

A MONTHLY RESEARCH JOURNAL

METALLOPHYSICS AND ADVANCED TECHNOLOGIES

(Metallofizika i Noveishie Tekhnologii)

FOUNDED IN SEPTEMBER, 1979

Volume 47, No. 9; September 2025

CONTENTS

Editorial Announcements	Information for Foreign Subscribers	V
	Information for Contributors	VII
Electronic Structure and Properties	Thermodynamics of the Fermi Gas in a Sphere of Arbitrary Radius <i>Yu. M. POLUEKTOV and O. O. SOROKA</i>	907
Crystal-Lattice Defects	Recovery Processes in Hot-Deformed Austenite: the Essence of Phenomena, Models, Applications in Industry <i>E. V. PARUSOV, I. M. CHUIKO, E. V. OLIINYK, and O. V. PARUSOV</i>	927
Physics of Strength and Plasticity	Coefficients of the Hall–Petch Equation for Multicomponent Solid Solutions with an F.C.C. Crystal Lattice <i>S. O. FIRSTOV, T. H. ROHUL', and V. F. HORBAN'</i>	957
	Performance of Double-Side Friction Stir Welded AA7075 Aluminium Alloy <i>V. KIRAN KUMAR, K. V. DURGA RAJESH, S. R. KOTESWARA RAO, and T. SRINIVASA RAO</i>	973
	Modelling of Weld Microhardness Using an Artificial Neural Network <i>A. BOURAS, M. BOUZIANE, K. DIGHECHE, S. DERFOUF, and M. AOURAGH</i>	983
Metallic Surfaces and Films	Structure and Properties of Plasma–Electrolytic-Oxidation Coatings Obtained on Д16Т Alloy under Different Electrical Parameters and Prior Ultrasonic Impact Treatment <i>B. M. MORDYUK, L. Ya. ROP'YAK, V. S. VYTVYTS'KYY, N. O. PISKUN, and V. Yu. MALININ</i>	989

	Pulsed Glow-Discharge Plasma Nitriding of Commercially Pure Titanium BT1-0 <i>G. P. BOLOTOV, O. V. FILATOV, M. G. BOLOTOV, and O. O. NOVOMLYNETS</i>	1003
--	--	------

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.47.09>

МЕТАЛОФІЗИКА
ТА
НОВІТНІ ТЕХНОЛОГІЇ

ЩОМІСЯЧНИЙ НАУКОВИЙ ЖУРНАЛ
ЗАСНОВАНИЙ У ВЕРЕСНІ 1979 р.

Том 47, № 9; вересень, 2025

ЗМІСТ

Редакційні оголошення	Інформація для закордонних передплатників	V
	Інформація для авторів	VII
Електронні структура та властивості	Термодинаміка Фермі-газу у сфері довільного радіуса <i>Ю. М. ПОЛУЕКТОВ, А. А. СОРОКА</i>	907
Дефекти кристалічної ґратниці	Відновлювальні процеси у гарячедеформованому аустеніті: сутність явищ, моделі, застосування у промисловості <i>Е. В. ПАРУСОВ, І. М. ЧУЙКО, Е. В. ОЛІЙНИК, О. В. ПАРУСОВ</i>	927
Фізика міцності та пластичності	Коефіцієнти рівняння Голла–Петча для багатокомпонентних твердих розчинів з ГЦК-кристалічною ґратницею <i>С. О. ФІРСТОВ, Т. Г. РОГУЛЬ, В. Ф. ГОРБАНЬ</i>	957
	Характеристики алюмінійового стопу AA7075, звареного методом двостороннього тертя з перемішуванням <i>В. КІРАН КУМАР, К. В. ДУРГА РАДЖЕШ, С. Р. КОТЕСВАРА РАО, Т. СРІНІВАСА РАО</i>	973
	Моделювання мікротвердості зварного шва за допомогою штучної нейронної мережі <i>А. БУРАС, М. БУЗІАН, К. ДІГЕШ, С. ДЕРФУФ, М. АУРАГ</i>	983
Металічні поверхні та плівки	Структура та властивості ПЕО-покриттів, одержаних на стопі Д16Т за різних електричних параметрів і попереднього ультразвукового ударного оброблення <i>Б. М. МОРДЮК, Л. Я. РОП’ЯК, В. С. ВИТВИЦЬКИЙ, Н. О. ПІСКУН, В. Ю. МАЛІНІН</i>	989
	Імпульсне плазмове азотування промислово-чистого титану ВТ1-0 методом жеврійного розряду	

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 25.09.2025 р. Формат 70×100/16.
Ум. друк. арк. 9,51. Обл.-вид. арк. 8,75.
Тираж 55 пр. Зам. № 0000 від 30.09.2025 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.47.09>

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 Vlastyvoli 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. 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. 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 завантажити pdf-файли опублікованих статей з сайту журналу (<https://mfint.imp.kiev.ua>), а також замовити друковані примірники випуску журналу зі своєю статтею, надіславши до редакції журналу разом з **коректурою відповідну заявку та квитанцію про оплату** друку необхідної кількості примірників випуску на умовах, аналогічних передплатним.

Відповідно до угод між редакцією МФНТ, засновниками та видавцем журналу, редакція вважає, що автори, надсилаючи їй рукопис статті, передають засновникам, видавцю та редколегії право опублікувати цей рукопис мовою оригіналу та в перекладі іншими мовами, і просить авторів відразу прикладати до рукопису «Угоду про передачу авторського права».

Угода про передачу авторського права

Ми, що нижче підписалися, автори рукопису «_____», передаємо засновникам, видавцю та редколегії журналу «Металофізика та новітні технології» (згідно з угодами між ними) право опублікувати цей рукопис мовою оригіналу та в перекладі іншими мовами. Ми підтверджуємо, що ця публікація не порушує авторського права інших осіб або організацій і принципів наукової етики. При цьому за авторами зберігаються всі інші права як власників цього рукопису.

Підписи авторів: _____ (П.І.Б., дата, адреса, тел., e-mail)

PACS numbers: 05.70.Ce, 64.10.+h, 64.60.an, 65.80.-g, 67.10.Db, 67.30.ej, 73.21.La

Thermodynamics of the Fermi Gas in a Sphere of Arbitrary Radius

Yu. M. Poluektov and O. O. Soroka

*National Science Center ‘Kharkiv Institute of Physics and Technology’,
1 Akademichna Str.,
UA-61108 Kharkiv, Ukraine*

For the Fermi gas filling the space inside the spherical cavity of arbitrary radius and with an arbitrary, including small, number of particles, the thermodynamic characteristics are calculated in the general form, namely: entropy, energy, thermodynamic potential, constituent elements of equation of state, heat capacities, and compressibilities. The size effects relating to the discrete structure of levels are investigated. On the example of the two- and three-level models, there is traced both the sequence of level filling with increasing temperature and the temperature dependence of the chemical potential. As shown, at temperatures, at which the filling of a new level begins, the heat capacity undergoes jumps.

Key words: Fermi particles, low-dimensional system, thermodynamic functions, entropy, equation of state, heat capacity, compressibility, discrete levels.

Для Фермі-газу, що заповнює простір усередині сферичної порожнини довільного радіуса та за довільного, зокрема малого, числа частинок, у загальному вигляді обчислено термодинамічні характеристики, а саме: ентропію, енергію, термодинамічний потенціал, складові рівняння стану, теплоємності та стисливості. Досліджено розмірні ефекти, пов'язані з дискретною структурою рівнів. На прикладі дво- та тривірневого моделей простежено послідовність заповнення рівнів зі зростанням температури та температурну залежність хемічного потенціалу. Показано, що за температур, за яких починається заповнення нового рівня, мають місце стрипи-

Corresponding author: Yuriy Matveevich Poluektov
E-mail: yuripoluektov@kipt.kharkov.ua

Citation: Yu. M. Poluektov and O. O. Soroka, Thermodynamics of the Fermi Gas in a Sphere of Arbitrary Radius, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **47**, No. 9: 907–926 (2025), DOI: [10.15407/mfint.47.09.0907](https://doi.org/10.15407/mfint.47.09.0907)

© 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>)

бки теплоємності.

Ключові слова: Фермі-частинки, низькорозмірна система, термодинамічні функції, ентропія, рівняння стану, теплоємність, стисливість, дискретні рівні.

(Received 12 March, 2025; in final version, 13 May, 2025)

1. INTRODUCTION

The ideal Fermi gas model is the basis for understanding the properties of metals, electron and other multifermion systems. In many cases, it is also possible to describe with acceptable accuracy the behaviour of systems of interacting Fermi particles within the framework of the approximation of an ideal gas of quasiparticles, whose dispersion law differs from the dispersion law of free particles. It is essential that all thermodynamic characteristics of the ideal Fermi gas at arbitrary temperatures in the case of a large volume can be expressed through special functions and, thus, all relations of phenomenological thermodynamics can be obtained and checked within the framework of the quantum microscopic model.

So far, increasing attention is paid to the study of quantum properties of systems with a small number of particles, such as quantum dots, nanostructured and mesoscopic objects. In this connection, the problem of description of such small objects with taking into account their interaction with the external environment becomes actual. Statistical description is usually used to study systems with a very large number of particles. However, statistical methods can also be applied in the study of equilibrium states of systems with a small number of particles and even a single particle. When considering a system within a large canonical ensemble, it is assumed that it is a part of a very large system, a thermostat, with which it can exchange energy and particles. The thermostat itself is characterized by such statistical quantities as temperature T and chemical potential μ . Assuming that the subsystem under consideration is in thermodynamic equilibrium with the thermostat, the subsystem itself, even consisting of a small number of particles, will be characterized by the same quantities. For example, one can consider the thermodynamics of a single quantum oscillator [1]. In the case, when an exchange of particles with the thermostat is possible, the time-averaged number of particles of a small subsystem may be non-integer and, in particular, even less than unity.

In statistical physics, the entropy and distribution functions of particles over quantum states are calculated under the assumption that the number of particles is very large. Such consideration for fermions leads to the Fermi–Dirac distribution, and for bosons, to the Bose–Einstein distribution [1]. In work [2], the authors calculated the entro-

py and distribution functions of non-interacting particles in the case when no restrictions are imposed on their number in a system being in thermodynamic equilibrium with the environment. In Ref. [3], there were studied in detail the thermodynamic properties of a two-level system of finite volume, and in Refs. [4, 5], those properties of the Fermi gas at arbitrary temperatures and number of particles filling the space inside the cubic cavity of fixed volume were studied too. The thermodynamic characteristics were calculated, the discrete structure of energy levels was taken into account and size effects at low temperatures were studied.

The thermodynamic properties of large three-dimensional systems do not depend on the shape of the occupied volume. On the contrary, in systems of small size where the discrete structure of the spectrum is essential, the thermodynamic characteristics also depend on the shape of the occupied volume. This work, in development of work [5], is devoted to the study of the thermodynamic characteristics of the Fermi gas filling a spherical cavity of an arbitrary radius and with an arbitrary, including small, number of particles. The thermodynamic characteristics such as entropy, energy, thermodynamic potential, equation of state, heat capacities and compressibilities are calculated in the general form. The size effects, connected with the discrete structure of levels and leading to the heat capacity jumps, are investigated.

2. SCHRÖDINGER EQUATION FOR THE SPHERE

Before considering a multiparticle system, we present the solution of the Schrödinger equation for a single particle in a sphere of radius a . No restrictions are imposed on the radius of the sphere, and, therefore, the approach used below is applicable to the study of objects of small size. In spherical coordinates, a particular solution of the Schrödinger equation for the state characterized by the orbital momentum l , magnetic number m and wave number k has the form $\psi_{klm}(r, \Omega) = B j_l(kr) Y_{lm}(\Omega)$ [6], where $Y_{lm}(\Omega)$ are the spherical functions, $\Omega \equiv (\varphi, \theta)$, and $j_l(kr) = \sqrt{\pi/2kr} J_{l+1/2}(kr)$ is the spherical Bessel function satisfying the equation

$$\frac{d^2 j_l}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{dj_l}{dr} + \left(k^2 - \frac{l(l+1)}{r^2} \right) j_l = 0. \quad (1)$$

It is assumed that the spin of the Fermi particle is equal to S , and the potential barrier on the surface of the sphere is infinite, so that the wave function of the particle at the boundaries turns to zero. Taking into account the boundary condition $\psi_{klm}(a, \Omega) = 0$ or $j_l(ka) = 0$, we

find that the wave number can take an infinite number of discrete values of $k_{l\alpha} = g_{l\alpha}/a$, and the energy of the particle in such a state is determined by the formulae

$$\varepsilon_{l\alpha} \equiv \varepsilon_0 g_{l\alpha}^2, \quad \varepsilon_0 = \frac{\hbar^2}{2ma^2}. \quad (2)$$

The non-zero values of the numbers $g_{l\alpha}$, at which the Bessel function turns to zero, are described by the orbital momentum l and the index $\alpha = 1, 2, \dots$ numbering the zeros in the ascending order. The following inequalities hold for the zeros:

$$\begin{aligned} l < g_{l1} < g_{l2} < g_{l3} < \dots, \quad g_{l\alpha_1} < g_{l\alpha_2} \quad (\alpha_1 < \alpha_2), \\ g_{l1} < g_{l+1,1} < g_{l2} < g_{l+1,2} < g_{l3} < g_{l+1,3} < \dots \quad (g_{l\alpha} < g_{l+1,\alpha}). \end{aligned} \quad (3)$$

For brevity, a zero with given l and α will sometimes be denoted by the single index $j \equiv (l, \alpha)$.

The smallest zero is $g_{\min} \equiv g_{01} = \pi$. The energy levels are doubly degenerate in the spin projection and $(2l+1)$ -multiply degenerate in the magnetic quantum number, so that the total degeneracy factor of the level $j \equiv (l, \alpha)$ is equal to $z_j = 2(2l+1)$. The first ten zeros of the Bessel function and the degeneracy factors of the corresponding levels are given in Table 1.

To obtain an approximate formula for the zeros at large α , one should use the asymptotics $j_l(x) \approx x^{-1} \sin(x - l\pi/2)$, which gives

$$g_{l\alpha} = \frac{\pi}{2}(l + 2\alpha). \quad (4)$$

The normalization factor B of the wave function is found from condition $B^2 \int_0^a dr r^2 j_l^2(kr) = 1$; so, such a wave function takes the form

$$\psi_{lm\alpha}(r, \Omega) \equiv f_{l\alpha}(r) Y_{lm}(\Omega), \quad f_{l\alpha}(r) \equiv \frac{\sqrt{2}}{a^{3/2} Z_l^{1/2}(g_{l\alpha})} j_l\left(g_{l\alpha} \frac{r}{a}\right), \quad (5)$$

TABLE 1. The bottom ten energy states inside the sphere.

j	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
(l, α)	(0,1)	(1,1)	(2,1)	(0,2)	(3,1)	(1,2)	(4,1)	(2,2)	(5,1)	(0,3)
g_j	3.142	4.493	5.763	6.283	6.988	7.725	8.183	9.095	9.356	9.425
g_j^2	9.872	20.19	33.21	39.48	48.83	59.68	66.96	82.72	87.54	88.83
z_j	2	6	10	2	14	6	18	10	22	2

where $Z_l(g_{l\alpha}) = -j_{l+1}(g_{l\alpha})j_{l-1}(g_{l\alpha})$.

3. DISTRIBUTION FUNCTION FOR AN ARBITRARY NUMBER OF PARTICLES

The equations for the populations of levels in the Fermi gas for an arbitrary, even small, number of particles were obtained by the authors in Refs. [2, 3, 5]. When constructing the thermodynamics of a system with an arbitrary number of particles and an arbitrary size, we proceed from the combinatorial expression for entropy. If, at each level of the quantum Fermi system with energy ε_j and degeneracy factor z_j , there are N_j particles, then, the entropy is determined by the formula [1]

$$S = \sum_j [\ln z_j! - \ln N_j! - \ln(z_j - N_j)!]. \quad (6)$$

To calculate all factorials at $N \gg 1$, it is usually applied the Stirling's formula in the form $\ln N! \approx N \ln(N/e)$. When N is small, the accuracy of this formula is not sufficient. In case, when, as it is supposed, the time-averaged number of particles can be arbitrary, in particular, small and fractional, the factorial should be defined through the gamma function [7]:

$$N! = \Gamma(N + 1). \quad (7)$$

From here, it follows the formula for the nonequilibrium entropy:

$$S = \sum_j S_j, \quad S_j = -\ln \Gamma(z_j n_j + 1) - \ln \Gamma[z_j(1 - n_j) + 1] + \ln \Gamma(z_j + 1). \quad (8)$$

The equation that determines the average number of particles in each state contributing to the entropy [2, 3, 5] is found from the requirement of extremum of the entropy under the condition of constancy of the number of particles and energy

$$\theta(n_j, z_j) = \frac{(\varepsilon_j - \mu)}{T}, \quad (9)$$

where

$$\theta(n_j, z_j) \equiv \theta_j \equiv \psi[z_j(1 - n_j) + 1] - \psi(z_j n_j + 1), \quad (10)$$

T is a temperature, μ is a chemical potential, $\psi(x) = d \ln \Gamma(x)/dx$ is the logarithmic derivative of the gamma function (the psi function) [7]. If a level is filled ($n_j = 1$) or empty ($n_j = 0$), then, it does not contribute to the total entropy, and therefore, Eq. (9) applies only to partially filled levels. It is also important to note that the exact function n_j de-

terminated by Eq. (9) tends to zero or unity at finite values of energy.

4. THERMODYNAMIC FUNCTIONS

The total number of particles N , which, as noted, is considered as a continuous positive quantity taking also fractional values, and the total energy E are determined by the formulae

$$N = \sum_j N_j = \sum_j n_j z_j, \quad (11)$$

$$E = \sum_j \varepsilon_j N_j = \sum_j \varepsilon_j n_j z_j. \quad (12)$$

The average number of particles $n_j = N_j/z_j$ at level j , or the population of the level, is found from Eqs. (9). When solving this set of equations, one should take into account the condition of constancy of the total number of particles (11). The differential of the thermodynamic potential $\Omega = E - TS - \mu N$ has the usual form

$$d\Omega = -SdT - Nd\mu - pdV, \quad (13)$$

where the pressure

$$p = -\sum_j z_j n_j \frac{d\varepsilon_j}{dV} \quad (14)$$

is determined by the dependence of the particle energy on the volume $V = 4\pi a^3/3$. In the given case, $d\varepsilon_i/dV = -2\varepsilon_i/3V$; so, $p = 2E/3V$. To calculate heat capacities and thermodynamic coefficients, we first find the differentials of the distribution function, number of particles, entropy and pressure:

$$z_j dn_j = \frac{\theta_j}{\theta_j^{(1)}} \frac{dT}{T} - \frac{1}{\theta_j^{(1)}} \frac{d\varepsilon_j}{dV} \frac{dV}{T} + \frac{1}{\theta_j^{(1)}} \frac{d\mu}{T}, \quad (15)$$

$$dN = \frac{dT}{T} \sum_j \frac{\theta_j}{\theta_j^{(1)}} - \frac{dV}{T} \sum_j \frac{1}{\theta_j^{(1)}} \frac{d\varepsilon_j}{dV} + \frac{d\mu}{T} \sum_j \frac{1}{\theta_j^{(1)}}, \quad (16)$$

$$dS = \frac{dT}{T} \sum_j \frac{\theta_j^2}{\theta_j^{(1)}} - \frac{dV}{T} \sum_j \frac{\theta_j}{\theta_j^{(1)}} \frac{d\varepsilon_j}{dV} + \frac{d\mu}{T} \sum_j \frac{\theta_j}{\theta_j^{(1)}}, \quad (17)$$

$$dp = -\frac{dT}{T} \sum_j \frac{\theta_j}{\theta_j^{(1)}} \frac{d\varepsilon_j}{dV} + \frac{dV}{T} \sum_j \left[\frac{1}{\theta_j^{(1)}} \left(\frac{d\varepsilon_j}{dV} \right)^2 - z_j n_j T \frac{d^2 \varepsilon_j}{dV^2} \right] - \frac{d\mu}{T} \sum_j \frac{1}{\theta_j^{(1)}} \frac{d\varepsilon_j}{dV}; \quad (18)$$

$$\theta_j^{(1)} \equiv \theta^{(1)}(n_j, z_j) \equiv \psi^{(1)}[z_j(1 - n_j) + 1] + \psi^{(1)}(z_j n_j + 1), \quad (19)$$

where $\psi^{(1)}(y) = d\psi(y)/dy = d^2 \ln \Gamma(y)/dy^2$ is the trigamma function [7].

In the following, we will consider systems with a fixed average number of particles, for which $dN = 0$. This condition allows eliminating the differential of chemical potential and, as a result, the entropy and pressure differentials will take the form

$$dS = B_T \frac{dT}{T} + B_V \frac{dV}{T}, \quad dp = A_T \frac{dT}{T} + A_V \frac{dV}{T}, \quad (20)$$

where

$$\begin{aligned} B_T &= \sum_j \frac{\theta_j^2}{\theta_j^{(1)}} - \theta^{(1)} \left(\sum_j \frac{\theta_j}{\theta_j^{(1)}} \right)^2, \quad B_V = A_T = \theta^{(1)} \left(\sum_j \frac{\theta_j}{\theta_j^{(1)}} \right) \left(\sum_j \frac{1}{\theta_j^{(1)}} \frac{d\epsilon_j}{dV} \right) - \left(\sum_j \frac{\theta_j}{\theta_j^{(1)}} \frac{d\epsilon_j}{dV} \right), \\ A_V &= -T \sum_j z_j n_j \frac{d^2 \epsilon_j}{dV^2} - \theta^{(1)} \left(\sum_j \frac{1}{\theta_j^{(1)}} \frac{d\epsilon_j}{dV} \right)^2 + \sum_j \frac{1}{\theta_j^{(1)}} \left(\frac{d\epsilon_j}{dV} \right)^2, \quad \frac{1}{\theta^{(1)}} \equiv \sum_j \frac{1}{\theta_j^{(1)}}. \end{aligned} \quad (21)$$

In our case, $d\epsilon_i/dV = -2\epsilon_i/3V$, $d^2\epsilon_i/dV^2 = 10\epsilon_i/9V^2$. From these relations, there follow the formulae for the isochoric heat capacity,

$$C_V = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_{N,V} = B_T, \quad (22)$$

and the isobaric one,

$$C_p = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_{N,p} = B_T - \frac{B_V^2}{A_V}. \quad (23)$$

Let us also present, following from Eqs. (20), (21), formulae for the coefficient of volumetric expansion,

$$\alpha_p = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = -\frac{B_V}{VA_V}, \quad (24)$$

the isothermal compressibility,

$$\gamma_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T = -\frac{T}{VA_V}, \quad (25)$$

and the isochoric thermal pressure coefficient,

$$\beta_V = \frac{1}{p} \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V = \frac{B_V}{pT}. \quad (26)$$

All other thermodynamic coefficients can be expressed [8] through the

heat capacities and the coefficients given here. Obviously, the general relation

$$C_p - C_v = TV \frac{\alpha_p^2}{\gamma_T} = -\frac{B_v^2}{A_v} \quad (27)$$

holds [1] that confirms the consistency of the given general thermodynamic relations. Since the thermodynamic inequalities $C_v > 0$ and $(\partial p / \partial V)_T < 0$ must be satisfied in a stable system [1], then, there must be $B_T > 0$ and $A_v < 0$.

5. LOW TEMPERATURES. SIZE EFFECTS

Of most interest is the case, when there is a small number of particles in the volume of a sphere of small radius. In this case, it is important to take into account the discrete structure of the spectrum, so that the exact formulae (9), (14), (21)–(26) should be used in calculations. In the following, along with dimensional quantities, we will use the notation of quantities in dimensionless form, introducing arbitrary characteristic scales of radius a_* , energy $\varepsilon_{0*} = \hbar^2 / 2ma_*^2$ and pressure $p_* \equiv \varepsilon_{0*} / 2\pi a_*^3$. Note that $a_*^2 \varepsilon_{0*} = a^2 \varepsilon_1 / g_1^2$. The dimensionless radius a , temperature τ , pressure p and level energy $\tilde{\varepsilon}_j$ are defined by the relations:

$$\tilde{a} = \frac{a}{a_*}, \quad \tau = \tilde{a}^2 \frac{T}{\varepsilon_{0*}}, \quad \tilde{p} = \frac{p}{p_*}, \quad \tilde{a}^2 \frac{\varepsilon_j}{\varepsilon_{0*}} = g_j^2. \quad (28)$$

In these notations, Eqs. (9) will take the form

$$\theta(n_j, z_j) = \frac{g_j^2 - \tilde{\mu}}{\tau}, \quad (29)$$

where $\tilde{\mu} = \tilde{a}^2 \mu / \varepsilon_{0*}$ is the dimensionless chemical potential.

Let us first consider the state of the system at zero temperature. From the energy minimum condition it follows that, if the number of particles is less than or equal to the degeneracy factor of the first level, $0 < N \leq z_1$, then, $\mu = \varepsilon_1$, $0 < n_1 \leq 1$, and the particles are only at the ground level. Higher levels are not occupied. In this case, the population of the first level n_1 is determined by the relation $N = z_1 n_1$, and the energy, pressure, and thermodynamic coefficients are equal to $E = \varepsilon_1 z_1 n_1$, $p = 2E/3V$, $\alpha_p = 0$, $\beta_v = 0$, $\gamma_T = (3/5) p^{-1}$. The entropy

$$S = -\ln \Gamma(z_1 n_1 + 1) - \ln \Gamma[z_1(1 - n_1) + 1] + \ln \Gamma(z_1 + 1) \quad (30)$$

turns to zero only for the fully occupied level ($n_1 = 1$) and is distinct from zero for the unfilled level. The dependences of the entropy on the

population n for several values of the degeneracy factor z are shown in Fig. 1.

In this case, the third law of thermodynamics is satisfied in the Nernst formulation, while it is satisfied only at fully occupied levels in the Planck formulation.

If $M - 1$ lower levels are completely filled and level M can be partially filled, then, $\sum_{j=1}^{M-1} z_j < N \leq \sum_{j=1}^{M-1} z_j + z_M$ and $0 < n_M \leq 1$, and the chemical potential $\mu = \varepsilon_M$. In this case, the entropy is given by Eq. (30) with the substitution $n_1 \rightarrow n_M$, and the total number of particles, energy, pressure, and thermodynamic coefficients are determined by formulae $N = \sum_{j=1}^{M-1} z_j + n_M z_M$, $E = \sum_{j=1}^{M-1} \varepsilon_j z_j + n_M \varepsilon_M z_M$, $p = 2E/3V$, $\gamma_T = 3/(5p)$, $\alpha_p = 0$, $\beta_V = 0$.

The discreteness of levels, which is a consequence of taking into account the finite size of the system, leads to the situation that near zero temperature there is a temperature region in which the populations of levels do not change with temperature and remain the same as at $T = 0$ K. With a further increase in temperature, there begin to occur transitions of particles to higher levels.

In the temperature region, where the temperature dependence of populations arises, the quantities (21), through which the heat capacities and thermodynamic coefficients (22)–(26) are expressed, can be represented in dimensionless variables in the form

$$B_T = \frac{G}{\tau^2}, \quad B_V = A_T = \frac{\varepsilon_{0*}}{2\pi\tau\tilde{a}^5 a_*^3} G, \quad A_V = \frac{\varepsilon_{0*}^2}{4\pi^2 \tilde{a}^{10} a_*^6} \left(G - \frac{5}{2} \tau d \right), \quad (31)$$

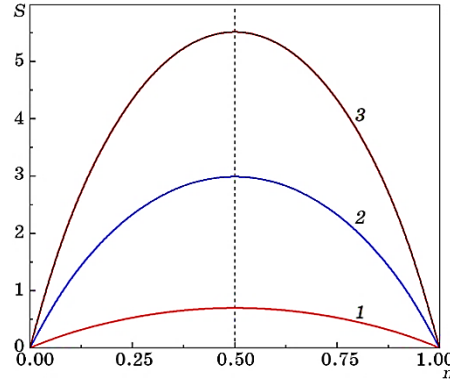


Fig. 1. Dependence of the entropy $S(n)$ on the level population at zero temperature for three values of the level degeneracy factor: 1— $z = 2$; 2— $z = 6$; 3— $z = 10$.

where the following notations are used:

$$\begin{aligned} d &\equiv \sum_j z_j g_j^2 n_j, \quad G \equiv h_4 - \theta^{(1)} h_2^2, \\ h_2 &\equiv \sum_j \frac{g_j^2}{\theta^{(1)}(n_j, z_{jj})}, \quad h_4 \equiv \sum_j \frac{g_j^4}{\theta^{(1)}(n_j, z_j)}, \quad \frac{1}{\theta^{(1)}} \equiv \sum_j \frac{1}{\theta^{(1)}(n_j, z_j)}. \end{aligned} \quad (32)$$

Note that the quantity G does not explicitly contain the chemical potential and is positive due to the requirement of thermodynamic stability. The coefficient A_V must be negative ($A_V < 0$) for the thermodynamically stable system; this entails the fulfilment of the inequality $\tau > \tau_*$, where

$$\tau_* \equiv \frac{2}{5} \frac{G}{d}. \quad (33)$$

At $\tau < \tau_*$, the excited system is unstable, and so the system continues to remain in the same ground state as at $T = 0$ K. Thus, the calculation of the temperature dependence of any thermodynamic quantity is reduced to the calculation of sums (32). In particular, the pressure (14) is

$$\frac{p}{p_*} = \frac{d}{\tilde{a}^5}. \quad (34)$$

Let us consider the excitation of a system with a small number of particles at increasing temperature on the examples of simple two-level and three-level systems.

6. TWO-LEVEL SYSTEM

Thermodynamic properties of the two-level system in the general case were considered by the authors in work [3]. In the case of a spherical cavity, the degeneracy factors of the first two levels are $z_1 = 2$, $z_2 = 6$. As the temperature increases, the chemical potential first changes linearly with temperature, and the particles continue to remain at the same levels as at $T = 0$ K. Subsequently, transitions begin to occur from lower levels to higher ones. The temperature, at which there begins the transition from levels $i_1, i_2, \dots, i_{m_i}$ to levels $j_1, j_2, \dots, j_{m_j}$ at a total number of particles N , will be denoted as $\tau_{i_1 \dots i_{m_i}, j_1 \dots j_{m_j}}^{(N)}$, and the corresponding chemical potential will be denoted as $\tilde{\mu}_{i_1 \dots i_{m_i}, j_1 \dots j_{m_j}}^{(N)}$. The temperature and the corresponding chemical potential, at which levels $i_1, i_2, \dots, i_{m_i}$ become empty, will be denoted as $\tau_{0 i_1 \dots i_{m_i}}^{(N)}$ and $\tilde{\mu}_{0 i_1 \dots i_{m_i}}^{(N)}$.

First, let us consider the case, when the number of particles is less than the degeneracy factor of the first level, so that the second level at $T = 0$ K is not filled: $N = z_1 n_1 \leq z_1$, $n_2 = 0$. The transitions of particles from the first level to the second one will begin at the following values of temperature and chemical potential

$$\tau_{1,2}^{(N)} = \frac{g_2^2 - g_1^2}{\theta(0, z_2) - \theta(N/z_1, z_1)}, \quad \tilde{\mu}_{1,2}^{(N)} = \frac{g_1^2 \theta(0, z_2) - g_2^2 \theta(N/z_1, z_1)}{\theta(0, z_2) - \theta(N/z_1, z_1)}. \quad (35)$$

Note that the functions (10) entering into formulae can be represented in the form

$$\theta(n, z) = \int_0^1 \frac{t^{zn} - t^{z(1-n)}}{1-t} dt. \quad (36)$$

At $\tau > \tau_{1,2}^{(N)}$, the state is described by two equations $\tilde{\mu} = g_1^2 - \tau \theta(n_1, z_1) = g_2^2 - \tau \theta(n_2, z_2)$ with account of the constancy of the number of particles: $N = z_1 n_1 + z_2 n_2$. These equations allow finding the temperature dependences of the chemical potential $\tilde{\mu} = \tilde{\mu}(\tau)$ and the level populations $n_1 = n_1(\tau)$, $n_2 = n_2(\tau)$, which, for the case $N \leq z_1$, are shown in Figs. 2a and 3a, respectively.

If $N < N_c = 0.753$, then, at the values

$$\tau_{01}^{(N)} = \frac{g_2^2 - g_1^2}{\theta(N/z_2, z_2) - \theta(0, z_1)}, \quad \tilde{\mu}_{01}^{(N)} = \frac{g_1^2 \theta(N/z_2, z_2) - g_2^2 \theta(0, z_1)}{\theta(N/z_2, z_2) - \theta(0, z_1)}, \quad (37)$$

all particles transit to the upper level, and the ground level becomes empty. If the above inequality is not satisfied, then, particles are present at both levels at all temperatures. The critical value of the particle number N_c is found from the equation $1/\tau_{01}^{(N_c)} = 0$.

In another case, when, at $T = 0$ K, the lower level is completely filled and the upper level is only partially filled, $N = z_1 + N'$, $0 < N' \leq z_2$, $n_1 = 1$, $n_2 = N'/z_2$, then, the parameters, at which the transition from the first level to the second one begins, are determined by the formulae

$$\tau_{1,2}^{(N)} = \frac{g_2^2 - g_1^2}{\theta(N'/z_2, z_2) - \theta(1, z_1)}, \quad \mu_{1,2}^{(N)} = \frac{g_1^2 \theta(N'/z_2, z_2) - g_2^2 \theta(1, z_1)}{\theta(N'/z_2, z_2) - \theta(1, z_1)}. \quad (38)$$

In this case, the lower level remains filled at all temperatures. The temperature dependences of the chemical potential and populations for this case are shown in Figs. 2b and 3b, respectively.

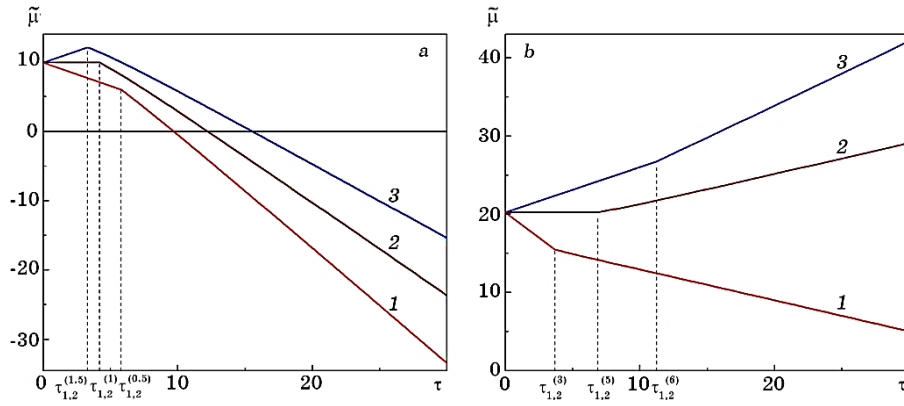


Fig. 2. The temperature dependences of the chemical potential $\tilde{\mu}(\tau)$ for the two-level system.

(a) $0 < N \leq z_1$:

1— $N = 0.5$, $\tau_{1,2}^{(0.5)} = 5.79$, $\tilde{\mu}_{1,2}^{(0.5)} = 6.01$;

2— $N = 1$, $\tau_{1,2}^{(1)} = 4.21$, $\tilde{\mu}_{1,2}^{(1)} = \tilde{\mu}(0) = g_1^2 = 9.87$;

3— $N = 1.5$, $\tau_{1,2}^{(1.5)} = 3.31$, $\tilde{\mu}_{1,2}^{(1.5)} = 12.08$.

(b) $z_1 < N \leq z_2$:

1— $N = 3$, $\tau_{1,2}^{(3)} = 3.71$, $\tilde{\mu}_{1,2}^{(3)} = 15.43$;

2— $N = 5$, $\tau_{1,2}^{(5)} = 6.88$, $\tilde{\mu}_{1,2}^{(5)} = \tilde{\mu}(0) = g_2^2 = 20.19$;

3— $N = 6$, $\tau_{1,2}^{(6)} = 11.26$, $\tilde{\mu}_{1,2}^{(6)} = 26.76$.

