A. Bedia, and M. A. Al-Osta, *Computers and Concrete*, **25**, Iss. 1: 37 (2020).
16. N. Sharma, P. Tiwari, D. K. Maiti, and D. Maity, *Composites Part C*, **6**: 100208 (2021).
17. S. K. Sah and A. Ghosh, *Composite Structures*, **279**: 114795 (2022).
18. V. Kumar, S. J. Singh, V. H. Saran, and S. P. Harsha, *Eur. J. Mech. A/Solids*, **85**: 104124 (2021).
19. V. Kumar, S. J. Singh, V. H. Saran, and S. P. Harsha, *Int. J. Struct. Stab. Dyn.*, **23**: 2350024 (2023).
20. D. Shahsavari, M. Shahsavari, L. Li, and B. Karami, *Aerosp. Sci. Technol.*, **72**:

- 134 (2018).
21. M. Arefi, M. Kiani, and A. M. Zenkour, *J. Sandwich Struct. Mater.*, **22**: 55 (2020).
 22. W. Y. Jung, W. T. Park, and S. C. Han, *Int. J. Mech. Sci.*, **87**: 150 (2014).
 23. L. L. Ke, J. Yang, S. Kitipornchai, and M. A. Bradford, *Composite Structures*, **94**: 3250 (2012).
 24. K. Magnucki and P. Stasiewicz, *J. Theor. Appl. Mech.*, **42**: 859 (2004).
 25. N. Wattanasakulpong and V. Ungbhakorn, *Aerospace Sci. Technol.*, **32**, Iss. 1: 111 (2014).
 26. D. Chen, J. Yang, and S. Kitipornchai, *Composite Structures*, **133**: 54 (2015).
 27. D. Chen, S. Kitipornchai, and J. Yang, *Thin-Walled Structures*, **107**: 39 (2016).
 28. M. Jabbari, A. Mojahedin, A. Khorshidvand, and M. Eslami, *J. Eng. Mech.*, **140**: 287 (2014).
 29. A. Mojahedin, E. F. Joubaneh, and M. Jabbari, *Acta Mech.*, **225**: 3437 (2014).
 30. T. Yu, T. Q. Bui, S. Yin, D. H. Doan, C. Wu, T. Van Do, and S. Tanaka, *Composite Structures*, **136**: 684 (2016).
 31. F. Mouaici, S. Benyoucef, H. A. Atmane, and A. Tounsi, *Wind Struct.*, **22**: 429 (2016).