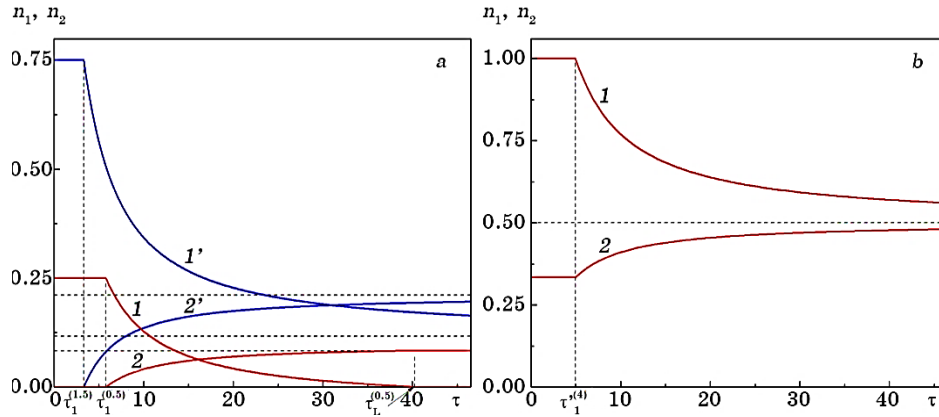


Fig. 3. The temperature dependences of populations for the two-level system.

(a) $N = 0.5$: 1— $n_1(\tau)$, 2— $n_2(\tau)$;

$\tau_{1,2}^{(0.5)} = 5.79$, $n_1 = 0.25$, $n_2 = 0$; $\tau_{01}^{(0.5)} = 40.25$, $n_1 = 0$, $n_2 = 1/12$;

$N = 1.5$: 1'— $n_1(\tau)$, 2'— $n_2(\tau)$;

$\tau_{1,2}^{(1.5)} = 3.31$, $n_1 = 0.75$, $n_2 = 0$; $n_{1\infty} = 0.116$, $n_{2\infty} = 0.211$.

(b) $N = 0.5$: 1— $n_1(\tau)$, 2— $n_2(\tau)$;

$\tau_{1,2}^{(4)} = 4.95$, $n_1 = 1$, $n_2 = 1/3$; $n_{1\infty} = n_{2\infty} = 0.5$.

The total energy above temperature $\tau_{1,2}^{(N)}$ in both cases increases monotonically up to some limiting value. The stability condition $\tau - \tau_*(\tau) > 0$ (33) proves to be satisfied at all temperatures.

The calculation of temperature dependences of the heat capacities and other thermodynamic quantities in the two-level system was previously performed by the authors in work [3]. The two-level model is applicable for description of real systems at temperatures below the temperature, at which transitions to the third level begin to occur. At higher temperatures, it is necessary to take into account the contribution to thermodynamics of higher levels as well.

7. THREE-LEVEL SYSTEM

Let us consider a more complex case of the three-level system. For a spherical cavity, the degeneracy factors of the three lower levels are $z_1 = 2$, $z_2 = 6$, $z_3 = 10$. Assume at first that the number of particles is less than the degeneracy factor of the first level, so that the second and third levels at $T = 0$ K are not filled: $N = z_1 n_1 \leq z_1$, $n_2 = n_3 = 0$. As the temperature increases, the chemical potential first increases linearly, $\tilde{\mu} = g_1^2 - \tau \theta(N/z_1, z_1)$, but there are no transitions between levels.

Subsequently, at some temperature, there become possible transitions of particles either from the first level to the second one, with

$$\tau_{1,2}^{(N)} = \frac{g_2^2 - g_1^2}{\theta(0, z_2) - \theta(N/z_1, z_1)}, \quad \tilde{\mu}_{1,2}^{(N)} = \frac{g_1^2 \theta(0, z_2) - g_2^2 \theta(N/z_1, z_1)}{\theta(0, z_2) - \theta(N/z_1, z_1)}, \quad (39)$$

or from the first level to the third one, with

$$\tau_{1,3}^{(N)} = \frac{g_3^2 - g_1^2}{\theta(0, z_3) - \theta(N/z_1, z_1)}, \quad \tilde{\mu}_{1,3}^{(N)} = \frac{g_1^2 \theta(0, z_3) - g_3^2 \theta(N/z_1, z_1)}{\theta(0, z_3) - \theta(N/z_1, z_1)}. \quad (40)$$

The sequence of filling of the levels is determined by the relationship between the temperatures $\tau_{1,2}^{(N)}$ and $\tau_{1,3}^{(N)}$. With the available degeneracy factors, it turns out that $\tau_{1,2}^{(N)} < \tau_{1,3}^{(N)}$ for all $N \leq z_1$, and so transitions begin to occur from the 1st level to the 2nd one.

When the 1st-level population reaches some minimum value $n_{1\min}$ and the 2nd-level population reaches a maximum value $n_{2\max}$, at $\tau_{12,3}^{(N)}$ and $\tilde{\mu}_{12,3}^{(N)}$, the 3rd level begins to fill up because of transitions from the first two levels. These quantities are found from the set of equations

$$\tilde{\mu}_{12,3}^{(N)} = g_1^2 - \tau_{12,3}^{(N)} \theta(n_{1\min}, z_1) = g_2^2 - \tau_{12,3}^{(N)} \theta(n_{2\max}, z_2) = g_3^2 - \tau_{12,3}^{(N)} \theta(0, z_3), \quad (41)$$

$$N = z_1 n_{1\min} + z_2 n_{2\max}.$$

At some temperature $\tau_{01}^{(N)}$ for all $N \leq 2$, the population of the first level turns to zero ($n_1 = 0$). This temperature and the corresponding chemical potential are found from the set of equations:

$$\tilde{\mu}_{01}^{(N)} = g_1^2 - \tau_{01}^{(N)} \theta(0, z_1) = g_2^2 - \tau_{01}^{(N)} \theta(n_2, z_2) = g_3^2 - \tau_{01}^{(N)} \theta(n_3, z_3), \quad (42)$$

$$N = z_2 n_2 + z_3 n_3.$$

With a further increase in temperature, the lower level remains empty and the populations of the other two levels tend to the finite values: $n_{2\infty} = 0.044$, $n_{3\infty} = 0.074$. The temperature dependences of the populations for $N = 1$, as well as of the chemical potential for $N = 1$, $N = 0.5$, $N = 1.5$, are shown in Fig. 4.

At temperatures $\tau < \tau_{12,3}^{(N)}$, the calculations of the temperature de-

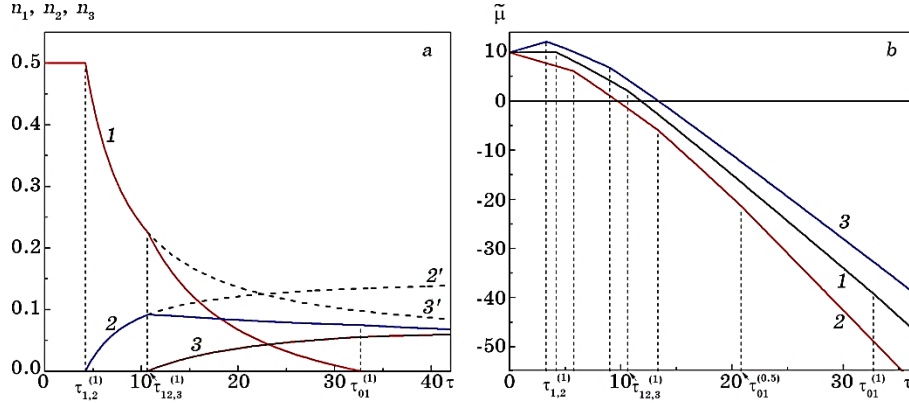


Fig. 4. (a) The temperature dependences of the populations for the three-level system with the number of particles $N = 1$: 1— $n_1(\tau)$, 2— $n_2(\tau)$, 3— $n_3(\tau)$;

$\tau_{1,2}^{(1)} = 4.21$, $n_1 = 0.5$; $\tau_{12,3}^{(1)} = 10.64$, $n_1 = 0.226$, $n_2 = 0.091$;

$\tau_{01}^{(1)} = 32.73$, $n_1 = 0$, $n_2 = 0.075$, $n_3 = 0.055$; $n_{2\infty} = 0.044$, $n_{3\infty} = 0.074$.

The dashed lines show the calculation of the populations' temperature dependences for the two lower levels in the two-level model.

(b) The temperature dependences of the chemical potential $\tilde{\mu}(\tau)$ for the three-level system with the number of particles: 1— $N = 1$, 2— $N = 0.5$, 3— $N = 1.5$;

$\tilde{\mu}_{1,2}^{(1)} = g_1^2 = 9.87$, $\tilde{\mu}_{12,3}^{(1)} = 2.05$, $\tilde{\mu}_{01}^{(1)} = -39.23$;

$\tilde{\mu}_{1,2}^{(0.5)} = 6.01$, $\tilde{\mu}_{12,3}^{(0.5)} = -5.95$, $\tilde{\mu}_{01}^{(0.5)} = -21.38$;

$\tau_{1,2}^{(0.5)} = 5.79$, $\tau_{12,3}^{(0.5)} = 13.37$, $\tau_{01}^{(0.5)} = 20.83$;

$\tilde{\mu}_{1,2}^{(1.5)} = 12.08$, $\tilde{\mu}_{12,3}^{(1.5)} = 6.74$, $\tilde{\mu}_{01}^{(1.5)} = -80.09$;

$\tau_{1,2}^{(1.5)} = 3.31$, $\tau_{12,3}^{(1.5)} = 9.04$, $\tau_{01}^{(1.5)} = 59.97$.

pendences of populations of the two lower levels performed in the two-level and three-level approximations coincide. At higher temperatures, the dependences of populations of the two lower levels in the two-level model shown in Fig. 4, *a* by dashed lines differ from the more accurate calculation in the three-level model. At temperatures $\tau < \tau_{1,2}^{(N)}$, when transitions between levels are yet absent, the chemical potential varies linearly, but the slope of the line depends on the number of particles. For $N < 1$, it is negative, and for $N > 1$, it is positive. With the beginning of transitions of particles from the lower to the upper levels, the chemical potential decreases and becomes negative at high temperatures (Fig. 4, *b*).

Let us now consider the case, when, for the number of particles, $z_1 < N \leq z_1 + z_2$, so that, at $T = 0$ K, the first level is completely filled, the second level is partially filled, and the third level is empty: $n_1 = 1$, $n_2 = (N - z_1)/z_2$, $n_3 = 0$. Depending on the number of particles, there are two possibilities for the system to be excited here. If $N < N_{c1} = 4.21$, then, at $\tau_{1,2}^{(N)}$, the transition of particles from the first level to the second one will begin with the third level being empty (Fig. 5). This point is found from the set of equations

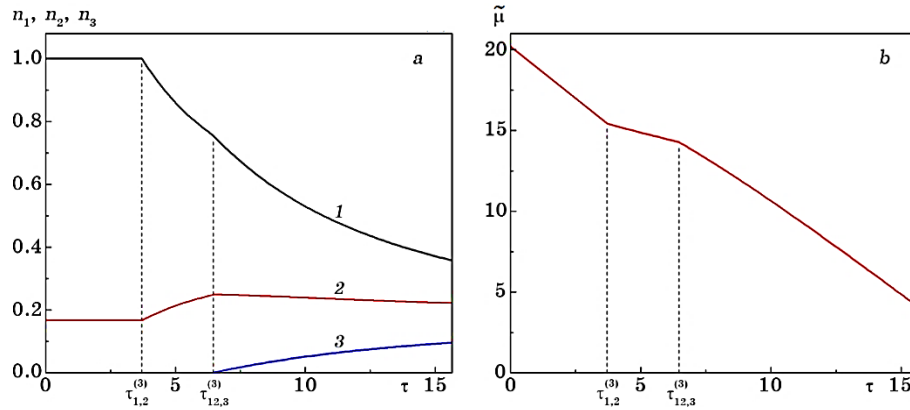


Fig. 5. (a) The temperature dependences of populations for the three-level system with $N = 3$: 1— $n_1(\tau)$, 2— $n_2(\tau)$, 3— $n_3(\tau)$;

$\tau_{1,2}^{(3)} = 3.71$, $n_1 = 1$, $n_2 = 1/6$, $n_3 = 0$;

$\tau_{12,3}^{(3)} = 6.47$, $n_1 = 0.755$, $n_2 = 0.248$, $n_3 = 0$;

$n_{1\infty} = 0.05$, $n_{2\infty} = 0.167$, $n_{3\infty} = 0.188$.

(b) The temperature dependence of the chemical potential $\tilde{\mu}(\tau)$ for the three-level system with $N = 3$: $\tilde{\mu}(0) = g_2^2 = 20.19$, $\tilde{\mu}_{1,2}^{(3)} = 15.43$, $\tilde{\mu}_{12,3}^{(3)} = 14.27$.

$$\tilde{\mu}_{1,2}^{(N)} = g_1^2 - \tau_{1,2}^{(N)} \theta(1, z_1) = g_2^2 - \tau_{1,2}^{(N)} \theta(n_2, z_2), \quad N = z_1 + z_2 n_2. \quad (43)$$

Subsequently, at the temperature $\tau_{12,3}^{(N)}$ determined from the equations

$$\begin{aligned} \tilde{\mu}_{12,3}^{(N)} = g_1^2 - \tau_{12,3}^{(N)} \theta(n_1, z_1) = g_2^2 - \tau_{12,3}^{(N)} \theta(n_2, z_2) = g_3^2 - \tau_{12,3}^{(N)} \theta(0, z_3), \\ N = z_1 n_1 + z_2 n_2, \end{aligned} \quad (44)$$

because of transitions from the two lower levels, the third level begins to fill up. If $N > N_{c2} = 2.24$, then, in the limit of high temperatures, all three levels have finite populations. And, if $N < N_{c2} = 2.24$, then, at some temperature $\tau_{01}^{(N)}$ determined by the equations

$$\begin{aligned} \tilde{\mu}_{01}^{(N)} = g_1^2 - \tau_{01}^{(N)} \theta(0, z_1) = g_2^2 - \tau_{01}^{(N)} \theta(n_2, z_2) = g_3^2 - \tau_{01}^{(N)} \theta(n_3, z_3), \\ N = z_2 n_2 + z_3 n_3, \end{aligned} \quad (45)$$

the population of the lower level turns to zero.

If $N > N_{c1} = 4.21$, then, at the temperature $\tau_{2,3}^{(N)}$, the transition of particles from the second level to the third one will begin with the first level being completely filled. The point of this transition is determined from the equations

$$\tilde{\mu}_{2,3}^{(N)} = g_2^2 - \tau_{2,3}^{(N)} \theta(n_2, z_2) = g_3^2 - \tau_{2,3}^{(N)} \theta(0, z_3), \quad N = z_1 + z_2 n_2. \quad (46)$$

At the temperature $\tau_{1,23}^{(N)}$ determined from the equations

$$\begin{aligned} \tilde{\mu}_{1,23}^{(N)} = g_1^2 - \tau_{1,23}^{(N)} \theta(1, z_1) = g_2^2 - \tau_{1,23}^{(N)} \theta(n_2, z_2) = g_3^2 - \tau_{1,23}^{(N)} \theta(n_3, z_3), \\ N = z_1 + z_2 n_2 + z_3 n_3, \end{aligned} \quad (47)$$

the transition of particles from the lower level to the second and third levels begins. The temperature dependences of populations and chemical potential for this case are shown in Fig. 6.

The critical values N_{c1} and N_{c2} are found from the equations

$$\tau_{1,2}^{(N_{c1})} = \tau_{2,3}^{(N_{c1})} \text{ and } 1/\tau_{01}^{(N_{c2})} = 0.$$

Let us finally consider the possibility, when, for the number of particles, $z_1 + z_2 < N \leq z_1 + z_2 + z_3$, so that, at $T = 0$ K, the first and second levels are completely filled, and the third level is partially filled: $n_1 = 1, n_2 = 1, n_3 = (N - z_1 - z_2)/z_3$. In this case, for all N at the available degeneracy factors, there begin transitions from the second level to the third one at the temperature $\tau_{2,3}^{(N)}$ determined from the equations

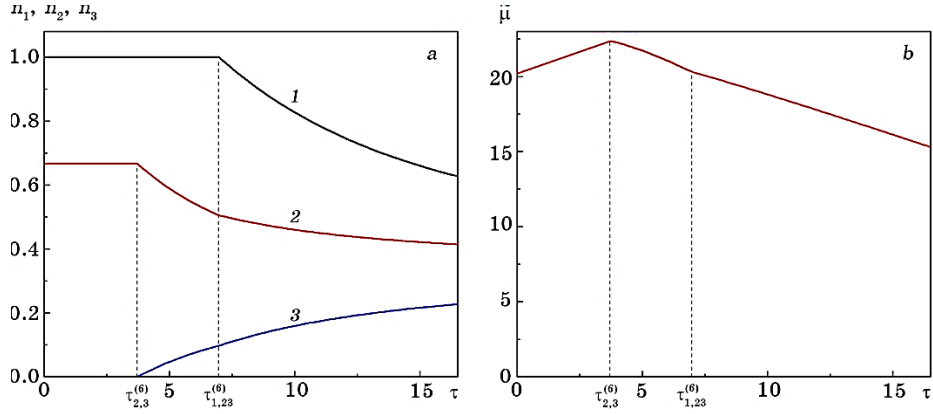


Fig. 6. (a) The temperature dependences of populations for the three-level system with $N=6$: 1— $n_1(\tau)$, 2— $n_2(\tau)$, 3— $n_3(\tau)$;

$\tau_{2,3}^{(6)} = 3.71$, $n_1 = 1$, $n_2 = 2/3$, $n_3 = 0$;

$\tau_{1,23}^{(6)} = 6.96$, $n_1 = 1$, $n_2 = 0.505$, $n_3 = 0.097$;

$n_{1\infty} = 0.280$, $n_{2\infty} = 0.334$, $n_{3\infty} = 0.344$.

(b) The temperature dependence of the chemical potential $\tilde{\mu}(\tau)$ for the three-level system with $N=6$: $\tilde{\mu}(0) = g_2^2 = 20.19$, $\tilde{\mu}_{2,3}^{(6)} = 22.35$, $\tilde{\mu}_{1,23}^{(6)} = 20.32$.

$$\tilde{\mu}_{2,3}^{(N)} = g_2^2 - \tau_{2,3}^{(N)} \theta(1, z_2) = g_3^2 - \tau_{2,3}^{(N)} \theta((N - z_1 - z_2)/z_3, z_3). \quad (48)$$

At the higher temperature $\tau_{1,23}^{(N)} > \tau_{2,3}^{(N)}$ determined from the set of equations

$$\begin{aligned} \tilde{\mu}_{1,23}^{(N)} &= g_1^2 - \tau_{1,23}^{(N)} \theta(1, z_1) = g_2^2 - \tau_{1,23}^{(N)} \theta(n_2, z_2) = g_3^2 - \tau_{1,23}^{(N)} \theta(n_3, z_3), \\ N &= z_1 + z_2 + z_3 n_3, \end{aligned} \quad (49)$$

there also begin transitions of particles from the first level to the second and third levels. The temperature dependences of populations and chemical potential for this case with $N=9$ are shown in Fig. 7.

In the case, when the number of particles exceeds the critical value, $N > N_{c3} = 15.76$, the transitions from the lower level become impossible, so that, at all temperatures, $n_1 = 1$, and there are transitions only from the second level to the third one. Note as well that, at a small number of particles, $N < N_{c4} = 0.335$, at the temperature

$$\tau_{012}^{(N)} = \frac{g_3^2 - g_2^2}{\theta(N/z_3, z_3) - \theta(0, z_2)}, \quad (50)$$

the two lower levels become empty and only the upper level is populated. The critical values N_{c3} and N_{c4} are found from the equations

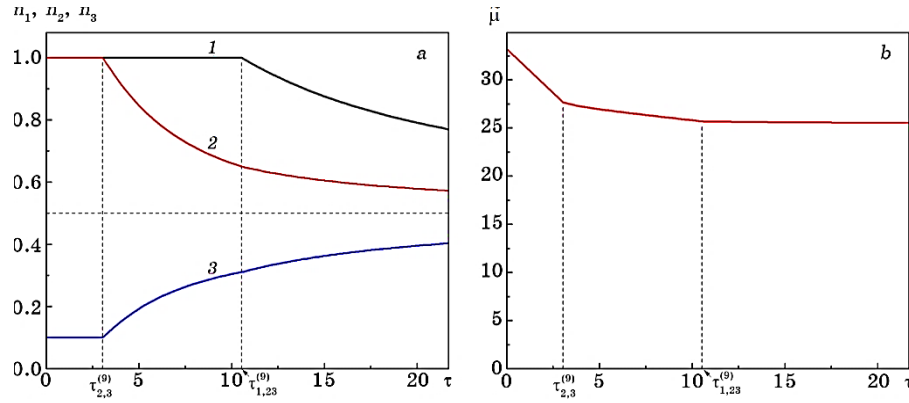


Fig. 7. (a) The temperature dependences of populations for the three-level system with $N=9$: 1— $n_1(\tau)$, 2— $n_2(\tau)$, 3— $n_3(\tau)$;

$\tau_{2,3}^{(9)} = 3.04$, $n_1 = 1$, $n_2 = 1$, $n_3 = 0.1$;

$\tau_{1,23}^{(9)} = 10.53$, $n_1 = 1$, $n_2 = 0.649$, $n_3 = 0.310$;

$n_{1\infty} = n_{2\infty} = n_{3\infty} = 0.5$.

(b) The temperature dependence of the chemical potential $\tilde{\mu}(\tau)$ for the three-level system with $N=9$: $\tilde{\mu}(0) = g_3^2 = 33.22$, $\tilde{\mu}_{2,3}^{(9)} = 27.65$, $\tilde{\mu}_{1,23}^{(9)} = 25.67$.

$1/\tau_{1,23}^{(N_{c3})} = 0$ and $1/\tau_{012}^{(N_{c4})} = 0$. As the temperature increases, more and more levels become populated and have to be taken into account. In this case, the calculations become more complicated, but do not principally differ from the considered cases.

Knowing temperature dependences of the level populations, one can calculate thermodynamic quantities by means of the general formulas (22)–(26). Figure 8 shows the result of calculation of the heat capacities in the three-level model with $N=1$. As we can see, at temperatures corresponding to the beginning of a new level filling, the heat capacity experiences a jump and then gradually decreases. The magnitude of the jumps decreases with increasing temperature. There is also a jump in the heat capacity at the temperature $\tau_{01}^{(1)}$, when the population of the lower level turns to zero.

Let us estimate the temperature and the sphere radius, at which the heat-capacity jumps can be observed. The temperature in dimensional units T is related to the dimensionless temperature τ , according to (28), by the relation

$$T = \tau \frac{\hbar^2}{2ma^2}, \quad (51)$$

so that $T = 0.43 \cdot 10^{-11} \tau/a^2$ [K · cm²]. The above-calculated tempera-

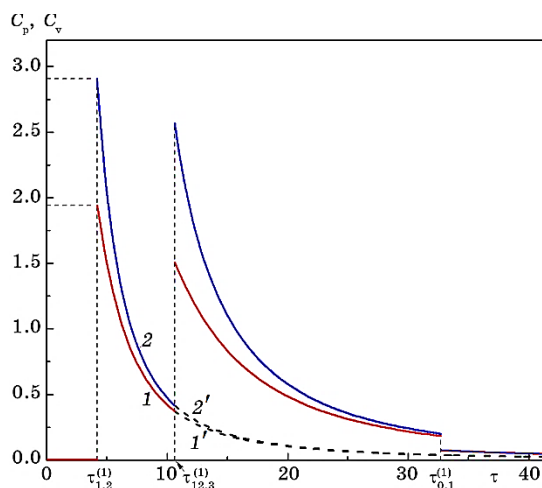


Fig. 8. The temperature dependences of the heat capacities for $N=1$: 1— $C_V(\tau)$, 2— $C_p(\tau)$. The dashed line at $\tau > \tau_{12,3}^{(1)}$ shows the calculation in the two-level model. At $\tau \leq \tau_{12,3}^{(1)}$, the dependences $C_V(\tau)$, $C_p(\tau)$ for the two- and three-level models coincide. The magnitudes of jumps are as follow:

$$\Delta C_V(\tau_{1,2}^{(1)}) = 1.94, \quad \Delta C_p(\tau_{1,2}^{(1)}) = 2.91; \quad \Delta C_V(\tau_{12,3}^{(1)}) = 1.13, \quad \Delta C_p(\tau_{12,3}^{(1)}) = 2.15;$$

$$\Delta C_V(\tau_{01}^{(1)}) = -0.11, \quad \Delta C_p(\tau_{01}^{(1)}) = -0.12.$$

tures, at which the transition of particles from the ground level to the next level begins for different N , have close values from several to ten units: $\tau_{1,2}^{(0.5)} = 5.79$, $\tau_{1,2}^{(1)} = 4.21$, $\tau_{1,2}^{(1.5)} = 3.31$, $\tau_{1,2}^{(3)} = 3.71$, $\tau_{1,2}^{(4)} = 4.95$, $\tau_{1,2}^{(5)} = 6.88$, $\tau_{1,2}^{(6)} = 11.26$. Let us take for estimations $\tau \approx 10$. Then, in order to observe a jump in the heat capacity at $T=1$ K, the radius should be $a \approx 0.7 \cdot 10^{-5}$ cm. At present, temperatures of the order of 10^{-3} K are achieved. In this case, $a \approx 2 \cdot 10^{-4}$ cm. Thus, the observation of jumps in heat capacities is possible for particles of macroscopic sizes.

The possibility of observing size effects for the heat capacity owing to discreteness of levels in colloidal metal solutions was discussed yet in the early work of Fröhlich [4]. He noted that electron levels broaden because of the interaction of electrons with phonons. Therefore, for the discrete level structure to be clearly expressed, the size of the metal particles must be smaller than the free path length of electrons. Currently, colloidal solutions of metal nanoparticles with sizes in the range from 1 nm to 15 μ m are created and experiments can be carried out at temperatures close to millikelvin. Thus, there is a hope that the

prediction of the heat capacity jumps in small particles can be verified experimentally.

With increasing the radius a , the distance between levels decreases, so that, in the limit $a \rightarrow \infty$, the transition to the continuum limit becomes possible [5]. In this limit, the formulae obtained in this work turn into the known formulae for the thermodynamic quantities of the Fermi gas [9].

8. CONCLUSIONS

In this paper, the thermodynamics of fermions in a sphere of an arbitrary radius with an arbitrary and even small number of particles is studied. The work is a development of work [5], where the thermodynamics of Fermi particles in a cubic cavity is considered. The main attention is paid to the study of size effects due to the discrete structure of energy levels. Since the structure of levels and the degeneracy multiplicity of levels in the sphere are different from their structure and multiplicity in the cubic cavity, the results are quantitatively different from the results of work [5]. On the examples of the two- and three-level models, the dependences of the level populations and the chemical potential on temperature are considered. It is shown that at temperatures corresponding to the beginning of a new level filling, the heat capacity experiences jumps. The magnitude of the jumps decreases with increasing temperature.

REFERENCES

1. L. D. Landau and E. M. Lifshitz, *Statistical Physics. Vol. 5, Pt. 1* (Oxford: Butterworth–Heinemann: 1980).
2. Yu. M. Poluektov and A. A. Soroka, *Quantum Physics* (2023), [arXiv:2311.03003 \[quant-ph\]](#).
3. Yu. M. Poluektov and A. A. Soroka, *Opt. Quant. Electron.*, **56**: 1349 (2024).
4. H. Fröhlich, *Physica*, **4**, Iss. 5: 406 (1937).
5. Yu. M. Poluektov and A. A. Soroka, *Quantum Physics* (2024), [arXiv:2408.03667 \[quant-ph\]](#).
6. L. D. Landau and E. M. Lifshitz, *Quantum Mechanics: Non-Relativistic Theory. Vol. 3* (Oxford: Butterworth–Heinemann: 1981).
7. *Handbook of Mathematical Function with Formulas, Graphs, and Mathematical Tables* (Eds. M. Abramowitz, I. A. Stegun), Nat'l Bureau of Standards – Appl. Math. Ser., Vol. 55 (Washington, D.C.: U.S. Govt. Printing Office: 1964).
8. Yu. B. Rumer and M. S. Ryvkin, *Termodinamika, Statisticheskaya Fizika i Kinetika* [Thermodynamics, Statistical Physics and Kinetics] (Moskva: Mir: 1980) (in Russian).
9. Yu. M. Poluektov and A. A. Soroka, *Condensed Matter > Quantum Gases* (2024), [arXiv:2410.16332 \[cond-mat.quant-gas\]](#).

PACS numbers: 61.72.Mm, 81.10.Jt, 81.30.Hd, 81.30.Kf, 81.40.Ef, 81.40.Gh, 81.40.Jj

Відновлювальні процеси у гарячедеформованому аустеніті: сутність явищ, моделі, застосування у промисловості

Е. В. Парусов, І. М. Чуйко, Е. В. Олійник, О. В. Парусов

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

Механічні властивості криць істотно залежать від таких структурних параметрів, як розмір зерен, густина дислокацій, типу меж зерен, наявності дисперсних виділень тощо. Найбільш ефективним промисловим способом одержання крицевого вальцювання різноманітного призначення є термомеханічне оброблення, яке полягає у поєднанні певної кількості пластичних деформацій за підвищених температур, міждеформаційних пауз і регульованого охолодження у різних комбінаціях. Змінюючи параметри режиму термомеханічного оброблення, можна одержувати різні типи структур, які утворюються у результаті розвитку тих чи інших відновлювальних процесів у гарячедеформованому аустеніті, що уможливорює за рахунок мікроструктурного дизайну керувати властивостями криць у широких межах. Наразі природу відновлювальних процесів у гарячедеформованому аустеніті, які відповідальні за формування структури термомеханічно зміцнених криць, ретельно досліджено, а самі процеси успішно використовують на практиці для одержання високоміцних металовиробів. Однак раціональне застосування їх у контексті знеміцнювального термомеханічного оброблення крицевого вальцювання є недостатньо вивченим і багато в чому залишається незрозумілим. У даній ро-

Corresponding author: Eduard Volodymyrovych Parusov
E-mail: tometal@ukr.net

*Iron and Steel Institute of Z. I. Nekrasov, N.A.S. of Ukraine,
1 Academician Starodubov Sqr., UA-49107 Dnipro, Ukraine*

Citation: E. V. Parusov, I. M. Chuiko, E. V. Oliinyk, and O. V. Parusov, Recovery Processes in Hot-Deformed Austenite: the Essence of Phenomena, Models, Applications in Industry, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **47**, No. 9: 927–955 (2025) (in Ukrainian). DOI: [10.15407/mfint.47.09.0927](https://doi.org/10.15407/mfint.47.09.0927)

© 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>)

боті проведено огляд наявних науково-технічних публікацій, які стосуються деформаційного зміцнення, відновлення (повернення), міграції меж зерен, зародкоутворення та зростання зерен, що пов'язані з динамічною, метадинамічною та статичною рекристалізацією криць, а також впливу розміру аустенітного зерна, температури та швидкості деформації на зазначені процеси під час високошвидкісного гарячого вальцювання крицевих виробів і післядеформаційного охолодження вальцювання у промислових умовах. Авторами розвинуто подальші уявлення щодо фундаментальних положень знеміцнювального термомеханічного оброблення крицевого вальцювання в потоці сучасних технологічних ліній і запропоновано концепцію для вирішення важливої науково-прикладної проблеми — пластифікації вальцювання з низьковуглецевих легованих криць, зокрема зварювального призначення, які у подальшому піддаються холодній пластичній деформації з високими ступенями.

Ключові слова: аустеніт, гаряча деформація, рекристалізація, відновлення, термомеханічне оброблення, койлове вальцювання.

The mechanical properties of steels depend significantly on structural parameters such as grain size, dislocation density, as well as on grain-boundary type, presence of dispersed precipitates, etc. The most effective industrial method for fabrication of rolled steel for various purposes is thermomechanical treatment, which involves a combination of plastic deformations at elevated temperatures, pauses between deformations, and controlled cooling in various combinations. By adjusting the parameters of the thermomechanical treatment mode, it is possible to obtain structures of different types formed because of specific recovery processes in hot-deformed austenite. This approach allows for the control of steel properties over a wide range through microstructural design. At present, the nature of recovery processes in hot-deformed austenite, which are responsible for the formation of the structure in thermomechanically-hardened steels, has been thoroughly studied. These processes are successfully utilized in practice to obtain high-strength metal products. However, their rational application in the context of softening thermomechanical treatment of steel wire rod is studied insufficiently and remains largely unclear. This article provides a review of available scientific and technical publications concerning work hardening, recovery, grain-boundary migration, and grain nucleation and growth associated with dynamic, metadynamic, and static recrystallization of steels. It also examines the influence of austenite grain size, temperature, and strain rate on these processes during high-speed hot rolling of steel products and post-deformation cooling of rolled products under industrial conditions. The authors develop further ideas regarding the fundamental principles of softening thermomechanical treatment of steel wire rod in the flow of state-of-the-art technological lines. The main concept of this treatment is based on creating a specific structural state of hot-deformed austenite before transformation of it. This state is characterized by a fine grain size due to the development of dynamic recrystallization, as well as a minimum dislocation density and their rearrangement into cell walls due to the subsequent occurrence of static return and metadynamic recrystallization. The transformation of fine-grained metastable austenite during this thermomechanical treatment

scheme begins at higher temperatures compared to the coarse-grained state. In the case of low-carbon alloy steels, this transformation is accompanied by: formation of a larger fraction of structurally free ferrite; a lower degree of microdeformation in its crystalline structure; a decrease in solid-solution hardening due to reduced carbon concentration in ferrite; a lower probability of forming bainitic and martensitic structures during the air-cooling of the wire rod on the conveyor of the Stelmor® line. This concept serves as the main prerequisite for addressing the important scientific and applied problem—the plasticization of low-carbon alloy steel wire rod, specifically for welding purposes, which is subsequently subjected to cold plastic deformation (by drawing) at high degrees of deformation.

Key words: austenite, hot deformation, recrystallization, recovery, thermo-mechanical treatment, wire rod.

(Отримано 24 січня 2025 р.; остаточн. варіант — 13 травня 2025 р.)

1. ВСТУП

На експлуатаційні характеристики сучасних криць істотно впливають такі чинники, як розмір зерна, межі субзерен, фазовий склад і виділення дисперсних частинок [1–3]. На ці мікроструктурні особливості впливають термічне оброблення та контрольовані процеси гарячої деформації, які можуть оптимізувати властивості матеріалу завдяки зміні розміру зерна та кінетиці перебігу фазових перетворень [4–6]. Однак основною проблемою у цій галузі є складність безпосереднього спостереження та розуміння мікроструктурних змін під час високотемпературних процесів через обмеження традиційних експериментальних методів [7, 8]. Така відсутність прямого спостереження перешкоджає достовірному встановленню взаємозв'язків між термічним обробленням, еволюцією мікроструктури та механічними властивостями.

Еволюція мікроструктури під час термічного оброблення являє собою складний взаємочин зародкоутворення, зростання й огрублювання різних фаз [9, 10]. Точне контролювання цих процесів має надважливе значення для одержання бажаного рівня механічних властивостей у сучасних матеріалах. Наприклад, у крицях утворення та розчинення карбідів, нітридів та інших дисперсних частинок під час нагрівання й охолодження істотно впливають на твердість, міцність і ударну в'язкість [11, 12]. Розуміння цих перетворень на мікрорівні дає змогу розробляти режими термічного та термомеханічного оброблення (ТМО), що уможливорює оптимізувати експлуатаційні характеристики металовиробів до конкретних умов застосування.

На сьогодні у світі є низка методик, що дають змогу проводити *in situ* спостереження за фазово-структурними перетвореннями у ме-

талевих матеріялах за високих температур, наприклад, високотемпературна конфокальна лазерна сканувальна мікроскопія [13] та дифракція Рентгенових променів високих енергій [14, 15]. Наразі таке дослідницьке обладнання недоступне в Україні, що обмежує можливості вітчизняних вчених у розширенні знань у цій галузі матеріалознавства. Однак дослідження рекристалізаційних процесів, які перебігають у крицях під час високошвидкісного вальцювання та подальшого післядеформаційного охолодження, можна проводити з використанням традиційних методів мікроструктурної аналізи (світлова та растрова електронні мікроскопії, аналіза дифракції зворотньо розсіяних електронів тощо) термомеханічно оброблених зразків з інтерпретацією одержаних результатів з точки зору сучасних уявлень про динамічне структуроутворення у металевих матеріялах.

Як відомо, на будь-якій стадії гарячого деформування метал характеризується підвищеною щільністю лінійних дефектів кристалічної будови (дислокацій), що зумовлює термодинамічний стимул для відновлювальних структурних процесів [16]. Послідовність процесів структуроутворення під час гарячої деформації наступна: деформаційне зміцнення (гарячий наклеп) → динамічне повернення (зокрема динамічна полігонізація) → динамічна рекристалізація (ДР) [17]. Водночас, немає дискретної зміни цих стадій, вони накладаються одна на одну та перебігають паралельно, циклічно та неоднорідно. Після деформації можливий перебіг статичного повернення та статичної рекристалізації (СР) [18, 19], а якщо деформування закінчується на стадії ДР, то відбувається метадинамічна рекристалізація (МДР) [20].

Перші спроби дослідження процесів рекристалізації, що відбуваються під час ТМО металів, було зроблено понад 160 років тому [19]. Наразі природу відновлювальних процесів у гарячедеформованому аустеніті, які відповідають за формування структури термомеханічно оброблених криць, достатньо добре вивчено, а самі процеси успішно застосовуються для одержання високоміцних металовиробів. Однак раціональне застосування їх у контексті знеміцнювального ТМО крицевого вальцювання є недостатньо вивченим і багато в чому залишається незрозумілим; тому доцільно провести огляд літературних джерел у зазначеному напрямі. Серед великого обсягу літератури основну увагу буде приділено таким явищам, як деформаційне зміцнення, повернення, міграція меж зерен, зародкоутворення та зростання зерен, які пов'язані з ДР, МДР і СР криць, а також впливу вихідного розміру аустенітного зерна, температури та швидкості деформації на зазначені процеси, перебіг яких тією чи іншою мірою є можливим під час високошвидкісного гарячого вальцювання довгомірних крицевих виробів і післядеформаційного охолодження вальцювання в промислових умовах.

Грунтуючись на ретельній аналізі наявних науково-технічних літературних джерел авторами буде зроблено спробу подальшого розвитку уявлень про фундаментальні засади знеміцнювального ТМО крицевого вальцювання в потоці сучасних технологічних ліній і запропоновано концепцію для вирішення важливої науково-прикладної проблеми — пластифікації вальцювання з низьковуглецевих легованих криць, зокрема зварювального призначення.

2. ДЕФОРМАЦІЙНЕ ЗМІЦНЕННЯ ТА ВІДНОВЛЮВАЛЬНІ ПРОЦЕСИ

Розуміння процесів структуроутворення під час гарячого оброблення тиском і подальшого охолодження має велике значення для вибору оптимальних параметрів ТМО криць з метою одержання бажаної геометрії та властивостей кінцевого продукту. У промисловій практиці металопрокат зазвичай одержують у багатостадійних умовах, що включають послідовності деформаційних проходів і міждеформаційних пауз. Починаючи з литих виробів, криці зазвичай деформують за високої температури з одночасним зміцненням і динамічним відновленням.

2.1. Деформаційне зміцнення

Той факт, що під час деформування відбувається зміцнення, означає, що дислокаціям стає важко переміщуватися всередині кристалічної ґратниці матеріалу в міру збільшення ступеня деформації. Механічні властивості та поведінка металевих матеріалів переважно залежать від кількості (густини) та типу дислокацій, розміру зерна та текстури. Густина дислокацій для типового відпаленого стану становить $\cong 10^{11} \text{ м}^{-2}$, яка збільшується до $\cong 10^{16} \text{ м}^{-2}$, якщо металевий матеріал сильно деформовано; границя плинності водночас збільшується у 5–6 разів, а пластичність істотно знижується [19]. Це — напевно найбільш вагомий зміни під час деформаційних процесів. Такі зміни мають істотне значення у промисловій практиці, оскільки швидкість, з якою матеріал зміцнюється під час деформування, впливає як на необхідну потужність механічних приводів деформувального обладнання, так і на методи оброблення на різних стадіях формоутворення. Підвищення твердості, що виникає за деформаційного зміцнення, зазвичай зумовлює необхідність проведення проміжного дорогого відпалу для подальшої можливості оброблення металевих матеріалів. Великі дослідження зміцнення криці почали проводитися з 1934 р., коли Тейлор висунув основну ідею зміцнення: деякі дислокації «застрягають» всередині кристалу та діють як джерела внутрішніх напружень, які протидіють

руху інших ковзних дислокацій [21]. Поведінка під час зміцнення у металах з кубічною кристалічною структурою є складнішою, ніж у більшості інших типів структур, через різноманітність доступних систем ковзання, і саме з цієї причини більшість експериментальних даних пов'язана з цими матеріалами [22].

2.2. Відновлення (повернення)

Деформований стан матеріалу, що має дислокаційну структуру, утворену під час деформації ковзанням і взаємодією дислокацій, зазвичай не знаходиться у термодинамічній рівновазі [23]. За відносно низьких температур деформації деформований стан зберігається після її закінчення, оскільки структура є механічно стабільною. Проте за підвищених температур ця механічна стабільність порушується, оскільки розпочинаються термічно активовані процеси, тобто переповзання крайових дислокацій і поперечне ковзання гвинтових дислокацій. Завдяки переповзанню дислокації можуть залишати свої площини ковзання, формуючи конфігурації з меншою енергією, та можуть анігілювати або навіть повністю залишати кристал. Ці процеси відносяться до термінів «відновлення» чи «повернення», які завжди пов'язані зі зменшенням щільності дислокацій і утворенням спеціальних дислокаційних побудов, тобто сіток із малокутових меж зерен, — так званої полігонізації. Важливо відзначити, що у цьому випадку міграція великокутових меж не відбувається.

У процесі повернення енергія, що накопичилась у системі, знижується завдяки руху дислокацій. Є два основні процеси: анігіляція дислокацій та перебудова їх у конфігурації з нижчою енергією. Обидва процеси реалізуються шляхом переповзання та поперечного ковзання дислокацій [16].

Щодо анігіляції дислокацій, то на рис. 1 показано схематичну

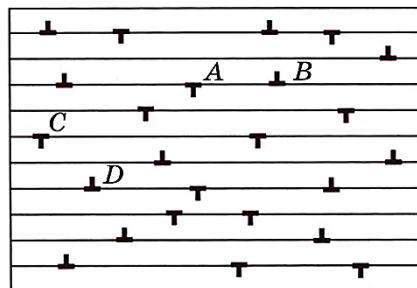


Рис. 1. Схематичне зображення кристалу, що містить крайові дислокації [19].

Fig. 1. Schematic representation of a crystal containing edge dislocations [19].

будову кристалу, що містить масив крайових дислокацій. Дислокації A і B , які перебувають у одній площині ковзання, але мають протилежний знак, можуть анігілювати, ковзаючи назустріч одна одній. Такі процеси можуть відбуватися навіть за низьких температур, понижуючи густину дислокацій під час деформації, що зумовлює динамічне відновлення. Коли дві дислокації протилежного знаку, наприклад C і D , не знаходяться на одній площині ковзання, спочатку має відбутися комбінація переповзання та ковзання. Оскільки і переповзання, і поперечне ковзання потребують термічної активації, то вони можуть відбуватися лише за підвищених температур. Подібна конфігурація гвинтових дислокацій відновила б шляхом анігіляції поперечним ковзанням.

Іншим важливим процесом відновлення, що приводить до пониження енергії деформації кристалічної ґратниці, є перебудова дислокацій у стінки комірок. Цей процес схематично проілюстровано на рис. 2; водночас дислокації одного знаку вишиковуються у стінки, утворюючи малокутові або субзеренні межі. Під час деформації область ґратниці викривляється, як показано на рис. 2, *а*, і кривину, що спостерігається, може бути віднесено до утворення надлишкових крайових дислокацій, які є паралельними до осі вигину. За нагрівання дислокації утворюють субмежу у процесі анігіляції та перебудови. Це показано на рис. 2, *б*, з якого випливає, що саме надлишкові дислокації одного знаку, які залишаються після процесу анігіляції, вишиковуються у стінки. Водночас енергія нахиленої межі підвищується зі збільшенням дезорієнтації; тому є рушійна сила, що сприяє формуванню меншої кількості дезорієнтованих меж у процесі відновлення.

Повернення зазвичай відбувається тим активніше, чим більшим є ступінь деформації (до початку рекристалізації) і вищою є темпе-

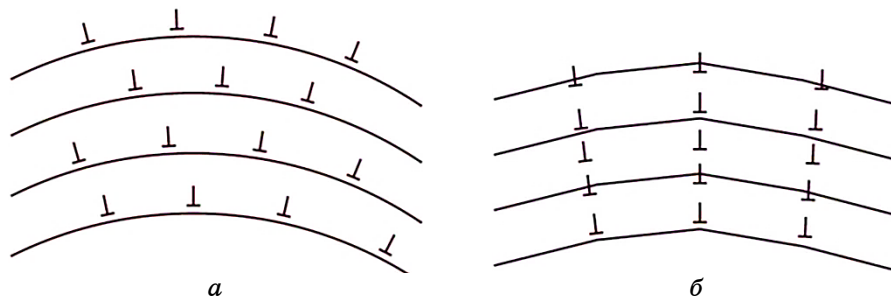


Рис. 2. Випадкове розташування надлишкових паралельних крайових дислокацій (*а*) та вишиковування їх у дислокаційні стінки (*б*) [24].

Fig. 2. Random arrangement of excess parallel edge dislocations (*a*) and their alignment into dislocation walls (*b*) [24].

ратура [19]. Енергія дефектів пакування, яка, впливаючи на ступінь дисоціації дислокацій, визначає швидкість переповзання дислокацій і поперечного ковзання їх, а також може контролювати швидкість відновлення. У металах з низькою енергією дефектів пакування, наприклад, таких як аустенітні неіржавійні криці, переповзання ускладнене, та зазвичай перед рекристалізацією відбувається слабе впорядкування дислокаційної структури. Таким чином, добре розвинені субзеренні структури зазвичай не спостерігаються в цих матеріалах.

3. МЕХАНІЗМИ ЗАРОДКОТВОРЕННЯ

Зародкування є ключовою концепцією у розумінні мікроструктурної еволюції під час рекристалізації. Класичні теорії гомогенного зародкоутворення, які пов'язані з кристалізацією або фазовим перетворенням, є непрацездатними для рекристалізації через її низьку рушійну силу та високу енергію меж зерен [19]. Малоімовірно, що вільні від дислокацій локальні області можуть утворитися внаслідок теплових флюктуацій. Наразі добре відомо, що критична накопичена енергія має бути досягнута до початку рекристалізації, та у більшості умов високотемпературної деформації зародки переважно виникають на вже наявних межах зерен або поблизу них.

Незважаючи на те, що були проведені широкі дослідження, все ще є значні розбіжності щодо механізмів зародкоутворення; тому нижче буде розглянуто найбільш загальновизнані з них.

3.1. Міграція меж, що спричинена деформацією

Міграція меж, що спричинена деформацією, є найпоширенішим механізмом зародкоутворення, який був спочатку запропонований Беком і Сперрі [25] на основі спостережень за алюмінієм за допомогою оптичної мікроскопії. Варто зазначити, що для опису одного й того ж механізму іноді використовуються різні назви, включаючи: випинання, міграція вже наявних меж зерен тощо. Цей механізм передбачає переміщення вже наявної межі зерен до внутрішньої частини зерна з більшою накопиченою енергією, залишаючи за мігрувальною межею вільну від дислокацій область, як схематично показано на рис. 3. Характерною рисою цього механізму є те, що зародки мають схожу кристалографічну орієнтацію зі «старими» зернами, з яких вони вирости.

Умовою перебігу цього процесу є сприятливий енергетичний баланс між зменшенням накопиченої енергії через усунення дислокацій в області за межею, що мігрує, і збільшенням загальної площі поверхні меж зерен через випинання їх. Умова зростання задається

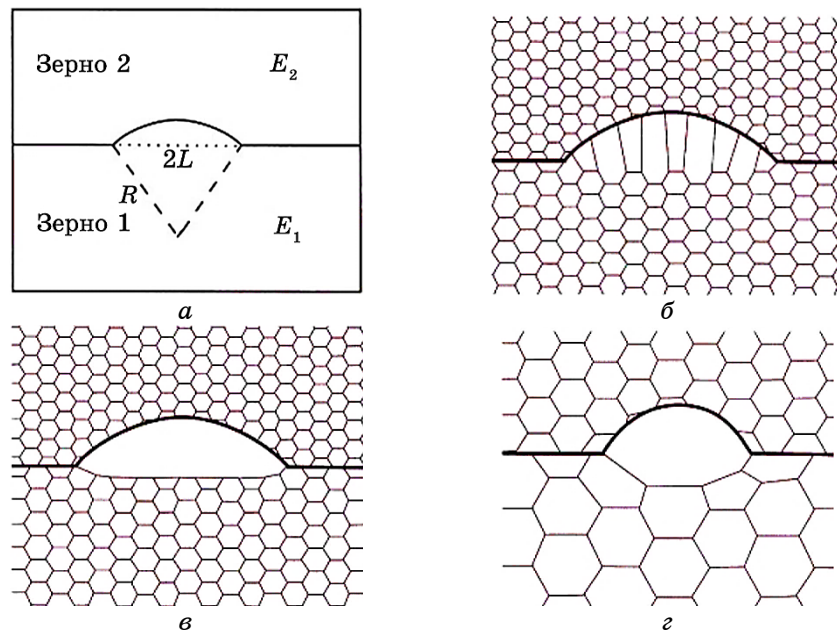


Рис. 3. Міграція межі, що розділяє зерно з низькою накопиченою енергією E_1 , всередину зерна з більш високою енергією E_2 (а); розтягування дислокаційної структури за мігрувальною межею (б); мігрувальна межа, що звільнилася від дислокаційної структури (в); міграція межі, спричинена деформацією, що утворюється в одному великому субзерні (г) [25].

Fig. 3. Migration of a boundary separating a grain with low stored energy E_1 into a grain with higher energy E_2 (a); stretching of the dislocation structure following the migrating boundary (б); the migrating boundary is free from the dislocation structure (в); strain-induced boundary migration originating within the single large subgrain (г) [25].

виразом:

$$L > 2\gamma_b / \Delta E, \quad (1)$$

де γ_b — енергія поверхні межі зерна на одиницю площі, ΔE — енергія, що вивільняється, пов'язана зі зменшенням дефектності структури, $2L$ — початкова довжина опуклої межі, як показано на рис. 3, а.

Отже, для початку зародкотворення необхідна критична різниця накопиченої енергії. Вважається, що цей механізм особливо важливий після відносно незначних деформацій зі ступенями до 40%. У роботі [26] показано, що міграція меж, яка спричинена деформацією, також є дуже важливою під час рекристалізації після високотемпературного деформування криць, коли деформована мікрострук-

тура є більш однорідною, ніж після низькотемпературного деформування.

Інші типи зародкоутворення, що пов'язані з наявними межами зерен, також вважаються можливими. Бек і Сперрі [25] представили докази наявності нових рекристалізованих зерен, які не були кристалографічно пов'язані з жодною із орієнтацій вихідних зерен. Таке ж явище спостерігалось Хатчінсоном у бікрсталах заліза [27].

3.2. Зародкотворення шляхом міграції малокутових меж

Цей модель було представлено незалежно Беком [28] і Каном [29] у 1940-х роках. Густина дислокацій навколо малокутових меж може бути відносно високою, що сприяє їхній міграції. Під час міграції субмеж дислокації безперервно вбираються і, отже, збільшують кристалографічну дезорієнтацію малокутових меж, допоки вони остаточно не перетворюються на великокутову межу (рис. 4). Накопичена енергія зменшується під час цього процесу, оскільки мікроструктурні дефекти за межами субмеж, що рухаються, видаляються або перебудовуються.

Експериментальні докази зародкоутворення за цим механізмом було узагальнено Ріосом і співавторами у роботі [30]. Вважається, що цей механізм зазвичай реалізується під час деформації з високими ступенями за умов істотного розкиду розмірів субзерен і відносно ви-

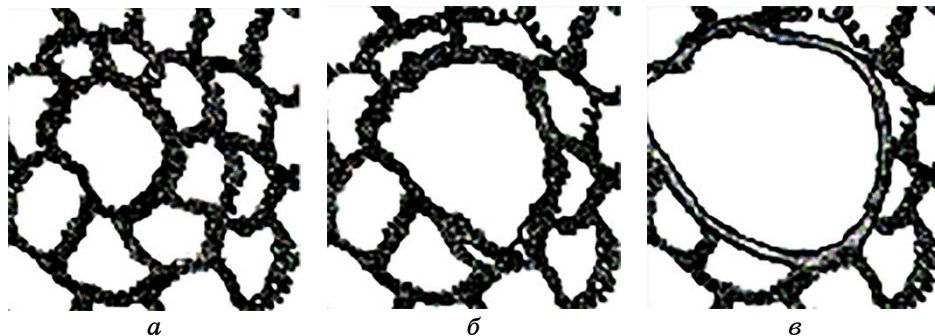


Рис. 4. Схематична послідовність, що ілюструє зародження рекристалізованого зерна з вихідного субзерна: початкова субструктура (а); зростання більшого (по центру) субзерна у порівнянні з іншими (більш дрібними) (б); область, яка звільнилася від дефектів, пов'язана з великокутовою межею, що формується (в) [30].

Fig. 4. The schematic sequence shows the nucleation of a recrystallized grain starting from a subgrain: initial substructure (a); the larger (middle) subgrain growth over the other (smaller) ones (b); an area, which is free of defects and associated to a large-angle boundary, which is being formed (c) [30].

соких температур нагрівання [30].

3.3. Зародкотворення шляхом коалесценції субзерен

Механізм коалесценції субзерен ґрунтується на коалесценції двох сусідніх субзерен, що еквівалентно повороту одного з них, у результаті якого кристалічні ґратниці збігаються, як показано на рис. 5. Цей механізм, ймовірно, пов'язаний з істотним розкидом у розподілі кутів субзерен, помірними деформаціями, областями поруч із межами зерен і відносно низькими температурами нагрівання [19].

3.4. Зародкотворення шляхом ковзання меж зерен

Всі три механізми зародкоутворення, що згадані вище, були запро-

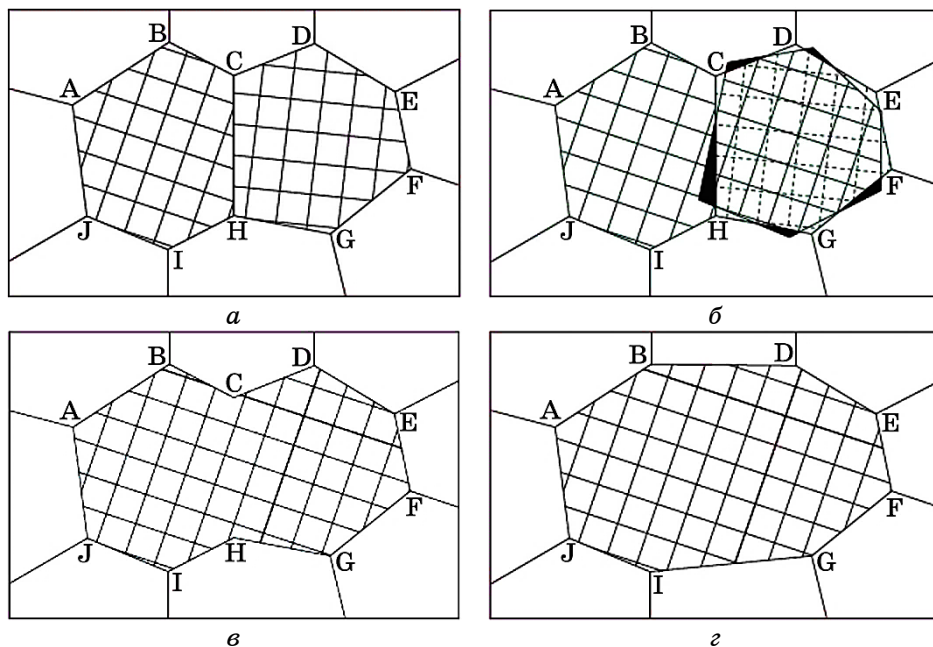


Рис. 5. Коалесценція двох субзерен шляхом «повороту» одного з них: вихідна структура до об'єднання (а); поворот зерна CDEFGH (б); структура субзерен після об'єднання (в); остаточна структура після міграції субмеж (з) [19].

Fig. 5. Coalescence of two subgrains by 'rotation' of one of them: original structure prior to coalescence (a); rotation of the CDEFGH grain (б); subgrain structure subsequent to coalescence (в); final structure after subboundaries' migration (з) [19].

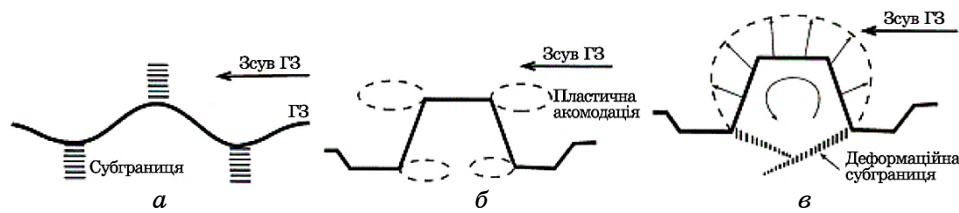


Рис. 6. Схема модифікованого моделю зародження динамічно рекристалізованого зерна на межі зерна (умовно «ГЗ»): утворення хвилястої межі, що супроводжується розвитком субмеж (а); частковий зсув межі зерна, який приводить до розвитку неоднорідних локальних деформацій (б); випинання зубчастої межі зерна та розвиток субмеж, викликаних деформацією, через зсув межі зерна та/або поворот зерна, що приводить до утворення нового динамічно рекристалізованого зерна (в) [31].

Fig. 6. A schematic modified model for the nucleation of a dynamically recrystallized grain at a grain boundary ('ГЗ'): formation of a wavy boundary accompanied by the evolution of subboundaries (а); partial grain-boundary shearing leading to the development of inhomogeneous local strains (б); bulging out of a serrated grain boundary and the evolution of strain-induced subboundaries due to grain-boundary shearing and/or grain rotation leading to the formation of a new dynamically recrystallized grain (в) [31].

поновані багато десятиліть тому; з моменту їхньої першої появи були проведені широкі дослідження, хоча розбіжності все ще існують. Беляков і співавтори у роботі [31] запропонували модель зародкоутворення для процесу ДР шляхом ковзання меж зерен, як схематично показано на рис. 6. По-перше, ковзання меж зерен або зсув зони меж зерен відбувається на відповідних межах під час гарячої деформації. Дислокації накопичуються, а потім межі субзерен утворюються поблизу колишніх меж зерен, за якими слідує розвиток зерномежових зубців (рис. 6, а). Локальна концентрація напружень розвивається через безперервний зсув меж зерен на цих зубцях (рис. 6, б). Такі зубці мають сприяти процесу випинання меж зерен, і тому механізм випинання може реалізовуватися набагато легше, ніж той, що реалізується у холоднодеформованих зеренних структурах. Нарешті, зародок ДР формуватиметься шляхом випинання частини зубчастих меж зерен (рис. 6, в).

3.5. Механізм зародкотворення під час перебігу динамічної рекристалізації

У той час, як механізм, за допомогою якого перші рекристалізовані зерна утворилися на вже наявних межах зерен, здається добре та широко вивченим, є майже повна відсутність знань про механізми зародкоутворення, які могли б пояснити перебіг ДР після того, як

колишні межі зерен було повністю покрито новими рекристалізованими зернами (утворилася намистоподібна структура).

Брюнгер і співавтори [32] є одними з небагатьох учених, які досліджували механізм зародкоутворення під час розвитку ДР. Стискаючи аустенітний крицевий стоп 800 Н до істинної деформації у 0,49 за температури у 1100°C з постійною істинною швидкістю деформації у 0,1 с⁻¹, вони спостерігали близько 20% двійників на межі між вихідними та динамічно рекристалізованими зернами, використовуючи спостереження на трансмісійному електронному мікроскопі, що вказує на важливість механізму двійникування для зародкоутворення під час ДР. Незважаючи на те, що двійникування, ймовірно, відіграє важливу роль у зародкотворенні під час ДР, походження двійників не було детально проаналізовано.

У роботі [33] ці ж автори продовжили дослідження з метою з'ясування того, якою мірою двійникування сприяє прогресу ДР. Під час порівняння частоти появи двійників на фронті рекристалізованих областей з частотою появи їх у центрі таких областей вони помітили, що двійники частіше з'являлися на фронті рекристалізації, де вони утворювалися напередодні й, отже, були менш піддані деформації. Було виявлено, що середня частота появи двійників під час ДР становить $\cong 18\%$, що навряд чи відбувається через збіг обертань двійників, оскільки середня частота утворення двійників, що зумовлена випадковим розподілом орієнтації, становить всього $\cong 2\%$. Авторами зроблено висновок, що двійникування є активним механізмом зародкоутворення під час процесу ДР, а збільшення об'ємної частки динамічно рекристалізованих зерен, що відбувається завдяки утворенню множинних ланцюгів двійників, приводить до безперервного прогресу фронту рекристалізації.

Беладі та співавтори [34] досліджували аустенітний модельний стоп 70Ni–30Fe у режимі ДР з використанням випробувань на гаряче кручення. Автори встановили, що механізм зародження першого шару динамічно рекристалізованих зерен був зумовлений міграцією меж, спричиненою деформацією, що супроводжувалася утворенням великокутових субмеж і двійників, а наступні шари динамічно рекристалізованих зерен були сформовані за допомогою повторного зародження та зростання двійників на межі, що мігрує. Цей процес може тривати доти, доки деформована матриця не буде повністю увібрана динамічно рекристалізованими зернами.

4. СТРУКТУРНІ ЗМІНИ ПІД ЧАС ГАРЯЧОЇ ДЕФОРМАЦІЇ

Перехід від холодної деформації до гарячої з підвищенням температури відбувається поступово. Умовною температурою цього переходу прийнято вважати гомологічну температуру $0,5T_{\text{топ}}$ (температури топлення), вище за яку істотно активізуються процеси пере-

повзання дислокацій [35–37].

Як було вже зазначено, на початковій стадії гарячої деформації завжди відбувається деформаційне зміцнення, яке пов'язане з підвищенням густини дефектів кристалічної будови, а відновлювальними процесами, що зменшують густину таких дефектів і, відповідно, накопичену системою енергію, можуть бути тільки повернення або повернення з подальшою рекристалізацією.

Процеси знеміцнювання під час гарячої деформації є аналогічними до процесів знеміцнювання під час відпалу після холодної деформації: під час повернення густина дислокацій зменшується у результаті їх переповзання та поперечного ковзання з вишикуванням у дислокаційні стінки (полігонізація), а під час рекристалізації — у результаті вивільнення кристалічної структури від дислокацій. Процеси відновлення, які відбуваються під час деформації, мають свої особливості. Для опису їх були введені терміни динамічного повернення (у тому числі динамічної полігонізації) та динамічної рекристалізації [35, 36].

4.1. Динамічне повернення

Якщо динамічне повернення — це єдиний відновлювальний процес під час гарячої деформації, то криві напруження–деформація мають найпростіший вигляд, що характеризується безперервним зростанням напруження пластичності металу під час пластичного оброблення, у процесі якого швидкість деформаційного зміцнення поступово зменшується з підвищенням ступеня деформації та наближається до нуля за високих деформацій, що приводить до стаціонарного стану пластичності (рис. 7, а). Така поведінка пояснюється ефектом динамічного повернення як основного процесу відновлення [35, 37]. У цьому випадку стаціонарна пластичність досягається, коли швидкість динамічного повернення достатньо збільшилася, щоб урівноважити швидкість деформаційного зміцнення. Така стаціонарна пластичність, контрольована відновленням, зазвичай спостерігається за помірних деформацій ($\varepsilon < 1$) під час гарячого оброблення тиском за відносно низьких швидкостей деформування.

На стадії деформаційного зміцнення (гарячого наклепу) спочатку утворюються дислокаційні клубки, а потім — коміркова структура. Поступово формується субзеренна структура — відбувається динамічна полігонізація. На стадії стаціонарної пластичності середній розмір субзерен, дезорієнтування їх і середня густина дислокацій усередині субзерен залишаються постійними [35]. На стаціонарній стадії субзерна залишаються рівновісними навіть до значних ступенів деформацій, у той час як зерна сильно витягуються у напрямку течії металу. Збереження рівновісності субзерен пояснюється процесом реполігонізації — багаторазової повторної полігонізації.

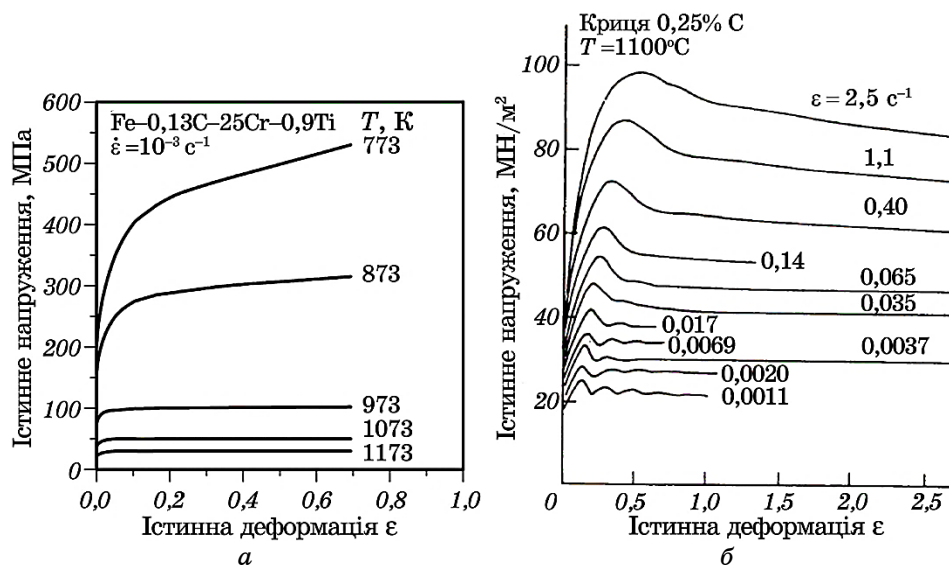


Рис. 7. Типові криві напруження–деформація, одержані під час гарячої деформації криць (*a* — стискання, *б* — кручення), що супроводжується динамічним поверненням (*a*) [38] і динамічною рекристалізацією (*б*) [39].

Fig. 7. Typical stress–strain curves obtained during hot deformation of steels (*a*—compression, *б*—torsion) accompanied by dynamic recovery (*a*) [38] and dynamic recrystallization (*б*) [39].

Оскільки поперечне ковзання та переповзання дислокацій є головними елементарними процесами динамічного повернення під час гарячої деформації, а зі збільшенням енергії дефектів пакування і, відповідно, зменшенням ширини розтягнутих дислокацій перебіг цих процесів полегшується, то динамічне повернення металів з більш високою енергією дефектів пакування відбувається інтенсивніше та приводить за інших рівних умов до утворення більш досконалої субструктури з більшими субзернами, ніж у металах з низькою енергією дефектів пакування [40]. До металів з динамічним поверненням, що активно розвивається під час гарячої деформації, зокрема, відносяться α -Fe, Al, Mo, W і Zn. Введення у стоп легувальних добавок, що входять у твердий розчин і зменшують енергію дефектів пакування, ускладнює динамічне повернення. Таке легування може привести до зростання напруження під час гарячого деформування на порядок [24].

4.2. Динамічна рекристалізація

На кривих напруження–деформація ДР проявляється у падінні на-

пруження течії. На стадії стаціонарної плинності можливі два типи поведінки металу (рис. 7, б). За більш високих швидкостей деформації напруження течії після спаду залишається незмінним, а за нижчих швидкостей напруження течії осцилює навколо певного середнього рівня, який є тим нижчим, чим менша швидкість деформації. Зі зростанням ступеня деформації амплітуда коливань напруження поступово зменшується і крива плинності згладжується. Однак за відносно високих швидкостей деформації через адіабатичний розігрів металу може спостерігатися плавний спад напруження на стадії плинності, про що свідчать три верхні криві на рис. 7, б.

Відомо [39, 41, 42], що низькі швидкості деформації, високі температури, а також малий початковий розмір зерна сприяють багатопіковій рекристалізації, і, навпаки, за відносно високих швидкостей деформації, низьких температур і великого початкового розміру зерна криві плинності є однопіковими.

Було запропоновано декілька критеріїв для аналізу переходу від однопікових до багатопікових кривих плинності. Лутон і Селларс [41], вивчаючи ДР у ніклевих і залізоніклевих стопах, виявили, що перехід від багатопікової до однопікової поведінки пов'язаний з піковою деформацією ε_p і деформацією, близькою до повної рекристалізації ε_x . Як показано на рис. 8, очевидно, що пікова деформація

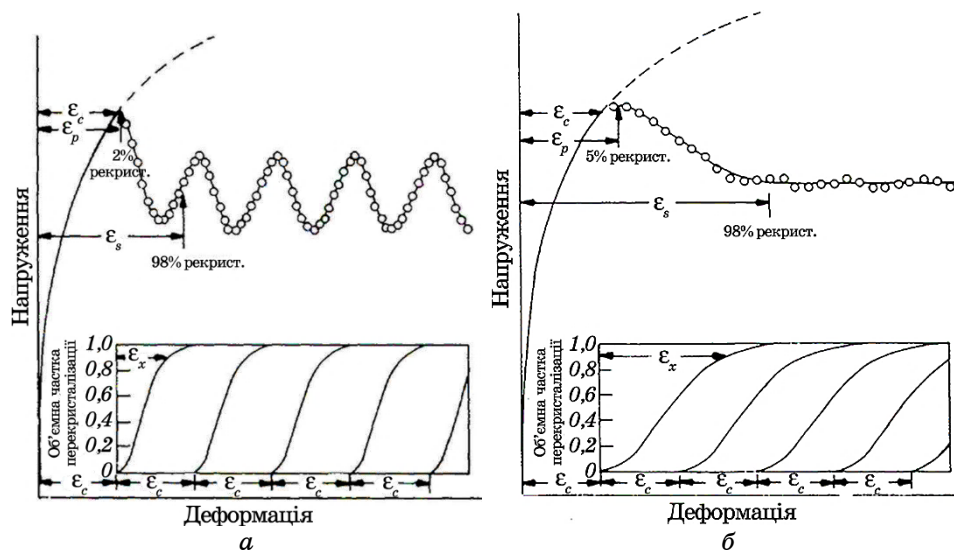


Рис. 8. Прогнозні криві напруження–деформація для динамічної рекристалізації [41]: $\varepsilon_x < \varepsilon_c$ (а); $\varepsilon_x > \varepsilon_c$ (б).

Fig. 8. Predicted stress–strain curves for dynamic recrystallization [41]: $\varepsilon_x < \varepsilon_c$ (a); $\varepsilon_x > \varepsilon_c$ (b).

дуже близька до критичної деформації ε_c , необхідної для початку процесу ДР. Відповідно до їхнього моделю, коли $\varepsilon_x < \varepsilon_c$, тобто рекристалізація в одному циклі практично завершується до того, як новий цикл рекристалізації знову почнеться для одночасно зміцнених рекристалізованих зерен, крива плинності буде мати кілька піків. Навпаки, поведінка з одним піком відбувається за умови $\varepsilon_x > \varepsilon_c$, коли наступний цикл рекристалізації починається у найбільш зміцнених у попередньому циклі рекристалізованих зернах до того, як рекристалізація цього циклу буде завершена.

Іншим критерієм, запропонованим Сакаї і Джонесом [43], передбачається, що форма кривої плинності залежить від співвідношення початкового (d_0) і стаціонарного (d_{ss}) розмірів зерен. Згідно з їхнім моделю, перехід від поведінки з кількома піками до поведінки з одним піком відповідає зменшенню середнього розміру зерна (приблизно як 2:1) у порівнянні з початковим розміром. Крива плинності з одним піком є механізмом, що контролюється зростанням (тобто подрібненням) зерен, і зазвичай початковий розмір зерна (d_0) більш ніж удвічі перевищує розмір динамічно рекристалізованого зерна у стаціонарному стані (d_{ss}). Поведінка з одним піком зазвичай пов'язана з ДР, заснованою на утворенні намістоподібної структури. Навпаки, крива плинності з кількома піками пов'язана з механізмом, що контролюється зародкотворенням і зіткненням (тобто збільшенням у розмірах) зерен, а також з умовою, що $d_0 < 2d_{ss}$. Однак механізм утворення намістоподібної структури не може бути реалізований під час огрубіння зерен, коли зростання кожного нового зерна зупиняється після зіткнення його меж з іншими зернами, що рекристалізуються [43].

У загальному випадку ДР відрізняється від СР тим, що рекристалізовані зерна, які з'явилися, з низькою густиною дислокацій під час свого росту поступово наклепуються через деформацію, що триває (в них підвищується густина дислокацій). Ділянки структури, що рекристалізувалися у першу чергу, починають наклепуватися раніше, і в них швидше досягається критична густина дислокацій, необхідна для зародження нових рекристалізованих зерен, які потім знову наклепуються і т. д. Цикли ДР і наклепу рекристалізованих зерен, що багаторазово повторюються, відповідають стаціонарній стадії з незмінним середнім розміром зерна.

Наклеп рекристалізованих зерен зменшує різницю у густині дислокацій по обидва боки від мігрувальної межі, а оскільки ця різниця є рушійною силою міграції, то швидкість зростання рекристалізованих зерен зменшується. Чим вищою є температура і нижчою швидкість деформації, тим більшими та досконалішими є рекристалізовані зерна.

До характерних особливостей структури металу на стадії ДР можна віднести наступні [35–37, 43]:

- неоднорідність субструктури за об'ємом металу та всередині окремих зерен, яка пов'язана з тим, що одні ділянки щойно рекристалізувалися, а раніше рекристалізовані ділянки зазнали наклепу та динамічного повернення;
- хвилястість або зубцюватість меж зерен, що викликана викиданням «язиків» під час зародження нових зерен (див. рис. 6);
- поява колоній нових зерен переважно навколо меж вихідних кристалітів (рис. 9, а і б);
- рівновісність зерен на відміну від витягнутих зерен на стадії динамічного повернення.

ДР зазвичай починається на наявних межах зерен (рис. 9, а), а нові зерна згодом зароджуються на межах щойно утворених зерен (рис. 9, б), і, таким чином, утворюється смуга з рекристалізованих зерен, яка поступово потовщується (рис. 9, в). Завдяки послідовній появі наступних шарів може утворитися намистоподібна зеренна структура. За сприятливих умов цей процес може продовжуватися до утворення дрібнозернистої динамічно рекристалізованої структури (рис. 9, г). Водночас динамічний розмір зерна чутливо залежить від умов деформації [44]. Однак слід зазначити, що ДР ніколи не буває повною, оскільки в нові рекристалізовані зерна деформацією, що триває, вносяться нові дислокації [16].

За умови істотного розвитку динамічного повернення критична густина дислокацій, яка необхідна для зародження центрів рекристалізації, може не бути досягнутою аж до найбільших ступенів деформації, й в таких умовах ДР може взагалі не розпочатися [35, 40, 43]. Саме така ситуація може спостерігатися у металах з високою енергією дефектів пакування (α -Fe, Al та ін.). І навпаки, у металах з порівняно низькою енергією дефектів пакування (γ -Fe, Ni, Cu, Co та ін.) динамічне повернення пригнічене і під час гарячої деформації достатніх ступенів може бути досягнута критична густина дислокацій, яка необхідна для ініціювання процесу ДР. До стопів, у яких за відносно високого ступеня гарячої деформації виникає ДР,

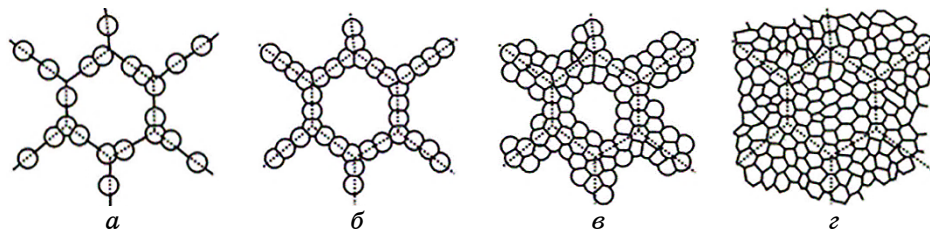


Рис. 9. Схема еволюції зеренної структури криці під час динамічної рекристалізації [19]. Пунктирні лінії показують початкові межі зерен.

Fig. 9. Schematic of the evolution of the grain structure of steel during dynamic recrystallization [19]. The dashed lines show the initial grain boundaries.

відносяться вуглецеві та леговані криці в аустенітному стані, жароміцні нікелеві стопи та латуні, що є вкрай важливим для реалізації різних технологічних схем ТМО їх у промислових умовах.

Легувальні елементи, які зменшують енергію дефектів пакування, ускладнюють динамічне повернення та полегшують ДР. Під час оцінки ролі легувальних добавок також слід враховувати можливе пригнічення ДР через гальмування міграції меж дисперсними часточками (карбідів, нітридів тощо), які можуть виділятися у процесі деформаційного оброблення. Коли сила закріплення меж, що викликана наявністю виділень, перевищує рушійну силу для міграції меж, ДР пригнічується; водночас утворюються дрібніші динамічно рекристалізовані зерна за великих деформацій, якщо утворення їх взагалі буде можливим за таких умов [45].

У загальному випадку критичний ступінь деформації, необхідний для початку ДР, збільшується зі зростанням швидкості деформації та пониженням температури, а також зі збільшенням розміру вихідного зерна [35, 36, 40, 41, 43].

5. СТРУКТУРНІ ЗМІНИ ПІСЛЯ ЗАКІНЧЕННЯ ГАРЯЧОЇ ДЕФОРМАЦІЇ

Гарячедеформована структура металу містить велику кількість накопиченої енергії у вигляді дислокацій, що робить її термодинамічно нестабільною. Після гарячої деформації або впродовж міждеформаційних інтервалів встановлено три типи мимовільних відновлювальних процесів, такі як статичне повернення, статична рекристалізація (СР) та метадинамічна рекристалізація (МДР), що іноді зветься постдинамічною, які пов'язані з рівнем накопиченої деформації. Перші два процеси мають аналоги під час відпалу після холодної деформації, а МДР може перебігати тільки після гарячої деформації.

Тип відновлювальних процесів, їхня кінетика та внесок у знеміцнювання металу залежать від того, на якій стадії було перервано гарячу деформацію. На рисунку 10, *а* наведено криву плинності вуглецевої криці в аустенітному стані за температури у 780°C, а на рис. 10, *б* — кінетику знеміцнювання під час післядеформаційного ізотермічного витримування після переривання гарячого стискання за різних ступенів деформації [46].

Крива 1 на рис. 10, *б* відноситься до переривання гарячого стискання на стадії початкового деформаційного зміцнення (точка 1 на кривій плинності на рис. 10, *а*). У цьому випадку наклеп до моменту закінчення деформації ще занадто малий, щоб під час післядеформаційного витримування стала можливою СР, і післядеформаційне знеміцнювання відбувається тільки завдяки статичному поверненню. Це повернення починається безпосередньо після за-

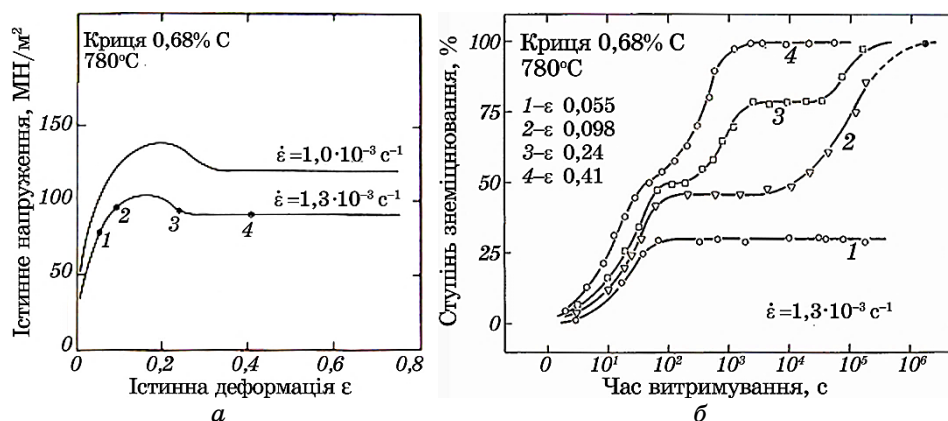


Рис. 10. Крива плинності криці з 0,68% С, деформованої стисненням за 780°C зі швидкістю у $1,3 \cdot 10^{-3} \text{ c}^{-1}$ (а) та залежність ступеня знеміцнювання цієї криці від тривалості післядеформаційного витримування за 780°C (б) [46].

Fig. 10. Flow curves for 0.68% C steel compressed at 780°C with a rate of $1.3 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ (a) and dependence of softening of this steel on the duration of post-deformation holding at 780°C (б) [46].

кінчення гарячої деформації (без інкубаційного періоду) і перебігає із поступовим згасанням. Статичне повернення визначається як зменшення густини і зміна розподілу дислокацій та інших дефектів кристалічної структури, що відбуваються під час витримування за підвищеної температури, де ці зміни не передбачають «вимітання» дефектів завдяки міграції великокутових меж [47]. Переривчаста деформація, температура, а також природа матеріалу чинять істотний вплив на статичне повернення. За таких умов енергія дефектів пакування матеріалу є найважливішим фактором, що впливає на ступінь відновлення, оскільки вона визначає механізми, які контролюють швидкість відновлення: швидкість переповзання дислокації та їхнього поперечного ковзання [19].

Крива 2 на рис. 10, б також відноситься до переривання гарячого стиснення на стадії деформаційного зміцнення, але ступінь деформації поряд з цим є вищим (точка 2 на рис. 10, а) і наклеп є достатнім для розвитку СР під час післядеформаційного витримування. Нові статично рекристалізовані зерна зароджуються переважно там, де локальна деформація найвища, тобто на вже наявних межах зерен, смугах деформації та включеннях. СР зазвичай починається після певного часового інтервалу (інкубаційного періоду) від початку витримування [19], необхідного для термічної активації процесу зародкоутворення, і призводить до повного знеміцнювання (другий підйом на кривій 2). Для ініціювання класичної СР потрібна відно-

сна деформація у $\cong 10\%$ [42]. З підвищенням швидкості гарячої деформації до певної міри зростає густина дислокацій; у результаті процес СР пришвидшується [47]. Упродовж інкубаційного періоду відбувається лише статичне повернення, яке розвивається дещо швидше та призводить до більшого знеміцнювання у порівнянні з попереднім випадком (плато на кривій 2 вище за плато на кривій 1). На кінетику процесу СР виражений вплив чинять рівень накопиченої деформації, початковий розмір аустенітного зерна, швидкість деформації, температура та хімічний склад криці [19].

Особливий інтерес представляє крива 3 на рис. 10, б, що характеризує знеміцнювання після деформації, перерваної на стадії початку ДР, але ще до досягнення стаціонарної стадії (точка 3 на спаді після пікового напруження на рис. 10, а). Знеміцнювання у цьому випадку відбувається у три етапи. Перший і третій підйоми на кривій 3 аналогічні підйомам на кривій 2 і відповідають процесам статичного повернення та СР відповідно. Новим є проміжний підйом на кривій 3, що відповідає МДР, яка на відміну від класичної СР перебігає без інкубаційного періоду. Згідно з Джонесом і співавторами [46, 48, 49], коли деформацію перервано на стадії ДР, є безліч свіжих зародків рекристалізованих зерен, що не встигли піддатися наклепу та здатні до зростання в статичних умовах відразу після припинення гарячої деформації. Багато великокутових меж рекристалізованих зерен, по обидва боки яких сильно різняться густини дислокацій, мігрували у бік більш наклепаних зерен під час гарячої деформації (див. рис. 3) і можуть продовжувати таку міграцію відразу після її закінчення. Цим зумовлено найважливішу для металургійної практики особливість МДР — відсутність інкубаційного періоду та зростання зерен за короткий час після завершення гарячої деформації металу. Перша затримка у знеміцнюванні (маленьке плато на кривій 3) є результатом того, що знеміцнювання за швидкого статичного повернення завершується раніше, ніж стане помітним знеміцнювальний ефект від МДР, що розвивається.

Крива 4 на рис. 10, б відповідає знеміцнюванню після припинення гарячої деформації на стадії стаціонарної плинності металу (точка 4 на рис. 10, а). Зупинка знеміцнювання після закінчення стадії статичного повернення не спостерігається через сильно розвинене на цьому етапі знеміцнювання від МДР. Відмінною особливістю є те, що МДР призводить до повного знеміцнювання за час, менший інкубаційного періоду СР, через що остання не ініціюється.

Різні механізми, що реалізуються після гарячої деформації, були додатково вивчені Ходжсоном і співавторами [50–52]. У роботах [53, 54] ними також розглянуто механізм знеміцнювання завдяки перебігу МДР в аустеніті після повної ДР (рис. 11, а). Початкове знеміцнювання, яке спостерігається на ранній стадії післядеформаційного витримання, зумовлене швидким зростанням динамі-

чно сформованих зародків, що мають високу рушійну силу міграції через відносно низьку густину дислокацій всередині них у порівнянні з сусідніми зернами (рис. 11, *а* і *б*). Це приводить до утворення вільних від дислокацій областей позаду меж, що рухаються (рис. 11, *б*). Прогресуюче руйнування субмеж всередині динамічно рекристалізованих зерен, зумовлене переповерханням та анігіляцією дислокацій, у підсумку приводить до утворення зерен, які практично вільні від дислокацій, та пониження швидкості міграції меж зерен (рис. 11, *в* і *г*).

Таким чином, чим більшим є ступінь гарячої деформації до початку стадії плинності металу, тим швидше відбувається знеміцнювання під час післядеформаційного витримування та дрібнішим є рекристалізоване зерно. Збільшення ступеня деформації на стадії плинності не впливає ні на швидкість знеміцнювання, ні на розмір зерна під час післядеформаційного витримування. Швидкість післядеформаційного знеміцнювання зростає з підвищенням температури гарячої деформації [51, 52].

Основна відмінність між СР і МДР полягає в їхніх кінетичних залежностях. МДР істотно залежить від швидкості деформації, неістотно залежить від температури та хемічного складу криці, але майже не залежить від ступеня деформації. СР, з іншого боку, істотно залежить від температури, ступеня деформації та розміру зер-

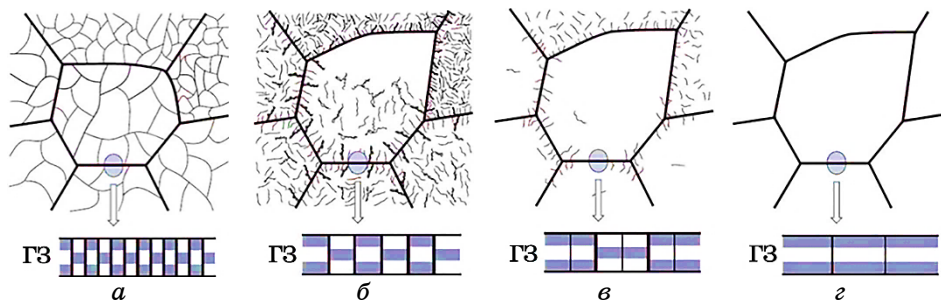


Рис. 11. Схематичне зображення запропонованого у роботі [54] механізму постдинамічного знеміцнювання: початковий динамічно рекристалізований стан (*а*); швидка міграція меж зерен і руйнування субмеж (*б*); видалення дислокацій із внутрішньої частини зерен (*в*); кінцевий бездислокаційний стан зерен (*г*). Вставки на рис. (*а*)–(*г*) ілюструють прогресуюче зменшення кількості дислокацій з обох боків від меж зерен («ГЗ»).

Fig. 11. Schematic representation of the post-dynamic softening mechanism proposed in Ref. [54]: the initial dynamically recrystallized state (*a*); rapid grain-boundary migration and disintegration of subboundaries (*б*); removal of dislocations from the grain interiors (*в*); formation of dislocation-free grains (*г*). The insets in (*a*)–(*г*) illustrate a progressive loss of visibility of extrinsic dislocations inside the grain boundary (ГЗ) structure.

на, але неістотно залежить від швидкості деформації.

6. ЗАСТОСУВАННЯ У ПРОМИСЛОВИХ УМОВАХ

Взаємозв'язок між структурою та властивостями криць зумовлює важливість формування бажаних типів структур під час вальцювання металовиробів у промислових умовах. Залежно від умов проведення гарячого деформування (зміни температури, ступеня та швидкості деформації, тривалості післядеформаційного витримування) може спостерігатися широкий спектр структурних станів деформованого металу: від гаряченаклепаного до статично рекристалізованого [55]. Ці структурні стани, яких зафіксовано охолодженням, визначають комплекс механічних властивостей вальцювання за кімнатної температури після перебігу відповідних фазових перетворень.

У випадку низькошвидкісного гарячого вальцювання у більшості випадків ступінь деформації за один прохід порівняно невеликий і в зоні деформації (між вальцьовими валками) відбувається тільки динамічне повернення, що не змінює форми зерен. Після виходу з міжвалкового простору в металі, що охолоджується, може відбуватися тільки статичне повернення, а зерна залишаються витягнутими у напрямку деформаційної течії (рис. 12, а), або можлива також СР, у результаті якої утворюються рівновісні рекристалізовані зерна (рис. 12, б). Перший випадок є характерним для металів із високою, а другий — із низькою енергією дефектів пакування [56].

Одним із найважливіших параметрів процесу гарячого вальцювання, що впливає на умови початку ДР, є час між деформаційними проходами. Коли міждеформаційна пауза є дуже короткою для початку та розвитку СР або для виділення дисперсних частинок (карбідів, нітридів тощо) недостатньо часу, то у цих умовах відбувається накопичення деформації, що приводить до початку та розвитку ДР і МДР (рис. 13). І навпаки, коли тривалість міждеформаційної паузи є значною, як, наприклад, під час вальцювання листів на реверсивних станах, є достатньо часу для перебігу СР чи виділення дисперсних частинок. Останнє, як було зазначено раніше, запобігає початку ДР. Вплив тривалості міждеформаційних пауз на характер відновлювальних процесів, що відбуваються у гарячечедеформованому аустеніті, і, зокрема, на те, у яких випадках ініціюється ДР, ретельно розглянуто у роботах Джонеса та співавторів [57–60].

Одним з найпоширеніших у металургійній практиці є спосіб ТМО крицевого довгомірного вальцювання круглого перерізу, який має назву «Стелмор-процес», а технологічна ділянка охолодження металу має назву лінії двостадійного (водоповітряного) охолодження (рис. 14). У складі такої лінії гарячечедеформоване вальцювання після виходу з високошвидкісного чистового вальцьового блоку охолоджується до певної температури водою у спеціальних форсунко-

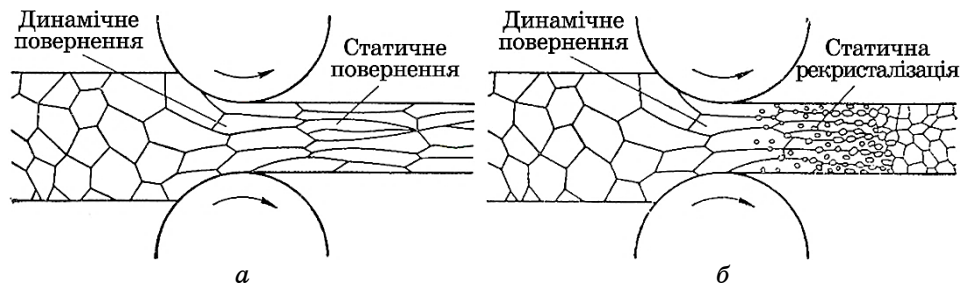


Рис. 12. Схеми комбінацій динамічних і статичних відновлювальних процесів під час гарячого вальцювання з невеликим обтисненням [56].

Fig. 12. Schemes of combinations of the dynamic and static processes during hot rolling with small reductions [56].

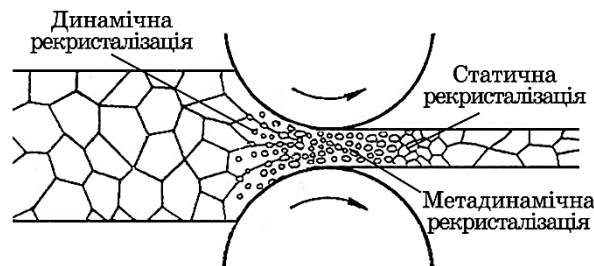


Рис. 13. Схема комбінації динамічних і статичних відновлювальних процесів під час гарячого вальцювання з великим обтисненням [61].

Fig. 13. Scheme of combinations of the dynamic and static processes during hot rolling with high reductions [61].

вих пристроях, а після розкладання на витки — повітряними потоками, які нагнітаються дуттьовими вентиляторами знизу-вгору, або на спокійному повітрі на роликовому транспортері.

Якщо розглядати зазначені вище відновлювальні процеси у контексті виробництва койлового вальцювання малого перерізу (діаметром у 5,5–6,5 мм) на Стелмор-лінії, то фінальна гаряча деформація металу відбувається у високошвидкісному чистовому вальцювому блоці, що складається з 8–12 вальцювих клітей, які мають загальний привод від одного електродвигуна. Міжклітинні віддалі у таких блоках — переважно короткі (менші за 1 м), швидкість вальцювання на виході з блоку становить 90–120 м/с, а сумарний відносний ступінь деформації складає $\cong 90\%$ за одиничного обтиснення у $\cong 20\%$. Це означає, що у процесі виробництва койлового вальцювання малого діаметра метал зазнає 90%-сумарної деформації у вальцювому блоці менше, ніж за 1 с. Температура металу на виході з

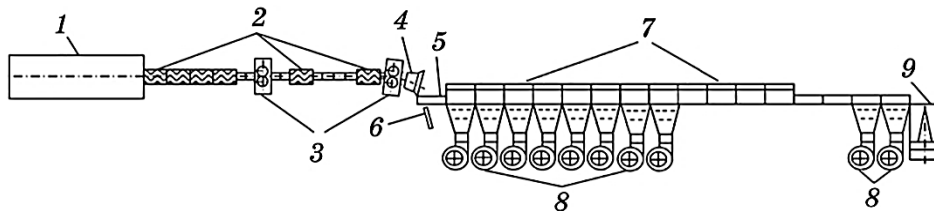


Рис. 14. Схема розташування основного обладнання сучасної Стелмор-лінії [62]: чистовий вальцювальний блок (1); ділянка водяного охолодження (2); трайбапарати (3); виткоутворювач (4); приймальний стіл витків вальцівки (5); пірометер (6); ділянка регульованого повітряного охолодження з вальцевим транспортером і теплоізоляційними кришками (7); дуттьові повітряні вентиляторні системи (8); шахта виткозбірника (9).

Fig. 14. Scheme of layout of the main equipment of a modern Stelmor line [62]: finishing rolling block (1); water cooling line (2); pinch roll (3); laying head (4); receiving table for rolled coils (5); pyrometer (6); controlled air-cooling line with roller conveyor and heat-insulating hoods (7); blower air fan systems (8); collecting pit (9).

вальцевого блоку (температура завершення деформації) зазвичай змінюється у діапазоні 1000–1200°C. Такі режими гарячого деформування створюють передумови для початку та пришвидшеного перебігу в криці процесів рекристалізації, зокрема ДР і МДР (рис. 13).

Якщо динамічно рекристалізований метал після виходу з вальцювального блоку піддавати післядеформаційним витримуванням за температури закінчення гарячого деформування, то в ньому будуть відбуватися процеси статичного повернення та полігонізації (надлишкові дислокації будуть перебудовуватися в субмежі), а також МДР і, можливо, СР (надлишкову кількість дислокацій буде «ліквідовано» у результаті міграції великокутових меж), що дає можливість контролювано регулювати ступінь наклепу та розмір зерна гарячедеформованого аустеніту перед початком його розпаду і, як результат, — об'ємну частку структурних складових, що утворюються у процесі фазово-структурних перетворень [63]. Ця особливість є найважливішим інструментом для металургійної практики з точки зору можливості керування мікроструктурним дизайном у гарячедеформованому металі та одержання заданого комплексу механічних властивостей готових металовиробів.

Таким чином, саме процеси МДР і СР, що перебігають після ДР і статичної полігонізації, є визначальними під час реалізації знеміцнювальних схем ТМО-вальцювання. Знеміцнювальний ефект за ТМО досягається завдяки регулюванню величини динамічно рекристалізованого аустенітного зерна шляхом пришвидшеного водяного охолодження металу від температури закінчення гарячого де-

формування до температури розкладання вальцювання на витки перед початком стадії повітряного охолодження [61]. Контрольоване керування вказаними процесами структуроутворення під час охолодження металу з вальцювального нагріву на Стелмор-лінії створює сприятливі передумови для вирішення важливої науково-прикладної проблеми — пластифікації койлового вальцювання з низьковуглецевих легованих криць, зокрема зварювального призначення [64].

Наукова концепція знеміцнювального ТМО койлового вальцювання з низьковуглецевих криць ґрунтується на створенні структурного стану гарячедеформованого аустеніту перед початком його розпаду, який характеризується дрібним розміром зерна завдяки процесу ДР і мінімальною густиною дефектів кристалічної структури (дислокацій) та упорядкуванням їх за рахунок наступного перебігу статичного повернення та МДР з одночасним пригніченням розвитку СР. Перетворення дрібнозернистого метастабільного аустеніту за такої схеми ТМО починається за більш високих температур у порівнянні з крупнозернистим (після розвитку у достатній мірі процесу СР) та у випадку низьковуглецевих легованих криць супроводжується утворенням більшої об'ємної частки структурно-вільного фериту, меншим ступенем мікродеформації його кристалічної ґратниці, зменшенням твердорозчинного зміцнення за рахунок пониження концентрації Карбону у фериті та меншою вірогідністю утворення структур бейнітного та мартенситного типу під час уповільненого охолодження койлового вальцювання на транспортері Стелмор-лінії [64, 65].

7. ВИСНОВКИ

Проведено огляд наявних науково-технічних публікацій, які стосуються деформаційного зміцнення, відновлення, міграції меж зерен, зародкоутворення та зростання зерен, що пов'язані з динамічною, метадинамічною та статичною рекристалізацією гарячедеформованого аустеніту, а також впливу вихідного розміру аустенітного зерна, температури та швидкості деформації на зазначені процеси під час високошвидкісного вальцювання та післядеформаційного охолодження крицевого койлового вальцювання в промислових умовах. Показано, що природа відновлювальних процесів у гарячедеформованому аустеніті, які відповідальні за формування структури термомеханічно зміцнених криць, є достатньо добре вивченою, а самі процеси успішно використовують на практиці для одержання високоміцних металовиробів. Проте їхнє раціональне застосування у контексті знеміцнювального термомеханічного оброблення крицевого вальцювання недостатньо досліджено і багато в чому залишається незрозумілим.

Розвинуто подальші уявлення щодо фундаментальних положень знеміцнювального термомеханічного оброблення койлового вальцювання з низьковуглецевих криць у потоці сучасних технологічних ліній, що ґрунтуються на створенні специфічного структурного стану гарячедеформованого аустеніту перед початком його розпаду, який характеризується дрібним розміром зерна за рахунок розвитку динамічної рекристалізації та мінімальною густиною дислокацій та упорядкуванням їх завдяки наступному перебігу статичного повернення та метадинамічної рекристалізації з одночасним пригніченням розвитку статичної рекристалізації. Перетворення дрібнозернистого метастабільного аустеніту за такої схеми термомеханічного оброблення починається за більш високих температур порівняно з крупнозернистим та у випадку низьковуглецевих легованих криць буде супроводжуватися утворенням більшої об'ємної частки структурно-вільного фериту, меншим ступенем мікродеформації його кристалічної ґратниці, зменшенням твердорозчинного зміцнення завдяки пониженню концентрації Карбону у фериті та меншою вірогідністю утворення структур бейнітного та мартенситного типу під час уповільненого охолодження койлового вальцювання на транспортері Стелмор-лінії. Така концепція є головною передумовою для вирішення важливої науково-прикладної проблеми—пластифікації койлового вальцювання з низьковуглецевих легованих криць, зокрема зварювального призначення, які у подальшому піддаються холодній пластичній деформації з високими ступенями.

Цей матеріал було створено за підтримки проекту «Встановлення особливостей формування структурного стану та властивостей бунтового вальцювання з легованих Cr–Mo–V криць для підвищення його деформованості при виробництві зварювальних матеріалів» (державний реєстраційний номер науково-дослідної роботи 0125U000021).

ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА—REFERENCES

1. K. Okuda, K. Yamamitsu, X. Xu, and G. Miyamoto, *Tetsu Hagane*, **109**: 323 (2023).
2. B. Zhao, F. Ai, Q. Yuan, H. Wu, J. Cheng, S. Wang, and D. Xie, *J. Phys. Conf. Ser.*, **2463**: 012011 (2023).
3. S. Huang, C. Li, Z. Li, C. Zhuang, Z. Zeng, and J. Wang, *Materials*, **15**: 3438 (2022).
4. K. Isobe, Y. Kumagai, and T. Satou, *ISIJ Int.*, **63**: 919 (2023).
5. M. Yan, J. Sun, H. Huang, L. Chen, K. Dong, and Z. Chen, *J. Iron Steel Res. Int.*, **25**: 1113 (2018).
6. R. Kuziak, Z. Kania, V. Pidvysots, H. Roelofs, M. Pernach, and M. Pietrzyk, *Mater. Sci. Forum*, **892**: 23 (2017).
7. G. Liu, J. Liu, J. Zhang, M. Zhang, and Y. Feng, *Materials*, **14**: 6900 (2021).

8. X. Li., X. Zhou, Q. Jiang, and Z. Liu, *JOM*, **75**: 2225 (2023).
9. K. Rytberg, M. K. Wedel, P. Dahlman, and L. Nyborg, *J. Mater. Process. Technol.*, **209**: 3325 (2009).
10. T. Kozmel and S. Tin, *Metall. Mater. Trans. A*, **46**: 3208 (2015).
11. S. Benarrache, T. Benchatti, and H. Benhorma, *Ann. Chim. Sci. Materiaux*, **43**: 11 (2019).
12. S. G. Gautam and H. K. C. Kumar, *J. Alloys Compd.*, **587**: 380 (2014).
13. T. Klein, S. Niknafs, R. Dippenaar, H. Clemens, and S. Mayer, *Prakt. Metallogr.*, **52**: 259 (2015).
14. S. Y. P. Allain, S. Aoued, A. Quintin-Poulon, M. Gouné, F. Danoix, J.-C. Hell, M. Bouzat, M. Soler, and G. Geandier, *Materials*, **11**, Iss. 7: 1087 (2018).
15. S. Gaudez, J. Teixeira, S. Denis, G. Geandier, and S. Y. P. Allain, *Mater. Charact.*, **185**: 111740 (2022).
16. С. И. Губенко, В. В. Парусов, *Деформация металлических материалов* (Днепропетровск: АРТ-ПРЕСС: 2006); S. I. Gubenko and V. V. Parusov, *Deformatsiya Metallicheskih Materialov* [Deformation of Metallic Materials] (Dnepropetrovsk: ART-PRESS: 2006) (in Russian).
17. S. Gubenko, *Physical Nature of Plasticity and Strengthening of Metals During Deformation* (Germany-Mauritius: Beau Bassin. LAP LAMBERT Academic publishing: 2020).
18. H. J. McQueen and J. J. Jonas, *J. Appl. Metalwork.*, **3**: 410 (1985).
19. J. Humphreys, G. S. Rohrer, and A. Rollett, *Recrystallization and Related Annealing Phenomena (3rd Ed.)* (Elsevier: 2017).
20. T. Sakai, A. Belyakov, R. Kaibyshev, H. Miura, and J. J. Jonas, *Prog. Mater. Sci.*, **60**: 130 (2014).
21. M. F. Ashby, R. W. Messler, R. Asthana, E. P. Furlani, R. E. Smallman, A. H. W. Ngan, R. J. Crawford, and N. Mills, *Engineering Materials and Processes Desk Reference (1st Ed.)* (USA: Elsevier: 2009).
22. U. F. Kocks and H. Mecking, *Prog. Mater. Sci.*, **48**, Iss. 3: 171 (2003).
23. E. Nes, *Acta Metall. Mater.*, **43**, Iss. 6: 2189 (1995).
24. K. Huang, *Towards the Modelling of Recrystallization Phenomena in Multipass Conditions: Application to 304L Steel (Ph.D. Thesis)* (Paris: National School of Mines of Paris: 2012).
25. P. A. Beck and P. R. Sperry, *J. Appl. Phys.*, **21**: 150 (1950).
26. M. C. Theyssier and J. H. Driver, *Mater. Sci. Eng. A*, **272**, Iss. 1: 73 (1999).
27. W. B. Hutchinson, *Acta Metall.*, **37**, Iss. 4: 1047 (1989).
28. P. A. Beck, *J. Appl. Phys.*, **20**: 633 (1949).
29. R. W. Cahn, *Proc. Phys. Soc.*, **63**, Iss. 4: 323 (1950).
30. P. R. Rios, F. Siciliano, H. R. Z. Sandim, R. L. Plaut, and A. F. Padilha, *Mater. Res.*, **8**, Iss. 3: 225 (2005).
31. A. Belyakov, H. Miura, and T. Sakai, *Mater. Sci. Eng. A*, **255**, Iss. 1–2: 139 (1998).
32. E. Brünger, X. Wang, and G. Gottstein, *Scr. Mater.*, **38**, Iss. 12: 1843 (1998).
33. X. Wang, E. Brünger, and G. Gottstein, *Scr. Mater.*, **46**, Iss. 12: 875 (2002).
34. H. Beladi, P. Cizek, and P. D. Hodgson, *Metall. Mater. Trans. A*, **40**: 1175 (2009).
35. H. J. McQueen and J. J. Jonas, *Treatise Mater. Sci. Technol.*, **6**: 393 (1975).
36. D. Hardwick and W. J. McG. Tegart, *J. Inst. Met.*, **90**: 17 (1961).
37. J. J. Jonas, C. M. Sellars, and W. J. McG. Tegart, *Met. Rev.*, **14**, Iss. 1: 1 (1969).
38. A. N. Belyakov and R. O. Kaibyshev, *Phys. Met. Metallogr.*, **78**: 240 (1994).

39. C. Rossard and P. Blain, *Mem. Sci. Rev. Metall.*, **56**: 285 (1959).
40. C. M. Sellars, *Philos. Trans. Roy. Soc. Lond. A*, **288**: 147 (1978).
41. M. J. Luton and C. M. Sellars, *Acta Metall.*, **17**, Iss. 8: 1033 (1969).
42. R. A. Petkovic, M. J. Luton, and J. J. Jonas, *Can. Metall. Quart.*, **14**, Iss. 2: 137 (1975).
43. T. Sakai and J. J. Jonas, *Acta Metall.*, **32**, Iss. 2: 189 (1984).
44. T. Sakai and J. J. Jonas, *Encyclopaedia of Materials: Science and Technology (2nd Ed.)*: 7079 (2001).
45. I. Weiss and J. J. Jonas, *Metall. Trans. A*, **10**, Iss. 7: 831 (1979).
46. R. A. P. Djaic and J. J. Jonas, *Metall. Trans.*, **4**: 621 (1973).
47. R. W. Cahn, *Physical Metallurgy* (Amsterdam: North Holland Publishing Company: 1965).
48. R. A. P. Djaic and J. J. Jonas, *J. Iron and Steel Inst.*, **210**: 256 (1972).
49. R. A. Petkovic, M. J. Luton, and J. J. Jonas, *Acta Metall.*, **27**, Iss. 10: 1633 (1979).
50. P. D. Hodgson and R. K. Gibbs, *ISIJ Int.*, **32**, Iss. 12: 1329 (1992).
51. C. Roucoules, P. D. Hodgson, S. Yue, and J. J. Jonas, *Metall. Mater. Trans. A*, **25**: 389 (1994).
52. C. Roucoules and P. D. Hodgson, *Mater. Sci. Tech.*, **11**, Iss. 6: 548 (1995).
53. H. Beladi, P. Cizek, and P. D. Hodgson, *Scr. Mater.*, **62**, Iss. 4: 191 (2010).
54. H. Beladi, P. Cizek, and P. D. Hodgson, *Acta Mater.*, **59**, Iss. 4: 1482 (2011).
55. Dierk Raabe, *23 - Recovery and Recrystallization: Phenomena, Physics, Models, Simulation. Physical Metallurgy (Fifth Edition)* (Eds. David E. Laughlin and Kazuhiro Hono) (Elsevier: 2014), pp. 2291–2397.
56. И. И. Новиков, *Теория термической обработки металлов* (Москва: Металлургия: 1978); I. I. Novikov, *Teoriya Termicheskoy Obrabotki Metallov* [Theory of Thermal Processing of Metals] (Moskva: Metallurgiya: 1978) (in Russian).
57. J. W. Bowden, F. H. Samuel, and J. J. Jonas, *Metall. Trans. A*, **22**: 2947 (1991).
58. P. R. Cetlin, S. Yue, J. J. Jonas, and T. M. Maccagno, *Metall. Trans. A*, **24**: 1543 (1993).
59. J. J. Jonas, *Mater. Sci. Forum*, **284–286**: 3 (1998).
60. J. J. Jonas, *Steel Res. Int.*, **76**, Iss. 5: 392 (2005).
61. Е. В. Олійник, Е. В. Парусов, І. М. Чуйко, *Матер. міжнар. наук.-техн. конф. Інформаційні технології в металургії та машинобудуванні – ITMM'2024* (10–11 квітня 2024 р., Дніпро) (Дніпро: УДУНТ: 2024), с. 57–64; E. V. Oliinyk, E. V. Parusov, and I. M. Chuiko, *Mater. of the Int. Sci. and Tech. Conf. Information Technologies in Metallurgy and Machine Building – ITMM'2024* (April 10–11, 2024, Dnipro) (Dnipro: Ukrainian State University of Science and Technologies: 2024), p. 57–64 (in Ukrainian).
62. Е. В. Парусов, О. Б. Сычков, С. І. Губенко, С. О. Малашкін, Л. В. Сагура, *Наукові праці ВНТУ*, **3**: 1 (2017); E. V. Parusov, O. B. Sychkov, S. I. Gubenko, S. O. Malashkin, and L. V. Sahura, *Scientific Works of VNTU*, **3**: 1 (2017) (in Ukrainian).
63. В. В. Парусов, А. Б. Сычков, В. А. Луценко, Э. В. Парусов, *Металлургическая и горнорудная промышленность*, **6**: 54 (2003); V. V. Parusov, A. B. Sychkov, V. A. Lutsenko, and E. V. Parusov, *Metallurgical and Mining Industry*, **6**: 54 (2003) (in Russian).
64. V. V. Parusov, I. N. Chuyko, O. V. Parusov, A. B. Sychkov, V. I. Suhomlin, *Metallurgical and Mining Industry*, **6**: 61 (2013).
65. V. V. Parusov, O. V. Parusov, I. N. Chuyko, A. B. Sychkov, *Metallurgical and Mining Industry*, **2**, No. 2: 137 (2010).

PACSnumbers: 61.72.Hh, 61.72.Mm, 62.20.fg, 62.20.Qp, 81.07.Wx, 81.40.Cd, 83.60.La

Коефіцієнти рівняння Голла–Петча для багатокомпонентних твердих розчинів з ГЦК-кристалічною ґратницею

С. О. Фірстов, Т. Г. Рогуль, В. Ф. Горбань

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

Наведено результати порівняльної аналізи коефіцієнтів σ_0 (або H_0) та k_y (або k_h) співвідношення Голла–Петча між межею плинності та розміром зерна для середньо- і високоентропійних стопів (СЕСів і ВЕСів) та чистих металів з ГЦК-кристалічною ґратницею. Показано, що значення вказаних коефіцієнтів для СЕСів і ВЕСів істотно перевищують їхні значення для чистих металів; водночас коефіцієнти σ_0 зростають значно повільніше, ніж k_y . Розглянуто вплив на величини σ_0 та k_y дисторсій кристалічної ґратниці, електронної концентрації, ентальпії парноатомової взаємодії. Визначено чинники, що зумовлюють високі значення σ_0 та k_y для багатокомпонентних твердих розчинів. Показано, що різке зростання коефіцієнта зерномежового зміцнення k_y , окрім властивих для ГЦК-металів механізмів, може бути зумовлено незвичними, притаманними лише багатокомпонентним твердим розчинам явищами зміцнення меж поділу: пониженням енергії меж зерен за рахунок додаткового легування багатокомпонентних стопів так званою «корисною домішкою», яка за взаємодії з атомом елементу багатокомпонентного стопу на межах поділу утворює сильний хемічний зв'язок (атоми мають високу ентальпію парноатомової взаємодії), та у результаті появи на межах зерен сегрегації одного з влас-

Corresponding author: Serhiy Oleksiyovych Firstov
E-mail: sfirstov@ukr.net

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

Citation: S. O. Firstov, T. H. Rohul', and V. F. Horban', Coefficients of the Hall–Petch Equation for Multicomponent Solid Solutions with an F.C.C. Crystal Lattice, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, 47, No. 9: 957–972 (2025) (in Ukrainian). DOI: [10.15407/mfint.47.09.0957](https://doi.org/10.15407/mfint.47.09.0957)

© 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>)

них елементів багатокомпонентного твердого розчину внаслідок перерозподілу атомів за рахунок пікорівневих зміщень. Проаналізовано деякі моделі твердорозчинного зміцнення багатокомпонентних твердих розчинів, яке зумовлює зростання коефіцієнта σ_0 і визначається усередненим опором руху дислокацій, спричиненим наявністю пікорівневих дисторсій кристалічної ґратниці, що створюються атомами компонентів стопу внаслідок їхньої модульно-розмірної невідповідності.

Ключові слова: середньо- і високоентропійні стопи, межа плинності, твердість, дисторсії кристалічної ґратниці, зерномежове зміцнення.

The results of a comparative analysis of the coefficients σ_0 (or H_0) and k_y (or k_b) of the Hall–Petch relation between the yield strength and the grain size for medium- and high-entropy alloys (MEA and HEA) and pure metals with an f.c.c. crystal lattice are presented. As shown, the values of the indicated coefficients for MEA and HEA exceed significantly their values for pure metals, while the coefficients σ_0 grow much more slowly than k_y . An influence of crystal-lattice distortions, electron concentration, and pair-interatomic-interaction enthalpy on the values of σ_0 and k_y is discussed. The factors determining the high values of σ_0 and k_y for multicomponent solid solutions are determined. As shown, the sharp increase in the grain-boundary-strengthening coefficient k_y , in addition to the mechanisms inherent to f.c.c. metals, can be caused by unusual phenomena of boundary strengthening inherent only to multicomponent solid solutions: a decrease in the energy of grain boundaries due to additional doping of multicomponent alloys with the so-called ‘useful impurity’, which, when interacting with an atom of an element of the multicomponent alloy at the boundary, forms a strong chemical bond (atoms have a high pair-interatomic-interaction enthalpy), and as a result of the appearance of segregation of one of the elements of the multicomponent solid solution at the grain boundaries due to the redistribution of atoms due to peak-level shifts. Some models of solid-solution softening of multicomponent solid solutions are analysed, which causes an increase in the coefficient σ_0 and is determined by the averaged resistance to the movement of dislocations caused by the presence of peak-level distortions of the crystal lattice, which are created by the atoms of the alloy components due to their moduli-size mismatch.

Key words: medium- and high-entropy alloys, yield strength, hardness, crystal-lattice distortions, grain-boundary strengthening.

(Отримано 17 січня 2025 р.; остаточн. варіант — 21 травня 2025 р.)

1. ВСТУП

Співвідношення між межею плинності $\sigma_{0,2}$ та розміром зерна d для полікристалічного матеріалу описується відомим рівнянням Голла–Петча [1–3]:

$$\sigma_{0,2} = \sigma_0 + k_y d^{-1/2}, \quad (1)$$

де σ_0 і k_y — константи, d — розмір зерна. Константа σ_0 розглядається як напруження, необхідне для переміщення дислокацій всередині зерна, а вираз $k_y d^{-1/2}$ — як напруження, необхідне для приведення в дію зерномежових дислокаційних джерел; коефіцієнт k_y визначає труднощі естафетної передачі ковзання через межі зерна (коефіцієнт зерномежового зміцнення). Для експериментального визначення σ_0 і k_y використовують залежність $\sigma_{0,2} = f(d^{-1/2})$: σ_0 відповідає екстраполяції прямої $\sigma_{0,2} = f(d^{-1/2})$ до значення $d^{-1/2} = 0$ (припускається, що σ_0 — межа плинності монокристалу з такою ж внутрішньозеренною структурою, як і полікристал); параметер k_y визначається нахилом прямої $\sigma_{0,2} = f(d^{-1/2})$.

Вираз (1) також можна записати у вигляді:

$$H = H_0 + k_h d^{-1/2}, \quad (2)$$

де H — твердість, H_0 і k_h — константи. У якості коефіцієнта пропорційності між твердістю H та напруженням плинності $\sigma_{0,2}$ зазвичай використовується Тейборове співвідношення [4]: $\sigma_{0,2} = H/3$.

Співвідношення (1) та (2), як правило, добре узгоджуються з експериментом для полікристалічних матеріалів у достатньо широкому діапазоні розмірів зерен [5]. Експериментальні значення параметрів Голла–Петча для чистих металів наведено в оглядовій роботі [6] на основі аналізу накопичених за останні шість десятиліть результатів дослідження зміцнення за розміром зерна. У роботі [6] також запропоновано вираз для межі плинності у вигляді

$$\sigma_{0,2} = \sigma_0 + \beta G b^{1/2} d^{-1/2}, \quad (3)$$

де β — константа, G — модуль зсуву, b — довжина Бюргерсового вектора.

Порівнюючи (1) і (3), k_y можна записати як

$$k_y = \beta G b^{1/2}. \quad (4)$$

Тоді $\beta = k_y / (G b^{1/2})$ і є, по суті, нормованою характеристикою параметра k_y . На підставі проведених розрахунків авторами [6] зроблено цікаве узагальнення щодо значень коефіцієнтів β : для металів з ОЦК-кристалічною ґратницею величина β може змінюватися від 0,2 (для Fe) до 0,7 (для Ta), з ГЦК — від 0,1 (для Cu) до 0,2 (наприклад для Ni), з ГЦП — від 0,3 (для Ti) до 1,5 (для Cd).

У той же час, у зв'язку з численними дослідженнями властивостей високо- та середньоентропійних стопів (ВЕСів та СЕСів) виникає питання стосовно аналізу параметрів рівняння Голла–Петча для таких класів матеріалів. ВЕСи — це стопи, які містять не менше п'ятих основних елементів; водночас атомової концентрація

кожного елементу знаходиться в межах від 5% до 35%; СЕСи ж містять три або чотири елементи в рівних концентраціях. Такі стопи мають високу ентропію змішання, що приводить до мінімізації Гіббсової вільної енергії і, оскільки ентропія твердорозчинної фази вище, а вільна енергія нижче, ніж у інтерметалідів, до утворення однофазних твердих розчинів з ОЦК-, ГЦК- або ГЦП-кристалічною структурою [7, 8]. Характерною особливістю ВЕСів і СЕСів є істотне спотворення їхньої кристалічної ґратниці внаслідок модульно-розмірної невідповідності елементів, які входять до їхнього складу [9–12], що значно утруднює рух дислокацій, спричинюючи аномально високі значення твердорозчинного зміцнення [13], і, відповідно, має приводити до зміни параметрів у співвідношеннях (1) і (2) у порівнянні з чистими металами.

У представленій роботі наведено аналіз параметрів співвідношення Голла–Петча, дисторсій кристалічної ґратниці для середньота високоентропійних ГЦК-стопів і чистих металів, проведено порівняльну аналіз їх. Розглянуто можливі чинники, що впливають на значення вказаних параметрів. Використано як літературні, так і одержані авторами дані.

2. ДЕТАЛІ ЕКСПЕРИМЕНТУ ТА РОЗРАХУНКІВ

Зливки стопу CrMnFeCoNi_2 одержано методом вакуумно-дугового топлення в атмосфері аргону в мідному водоохолоджуваному кристалізаторі. В якості сировини використовували компоненти чистотою не менше 99,5% (мас.). Розмір зерна у зразках варіювали за рахунок відпалення за температур до 1073 К.

Мікроіндентування проводили на установці «Мікрон-гамма» [14] під навантаженням від 0,98 Н до 2,94 Н алмазною пірамідою Берковича з кутом заточування у 65 град. в режимі автоматичного навантаження та розвантаження.

Середнє значення розмірної невідповідності багатокомпонентного стопу розраховано як

$$\delta = \sqrt{\sum_i^n c_i ((r_c - r_i)/r_c)^2},$$

де c_i та r_i — концентрація та радіус атома елементу, що входить до складу стопу, відповідно. Середній радіус атома стопу r_c та середній модуль зсуву G_c розраховано за Веґардовим правилом [15]:

$$r_c = \sum_i^n c_i r_i, \quad G_c = \sum_i^n c_i G_i$$

(G_i — модуль зсуву елементу, що входить до складу стопу).

3. КОЕФІЦІЄНТИ РІВНЯННЯ ГОЛЛА–ПЕТЧА В СЕСах І ВЕСах З ГЦК-КРИСТАЛІЧНОЮ ҐРАТНИЦЕЮ

3.1. Вплив дисторсій кристалічної ґратниці та електронної концентрації на σ_0 (H_0) та k_y (k_h)

На рисунку 1 наведено експериментальну залежність твердості від розміру зерна $H(d^{-1/2})$ для високоентропійного стопу з ГЦК-кристалічною ґратницею CrMnFeCoNi_2 та розраховані за даними [16] схематичні залежності $H(d^{-1/2})$ для середньоентропійного ГЦК-стопу FeNiCoCr і чистого Ni . Видно, що значення H_0 і кутів нахилу прямої $H(d^{-1/2})$, а, відповідно, і коефіцієнтів k_h , для стопів CrMnFeCoNi_2 та FeNiCoCr істотно перевищують значення для Ni . Зокрема, якщо для стопу CrMnFeCoNi_2 $H_0 = 142 \text{ HV}$, а $k_h = 246 \text{ HV}/\text{мкм}^{1/2}$, то для Ni $H_0 = 68,6 \text{ HV}$, а $k_h = 34,3 \text{ HV}/\text{мкм}^{1/2}$. Для з'ясування чинників, що приводять до таких результатів, виходячи з структурних особливостей ВЕСів і СЕСів, доцільно розглянути вплив на їхню поведінку таких чинників як дисторсії кристалічної ґратниці, електронна концентрація, ентальпія парноатомової взаємодії.

Найбільш вивченими серед СЕСів і ВЕСів з ГЦК-кристалічною ґратницею є стоп FeCrMnNiCo (відомий як Канторів стоп [17]), який має хороше поєднання міцнісних і пластичних властивостей, та подвійні, потрійні та четвертинні стопи на його основі.

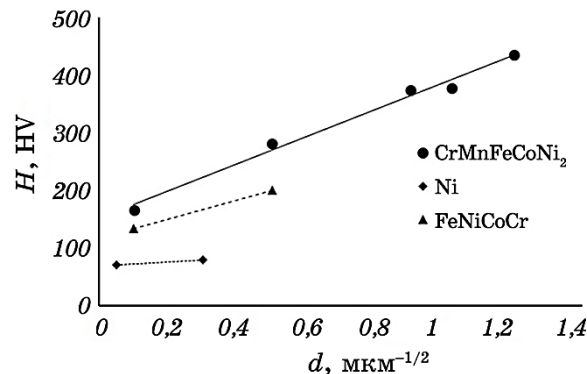


Рис. 1. Експериментальна залежність твердості H від розміру зерна d для високоентропійного стопу з ГЦК-кристалічною ґратницею CrMnFeCoNi_2 та розраховані за даними [16] схематичні залежності $H(d^{-1/2})$ для середньоентропійного ГЦК-стопу FeNiCoCr і чистого Ni .

Fig. 1. Experimental dependence of hardness H on grain size d for a high-entropy alloy with an f.c.c. crystal lattice CrMnFeCoNi_2 and schematic dependences $H(d^{-1/2})$ calculated according to data [16] for a medium-entropy f.c.c. alloy FeNiCoCr and pure Ni .

Показано, що залежність $\sigma_{0,2}(d^{-1/2})$ для таких стопів підпорядковується співвідношенню Голла–Петча в широкому інтервалі розмірів зерен [16–25]. Зокрема, у [18] відмічається, що для стопу FeCrMnNiCo співвідношення Голла–Петча справджується в діапазоні розмірів зерен $503 \text{ нм} < d < 88,9 \text{ мкм}$.

Оскільки для аналізу коефіцієнтів рівняння Голла–Петча використано представлені в літературі оригінальні результати дослі-

ТАБЛИЦЯ 1. Значення параметрів H_0 і k_h , модулів зсуву G і розмірної невідповідності δ для Ni та деяких багатокомпонентних стопів з ГЦК-кристалічною ґратницею.

TABLE 1. Values of parameters H_0 and k_h , shear moduli G and dimensional mismatch δ for Ni and some multicomponent alloys with an f.c.c. crystal lattice.

Матеріал	H_0, HV	$k_h, HV/\text{мкм}^{1/2}$	$G, \text{ГПа}$	Джерело	$\delta, \%$
Ni	68,6	34,3	76	[16]	
CrMnFeCoNi ₂	142,5	246	84		1,19
FeNiCoCr	118	165,6	84	[16]	1,18
FeNiCo	97,3	131,1	60	[16]	0,65
NiCoCr	146,5	197,3	87	[16]	1,35
FeNi	104,7	113,4	62	[16]	0,8
NiCo	62,2	167,1	84	[16]	0,4

ТАБЛИЦЯ 2. Значення параметрів σ_0 і k_y , розрахованих середніх значень модулів зсуву G_c і розмірної невідповідності δ для Ni та деяких багатокомпонентних стопів з ГЦК-кристалічною ґратницею.

TABLE 2. Values of parameters σ_0 and k_y , calculated average values of shear moduli G_c and dimensional mismatch δ for Ni and some multicomponent alloys with an f.c.c. crystal lattice.

Матеріал	$\sigma_0, \text{МПа}$	$k_y, \text{МПа}/\text{мкм}^{1/2}$	$G_c, \text{ГПа}$	Джерело	$\delta, \%$
Ni	14,2	180		[24]	
CoCrFeMnNi	125	494	85,8	[20]	1,12
CrCoNi	143	653	88,7	[21]	1,35
VCoNi	383	864	66	[22]	3,5
MnFeNi	97	660	79,7	[23]	0,99
(CoCrMnNi) ₈₀ Fe ₂₀	194	490	85,8	[25]	1,12
(CoCrMnNi) ₆₀ Fe ₄₀	169	302	84,9	[25]	0,97
(CoCrMnNi) ₅₀ Fe ₅₀	159	267	84,4	[25]	0,89
(CoCrMnNi) ₄₀ Fe ₆₀	149	208	83,9	[25]	0,79
CoCrFeNi	132	506	87	[26]	1,18
CoFeNi	157	541	77,7	[27]	0,65

джень $H(d^{-1/2})$ та $\sigma_{0,2}(d^{-1/2})$, то значення коефіцієнтів H_0 і k_h для деяких бінарних і багатокомпонентних ГЦК-стопів у порівнянні з чистим Ni наведено у табл. 1, а значення σ_0 і k_y — у табл. 2. У таблицях також наведено значення експериментальних (G) і розрахованих середніх (G_c) модулів зсуву та розмірної невідповідності δ для тих стопів. Для розрахунку G_c і δ використано дані з табл. 3.

На представлених на рис. 2 залежностях коефіцієнтів H_0 і k_h та σ_0 і k_y від дисторсії кристалічної ґратниці δ для ряду багатокомпонентних стопів з ГЦК-кристалічною ґратницею (табл. 1, 2) чітко просліджується тенденція до лінійного зростання вказаних параметрів зі збільшенням δ .

Зауважимо, що з табл. 1, табл. 2 та рис. 2 також виходить, що максимальні дисторсії кристалічної ґратниці δ можуть виникати не лише у ВЕСах, де велика кількість різнорозмірних і різномодульних атомів може компенсувати спотворення, що вноситься сусідніми атомами, а й у деяких СЕСах. Наприклад, якщо для стопу CrCoNi $\delta = 1,35\%$, то для CoCrFeMnNi $\delta = 1,12\%$.

У той же час, як відомо [29], під час аналізу механічних характеристик твердих розчинів необхідно враховувати не тільки відмінність у розмірах атомів розчинника та домішки, а й відмінність їхніх пружних постійних, тобто силу міжатомової взаємодії, що безпосередньо пов'язана з ентальпією кристалічної ґратниці.

У роботі [30] вказується, що ентальпія змішання ВЕСів з ГЦК-кристалічною ґратницею зростає зі збільшенням усередненої електронної концентрації стопу. Це значить, що зі збільшенням усередненої електронної концентрації стопу має місце послаблення сил міжатомової взаємодії і, як наслідок, зменшення твердості, модуля пружності.

Залежність коефіцієнтів H_0 і k_h від усередненої електронної концентрації представлених у табл. 1 ГЦК-ВЕСів і СЕСів наведено на рис. 3. Видно, що зі збільшенням електронної концентрації обидва коефіцієнта мають тенденцію до пониження, що відповідає зробленому у роботі [30] припущенню.

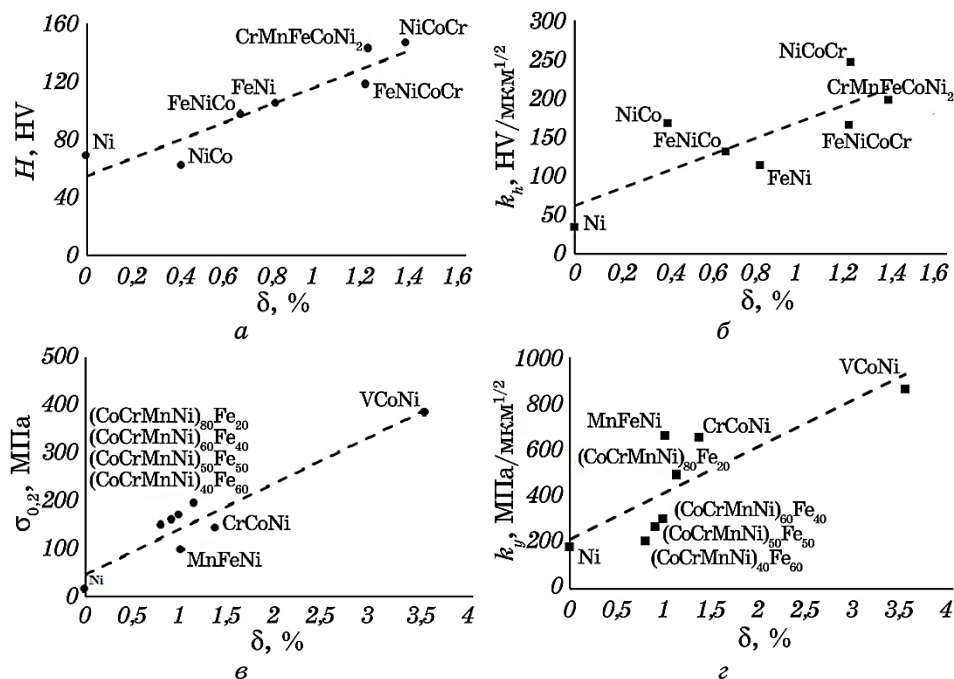
3.2. Аналіз механізмів, що відповідальні за високі значення σ_0 (H_0) та k_y (k_h) у СЕСах і ВЕСах з ГЦК-кристалічною ґратницею

а) Константа σ_0

Як відомо, високе значення необхідного для переміщення дислокацій всередині зерна напруження σ_0 для ВЕСів і СЕСів зумовлено твердорозчинним зміцненням і визначається усередненим опором руху дислокацій, спричиненим наявністю пікорівневих дисторсій кристалічної ґратниці, що створюються атомами компонентів стопу внаслідок їхньої модульно-розмірної невідповідності.

ТАБЛИЦЯ 3. Атомові радіуси r і модулі зсуву G елементів, що входять до багатокомпонентних ГЦК-стопів [28].**TABLE 3.** Atomic radii r and shear moduli G of elements included in multi-component f.c.c. alloys [28].

Елемент	Co	Cr	Fe	Mn	Ni
r , пм	125	128	126	127	124
G , ГПа	75	115	82	76	81

**Рис. 2.** Залежності параметрів H_0 і k_h та σ_0 і k_y від значень розмірної невідповідності δ для СЕСів і ВЕСів з ГЦК-кристалічною ґратницею (за даними [16, 20–27] та авторів).**Fig. 2.** Dependences of parameters H_0 and k_h as well as σ_0 and k_y on the values of dimensional mismatch δ for MEA and HEA with an f.c.c. crystal lattice (according to Refs. [16, 20–27] and the authors).

На сьогоднішній день у переважній більшості робіт для обчислення твердорозчинного зміцнення ВЕСів пропонуються підходи, що ґрунтуються на використанні Лабушового моделю для бінарних твердих розчинів, але з різними варіантами розрахунку розмірної та пружної невідповідностей атомів ([31–33] та ін.). Наприклад,

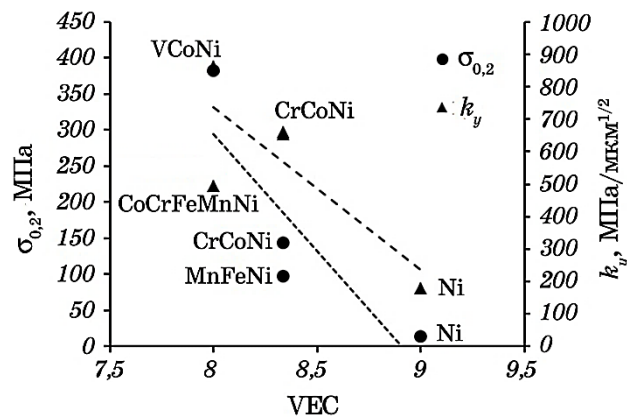


Рис. 3. Залежність параметрів H_0 і k_h від усередненої електронної концентрації ступу VEC для СЕСів і ВЕСів з ГЦК-кристалічною ґратницею (за даними [16] та авторів).

Fig. 3. Dependence of parameters H_0 and k_h on the averaged electron concentration VEC of the alloy for MEA and HEA with an f.c.c. crystal lattice (according to Ref. [16] and authors).

використовуючи модифікований Лабушів модель (так званий Лабушів модель середнього поля) у роботі [34] для ступу $\text{Co}_{20}(\text{CrNi})_{80}$ розраховано значення напруження σ_0 , яке добре збігається з експериментальним ($\sigma_0 = 280$ МПа).

У той же час, як вказується у роботі [35], оскільки в Лабушовому моделю припускається взаємодія дислокації з групою близько розташованих атомів (кластерів) і твердорозчинне зміцнення $\Delta\sigma(c) \propto c^{2/3}$ [36, 37], а концентрація кожного з елементів, що входять до ВЕСів, за визначенням не може бути менше 5%, то твердорозчинне зміцнення ВЕСів скорше подібне до поведінки в концентрованих твердих розчинах (Моттів модель [37, 38]) і $\Delta\sigma(c) \propto c$. Це підтверджується одержаними в роботах [39, 40] експериментальними результатами. Зокрема, у роботі [39] показано, що мікротвердість одержаних методом дугового топлення ВЕСів $(\text{TiZrNbTa})_{100-x}\text{Mo}_x$ ($0 \leq x \leq 20$) лінійно збільшується з концентрацією Мо, що подібне до випадку концентрованого бінарного твердого розчину. У роботі [40] встановлено, що напруження плинності σ ступу $\text{Al}_x\text{HfNbTaTiZr}$ також лінійно зростає зі збільшенням концентрації Алюмінію та може бути описано виразом $\sigma = 1031 + 26,1c$.

У роботах [41, 42] аномально високе атермічне твердорозчинне зміцнення ΔH ($\Delta\sigma$) для багатокомпонентних твердих розчинів пов'язується зі зміною Бюргерсового вектора $\mathbf{b}$ вздовж дислокаційної лінії як за довжиною, так і за напрямом внаслідок появи складової $\Delta\mathbf{b}$, яка є перпендикулярною площині ковзання. Водночас

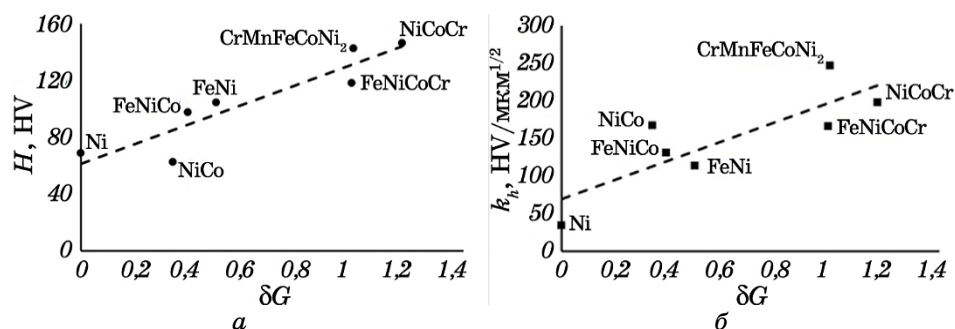


Рис. 4. Залежність параметрів H_0 і k_h від значень δG для СЕСів і ВЕСів з ГЦК-кристалічною ґратницею (за даними [16] та авторів).

Fig. 4. Dependence of parameters H_0 and k_h on the values of δG for MEA and HEA with an f.c.c. crystal lattice (according to Ref. [16] and authors).

значення ΔH пропорційне параметру $(\Delta a/a)G_c$ (де

$$a_c = \sum_i^n c_i a_i, \quad \frac{\Delta a}{a} = \sum_i^n \frac{c_i (a_i - a_c)}{a_c},$$

c_i і a_i — концентрація та параметр кристалічної ґратниці елементу, що входить до стопу, відповідно) і може бути розраховане, як

$$\Delta H = k_h \frac{\Delta a}{a} G_c, \quad (5)$$

де коефіцієнт $k_h \cong 1,5-1,6$.

Оскільки, згідно з [43], перехід від усередненої відносної зміни параметра кристалічної ґратниці $(\Delta a/a)$ до наведеного в табл. 1 середньоквадратичного зміщення атомів із стартових положень δ можливий з коефіцієнтом в 1,25 ($\sqrt{\pi/2}$), то для стопів з табл. 1 проведено аналізу залежності параметрів H_0 і k_h від δG_c . Наведені на рис. 4 залежності свідчать, що, як і у випадку збільшення δ , коефіцієнти H_0 і k_h зі збільшенням δG_c мають тенденцію до зростання. Тобто аномально високе зміцнення СЕСів і ВЕСів напряму залежить від розмірно-модульної невідповідності елементів, що входять до багатокомпонентного твердого розчину.

б) Коефіцієнт k_y (k_h)

У той же час, якщо у порівнянні з чистими металами для багатокомпонентних твердих розчинів поява високих значень зміцнення всередині зерна σ_0 (H_0) може бути пояснена механізмами твердо-розчинного зміцнення, то різке зростання коефіцієнта k_y (k_h) пояс-

нити складніше. Як видно з рис. 2 і рис. 4, k_y і k_h , як і σ_0 і H_0 , зі збільшенням δ і δG мають тенденцію до зростання, але водночас параметри H_0 і σ_0 зростають значно повільніше, ніж k_y і k_h . Наприклад, за зміни δG від 0 (для Ni) до 1,2 (для NiCoCr) H_0 зростає від 68,6 HV до 146,5 HV (в 2,1 рази), а k_h — від 34,3 HV/мкм^{1/2} до 197,3 HV/мкм^{1/2} (в 5,8 разів). Такий ефект свідчить про те, що перешкоди для переміщення дислокацій всередині зерна є менш ефективні, ніж на межі зерен.

Відповідно до класичного моделю нагромадження дислокацій за Голлом [1] і Армстронгом [44], у випадку, коли концентрація напружень внаслідок накопичення дислокацій на межі зерна більша за критичну, джерело дислокацій Франка–Ріда активується в сусіднє зерно та відбувається початкова пластична деформація. Як випливає з робіт [6, 44], напруження, необхідне для приведення в дію зерномежових дислокаційних джерел, а, відповідно, і величина коефіцієнта k_y , визначаються напруженням старту джерела дислокацій в околі меж зерен, енергією дефекту пакування та модулем зсуву.

Так, у роботі [45] припускається, що активація джерел Франка–Ріда пов'язана з поперечним ковзанням дислокацій, а збільшення напруження тертя ґратниці σ_0 і пониження енергії дефектів пакування можуть послабити здатність дислокацій до поперечного ковзання і, як наслідок, до гальмування зародження дислокацій. У той же час, у роботі [25] для стопів системи (CoCrMnNi)_{100-x}Fe_x ($x = 20, 40, 50$ і 60) лінійного зв'язку між енергією дефекту пакування та коефіцієнтом Голла–Петча не виявлено. Як видно з рис. 2, збільшення вмісту Fe приводить до зменшення дисторсій кристалічної ґратниці і, відповідно, до зменшення σ_{0i} і k_y . Окрім того, у роботі вказується, що зменшення k_y може бути пов'язане з нестабільною енергією дефекту пакування (γ_{USFE}): збільшення вмісту Fe в стопі системи (CoCrMnNi)_{100-x}Fe_x приводить до збільшення γ_{USFE} , що, у свою чергу, послаблює межі зерен.

Вплив модуля зсуву G на параметер k_y проілюстровано у наведеному вище виразі (4) з роботи [6]. Цікаво відзначити, що розраховані за виразом (4) значення коефіцієнта β , який, як було відзначено вище, являє собою нормовану характеристику параметра k_y , для багатокомпонентних ГЦК-твердих розчинів значно вищі, ніж для ГЦК-металів і подібні до значень для ОЦК-металів, а іноді і перевищують їх (табл. 4).

Можна зробити висновок, що у порівнянні з перерахованими вище чинниками, які сприяють зміцненню меж зерен у чистих ГЦК-металах, у випадку багатокомпонентних твердих розчинів задіяно додаткові, притаманні лише їм механізми. Аналіза одержаних результатів свідчить, що такими механізмами можуть бути: 1) додаткове легування багатокомпонентних стопів так званою «ко-

ТАБЛИЦЯ 4. Значення коефіцієнта β для багатокомпонентних ГЦК-твердих розчинів і для деяких ГЦК- і ОЦК-металів.**TABLE 4.** Values of coefficient β for f.c.c. multicomponent solid solutions and for some f.c.c. and b.c.c. metals.

Матеріал	b (Å)	$\beta = k_b/(Gb^{1/2})$
Ni ГЦК		0,2 [6]
Cu ГЦК		0,1 [6]
Ta ОЦК		0,7 [6]
V ОЦК		0,5 [6]
FeNiCoCr	2,525 [32]	0,78
FeNiCo	2,524 [32]	0,87
NiCoCr	2,517 [32]	0,9
FeNi	2,533 [32]	0,72
NiCo	2,499 [32]	0,8

рисною домішкою», яка за взаємодії з атомом елементу багатокомпонентного стопу на межах поділу утворює сильний хемічний зв'язок (атоми мають високу ентальпію парноатомової взаємодії); 2) утворення на межах зерен сегрегації одного з власних елементів багатокомпонентного твердого розчину внаслідок перерозподілу атомів за рахунок пікорівневих зміщень.

Щодо першого механізму, то у роботі [27] різке зміцнення меж зерен у стопах $Al_{0,3}CoFeNi$ і $Al_{0,3}CoCrFeNi$ у порівнянні зі стопами $CoFeNi$, $CoCrFeNi$ пов'язується з високою щільністю багатих Ni–Al нанокластерів розміром близько 30 нм, які виникають на основі сильної хемічної взаємодії між цими елементами. Якщо k_y для стопів $CoFeNi$ і $CoCrFeNi$ становить 541 і 684 МПа/мкм^{1/2} відповідно, то для стопів $Al_{0,3}CoFeNi$ і $Al_{0,3}CoCrFeNi$ — 1244 і 1014 МПа/мкм^{1/2}. Зростання k_y пояснюється додатковим напруженням, необхідним для подолання полів когерентних деформацій, що виникають через вказані нанокластери. Водночас спостерігається навіть невелике пониження коефіцієнта σ_0 (157 і 156 МПа для $CoFeNi$ і $CoCrFeNi$ відповідно та 151 і 149 МПа для $Al_{0,3}CoFeNi$ і $Al_{0,3}CoCrFeNi$ відповідно), що свідчить, на нашу думку, скорше про сегрегаційне закріплення дислокаційних джерел, оскільки нанокластери мали б ще підвищувати σ_0 , але таке не спостерігається.

Слід відмітити, що в малолегованих стопах, згідно з концепцією «корисних» домішок [46], стан меж зерен визначається леґувальним елементом, який втілюється в межу зерна. «Корисною» є домішка, яка має сильніший хемічний зв'язок з атомами основного елементу малолегованого стопу у порівнянні з хемічним зв'язком між самими його атомами, а «шкідливою» — та, у якої хемічний зв'язок з атомами основного елементу слабкіший порівняно з хемі-

чним зв'язком між його атомами. Залежно від того, та чи інша домішка є «корисною» або «шкідливою», може відбуватись або збільшення когезії зерен за рахунок часткової ліквідації («заліковування») слабких, розрихлених, несупільних ділянок у межах зерен, або, навпаки, її послаблення. Водночас параметри k_y (k_h) зазнають відповідних змін.

Аналогічно ситуації з малолегованими стопами, «корисною домішкою» для багатокомпонентних твердих розчинів CoFeNi і CoCrFeNi є Al, у результаті легування якою на межах поділу виникає контакт атомів з високою ентальпією парноатомової взаємодії Ni–Al, підвищується міжзеренна міцність і, відповідно, різко зростає k_y .

Другий специфічний і властивий саме багатокомпонентним твердим розчинам механізм зміцнення меж поділу, який пов'язаний з перерозподілом атомів власних елементів, описано у роботі [47]. Навіть за відсутності переважного збагачення меж зерен будь-яким елементом можуть мати місце пікорівневі зміщення атомів різних розмірів, що утворюють межі зерен. Характер і сила міжатомових хемічних зв'язків безпосередньо пов'язані з ентальпією кристалічних ґратниць. Такий процес супроводжуються, наприклад, зміщенням атомів менших розмірів у стислі області, а більших — у розтягнуті. Воднораз щільність меж зерен вирівнюється, їхня енергія понижується (відповідно, зростає міжзеренна міцність), ковзання через такі межі зерен істотно утруднюється і, відповідно, зростає параметр k_y .

На користь дії даного механізму зміцнення меж зерен свідчить значно швидше зростання параметра k_y (k_h) у порівнянні з параметром σ_0 (H_0) зі збільшенням дисторсій кристалічної ґратниці у нелегованих багатокомпонентних твердих розчинах (рис. 2, рис. 4). Також підтвердження наявності такого механізму є наведені у роботі [26] результати досліджень стопів системи CoCrFeNiMo. Показано, що зі збільшенням концентрації Mo параметр k_y зростає від 588 до 1100 МПа/мкм^{1/2}. Такий ефект, разом з підвищеним зміцненням твердого розчину, автори пов'язують зі створенням сегрегації Mo на межі зерен. Тобто маємо ефект зміцнення меж зерен, який зумовлено перерозподілом атомів власних елементів багатокомпонентного твердого розчину.

4. ВИСНОВКИ

1. Аналіза власних і літературних даних свідчить, що у багатокомпонентних (високо- й середньоентропійних) стопах з ГЦК-ґратницею не тільки можливе вже добре відоме аномально високе твердорозчинне зміцнення, яке уможливорює істотно підвищувати значення першого доданку в рівнянні Голла–Петча σ_0 (H_0), але спостерігаються й аномально високі значення другого коефіцієнта рівняння k_y (k_h),

який характеризує спротив меж зерен пластичній деформації.

2. Збільшення усередненої електронної концентрації багатокомпонентного твердого розчину приводить до послаблення сил міжатомової взаємодії і, як наслідок, зменшення коефіцієнтів рівняння Голла–Петча. Наприклад, зі збільшенням електронної концентрації від 8,33 (CrCoNi) до 9 (NiCoCr) параметер H_0 зменшується від 147 до 97 HV, а параметер k_h — від 197 до 131 HV/мкм^{1/2}.

3. Коефіцієнт β (з виразу $k_y = \beta G b^{1/2}$), який, по суті, є нормованою характеристикою k_y , для багатокомпонентних ГЦК-твердих розчинів сягає значень 0,7–0,9, що значно вище, ніж для ГЦК-металів (від 0,1 до 0,2), і подібне (а іноді, й вище) до значень для ОЦК-металів (від 0,2 до 0,7), що свідчить про наявність додаткових механізмів міжзеренного зміцнення багатокомпонентних твердих розчинів у порівнянні з чистими металами.

4. Окрім напруження старту джерела дислокацій в околі меж зерен, енергії дефекту пакування та модуля зсуву матеріалу, що впливають на величину коефіцієнта k_y для чистих ГЦК-металів, чинниками, які сприяють підвищеному зміцненню меж зерен у полікристалічному твердому розчині є:

- сегрегація на межах зерен так званої додаткової «корисної домішки», у результаті чого виникає контакт атомів з високою ентальпією парноатомової взаємодії та підвищується міжзеренна міцність (особливо цікавими у цьому відношенні є дані роботи [27], де додаткове легування стопів CoFeNi і CoCrFeNi Алюмінієм практично не зміцнює твердий розчин, але викликає сильне зерномежеве зміцнення: так, якщо k_y становить 541 і 684 МПа/мкм^{1/2} для стопів CoFeNi і CoCrFeNi відповідно, то для стопів Al_{0,3}CoFeNi і Al_{0,3}CoCrFeNi зростає до 1244 і 1014 МПа/мкм^{1/2} відповідно; той факт, що водночас спостерігається навіть невелике пониження параметра σ_0 , свідчить, на нашу думку, скорше про сегрегаційне закріплення дислокаційних джерел);

- утворення сегрегації одного з власних елементів багатокомпонентного твердого розчину на межах зерен; навіть за відсутності переважного збагачення меж зерен будь-яким додатковим елементом («корисною домішкою») у багатокомпонентному твердому розчині можуть мати місце пікорівневі зміщення атомів, що утворюють межі зерен, а такий процес супроводжується, наприклад, зміщенням атомів менших розмірів у стислі області, а більших — у розтягнуті; водночас щільність меж зерен вирівнюється, їхня енергія понижується, зростає міжзеренна міцність, ковзання через такі межі істотно утруднюється і, відповідно, зростає коефіцієнт k_y .

Характер і сила міжатомових хемічних зв'язків безпосередньо пов'язані з ентальпією парноатомової взаємодії. Так, у роботі [26] зростання коефіцієнта k_y від 588 до 1100 МПа/мкм^{1/2} для стопів системи CoCrFeNiMo зі збільшенням концентрації Mo пов'язується з

утворенням сегрегації Мо на межі зерен.

У цілому, проблема зміцнення меж зерен у багатокомпонентних твердих розчинах заслуговує на подальше більш детальне дослідження, оскільки можна розраховувати на одержання особливо міцних (майже до рівня «теоретичної міцності» або «теоретичної твердості») наноструктурованих станів, наприклад у покриттях і тонких плівках.

ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА—REFERENCES

1. E. O. Hall, *Proc. Phys. Soc.*, **64**, No. 9: 747 (1951).
2. N. J. Petch, *J. Iron and Steel Inst.*, **173**: 25 (1953).
3. J. R. Low, *Properties & Microstructure*, **1**: 163 (1954).
4. D. Tabor, *The Hardness of Metals* (Oxford, UK: Clarendon Press: 1951).
5. S. O. Firstov, T. G. Rogul, and O. A. Shut, *Deformatsiya i Razrushenie Materialov*, **1**: 2 (2015) (in Russian).
6. Z. C. Cordero, B. E. Knight, and C. A. Schuh, *Int. Mater. Rev.*, **61**:495 (2016).
7. S. Ranganathan, *Curr. Sci.*, **85**, No. 5: 1404 (2003).
8. J. W. Yeh, S. K. Chen, S. J. Lin, J. Y. Gan, T. S. Chin, T. T. Shun, C. H. Tsau, and S. Y. Chang, *Adv. Eng. Mater.*, **6**: 299 (2004).
9. Q. He and Y. Yang, *Front. Mater.*, **5**: 1 (2018).
10. L. R. Owen and N. G. Jones, *J. Mater. Res.*, **33**: 2954 (2018).
11. N. L. Okamoto, K. Yuge, K. Tanaka, H. Inui, and E. P. George, *AIP Advances*, **6**: 125008 (2016).
12. S. S. Sohn, A. K. Silva, Y. Ikeda, F. Körmann, W. Lu, W. S. Choi, B. Gault, D. Ponge, J. Neugebauer, and D. Raabe, *Adv. Mater.*, **31**: 1807142 (2019).
13. O. N. Senkov, G. B. Wilks, D. B. Miracle, C. P. Chuang, and P. K. Liaw, *Intermetallics*, **18**: 1758 (2010).
14. E. Aznakayev, Micron - Gamma for Estimation of the Physico-Mechanical Properties of Micro-Materials. *Proceedings of the International Conference 'Small Talk-2003' (San Diego, California, USA)*, p. 8.
15. L. Vegard, *Zeitschrift für Physik*, **5**, No. 1: 17 (1921).
16. Z. Wu, *Temperature and Alloying Effects on the Mechanical Properties of Equiatomic FCC Solid Solution Alloys* (Thesis of Disser. for PhD) (University of Tennessee, USA: 2014).
17. B. Cantor, I. Chang, P. Knight, and A. Vincent, *Mater. Sci. Eng. A*, **375**: 213 (2004).
18. S. J. Sun, Y. Z. Tian, H. R. Lin, X. G. Dong, Y. H. Wang, Z. J. Zhang, and Z. F. Zhang, *Mater. Des.*, **133**: 122 (2017).
19. W. H. Liu, Y. Wu, J. Y. He, T. G. Niehband, and Z. P. Lua, *Scr. Mater.*, **68**: 526 (2013).
20. F. Otto, A. Dlouhý, C. Somsen, H. Bei, G. Eggeler, and E. P. George, *Acta Mater.*, **61**: 5743 (2013).
21. W. Lu, X. Luo, Y. Yang, and B. Huang, *Mater. Chem. Phys.*, **251**: 123073 (2020).
22. S. S. Sohn, A. K. Silva, Y. Ikeda, F. Kormann, W. Lu, W. S. Choi, B. Gault, D. Ponge, J. Neugebauer, and D. Raabe, *Adv. Mater.*, **31**: 1 (2019).
23. M. Schneider, F. Werner, D. Langenkämper, C. Reinhart, and G. Laplanche,

- Metals*, **9**: 84 (2019).
24. S. Yoshida, T. Bhattacharjee, Yu Bai, and N. Tsuji, *Scr. Mater.*, **134**: 33 (2017).
 25. I. Ondicho, B. Alunda, and N. Park, *Intermetallics*, **136**: 2 (2021).
 26. J. Li, K. Yamanaka, Y. Zhang, T. Furuhashi, G. Cao, J. Hu, and A. Chiba, *Mater. Res. Lett.*, **12**, No. 6: 399 (2024).
 27. A. Jagetiaa, M. S. K. K. Y. Nartua, S. Dasaria, A. Sharmaa, B. Gwalania, and R. Banerjee, *Mater. Res. Lett.*, **9**, No. 5: 213 (2021).
 28. http://en.wikipedia.org/wiki/Atomic_radii_of_the_elements;
http://en.wikipedia.org/wiki/Elastic_properties_of_the_elements
 29. R. L. Fleischer and W. R. Hibbard, *Conference on Relation of Structure to Mechanical Properties of Metals* (Teddington: National Physical Laboratories: 1964), p. 262.
 30. V. F. Gorban, N. A. Krapivka, S. A. Firstov, and D. V. Kurilenko, *Electron Microscopy and Strength of Materials*, **25**: 8 (2019) (in Russian).
 31. Z. G. Wu, Y. F. Gao, and H. B. Bei, *Acta Mater.*, **120**: 108 (2016).
 32. I. Toda-Caraballo and P. E. Rivera-Díaz-del-Castillo, *Acta Mater.*, **85**: 14 (2015).
 33. C. Varvenne, A. Luque, and W. A. Curtin, *Acta Mater.*, **118**: 164 (2016).
 34. S. Yoshida, T. Ikeuchi, T. Bhattacharjee, Yu Bai, A. Shibata, and N. Tsuji, *Acta Mater.*, **171**: 201 (2019).
 35. S. O. Firstov and T. G. Rogul, *Prog. Phys. Met.*, **25**, No. 3: 545 (2024).
 36. R. A. Labusch, *Phys. Stat. Sol.*, **41**: 659 (1970).
 37. P. Haasen, *Mechanical Properties of Solid Solutions. Physical Metallurgy. Vol. 3 (Fourth, Revised and Enhanced Edition)* (Eds. R. W. Cahn and P. Haasen) (Elsevier: 1996), Ch. 23, p. 2009.
 38. N. F. Mott and F. R. N. Nabarro, *Report of a Conference on the Strength of Solids* (London: The Physical Society: 1948).
 39. S.-P. Wang and J. Xua, *Intermetallics*, **95**: 59 (2018).
 40. C.-M. Lin, C.-C. Juan, C.-H. Chang, C.-W. Tsai, and J.-W. Yeh, *J. Alloys Comd.*, **624**: 100 (2015).
 41. S. A. Firstov, T. G. Rogul', N. A. Krapivka, S. S. Ponomarev, V. N. Tkach, V. V. Kovylyayev, V. F. Gorban', and M. V. Karpets, *Russian Metallurgy (Metally)*, **2014**, No. 4: 285 (2014).
 42. S. A. Firstov, T. G. Rogul', N. A. Krapivka, S. S. Ponomarev, V. V. Kovylyayev, N. I. Danilenko, N. D. Bega, V. I. Danilenko, and S. I. Chugunova, *Powder Metall. Met. Ceram.*, **55**: 225 (2016).
 43. https://studme.org/1258042620681/statistika/srednee_kvadraticheskoe_otklonenie
 44. R. W. Armstrong, *Acta Metall.*, **16**: 347 (1968).
 45. G.-D. Liu, X.-M. Luo, J. P. Zou, and B. Zhang, *Mater. Charact.*, **206**: 113419 (2023).
 46. S. O. Firstov, T. G. Rogul, V. L. Svyetchnikov, and C. M. Dub, *Fiz.-Him. Mekhanika Materialiv (FHMM)*, **42**, No. 1: 113 (2006).
 47. S. O. Firstov, T. G. Rogul, and O. A. Shut, *Powder Metall. Met. Ceram.*, **3–4**: 161 (2018).

PACS numbers: 06.60.Vz, 61.72.Ff, 62.20.mm, 62.20.Qp, 68.35.Gy, 81.20.Vj, 81.40.Pq

Performance of Double-Side Friction Stir Welded AA7075 Aluminium Alloy

V. Kiran Kumar^{*,**}, K. V. Durga Rajesh^{*}, S. R. Koteswara Rao^{***},
T. Srinivasa Rao^{****}

^{*}*Department of Mechanical Engineering,
Koneru Lakshmaiah Education Foundation,
522 302 Vaddeswaram,
Andhra Pradesh, India*

^{**}*Department of Mechanical Engineering,
Vasireddy Venkatadri Institute of Technology,
522 508 Nambur,
Guntur, Andhra Pradesh, India*

^{***}*Department of Mechanical Engineering,
Sri Sivasubramaniya Nadar College of Engineering,
603 110 Chennai,
Tamil Nadu, India*

^{****}*Cornerstone Academy Private Limited,
600 129 Chennai,
Tamil Nadu, India*

Nowadays, the automotive industry is increasingly emphasizing lightweight structures to enhance fuel efficiency, vehicle performance and comply with emission regulations. Traditionally, reducing steel-sheet thickness and boosting strength has been the go-to method for weight reduction, but this approach often compromises panel stiffness. To address the same, there is a growing interest in replacing steel with lighter materials like aluminium, which offer comparable structural properties. AA7075, an aluminium 7000 series alloy with high strength, prepared with precipitation hardening, is one

Corresponding author: V. Kiran Kumar
E-mail: kiran.rlwc@gmail.com

Citation: V. Kiran Kumar, K. V. Durga Rajesh, S. R. Koteswara Rao, and T. Srinivasa Rao, Performance of Double-Side Friction Stir Welded AA7075 Aluminium Alloy, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **47**, No. 9: 973–982 (2025), DOI: [10.15407/mfint.47.09.0973](https://doi.org/10.15407/mfint.47.09.0973)

© 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>)

alternative. However, it is regarded to be difficult to join 7075 plates by conventional fusion-welding methods. Friction stir welding, being a solid-state joining process, is proved as a viable technique to join successfully these high-strength alloys, in particular, AA7075. However, the friction stir welding causes reductions in weld properties, and the reduction is more pronounced in thick section welds. Double-side friction stir welding is considered as one of the possible solutions to address the problem of weld-property reductions. In the present study, 6.35 mm-thick AA7075-T651 plates are friction stir welded from both sides. Mechanical properties of the welded joints are evaluated using tensile tests as per ASTM B557 standards and hardness tests. Furthermore, the weld microstructures are also examined using optical microscopy. Higher hardness values occur in weld nugget, and the heat-affected zone records lower hardness values. The weld zone has exhibited joint efficiency of 67% in terms of yield strength, and the tensile fractures are found to take place in the weld nugget. Weld nugget region of friction stir weld exhibits fine equiaxed, recrystallized grains, while heat-affected zone is seen with marginal grain growth.

Key words: double-side friction stir welding, aluminium alloy 7075, weld microstructure, tensile properties, hardness survey.

Автомобільна промисловість сьогодні все більше потребує легких конструкцій для підвищення ефективності використання палива, продуктивності автомобілів і відповідності нормам викидів. Традиційно основним методом зниження ваги та підвищення міцності було зменшення товщини крицевого листа, але цей підхід часто знижує жорсткість панелей. Для вирішення цієї проблеми було запропоновано замінити криці легшими матеріалами, такими як алюміній, які демонструють порівнянні структурні властивості. AA7075, алюмінієвий стоп серії 7000 з високою міцністю, одержаний методом дисперсійного гартування, є однією з альтернатив. Однак вважається, що з'єднання пластин 7075 звичайними методами зварювання топленням є складним. Зварювання тертям з перемішуванням, що є процесом з'єднання у твердому стані, виявилось життєздатною технікою для успішного з'єднання цих високоміцних стопів, зокрема AA7075. Однак такий спосіб призводить до погіршення властивостей зварювання, і це зниження більш виражене у товстих зварних швах. Двостороннє зварювання тертям з перемішуванням вважається одним з можливих рішень для розв'язання проблеми зниження властивостей зварювання. У даній роботі пластини AA7075-T651 товщиною у 6,35 мм були зварені тертям з перемішуванням з обох боків. Механічні властивості зварних з'єднань оцінювали за допомогою випробувань на розтяг відповідно до стандартів ASTM B557 та випробувань на твердість. Окрім того, мікроструктуру зварного шва досліджували також за допомогою оптичної мікроскопії. Вищі значення твердості спостерігаються у місці зварювання, а зона термічного впливу має нижчі значення твердості. Зона зварювання продемонструвала ефективність з'єднання у 67% з точки зору межі плинності, і було виявлено, що в зварному шві відбуваються розривні руйнування. Область зварного шва, одержаного тертям з перемішуванням, має дрібні рівновісні, рекристалізовані зерна, тоді як у зоні термічного впливу

відбувається незначний ріст зерен.

Ключові слова: двостороннє зварювання тертям з перемішуванням, алюмінієвий сплав 7075, мікроструктура шва, властивості під час розриву, дослідження твердості.

(Received 17 April, 2025; in final version, 30 August, 2025)

1. INTRODUCTION

The 7xxx aluminium alloys stand out for their heat treatability and ability to offer the highest strengths among all aluminium alloys. Their remarkable strength-to-weight ratio and corrosion resistance have made them a staple in various aerospace and structural applications. However, joining these high-strength aluminium alloys using traditional fusion welding techniques presents challenges due to their high thermal conductivity, which often leads to weld defects such as porosity and solidification cracking. The dendrite structure formed during conventional welding also contributes to a significant reduction in mechanical properties [1–3].

Specifically, AA7075 sheet and plate products find extensive use in automotive industry where a balance of high strength, moderate toughness, and corrosion resistance is crucial. Aluminium and magnesium have densities of $2.7 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ and $1.74 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$, respectively, significantly lower than steel ($7.86 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$). However, aluminium can face availability issues for high-volume production. Therefore, a strategic blend of aluminium and magnesium, coupled with advanced joining techniques like friction stir welding, emerges as a promising solution for next-gen automobile applications. While these alloys are typically considered non-weldable using commercial processes and are often assembled using riveted construction, the advent of Friction Stir Welding (FSW) technology has provided a viable alternative, particularly, for welding high-strength aluminium alloys compared to traditional fusion techniques.

FSW is a solid-state, hot-shearing process well suited for joining nonferrous metals and alloys, offering notable advantages such as lower heat generation, absence of melting, reduced defects, and minimal distortion [4–8]. This process has gained traction in industries like automotive and aerospace for producing sound joints in high-strength aluminium alloys. However, improper welding parameters during FSW can lead to defects and compromise the mechanical properties of the joints [9].

During FSW, a non-consumable rotating cylindrical tool with a shoulder and threaded pin plunges into the butting surface of rigidly clamped plates placed on a backing plate. Welding occurs through friction-induced heat between the tool and plates, resulting in severe

plastic deformation and material flow as the tool moves along the welding direction. The weld consists of several zones, including the heat-affected zone (HAZ), thermomechanically affected zone (TMAZ), and dynamically recrystallized zone known as the weld nugget (WN). The fine grain structure in the centre of the weld region significantly influences the mechanical properties [10, 11].

Despite FSW effectiveness in joining high-strength alloys like AA7075, it can lead to reductions in weld properties, particularly noticeable in thicker welds [12, 13]. Double-side friction stir welding has emerged as a potential solution to mitigate these weld property reductions [14]. In the present study, 6.35 mm-thick AA7075-T651 plates were subjected to double-side friction stir welding, followed by a thorough evaluation of mechanical properties and examination of weld microstructures.

2. EXPERIMENTAL PROCEDURE

In the current study, 6.35 mm-thick plates of AA7075-T651 alloy were used, having a composition of Al-5.6% Zn, 2.5% Mg, 1.6% Cu, 0.23% Cr, and 0.08% Fe by weight. These plates were cut and machined into 110 mm-width and 200 mm-length coupons. To perform friction stir welding, an appropriate tool made of M2 grade tool steel with a taper threaded pin profile was employed, featuring specific dimensions such as a 3.5 mm-pin length, 6 mm-pin major diameter, 3 mm-pin minor diameter, 15 mm-shoulder diameter, and a 1.5 mm pitch of threads, as illustrated in Fig. 1.

Through a series of rigorous trials, optimal welding parameters were determined to achieve flawless welds, including a pin rotational speed of 1000 rpm, a pin travel speed of 250 mm/min, and a 1.5° tilt angle between the FSW tool and the plates that are joined. Double-side friction stir welding (DS FSW) was performed sequentially on a vertical milling machine. The second pass (side 2) was welded after completing the first pass (side 1), with the advancing side (AS) of side 1 intentionally aligned to become the retreating side (RS) of side 2. The welded joints are presented in Fig. 2.

For microstructural analysis, advanced optical microscopy



Fig. 1. Image of the tool used for friction stir welding trials.

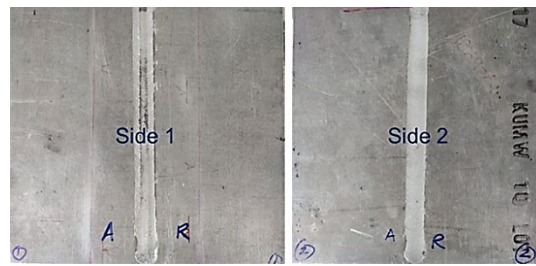


Fig. 2. Double side friction stir welded joint showing the weld region on both sides of the joint.

techniques were employed. Carefully prepared samples from the welds underwent a polishing process using various emery papers starting from 800 through 1200 grit size, culminating in final polishing using diamond compound (1 micron particle size) in a high-precision single disk polishing machine. These polished samples were then etched using standard Keller's reagent (comprising 5 ml HNO_3 , 2 ml HF, 3 ml HCl, and 190 ml distilled water) to unveil the intricate microstructures within the welds. Fractured surfaces of tensile-tested specimens were also examined using scanning electron microscopy (SEM). Transmission electron microscopy (TEM) specimens were extracted from the parent metal and the weld nugget region of double-side friction stir weld using electrical discharge machining (EDM). Initial sample thinning was performed manually at low speeds to minimize thermal effects. Final thinning was achieved through electrolytic polishing using a solution of nitric acid in methanol. TEM studies were conducted using a JEM-2100 transmission electron microscope operating at 200 kV.

Transverse tensile specimens, in compliance to the stringent ASTM B557 standards, were meticulously prepared from the welds in their as-welded state. Room-temperature tensile tests were conducted using an advanced universal tensile testing machine. Hardness testing was carried out by Vickers microhardness tester. The readings were considered at the mid-thickness of the joint. Each indentation was taken with the spacing of 0.5 mm between adjacent measurements, at a load of 200 g and for a dwell time of 10 s each.

3. RESULTS AND DISCUSSION

3.1. Tensile Properties

The outcomes of the tensile tests are presented in Table 1. It is evident that friction stir welding led to a decrease in strength values compared to the unaltered base material. The yield strength, tensile strength and percent elongation values of the welded joint were found to be 360

MPa, 435 MPa and 7, respectively. The joint efficiency, calculated based on yield strength, was determined to be 67%. Moreover, each of the three weld samples experienced fracture at the weld nugget in a 45° shear mode, as depicted in Fig. 3. Fracture surface of the tensile tested samples is shown in Fig. 4. It was realized that tensile fractures occur in ductile mode as fine dimples can be observed.

TABLE 1. Results of transverse tensile testing (average of three tests).

Parameter	Base material	DS FS weld
Yield strength (0.2% proof) (MPa)	539	360
Ultimate tensile strength (MPa)	609	435
Elongation (%)	13	7
Joint efficiency in terms of YS (%)	—	67
Fracture location	—	WN

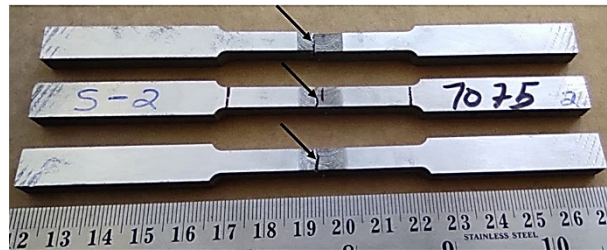


Fig. 3. Tensile fractures of double-side friction stir welded joint of AA7075 (arrowhead shows failure location).

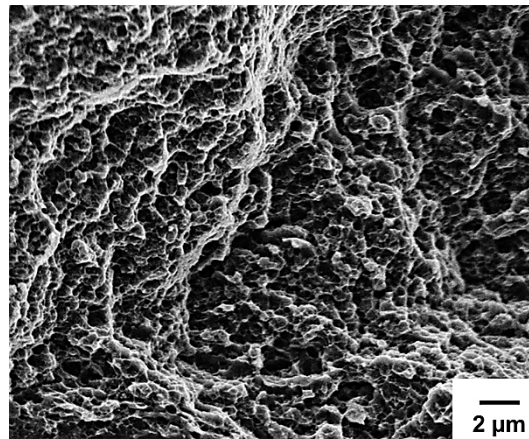


Fig. 4. SEM image exhibiting the fracture mode of the tensile-tested specimens.

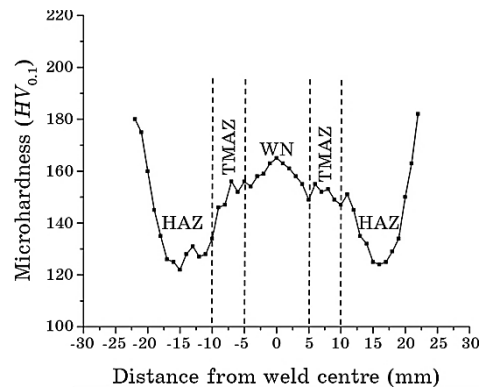


Fig. 5. Microhardness profile of the double-side friction stir welded joint.

3.2. Hardness Survey

Microhardness curve drawn from the readings obtained with 0.5 mm-spacing is presented in Fig. 5. As can be clearly seen, hardness profile was a typical 'W' shaped curve showing higher hardness in the weld nugget region and lower hardness in the heat-affected zone. The reduced grain size due to recrystallization of the material in the weld nugget could be the reason for higher hardness in the region. However, the high hardness could not show any effect on tensile strength of the material since all the tensile samples broke in the WN region itself. Increased hardness tackles the challenges associated with steel and contributes to further reducing vehicle weight.

3.3. Optical Microscopy

In Figure 6, the macrograph showcasing a double-side friction stir welded AA7075, highlighting a flawless weld with no discernible defects. The image clearly delineates various distinct weld zones such as the WN, the TMAZ, and the HAZ.

Figure 7 represents the micrographs depicting the parent material and the corresponding weld zones. Figure 7, *a* unveils the microstructure of parent metal, characterized by large elongated pancake-shaped grains, indicative of a hot rolled structure. Contrarily, Fig. 7, *b* reveals the microstructure of weld nugget, showcasing a fine and equiaxed grain formation resulting from recrystallization. The recrystallized fine grain structure could be the reason for the higher hardness in the weld nugget as the same is typical in case of friction stir welded aluminium alloys. Figure 7, *c* provides insight into the thermo-mechanically-affected zone, displaying a highly deformed grain structure, a consequence of the thermal and

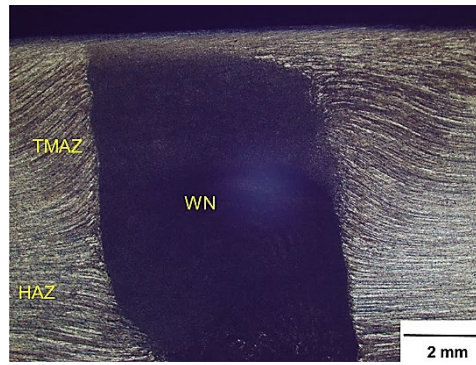


Fig. 6. Cross section of the weld showing various weld zones of double-side friction stir welded AA 7075.

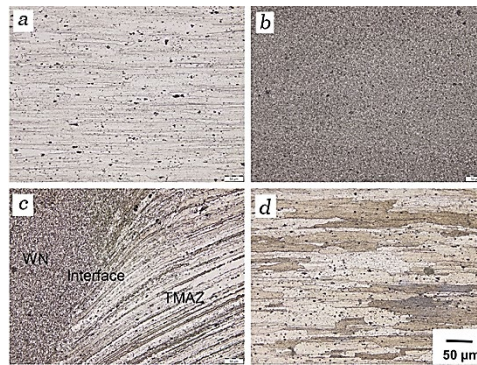


Fig. 7. Microstructures of the weld joint: *a*) parent metal; *b*) weld nugget; *c*) WN-TMAZ interface; *d*) HAZ.

mechanical effects of welding process. A defect free, clear interface zone of TMAZ and WN can also be seen in the same, which is an indication of solid weld joint between the parent work pieces. Finally, Fig. 7, *d* presents the heat-affected zone micrograph, which mirrors the grain structure of the parent metal, but with noticeable grain growth attributed to the heat input during welding.

3.4. Transmission Electron Microscopy

Figure 8 presents the characteristic precipitate morphology of AA7075 parent material in the T651 ageing condition and the weld nugget of the double side friction stir welded joint. As evident in Fig. 8, *a*, the parent metal contains two distinct types of strengthening precipitates, differentiated by size and morphology, consistent with

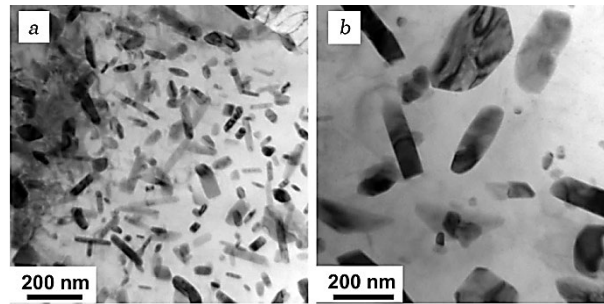


Fig. 8. Transmission electron microscopy images: a) parent metal; b) weld nugget.

prior reports by Wert [15] and Lorimer [16]. The first group comprises larger precipitates (50–80 nm), while the second consists of finer particles (20–25 nm). Wert [15] identified the larger precipitates as an isomorphous solid solution of MgZn_2 and MgAlCu , denoted as $\text{Mg}(\text{Zn}_2, \text{AlCu})$. In contrast, Lorimer [16] characterized them as $\text{Mg}_{32}(\text{Al}, \text{Zn})_{49}$ with a b.c.c. crystal structure. Thus, these precipitates may correspond to either phase. The presence of these strengthening precipitates, formed during deformation and T651 ageing, contributes to the base-material ultimate tensile strength of ≈ 600 MPa, *i.e.*, significantly higher than the ≈ 200 MPa observed in the annealed condition.

Figure 8, *b* presents the TEM micrograph of the weld nugget region in double-side friction stir welded joints. The welding thermal cycles, typically exceeding the solution temperature while remaining below the base-metal melting point, induced dissolution of strengthening precipitates in the weld nugget. However, TEM studies revealed partial re-precipitation and subsequent coarsening of some strengthening precipitate particles, attributable to favourable post-weld cooling rates. The dissolution and coarsening of strengthening precipitates could be considered responsible for tensile fractures in the weld nugget.

4. CONCLUSIONS

The conclusions drawn from the experiments on the FSW joint of AA7075 alloy samples are as follow.

1. AA7075 alloy 6.35 mm-thick plates can be successfully welded using friction stir welding from both sides.
2. The nugget region of the welded joint exhibited fine equiaxed recrystallized grains, while heat affected zone exhibited no change in grain structure excepting marginal grain growth.

3. Higher hardness values occurred in weld nugget and heat affected zone recorded lower hardness values.
4. The weld exhibited joint efficiency of 67% in terms of yield strength and the tensile fractures occurred in the weld nugget.

REFERENCES

1. M. B. D. Ellis and M. Strangwood, *Mater. Sci. Technol.*, **12**, Iss. 11: 970 (1996).
2. S. W. Williams, *Air Space Eur.*, **3**: 64 (2001).
3. M. Ericsson and R. Sandstrom, *Int. J. Fatigue*, **25**: 1379 (2003).
4. T. Srinivasa Rao, G. Madhusudhan Reddy, and S. R. Koteswara Rao, *Trans. Nonferrous. Met. Soc. China*, **25**, No. 6: 1170 (2015).
5. T. Srinivasa Rao, G. Madhusudhan Reddy, G. Srinivasa Rao, and S. R. Koteswara Rao, *Int. J. Mater. Res.*, **105**, Iss. 4: 375 (2014).
6. K. Thamilarasan, S. Rajendraboopathy, G. Madhusudhan Reddy, T. Srinivasa Rao, and S. R. Koteswara Rao, *Mater. Test.*, **58**, Nos. 11–12: 932 (2016).
7. C. G. Rhodes, M. W. Mahoney, W. H. Bingel, R. A. Spurling, and C. C. Bampton, *Scr. Mater.*, **36**: 69 (1997).
8. M. W. Mahoney, C. G. Rhodes, J. G. Flintoff, R. A. Spurling, and W. H. Bingel, *Metall. Mater. Trans. A*, **29**: 1955 (1998).
9. R. S. Mishra and Z. Y. Ma, *Mater. Sci. Eng. R*, **50**, Iss. 1–2: 1 (2005).
10. T. Srinivasa Rao, G. Madhusudhan Reddy, and S. R. Koteswara Rao, *La Metall. Ital.*, **1**, No. 5: 29 (2016).
11. T. Srinivasa Rao, G. Madhusudhan Reddy, and S. R. Koteswara Rao, *Mater. Test.*, **59**, No. 2: 155 (2017).
12. T. Srinivasa Rao, M. Selvaraj, S. R. Koteswara Rao, and T. Ramakrishna, *Materialwiss. Werkstofftech.*, **52**: 308 (2021).
13. T. Srinivasa Rao, S. R. Koteswara Rao, and G. Madhusudhan Reddy, *Materialwiss. Werkstofftech.*, **49**: 851 (2018).
14. V. Kiran Kumar, K. V. Durga Rajesh, S. R. Koteswara Rao, T. Ramakrishna, and T. Srinivasa Rao, *Metall. Res. Technol.*, **121**, No. 107: 1 (2024).
15. J. A. Wert, *Scr. Mater.*, **15**, No. 4: 445 (1981).
16. G. W. Lorimer, *Precipitation Processes in Solids* (Eds. K. C. Russell and H. I. Aaronson) (Warrendale, PA: 1978).

PACS numbers: 06.60.Vz, 07.05.Mh, 46.55.+d, 52.77.Fv, 62.20.Qp, 62.25.-g, 81.20.Vj

Modelling of Weld Microhardness Using an Artificial Neural Network

A. Bouras*, M. Bouziane**, K. Digheche***, S. Derfouf****, M. Aouragh*****

**Mohamed Khider University,
Université de Biskra,
BP 145 RP 07000 Biskra, Algeria*

***LAHE Laboratory, Mohamed Khider University,
Université de Biskra,
BP 145 RP 07000 Biskra, Algeria*

****LPCMA Laboratory, Mohamed Khider University,
Université de Biskra,
BP 145 RP 07000 Biskra, Algeria*

*****University of Batna,
2-53 Road of Constantine, Fesdis,
05078, Batna, Algeria*

******LGM Laboratory, Mohamed Khider University,
Université de Biskra,
BP 145 RP 07000 Biskra, Algeria*

The aim of this paper is about modelling microhardness in function of welding speed and position around the welded joint. The obtained model is then able to predict this characteristic without need of further experiments.

Key words: welding, neural network, microhardness.

Метою цієї роботи є моделювання мікротвердості залежно від швидкості зварювання та положення навколо зварного з'єднання. Одержаний модель здатний передбачити цю характеристику без необхідності подальших експериментів.

Corresponding author: Tesfik Mohamed Bouziane
E-mail: tbouziane@gmail.com

Citation: A. Bouras, M. Bouziane, K. Digheche, S. Derfouf, and M. Aouragh, Modelling of Weld Microhardness Using an Artificial Neural Network, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, 47, No. 9: 983–988 (2025), DOI: [10.15407/mfint.47.09.0983](https://doi.org/10.15407/mfint.47.09.0983)

© 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>)

Ключові слова: зварювання, нейронна мережа, мікротвердість.

(Received 16 September, 2024; in final version, 4 June, 2025)

1. INTRODUCTION

Welding is a process that plays an important role in industrial field [2]. We find welding in uncountable domains. Studying of welding process and understanding its features is of big interest.

There are different parameters that can influence welding properties such as metal type, speed of welding. It is difficult to find mathematically a model for such process. Artificial neural network is chosen as solution to find a model describing relations between the studied characteristics.

Microhardness (and subsequently mechanical resistance) along metal and weld joint is an important characteristic that are studied in a welding process [3, 4]. Understanding those characteristics could help in predicting the behaviour of weld in the first step of designing a structure before passing to realization phase.

The metal BS2 is chosen for this study due to its important role in industry and thus economy, this study contributes to the security, economy and industry.

2. EXPERIMENTAL TEST

2.1. Arc Welding

First, the metal is prepared in four samples of length 8 mm. Each sample is welded in different speeds (30, 35, 40, 45 mm/min). The obtained samples are then prepared for the laboratory tests.

2.2. Laboratory Test

Each sample undergoes a series of test of microhardness. The points are chosen around the weld and distances are taken in the length of the piece symmetrical to the centre welded joint.

2.2.1. Microhardness Test

The microhardness is measured at different points along the sample [3], passing through the different regions (base metal BM, fusion zone ZF, and thermally affected zone ZAT). The obtained results are shown in figure (Fig. 1).

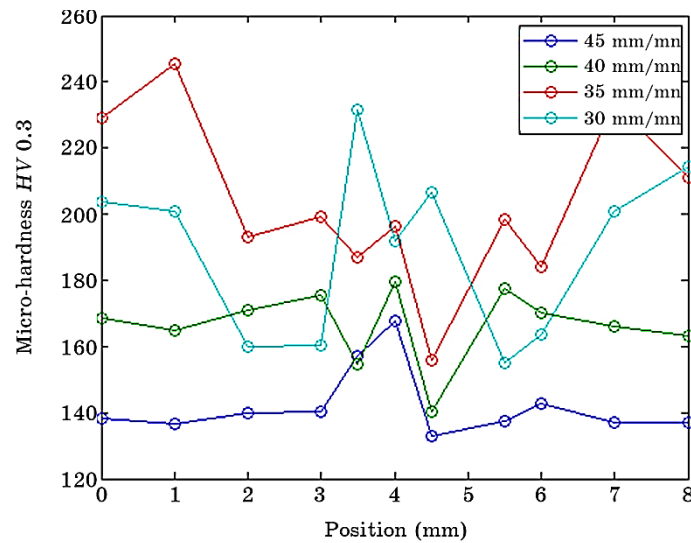


Fig. 1. Microhardness versus distance for different welding speeds.

From the above results, it is clear that microhardness curves are highly non-linear and are therefore difficult to find simple models to represent the evolution. This leads us to choose the artificial neural network as a tool to predict the above values as a function of welding speed and distance.

3. ARTIFICIAL NEURAL NETWORK

Artificial neural networks (ANN) are biologically inspired [2, 6]. They are used in many fields due to their features. ANNs are composed of

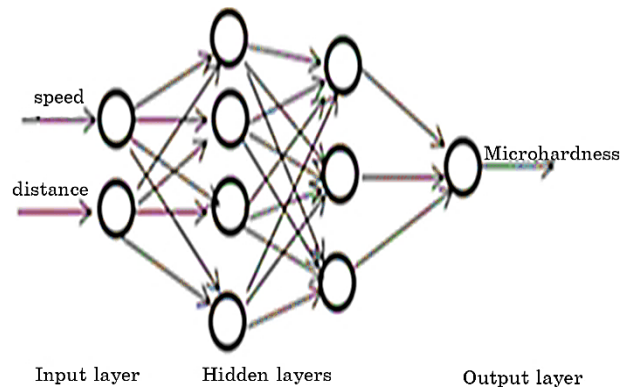


Fig. 2. ANN architecture.

elements (neurons) that are interconnected to form a neural network. The advantage of the use of ANN for prediction is that they are able to learn from examples only [5] the trained network is then able to predict values even for nonlinear process.

3.1. The Proposed Neural Model

We use a feed-forward neural network with two inputs (speed, distance) and one output (microhardness).

The first problem to solve is the number of layers and neurons in each layer. After tests we choose a feed forward ANN with 2 hidden layers and (8, 3) neurons.

3.2. ANN Training

Once the ANN designed, it should be trained. Experimental data are used to establish neural network, which are able to predict the Vickers microhardness [1].

The database is divided randomly in 3 parts: two thirds for training, third for testing, and third for validation. The results are shown in figure (Fig. 3).

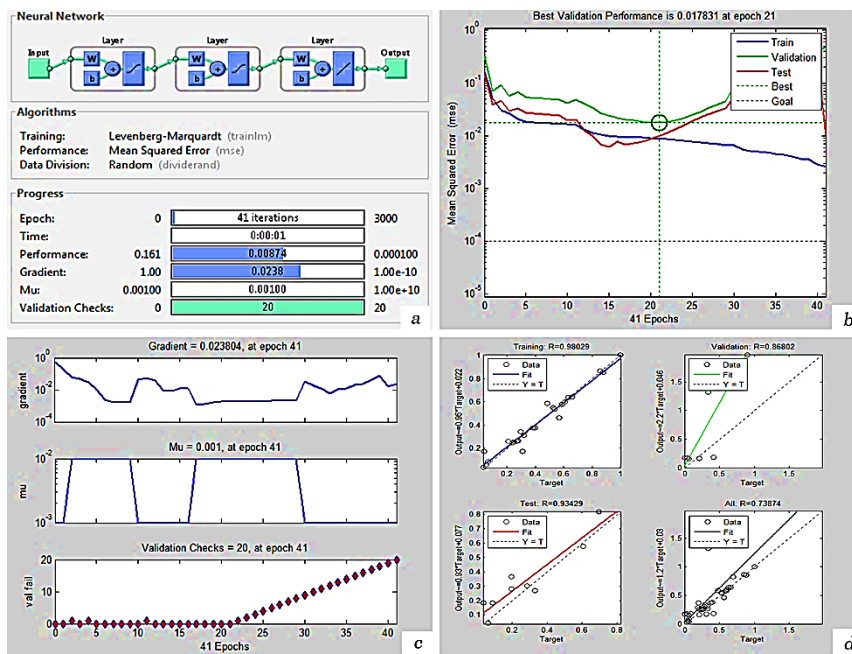


Fig. 3. ANN training, test and validation.

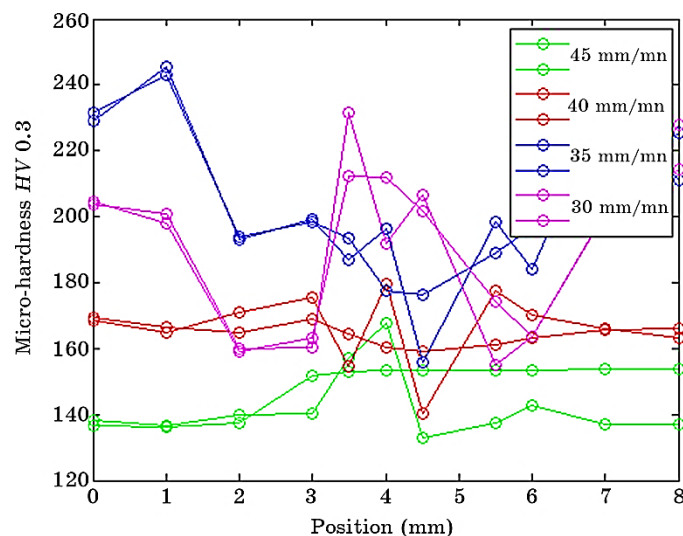


Fig. 4. Results calculated by the ANN model and experiments.

4. RESULTS AND DISCUSSION

From the results, it is clear that the obtained neural network gives good results with an overall correlation coefficient $R = 0.9220$ and a mean square error $MSE = 0.0108$ (Fig. 4).

The difference between experimental data and predicted ones can be reduced and the results could be improved by adding more experiments to database with more accurate devices.

5. CONCLUSION

As the correlation coefficient R and the mean square error MSE are good, the obtained neural network can be used as a model to predict the microhardness values for any speed or position around the weld joint. This feature of trained ANN allow user to use it as a model that predict microhardness along the welded metal without any further experiments.

REFERENCES

1. V. M. Dehabadi, S. Ghorbanpour, and G. Azimi, *J. Cent. South University*, **23**: 2146 (2016).
2. H. Ates, B. Dursun, and E. Kurt, *Scientia Iranica B*, **23**, No. 2: 609 (2016).
3. Z. Balalan and Ö. Ekinici, *Int. J. Innovative Eng. Applications*, **3**, No. 1: 15 (2019).

4. D. Min, J. Shen, S. Lai, and J. Chen, *Mater. Characterization*, **60**, No. 12: 1583 (2009).
5. Dr. K. Brahma Raju, N. Harsha, and V. K. Viswanadha Raju, *Int. J. Eng. Research & Technology (IJERT)*, **1**, No. 9: 1 (2012).
6. N. D. Ghetiya and K. M. Patel, *Proc. Technology*, **14**: 274 (2014).
7. Z. Boumerzoug, C. Derfouf, and T. Baudin, *Engineering*, **2**, No. 7: 502 (2010).

PACS numbers: 52.77.Dq, 61.43.Gt, 62.20.Qp, 81.15.Pq, 81.16.Pr, 81.40.Pq, 82.45.Xy

Структура та властивості ПЕО-покриттів, одержаних на стопі Д16Т за різних електричних параметрів і попереднього ультразвукового ударного оброблення

Б. М. Мордюк, Л. Я. Роп'як*, В. С. Витвицький*, Н. О. Піскун,
В. Ю. Малінін

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

**Івано-Франківський національний технічний університет нафти і газу,
вул. Карпатська, 15,
76019 Івано-Франківськ, Україна*

Проведено модифікування поверхні алюмінійового стопу Д16Т за допомогою плазово-електролітичного оксидування (ПЕО) за різних величин густини струму i та швидкості подачі електроліту v . З огляду на максимальну мікротвердість і мінімальне зношування ПЕО-покриття визначено оптимальні параметри процесу ($i = 4 \text{ А/дм}^2$ і $v = 80 \text{ см/с}$). Із цими параметрами проведено комбіноване оброблення поверхні стопу Д16Т із попереднім ультразвуковим ударним обробленням (УЗУО) та фінішним ПЕО. Методом растрової електронної мікроскопії досліджено загальну поруватість, розмір пор і їхній розподіл по товщині ПЕО-покриттів у залежності від величин густини застосованого струму, швидкості подачі електроліту й УЗУО.

Corresponding author: Bohdan Mykolayovych Mordyuk
E-mail: mordyuk@imp.kiev.ua

*G. V. Kurdyumov Institute for Metal Physics, N.A.S. of Ukraine,
36 Academician Vernadsky Blvd., UA-03142 Kyiv, Ukraine
*Ivano-Frankivsk National Technical University of Oil and Gas,
15 Karpatska Str., UA-76019 Ivano-Frankivsk, Ukraine*

Citation: B. M. Mordyuk, L. Ya. Rop'yak, V. S. Vytvyts'kyi, N. O. Piskun, and V. Yu. Malinin, Structure and Properties of Plasma–Electrolytic-Oxidation Coatings Obtained on Д16Т Alloy under Different Electrical Parameters and Prior Ultrasonic Impact Treatment, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **47**, No. 9: 989–1002 (2025). DOI: [10.15407/mfint.47.09.0989](https://doi.org/10.15407/mfint.47.09.0989)

© 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>)

Показано, що зростання мікротвердості HV ($\cong 22$ ГПа) та зменшення зношування W ($\cong 0,18$ г) УЗУО + ПЕО-покриття склали $\cong 3\text{--}5\%$ в порівнянні з ПЕО без УЗУО, що пов'язане зі зменшенням поруватості поверхневого шару покриття товщиною у 40 мкм (у 3,5 рази) та шару біля інтерфейсу між покриттям і поверхнею зразка Д16Т (у 4,5 рази), а також зменшенням розмірів і більш рівномірним розподілом пор по товщині покриття.

Ключові слова: плазмове-електролітичне оксидування, ультразвукове ударне оброблення, покриття, поруватість, мікротвердість, зношування.

The surface of the aluminium Д16Т alloy is modified using plasma-electrolytic oxidation (PEO) at different current densities i and electrolyte-flow rates v . Taking the maximum microhardness and minimum wear of the PEO coating into account, the optimal process parameters are determined ($i = 4$ A/dm² and $v = 80$ cm/s). With these parameters, a combined surface treatment of the Д16Т alloy is carried out with preliminary ultrasonic impact treatment (UIT) and finishing PEO. The total porosity, pore size, and their distribution over the thickness of the PEO coatings are investigated using the scanning electron microscopy method, depending on the applied current densities, electrolyte feed rates, and UIT. As shown, the increase in microhardness HV ($\cong 22$ GPa) and the decrease in wear W ($\cong 0.18$ g) of the UIT + PEO coating amount to $\cong 3\text{--}5\%$ as compared to those for the PEO coating produced without UIT. This is associated with a decrease in the porosity of the coating-surface layer of 40 μ m thick (by 3.5 times) and the layer near the interface between the coating and the Д16Т-alloy specimen surface (by 4.5 times), as well as a decrease in the size and more uniform arrangement of pores.

Key words: plasma-electrolytic oxidation, ultrasonic impact treatment, coating, porosity, microhardness, wear.

(Отримано 18 серпня 2025 р.; остаточн. варіант — 19 серпня 2025 р.)

1. ВСТУП

Алюмінійові стопи та композити на їхній основі перебувають серед найважливіших конструкційних матеріалів завдяки їхній високій питомій міцності. Достатня пластичність і невисока температура топлення уможливають виготовляти вироби як традиційними методами «віднімання», так і сучасними адитивними методами тривимірного друку [1]. Перелік галузей їхнього застосування є доволі широким: від аерокосмічної, автомобільної та судноплавної до будівельної та пакувальної промисловостей. Однак актуальною залишається задача підвищення довговічності виробів і конструкцій із алюмінієвих стопів, вирішення якої часто пов'язане із модифікуванням поверхні.

Серед низки методів модифікування поверхні можна виділити інтенсивну деформацію поверхневих шарів виробів і конструкцій

за допомогою оброблення тертям спеціального інструменту [2], дробоструминного, лазерного або ультразвукового ударного оброблення [3–6], формування поверхневих композитів, зміцнених порошками металів [7], карбідів і оксидів [8–10] або квазикристалів [11, 12], задля підвищення опору зношуванню [7, 9–11] та втомі [3, 12], а також нанесення покриттів задля захисту поверхні від корозії та зношування [13–19] і задля гальмування підростання тріщиноподібних дефектів [20–22]. Загалом модифікування поверхні деталей і виробів забезпечує подовжений експлуатаційний ресурс конструкцій і споруд.

Серед сучасних методів покривання слід виділити метод плазмово-електролітичного оксидування (ПЕО) — передову технологію, яка дає змогу вирощувати стійкі щодо корозії та зношування керамічні покриття на поверхнях низки металів вентильної групи (Al, Mg, Ti та їхні стопи) [23–26], а також є однією з екологічно чистих та економічно ефективних технологій [27]. За умов високої напруги між деталлю та електродою, внаслідок перебігу плазмохімічних реакцій у розрядних каналах за високих температур утворюються дисперсні оксиди, що забезпечують сформованому покриттю високу твердість, зносостійкість і жаротривкість. Однак технологічний процес ПЕО має бути оптимізованим з урахуванням специфіки залежно від обраної марки деформованого алюмінійового стопу та залежно від галузі застосування й бажаних експлуатаційних властивостей деталей, покритих обволікальними керамічними покриттями.

Нещодавні роботи засвідчили доцільність комбінованого застосування пластичного деформування та нанесення оксидних покриттів. Такий підхід виявився ефективним для підвищення стійкості поверхні титанових [28–30] і алюмінійових [31, 32] стопів. Поєднання оброблення дробом і наступного ПЕО забезпечує значну стійкість щодо корозії та збільшення терміну служби в умовах звичайної втоми та корозійної втоми, тим самим відкриваючи нові можливості для застосування в аерокосмічній галузі. Разом із тим, через підвищену шерсткість поверхні після дробоструминного оброблення необхідно застосовувати проміжне шліфування для поліпшення структури та властивостей ПЕО-покриття. Цієї операції можна уникнути, якщо достатньо низьку шерсткість буде сформовано за умов поверхневого модифікування. Доволі низьку шерсткість модифікованої поверхні формує ультразвукове ударне оброблення за умови застосування відповідних режимів [33]. Крім того, важливим також є істотне подрібнення зернової структури поверхневого шару, оскільки наявність більшої кількості меж зерен загалом сприяє пришвидшеному формуванню оксидної плівки [6]. Тому застосування попереднього модифікування поверхні ультразвуковим ударним обробленням і наступного плазмово-електролітичного оксидування може бути перспективним із огляду на поліпшення

структури та властивостей сформованого ПЕО-покриття.

Метою даної роботи є експериментальне визначення оптимальних параметрів процесу плазово-електролітичного оксидування стопу Д16Т (2024) з урахуванням мікроструктури, мікротвердості та зносостійкості сформованого ПЕО-покриття, а також виявлення впливу попереднього ультразвукового ударного оброблення на якість одержаного ПЕО-покриття.

2. МЕТОДИКА ЕКСПЕРИМЕНТУ

Досліджували зразки деформованого алюмінійового стопу Д16Т, який належить до стопів системи Al–Cu–Mg і має достатньо високі механічні властивості порівняно з іншими алюмінієвими стопами, а вироби з нього широко використовуються в промисловості та побуті. Зразки попередньо зазнавали гартування від температури у 495–505°C і природнього старіння за кімнатної температури. Хімічний склад стопу наведено у табл. 1.

Попереднє модифікування поверхні здійснювалося ультразвуковим ударним обробленням (УЗУО) за нормального прикладення ударного навантаження на установці УЗГ-300, яка складається з ультразвукового генератора частотою у 21 кГц і потужністю у 0,6 кВт, вібратора зі ступінчастим концентратором і бойка із загартованої криці ШХ15 [35]. Амплітуда торця концентратора складала $A = 15$ мкм. За рахунок періодичного контакту бойка з торцем концентратора боек отримує імпульс сили та кінетичну енергію, яка витрачається на деформування поверхневих шарів зразка. Тривалість оброблення складала 120 с. У процесі навантаження зразок отримував $\cong 10^5$ ударів. Після механічного оброблення одержана шерсткість поверхні склала $Ra = 0,8\text{--}1,1$ мкм.

ПЕО проводили на пристрої, який дає змогу формувати оксидні покриття на деталях у проточному електроліті. Установка містить джерело живлення змінного струму (напругою до 1000 В), систему мірювання значень напруги та струму в катодному та анодному періодах, а також систему циркуляції електроліту, змінні електрохімічні комірки з електродами з неіржавійної криці, систему охолодження електроліту та систему витяжної вентиляції. Використову-

ТАБЛИЦЯ 1. Хімічний склад стопу Д16Т [34].

TABLE 1. Chemical composition of D16T alloy [34].

Масова частка елементу, %									
Si	Fe	Cu	Mn	Mg	Zn	Cr	Ti	Інші	Al
0,5	0,5	3,8–4,9	0,3–0,9	1,2–1,8	0,25	0,1	0,15	0,15	решта

вали силікат-лужний електроліт на водній основі, що містив гідроксид Калію (KOH) і силікат Натрію (Na_2SiO_3). Технологічні режими формування покриття наведено в [25]. Товщина сформованого робочого шару оксидного покриття становила $\cong 300$ мкм. Одержано серію ПЕО-покриттів за різних параметрів процесу оксидування, а саме, силу струму змінювали в межах $2\text{--}8$ А/дм², а швидкість подачі електроліту — в межах $40\text{--}120$ см/с.

Проведено експериментальне дослідження механічних властивостей, а саме, мікротвердості на приладі ПМТ-3 із навантаженням на Віккерсів індентор у 100 г впродовж 10 с, а також опору зношуванню з застосуванням стенду УМТ-1 для дослідження пар тертя під час зворотньо-поступального руху. Величину втрати ваги внаслідок зношування зразків визначали гравіметричним методом — зважуванням випробуваних зразків на аналітичних терезах ВЛР-200-М (точність — $0,1$ мг) до та після випробування на зношування. Перед кожним зважуванням зразки ретельно протирали етиловим спиртом і сушили. Мікроструктуру покриттів досліджували за допомогою растрового електронного мікроскопа TESCAN Vega3 SBH. Параметри поруватості покриттів оцінювали, аналізуючи РЕМ-зображення мікроструктури за допомогою програми ImagePro-32, яка уможлиблювала оцінювати розподіл пор за розмірами та частку їх у певних частинах покриттів на різній віддалі від інтерфейсу (поверхні зразка Д16Т).

3. РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

Відомо, що структура та властивості одержаного ПЕО-покриття залежать від перебігу мікродугових розрядів і параметрів численних електричних пробоїв оксидної плівки, яка формується за високої напруги між деталлю та електродою. Очевидно, що перебіг вказаних процесів залежить від електричних параметрів, а саме, напруги та сили прикладеного струму. Крім того, виникнення рухомих мікродугових розрядів на усій поверхні зразка веде до нагрівання деталі й електроліту, що також може позначатися на структурі сформованого покриття. Тому на першому етапі досліджено вплив швидкості подачі електроліту в робочу камеру, що забезпечує певну сталу температуру електроліту та зразка в процесі ПЕО.

На рисунку 1 показано результати експериментального дослідження мікротвердості HV ПЕО-покриттів, одержаних за різних величин сили струму та швидкості подачі електроліту. Видно, що незалежно від швидкості подачі електроліту зміни HV мають немонотонний характер із зростанням застосованої в процесі ПЕО сили струму. Для кожної із використаних величин швидкості подачі електроліту ν фіксуються максимальні значення HV , що уможливило обрати оптимальне значення ν . Для досліджених швидкостей у

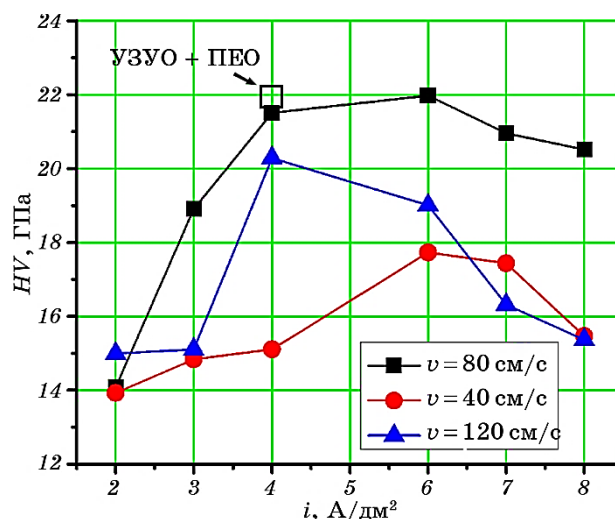


Рис. 1. Залежності мікротвердості ПЕО-покриттів від сили струму i та швидкості подачі електроліту v . Відкритий квадратний символ відповідає покриттю, виготовленому у комбінованому УЗУО + ПЕО-процесі.

Fig. 1. Dependences of microhardness of PEO coatings on the current density i and electrolyte-flow rate v . The open-square symbol relates to the coating produced during the combined UIT + PEO process.

40, 80 і 120 см/с мікротвердість сягає 17,8 ГПа, 22 ГПа і 20,5 ГПа за величин сили струму у 6, 6 і 4 А/дм² відповідно. Максимальні значення HV фіксуються на кривій, зареєстрованій для швидкості подачі електроліту $v = 80$ см/с. Крім того, за цієї швидкості електроліту величини HV залишаються високими та майже незмінними в інтервалі величин сили струму у 4–8 А/дм², тоді як для інших величин v максимуми на залежностях HV є більш вираженими. Тобто для $v = 40$ см/с і 120 см/с вибір оптимальної величини сили струму є більш критичним.

За повної кореляції із залежностями мікротвердості немонотонний характер мають і зміни втрат на зношування досліджених покриттів. На рисунку 2 показано дані щодо зношування ПЕО-покриттів у залежності від використаних під час їхнього формування сили струму та швидкості подачі електроліту. Видно, що найменші величини зношування фіксуються для ПЕО-покриттів, одержаних за сил струму в інтервалі 4–6 А/дм² незалежно від використаної швидкості подачі електроліту v . Разом з тим, варто відзначити, що для швидкостей подачі електроліту $v = 40$ см/с і 80 см/с доволі істотні втрати на зношування ($\cong 0,28$ г) ПЕО-покриттів, одержаних за малих величин сили струму, починаючи з сили струму у 4 А/дм², зменшуються до 0,19–0,21 г і стабілізуються

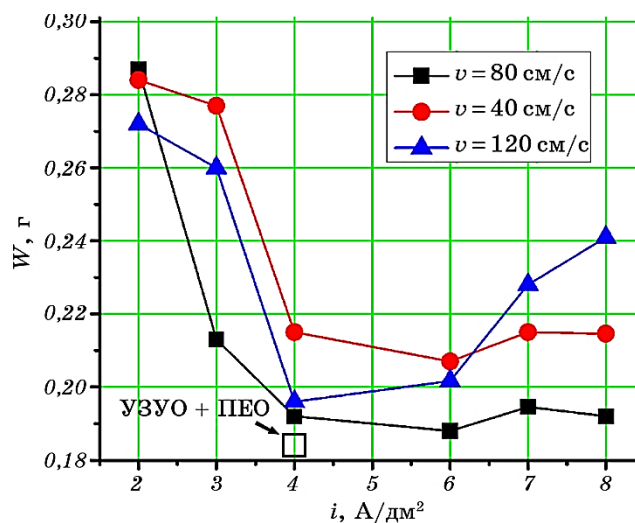


Рис. 2. Залежності величини зношування ПЕО-покриттів від сили струму i та швидкості подачі електроліту v . Відкритий квадратний символ відповідає покриттю, виготовленому у комбінованому УЗУО + ПЕО-процесі.

Fig. 2. Dependences of wear losses of PEO coatings on the current density i and electrolyte-flow rate v . The open square symbol relates to the coating produced during the combined UIT + PEO process.

на цьому рівні, незважаючи на подальше зростання сили застосованого під час ПЕО струму.

Звичною також є обернена пропорційність між твердістю H і величиною зношування W . Це узгоджується з відомою залежністю Арчарда–Рабиновича $W = kp/H$ (де p — прикладене навантаження, k — коефіцієнт тертя) [9, 36], відхилення від якої можливі у випадку крихкого руйнування покриття (композитного матеріалу) та наступного абразивного зношування.

Очевидно, що властивості одержаних ПЕО-покриттів пов'язані з їхньою мікроструктурою, яку, в свою чергу, зумовлено перебігом процесу ПЕО. В процесі ПЕО, як відомо [13, 14, 25], прикладена висока напруга спричиняє мікродугові розряди на поверхні зразка та зростання температури, у розрядних каналах за високих температур відбуваються плазмохімічні реакції з утворенням дисперсних оксидів, які формують ПЕО-покриття. Електричні параметри процесу, що задаються для забезпечення ПЕО, впливають на характеристики мікродугових розрядів, їхню кількість і рівномірність утворення. Як наслідок, від електричних параметрів має залежати щільність одержаного ПЕО-покриття, а також залишкова поруватість.

Іншим чинником, який може впливати на мікроструктуру одержаних ПЕО-покриттів, є стан поверхні зразка, а саме, шерсткість

поверхні та параметри мікроструктури поверхневого шару. Природньо, що за рівномірного осадження продуктів ПЕО на поверхню у епітаксіальному режимі кінцева шерсткість ПЕО-покриття буде залежати від вихідної шерсткості зразка [14]. Також відомо, що швидкість формування оксидних плівок і їхня щільність, наприклад за умов анодної поляризації [6, 13, 16–18], залежить від розміру зерен і частки меж зерен на поверхні зразка (деталю). Це пов'язане зі швидшим окисненням матеріалу в менш щільних областях меж зерен і разом з тим пришвидшеним формуванням оксидної плівки, яка за умов корозійних випробувань слугує захистом від подальшого окиснення (корозії). Цей механізм часто застосовується цілеспрямовано для формування щільних оксидних плівок і підвищення опору високотемпературному окисненню [28–30] й антикорозійних властивостей [31, 32] матеріалів завдяки подрібненню зернової структури поверхневих шарів їхнім деформаційним модифікуванням.

В даній роботі мікроструктура досліджених ПЕО-покриттів аналізувалася за допомогою растрової електронної мікроскопії, а залишкова поруватість визначалася на різних ділянках покриттів із застосуванням пошарової аналізи зображень у прикладній програмі ImagePro. На рисунку 3 наведено зображення поперечного перерізу ПЕО-покриттів, одержаних за двох величин сили струму, за-

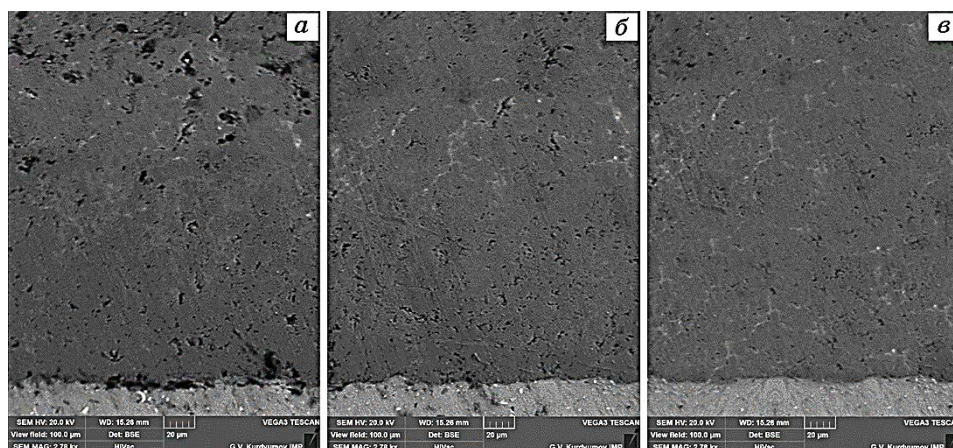


Рис. 3. РЕМ-зображення мікроструктури поперечного перерізу ПЕО-покриттів, одержаних за різної сили струму, застосованого під час ПЕО: 2 А/дм² (а), 4 А/дм² (б) та 4 А/дм² із попереднім УЗУО поверхні алюмінієвої підкладки (УЗУО + ПЕО) (в).

Fig. 3. SEM images of the microstructure of the cross-sections of PEO coatings obtained at different current densities applied during PEO: 2 A/dm² (a), 4 A/dm² (b), and with preliminary UIT modification of the aluminium substrate surface ($i = 4$ A/dm²) (UIT + PEO) (c).

стосованого під час плазово-електролітичного оксидування (4 А/дм^2 (рис. 3, *а*) і 2 А/дм^2 (рис. 3, *б*)), і швидкості подачі електроліту у 80 см/с , а також поперечного перерізу ПЕО-покриття, сформованого після попереднього модифікування поверхні алюмінійової підкладки за допомогою УЗУО (рис. 3, *в*).

Рисунок 4 демонструє результати аналізу поруватості поверхні поперечного перерізу ПЕО-покриттів, зображення яких наведено на рис. 3. Разом із величиною загальної поруватості, оціненої за всією площею, наведено дані, що уможливлюють простежити розподіл пор за розмірами.

Видно, що проаналізовані покриття характеризуються різною поруватістю $P[\%]$. Найвищу поруватість виявлено для ПЕО-покриття, сформованого за низької величини сили струму (2 А/дм^2) без попереднього УЗУО-модифікування поверхні (рис. 4, *а*). Пори в цьому покритті спостерігаються й поблизу зовнішньої поверхні, і на інтерфейсі між покриттям і поверхнею зразка (рис. 3, *а*). Враховуючи, що ПЕО-покриття, одержане за цих параметрів, має відносно невисоку мікротвердість ($HV = 14 \text{ ГПа}$) (рис. 1) і доволі високе зношування ($W = 28,8 \text{ г}$) (рис. 2) у порівнянні з іншими покриттями, то можна пов'язати такі невисокі властивості саме із підвищеною залишковою поруватістю цього покриття.

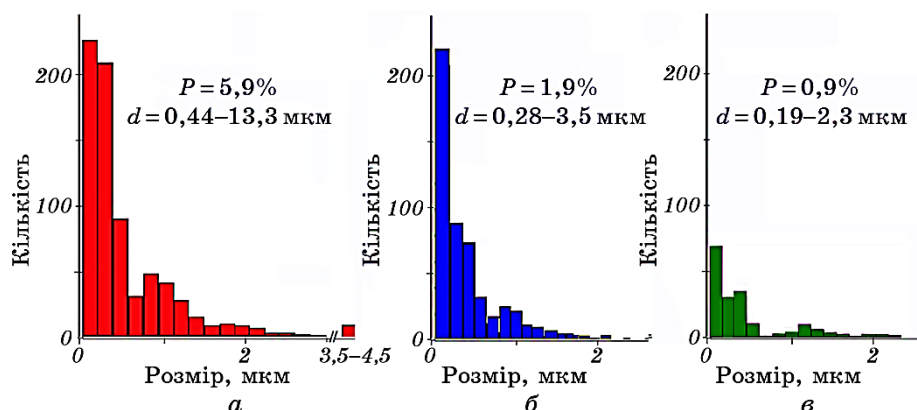


Рис. 4. Гістограми розподілу пор у поперечному перерізі ПЕО-покриттів, одержаних за різної сили струму, застосованого під час ПЕО: 2 А/дм^2 (*а*), 4 А/дм^2 (*б*) та із попереднім УЗУО-модифікуванням поверхні алюмінійової підкладки ($i = 4 \text{ А/дм}^2$) (УЗУО + ПЕО) (*в*); P — загальна частка пор на проаналізованій площі (зображення наведено на рис. 3, *а*, *б*, *в* відповідно).

Fig. 4. Histograms of the pore distribution in the cross-sections of PEO coatings obtained at different current densities applied during PEO: 2 А/дм^2 (*a*), 4 А/дм^2 (*b*), and with preliminary UIT modification of the aluminium substrate surface ($i = 4 \text{ А/дм}^2$) (UIT + PEO) (*c*); P is the total pore fraction in the analysed area (images shown in Fig. 3, *a*, *b*, *c*, respectively).

Втричі меншу ($P = 1,9\%$) поруватість, аніж у попередньому випадку ($P = 5,9\%$), має покриття, одержане за умов оксидування з силою струму у 4 А/дм^2 (рис. 4, б). Разом з тим, дещо зменшується і розмір залишкових пор (див. інтервали їхніх розмірів d , наведені на рис. 4, а, б відповідно). Зазначимо, що зменшення поруватости позначається на властивостях покриття. Мікротвердість HV зростає на 30% ($\cong 21 \text{ ГПа}$) (рис. 1), а зношування зменшується на 35% ($W \cong 19 \text{ г}$) (рис. 2). Очевидний також ефект застосування попереднього деформаційного модифікування поверхні зразка за допомогою УЗУО. ПЕО-покриття, зображення поперечного перерізу якого наведено на рис. 3, в, а дані щодо поруватости — на рис. 4, в, містить найменшу кількість пор ($P = 0,9\%$) найменших із проаналізованих покриттів розмірів ($d = 0,19\text{--}2,3 \text{ мкм}$). Ці величини на $\cong 52\%$ та $\cong 32\%$ менші, ніж для ПЕО-покриття, одержаного за тих же електричних параметрів, але без попереднього УЗУО поверхні. Водночас на $\cong 3\text{--}5\%$ зростає мікротвердість HV і зменшується зношування W (рис. 1 і 2 відповідно).

Показовими є результати аналізу розподілу пор по товщині покриттів, одержаних за різних сил струму без попереднього УЗУО-модифікування поверхні перед ПЕО (криві 1, 2 на рис. 5) і після

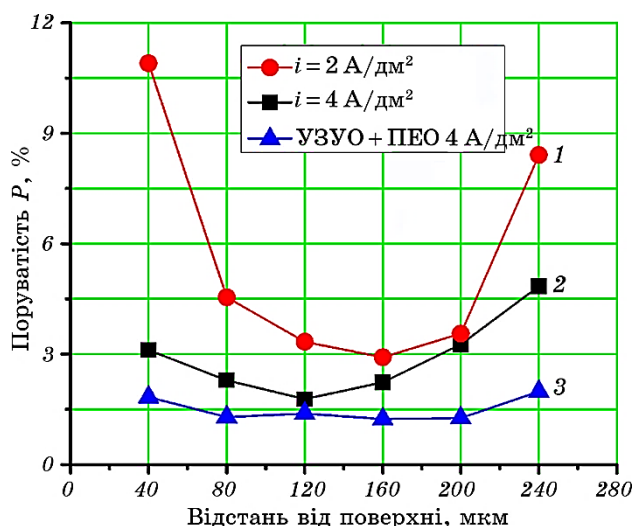


Рис. 5. Розподіл пор за товщиною ПЕО-покриттів, отриманих за різної сили струму, застосованої при ПЕО: 1 — 2 А/дм^2 , 2 — 4 А/дм^2 та 3 — із попередньою УЗУО модифікацією поверхні алюмінійової підкладки ($i = 4 \text{ А/дм}^2$) (УЗУО + ПЕО).

Fig. 5. Pore depth distribution in the cross-sections of PEO coatings obtained at different current densities applied during PEO: 1— 2 А/дм^2 , 2— 4 А/дм^2 , and 3—with preliminary UIT modification of the aluminium substrate surface ($i = 4 \text{ А/дм}^2$) (UIT + PEO).

комбінованого оброблення (УЗУО + ПЕО) (крива 3 на рис. 5). Аналізувалися площі поверхні шістьох частин поперечного перерізу покриття, починаючи від зовнішньої поверхні до інтерфейсу між покриттям і поверхнею зразка алюмінійового стопу Д16Т (світліша область унизу зображень, наведених на рис. 5). Нижня межа кожної наступної проаналізованої площі відповідає значенням, вказаним на осі абсцис рис. 5. Видно, що у всіх досліджених випадках більші скупчення пор спостерігаються біля зовнішньої поверхні покриття та біля межі між покриттям і зразком. Порівняння двох покриттів, одержаних без попереднього УЗУО, свідчить, що саме поверхневі пори можуть відповідати за істотне пониження зносостійкості покриття, одержаного за сили струму $i = 2 \text{ А/дм}^2$. Важливо також відзначити, що застосування комбінованого оброблення (УЗУО + ПЕО) веде до значного пониження кількості пор по всьому перерізу покриття (крива 3 на рис. 5) у порівнянні з покриттям, одержаним за тієї ж сили струму, але без попереднього УЗУО (крива 2 на рис. 5), що також узгоджується і з даними щодо пониження загальної поруватості (рис. 4, б, в). Таким чином, комбіноване оброблення (УЗУО + ПЕО) може бути ефективним методом з огляду на зменшення поруватості та поліпшення мікроструктури й властивостей ПЕО-покриттів за умови попереднього визначення оптимальних електричних параметрів процесу оксидування.

Відомо, що ріст ПЕО-покриття регулюється двома основними механізмами, а саме, механізмом мікророзряду та механізмом росту покриття [37, 38]. В літературі запропоновано щонайменше три механізми мікророзряду, найбільш застосовуваним з яких є механізм локального лавинного пробоя, який припускає, що електронні лавини, які сприяють мікророзрядам, також утворюють канали розряду в оксидному шарі [39].

Також було виявлено, що ріст покриття відбувається в місцях діелектричного пробоя, створюючи шляхи короткого замикання, які сприяють проникненню частинок з електроліту всередину покриттів і формуванню нових оксидів [40]. Стан поверхні підкладинки, а саме, наявність великої кількості меж зерен, тобто областей із менш досконалою кристалічною ґратницею та більшою схильністю атомів матеріалу зразка до плазмохемічних реакцій, цілком може впливати на ефективність процесу росту ПЕО-покриття. Таким чином, ініційоване подрібнення зернистої структури поверхневого шару зразка деформаційним модифікуванням, в тому числі за допомогою УЗУО, може сприяти підвищенню ефективності процесу ПЕО.

4. ВИСНОВКИ

Експериментально встановлено оптимальні величини сили струму

та швидкості подачі електроліту за плазмово-електролітичного оксидування поверхні алюмінійового стопу Д16Т з огляду на досягнуті величини мікротвердості та зносостійкості ПЕО-покриття. Максимальну твердість (22 ГПа) і мінімальне зношування (0,19 г) зареєстровано для ПЕО-покриття, одержаного за поверхневої густини струму у 4 А/дм² та швидкості подачі електроліту у 80 см/с.

Показано, що попереднє деформаційне модифікування поверхні алюмінійового стопу Д16Т за допомогою ультразвукового ударного оброблення перед плазмово-електролітичним оксидуванням веде до зменшення поруватості та поліпшення властивостей ПЕО-покриття. Поруватість ($P = 0,9\%$) і розміри пор ($d = 0,19\text{--}2,3$ мкм) для УЗУО + ПЕО-покриття найменші із проаналізованих покриттів і на $\cong 52\%$ і $\cong 32\%$ менші, ніж для ПЕО-покриття ($P = 1,9\%$, $d = 0,28\text{--}3,5$ мкм), одержаного за тих же електричних параметрів, але без попереднього УЗУО поверхні.

Зростання мікротвердості HV ($\cong 22$ ГПа) та зменшення зношування W ($\cong 0,18$ г) УЗУО + ПЕО-покриття склали $\cong 3\text{--}5\%$, що пов'язане зі зменшенням у 3,5 рази поруватості поверхневого шару покриття товщиною у 40 мкм. Поруватість на інтерфейсі між покриттям і поверхнею зразка Д16Т також зменшується у 4,5 рази.

Доведено, що попереднє деформаційне модифікування поверхневого шару зразка за допомогою УЗУО може бути запропоновано в якості ефективного чинника зменшення поруватості та поліпшення властивостей ПЕО-покриттів на алюмінійовому стопі Д16Т за рахунок подрібнення зернистої структури та підвищення ефективності й рівномірності процесу ПЕО.

Роботу виконано за сприяння Національної академії наук України (№ держ. реєстрації НДР 0123U102368) та Національного фонду досліджень України (проект НФДУ 2023.04/0160 «Розробка технології формування жаростійких покриттів плазмовим електролітичним оксидуванням на деталях авіаційної та ракетно-космічної техніки», № держ. реєстрації 0124U003748).

ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА—REFERENCES

1. N. T. Aboulkhair, M. Simonelli, L. Parry, I. Ashcroft, C. Tuck, and R. Hague, *Progress Mater. Sci.*, **106**: 100578 (2019).
2. R. S. Mishra, M. W. Mahoney, S. X. McFadden, N. A. Mara, and A. K. Mukherjee, *Scripta Mater.*, **42**: 163 (2000).
3. Y. K. Gao, *Mater. Sci. Eng. A*, **528**: 3823 (2011).
4. B. N. Mordyuk and G. I. Prokopenko, *Handbook of Mechanical Nanostructuring* (Ed. M. Aliofkhazraei) (Wiley: 2015), p. 417.
5. М. О. Васильєв, Б. М. Мордюк, С. І. Сидоренко, С. М. Волошко, А. П. Бурмак, *Металофіз. новітні технол.*, **39**, № 4: 49 (2017); М. О. Vasyl'yev, B. M. Mordyuk, S. I. Sydorenko, S. M. Voloshko, and A. P. Burmak, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **39**, No. 4: 49 (2017) (in Ukrainian).

- an).
6. M. A. Vasylyev, B. N. Mordyuk, S. I. Sidorenko, S. M. Voloshko, and A. P. Burmak, *Surf. Eng.*, **34**, Iss. 4: 324 (2018).
7. B. N. Mordyuk, V. V. Silberschmidt, G. I. Prokopenko, Y. V. Nesterenko, and M. O. Iefimov, *Mater. Characterization*, **61**: 1126 (2010).
8. R. S. Mishra, Z. Y. Ma, and I. Charit, *Mater. Sci. Eng. A*, **341**: 307 (2003).
9. R. L. Deuis, C. Subramanian, and J. M. Yellup, *Compos. Sci. Technol.*, **57**: 415 (1997).
10. М. О. Васильєв, Б. М. Мордюк, С. І. Сидоренко, С. М. Волошко, А. П. Бурмак, М. В. Кіндрачук, *Металофіз. новітні технол.*, **38**, № 4: 545 (2016); M. O. Vasylyev, B. M. Mordyuk, S. I. Sydorenko, S. M. Voloshko, A. P. Burmak, and M. V. Kindrachuk, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **38**, No. 4: 545 (2016) (in Ukrainian).
11. B. N. Mordyuk, M. O. Iefimov, K. E. Grinkevich, M. I. Danylenko, and A. V. Samelyuk, *Surf. Coat. Technol.*, **205**: 5278 (2011).
12. B. N. Mordyuk, M. O. Iefimov, G. I. Prokopenko, T. V. Golub, and M. I. Danylenko, *Surf. Coat. Technol.*, **204**: 1590 (2010).
13. A. Berardi, M. Gamba, L. Paterlini, F. Ceriani, and M. Ormellese, *Coatings*, **15**: 653 (2025).
14. F. Careri, A. Sergi, P. Shashkov, R. H. U. Khan, and M. M. Attallah, *Surf. Coat. Technol.*, **489**: 131122 (2024).
15. Л. Я. Роп'як, І. П. Шацький, М. В. Маковійчук, *Металофіз. новітні технол.*, **39**, № 4: 517 (2017); L. Ya. Rop'yak, I. P. Shats'kyu, and M. V. Makoviychuk, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **39**, No. 4: 517 (2017) (in Ukrainian).
16. M. A. Vasylyev, B. N. Mordyuk, S. I. Sidorenko, S. M. Voloshko, A. P. Burmak, I. O. Kruhllov, and V. I. Zakiev, *Surf. Coat. Technol.*, **361**: 413 (2019).
17. C. Wang, Z. Li, M. O. Iefimov, and B. N. Mordyuk, *Surf. Eng.*, **23**, Iss. 5: 532 (2023).
18. M. O. Iefimov, B. N. Mordyuk, S. I. Chugunova, I. V. Goncharova, T. Haoliang, C. L. Wang, C. G. Zhu, and L. Zhang, *J. Mater. Eng. Perform.*, **32**: 10371 (2023).
19. L. Y. Ropyak, A. S. Velychkovych, V. S. Vytvytskyi, and M. V. Shovkoplias, *J. Phys.: Conf. Series*, **1741**: 012039 (2021).
20. I. P. Shatskii, *J. Appl. Mech. Tech. Phys.*, **30**: 828 (1989).
21. I. P. Shats'kyi, M. V. Makoviichuk, and A. B. Shcherbii, *J. Math. Sci.*, **238**: 165 (2019).
22. М. В. Маковійчук, І. П. Шацький, А. Б. Щербій, *Вісник Київського національного університету імені Тараса Шевченка. Серія фізико-математичні науки*, **2021**, № 3: 67 (2021); M. V. Makoviychuk, I. P. Shats'kyu, and A. B. Shcherbiy, *Bulletin of Taras Shevchenko National University of Kyiv. Phys. Math. Sci.*, **2021**, No. 3: 67 (2021) (in Ukrainian).
23. L. Ropyak, T. Shihab, A. Velychkovych, O. Dubei, T. Tutko, and V. Bilinskyi, *Progress in Physics of Metals*, **24**, No. 2: 319 (2023).
24. М. М. Студент, І. В. Івасенко, В. М. Посувайло, Н. Н. Веселівська, А. Я. Покхмурівська, Я. Я. Сірак, and В. М. Юс'ків. *Mater. Sci.*, **54**: 899 (2019).
25. L. Ropyak, T. Shihab, A. Velychkovych, V. Bilinskyi, V. Malinin, and M. Romaniv, *Ceramics*, **6**, Iss. 1: 146 (2023).
26. X. Xu, W. Jia, T. Yin, Q. Dong, Y. Ma, Z. Wang, Z. L. Zhao, and P. X. Lv, *Sci. Rep.*, **15**: 8044 (2025).

27. M. Kaseem, S. Fatimah, N. Nashrah, and Y. G. Ko, *Prog. Mater. Sci.*, **117**: 100735 (2021).
28. S. A. Yavari, B. S. Nacula, L. E. Fratila-Apachitei, J. Duszczuk, and I. Apachitei, *Surf. Eng.*, **32**, Iss. 6: 411 (2016).
29. B. N. Mordyuk, S. M. Voloshko, V. I. Zakiev, A. P. Burmak, and V. V. Mohylko, *J. Mater. Eng. Perform.*, **30**: 1780 (2021).
30. B. N. Mordyuk, S. M. Voloshko, V. I. Zakiev, A. P. Burmak, M. A. Skoryk, V. V. Mohylko, N. I. Khripta, V. Y. Malinin, and D. A. Lesyk, *J. Mater. Eng. Perform.*, **34**: 11515 (2025).
31. D. T. Asquith, A. L. Yerokhin, J. R. Yates, and A. Matthews, *Thin Solid Films*, **515**: 1187 (2006).
32. Z. Y. Ye, D. X. Liu, X. H. Zhang, Z. Y. Wu, and F. Long, *Appl. Surf. Sci.*, **486**: 72 (2019).
33. B. N. Mordyuk, G. I. Prokopenko, Y. V. Milman, M. O. Iefimov, and A. V. Sameljuk, *Mater. Sci. Eng. A*, **563**: 138 (2013).
34. https://www.splav-kharkov.com/mat_start.php?name_id=1438
35. S. P. Chenakin, B. M. Mordyuk, N. I. Khripta, and V. Y. Malinin, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **45**, No. 9: 1109 (2023).
36. Z. H. Melgarejo, O. M. Suárez, and K. Sridharan, *Scripta Mater.*, **55**, Iss. 1: 95 (2006).
37. P. Fernández-López, S. A. Alves, J. T. San-Jose, E. Gutierrez-Berasategui, and R. Bayón, *Coatings*, **14**: 217 (2024).
38. L. Zhu, Z. Guo, Y. Zhang, Z. Li, and M. Sui, *Electrochim. Acta*, **208**: 296 (2016).
39. N. Yaakop, *Plasma Electrolytic Oxidation of Aluminium for Power Electronics Applications* (Manchester: The University of Manchester: 2018).
40. F. Monfort, E. Matykina, A. Berkani, P. Skeldon, G. E. Thompson, H. Habazaki, and K. Shimizu, *Surf. Coat. Technol.*, **201**: 8671 (2007).

PACS numbers: 52.50.-b, 52.77.-j, 52.80.Hc, 52.80.Vp, 62.20.Qp, 66.30.je, 81.65.Lp

Pulsed Glow Discharge Plasma Nitriding of Commercially Pure Titanium BT1-0

G. P. Bolotov*, O. V. Filatov^{*,**}, M. G. Bolotov*, O. O. Novomlynets*

**Chernihiv Polytechnic National University,
95 Shevchenko Str.,
UA-14035 Chernihiv, Ukraine*

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

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

Surface hardening of commercially pure titanium VT1-0 (Grade 2) by plasma nitriding within the DC glow discharge initiated in the pulsed and stationary modes is investigated. The experiments are carried out in pure nitrogen at a pressure in the reactor of 150 Pa and temperature of 450°C and 550°C with the treatment-duration changes from 3 to 9 hours. In these plasma-nitriding conditions, a pulsed glow discharge provides a more hardening effect with the hardness of the surface layer, which is by 15–25% higher than that obtained in a steady glow discharge and by 2–5 times higher than reference sample. As revealed, an increase in duty cycle from 40 to 80% at a pulse train frequency of 1 kHz during pulsed glow discharge plasma nitriding leads to an increase in the microhardness of a titanium surface by 25–30%.

Key words: plasma nitriding, commercially pure titanium, abnormal DC glow discharge, pulsed glow discharge, surface modification.

Досліджено поверхнєве зміцнення технічно чистого титану BT1-0

Corresponding author: Gennadiy Pavlovych Bolotov
E-mail: bolotovgp@stu.cn.ua

Citation: G. P. Bolotov, O. V. Filatov, M. G. Bolotov, and O. O. Novomlynets, Pulsed Glow Discharge Plasma Nitriding of Commercially Pure Titanium BT1-0, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, 47, No. 9: 1003–1015 (2025), DOI: [10.15407/mfint.47.09.1003](https://doi.org/10.15407/mfint.47.09.1003)

© 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>)

плазмовим азотуванням у жеврійному розряді постійного струму, що ініціюється як в імпульсному, так і в стаціонарному режимах його горіння. Експерименти проводили в середовищі чистого азоту за тиску в реакторі у 150 Па і температури у 450°C і 550°C зі зміною тривалості оброблення від 3 до 9 годин. Показано, що в цих умовах плазмового азотування імпульсний жеврійний розряд забезпечує більш високий зміцнювальний ефект із твердістю поверхневого шару, яка на 15–25% перевищує твердість, одержану в постійному жеврійному розряді, і в 2–5 разів перевищує твердість поверхні контрольного (необробленого) зразка. Виявлено, що збільшення шпаруватості від 40 до 80% за частоти ланцюга імпульсів у 1 кГц під час плазмового азотування в імпульсному жеврійному розряді приводить до підвищення мікротвердості поверхні титану на 25–30%.

Ключові слова: плазмове азотування, технічно чистий титан, аномальний жеврійний розряд постійного струму, імпульсний жеврійний розряд, модифікування поверхні.

(Received 10 January, 2025; in final version, 7 April, 2025)

1. INTRODUCTION

As far as it is known, plasma nitriding is one of the widespread techniques for surface modification of metals. It improves their hardness, tribological properties, corrosion behaviour, *etc.* [1]. The hardening effect of the titanium surface during plasma nitriding is achieved mainly by the formation of a compound layer and following diffusion zone with a predominant content of titanium nitrides TiN, Ti₂N, and nitrogen stabilized α -Ti phase [2].

Normally, for plasma generating while nitriding process the stationary abnormal glow discharge with the constant DC power supply is widely used. However, the long-term industrial application of DC glow discharge initiated in a stationary mode for the plasma-activated thermochemical processes, some specific disadvantages have been revealed. Among them, one of the biggest problems is the possibility of a partial or complete loss of glow discharge's stability related to the presence on a treated surface of different inhomogeneity in the form of narrow slots and gaps [3]. As it has been already reported in Refs. [4, 5], at a certain condition, these can lead to both the appearance of a 'hollow cathode effect' or even a transition to an electric arc as a more stable form of a gas discharge. All of these inevitably lead to the uncontrollable localized overheating of the treated surface due to the spike of electric field strength in the arcing region resulting in the melting of a workpiece surface and violation of the plasma-nitriding process as a whole [6].

To eliminate the above-mentioned issues, the use of pulsed DC glow discharge (pulsed GD) devices while plasma nitriding become one of the

modern trends. As was shown in Ref. [7], during pulsed GD the power isn't applied constantly but periodically with a certain frequency. This benefits us in many ways. Firstly, adjusting the pulse duration and duty cycle of discharge current allows us to eliminate of an arcing phenomenon on a sample surface with the more precise controlling of treating temperatures without overheating. Secondly, it is believed that the pulsed GD provides a higher hardness of nitrided surfaces because of the denser-plasma formation with a higher concentration of ionized active component near the treated sample in comparison with stationary DC glow discharge [8]. The thing is to ensure the duration of the pause between pulses, which does not lead to a dramatic decrease in the concentration of plasma ions on the surface of the samples.

Thus, the aim of the present work was to compare the effect of plasma nitriding in pulsed and stationary modes of DC glow discharge on the structure, hardness and surface morphology, particularly roughness of the commercially pure titanium BT1-0 (grade 2).

2. EXPERIMENTAL PROCEDURE

The research was carried out on samples of commercially (technically) pure titanium BT1-0 (grade 2) measuring $30 \times 15 \times 0.8$ mm cut from the same ingot. Before nitriding, the samples were mechanically grounded with sandpaper number 4 and 5, followed by polishing to a mirror surface with diamond paste of 1 μm .

Plasma nitriding was carried out both in stationary and pulsed DC glow discharge in pure nitrogen (100% N_2) at gas pressures in the reactor of 150 Pa. The titanium samples were subjected to the plasma nitriding at a temperature of 450°C and 550°C during 3, 6 and 9 hours. To ensure the selected temperature during plasma nitriding in a stationary GD, the discharge current varied in the range of 260–310 mA, while the voltage drop varied from 320 V up to 380 V. The frequency of the rectified current in this case was of 100 Hz. It should be noted that, during stationary mode of glow discharge while treatment (without modulation), GD was powered by full wave rectifier without smoothing filter in the circuit. In this case, in a part of every wave, the discharge current will flow in decaying plasma partially limiting the probability of an electric arc appearance and its subsequent stabilization.

The pulsed GD plasma nitriding was carried out at a pulse train frequency of 1 kHz, and the duty cycle of 40% and 80% (pulse duration of 400 and 800 μs , respectively). In the pulsed mode of GD, the voltage drop on the electrodes was a bit higher and amounted to 370–460 V, while the average discharge current does not exceed 220 mA. Meanwhile, the pulse current increases up to 410–650 mA with the increase of the duty cycle. The generation of current pulses of a

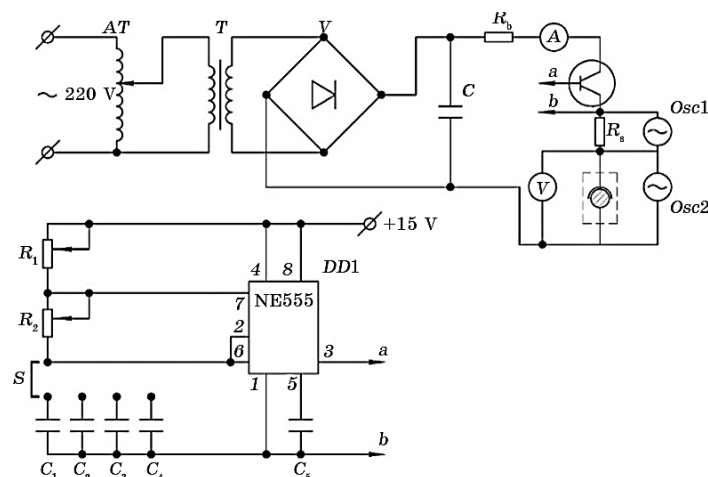


Fig. 1. Glow discharge installation scheme (a) and electrical scheme of pulse modulator (b): *AT*—autotransformer, *T*—transformer, *R_b*—ballast resistor, *R_s*—shunt, *V*—rectifier, *Osc1*, *Osc2*—oscilloscopes, NE555—integrated circuit (timer), *S*—switcher, *DD1*—supply voltage, *R₁*—pause-duration regulator, *R₂*—pulse-duration regulator, *C₁*–*C₄*—timing capacitors.

given frequency and duration was provided by a corresponding pulse modulator, the electrical scheme of which, along with the GD installation electrical scheme, is shown in Fig. 1.

The main control component is the NE555 integrated circuit, which is used in monostable mode, is timer. Resistor *R₁* acts as a pause duration regulator, and *R₂* as a pulse duration regulator. To increase of accuracy and prevent the impact of external disturbances, control pin 5 was shunted by capacitor *C₅*. After applying power, the voltage relative to grounding on pin 3 will be about of 0 V. The timing capacitors *C₁*–*C₄* are completely discharged and the circuit can be in this state until a positive signal arrives at the start pin 2. Its value should be three times less than the supply voltage *DD1*. After applying power to pin 2, a voltage similar to the supply voltage appears at the output of the circuit. Its time depends on the charge time of *C₁*–*C₄* up to 2/3 from *DD1*, through resistors *R₁* and *R₂*. As soon as this happens, the output voltage will drop to 0 V and *C₁*–*C₄* will discharge. The generator pulse forms that were used in the experiments are given in Fig. 2.

Microstructural analysis of nitrided samples was carried out using an inverted metallographic microscope PW-1300M, which provides a maximum magnification of up to 900 times with built-in digital screen capture equipment. Microhardness profiles of plasma-nitrided titanium BT1-0 samples were obtained by using PMT-3M microhardness tester in accordance with the ISO 6507 (DIN 50190)

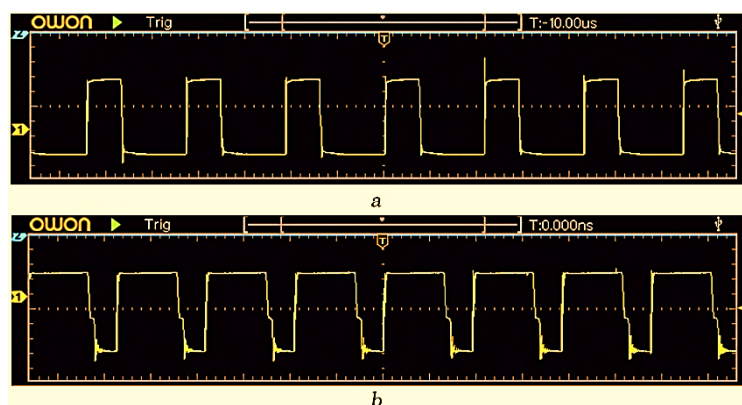


Fig. 2. The oscillogram of the voltage pulses shape of the glow discharge with the frequency of 1 kHz: a) 40% of duty cycle, b) 80% of duty cycle.

standard. Determination of surface roughness (R_a) of nitrided samples was carried out by using TR-200 profilometer.

3. RESULTS AND DISCUSSION

Figures 3 and 4 show the microstructures of the c.p. titanium BT1-0 surface after plasma nitriding depending on treatment temperature and time, respectively. Analysing of our microscopic observations, it can be noted that an increase in both the temperature from 450°C to 550°C and nitriding time from 3 to 9 hours leads equally to the growth of α -Ti grains.

It should be noted that pulsed GD plasma nitriding leads to a more significant grain growth of the α -titanium matrix. The latter might be evidence of a more significant surface hardening, since, as is known, the grains growth leads to an increase in surface hardness consequently.

In turn, in the number of works [9–12], analysing the XRD patterns of Grade 2 titanium after plasma nitriding on a similar mode, the authors note the presence in the modified layer of nitride phases mainly ϵ -Ti₂N and δ -TiN along with grains of titanium matrix. They have also reported the α -Ti grain growth with increasing both treatment temperature and time. The x-ray diffraction pattern of the pulsed GD plasma-nitrided titanium BT1-0 is given in Fig. 5.

Figure 6 illustrates the effect of nitriding temperature and time on the hardness of the titanium BT1-0 surface plasma-nitrided in a stationary and pulsed DC glow discharge.

By analysing the obtained results, it can be concluded that the formation of the above-mentioned nitride phases on the titanium surface during plasma nitriding in a glow discharge leads to

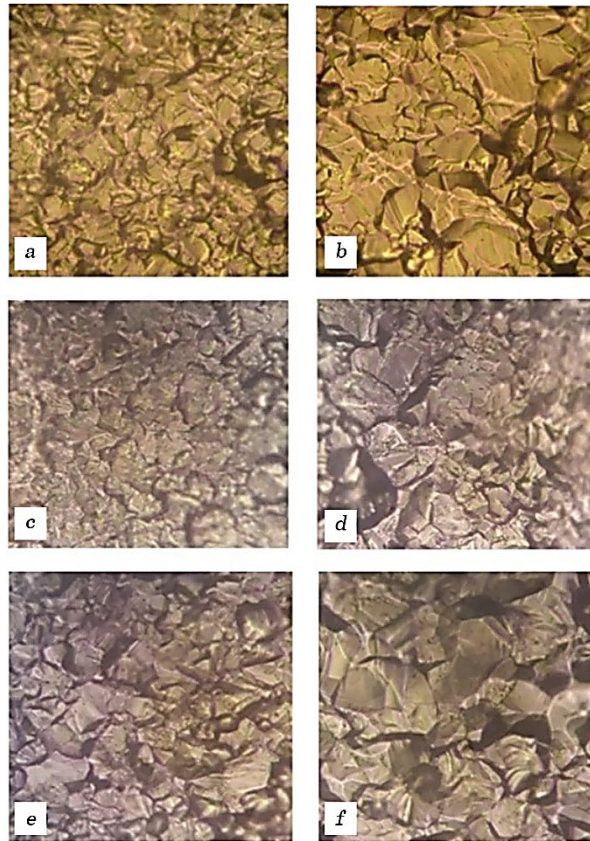


Fig. 3. The surfaces microstructure of titanium BT1-0 samples plasma-nitrided: at a temperature of 450°C (*a, c, e*) and 550°C (*b, d, f*), in stationary DC glow discharge (*a, b*) and in pulsed DC glow discharge with a pulse frequency $f = 1$ kHz and the duty cycle of 40% (*c, d*) and 80% (*e, f*). Treatment time is of 9 h. ($\times 600$).

significant surface hardening. Thus, in our experiments, increasing in nitriding temperature from 450°C to 550°C during 9 hours led to an increase in the surface hardness from 438 $HV_{0.05}$ to 1010 $HV_{0.05}$ for stationary GD and from 589 $HV_{0.05}$ up to 1190 $HV_{0.05}$ for pulsed GD respectively (Fig. 6, *a*). It should be noted that obtained results of plasma-nitrided BT1-0 samples are 2 to 5 times higher than the microhardness of the reference (untreated) sample (228 $HV_{0.05}$). It was also noticed that the hardness of the samples nitrided in a pulsed GD is 15–25% higher than those, which are nitrided in a glow discharge initiated in a stationary mode.

At the same time, there is an increase in the surface microhardness of titanium samples plasma-nitrided in a pulse GD with a change in the

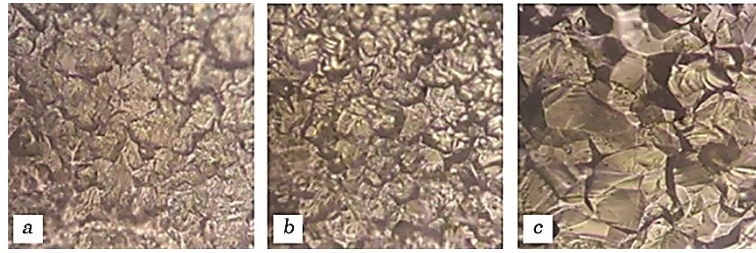


Fig. 4. The surfaces microstructure of titanium BT1-0 samples after nitriding in a pulsed GD at a temperature of 550°C for: *a*) 3 hours, *b*) 6 hours, *c*) 9 hours. ($\times 600$).

duty cycle was also observed (Fig. 6, *b*). Thus, in our experiments, increasing the duty cycle from 40% up to 80% at a pulse frequency of 1 kHz while plasma nitriding at a temperature of 550°C resulted in an increase in the surface microhardness by 25–30% for all nitriding durations. It can be explained by an increase in the concentration of nitrogen ions (N_2^+) on the surface of the cathode due to an increase in the number of collisions with the atoms of the active gas or neutrals when the pulse duration goes up.

Thus, the increase in the duty cycle during pulsed GD plasma nitriding provides the rise in the number of N_2^+ bombarding the cathode, thereby enhancing radiation-stimulated diffusion on its surface.

In work [13], it was also reported on the increase in the concentration of ionized active species (N_2 and N_2^+) along with the surface microhardness of AISI H13 steel plasma-nitrided in pulsed GD,

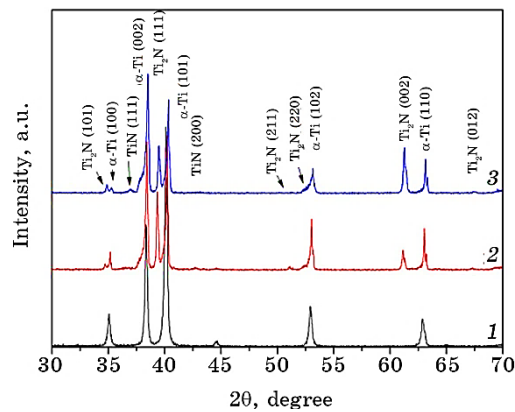


Fig. 5. XRD patterns of plasma-nitrided titanium BT1-0 at 600°C: 1—reference sample, 2—sample nitrided at a stationary mode, 3—sample nitrided at a pulsed mode of GD [9].

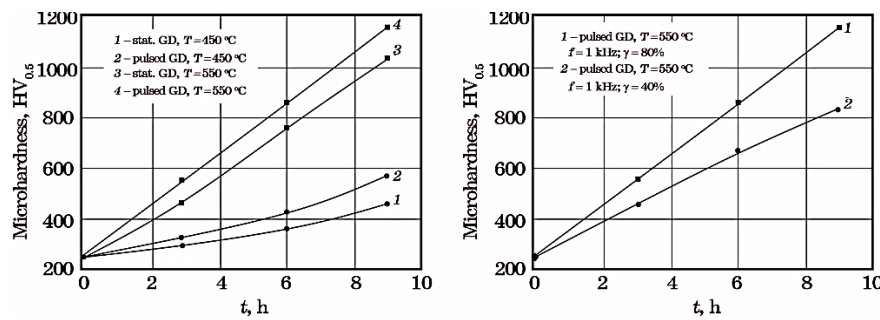


Fig. 6. The dependences of microhardness of titanium BT1-0 samples plasma-nitrided in a stationary and pulsed DC glow discharge on nitriding temperature and time (a) and duty cycle at a fixed temperature of $550^\circ C$ (b).

when the duty cycle goes up from 25% to 75%.

The distribution of microhardness over depth of the modified layer of plasma-nitrided titanium samples at different modes is shown in Fig. 7. The obtained microhardness profiles illustrate standard behaviour for the nitriding mechanism with a sharp decrease after the maximum microhardness at the modified surface to the value of the metal matrix. Thus, the maximum thickness of the diffusion zone of the nitrided layer of about $20 \mu m$ was obtained after nitriding in plasma of pulsed GD at a temperature of $550^\circ C$ for 9 hours with a pulse frequency of 1 kHz and a duty cycle of 80%. This correlates with the results obtained in Ref. [14].

Investigating the effect of pulse duration on the microstructure of plasma-nitrided AISI 409 steel, the authors have noted the greatest increase in the thickness of the diffusion zone at a duty cycle of 80–100%.

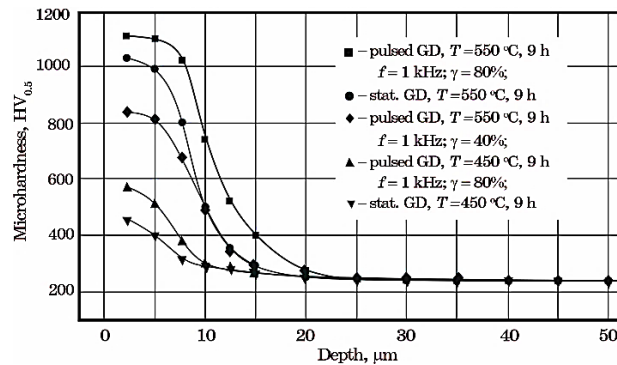


Fig. 7. The microhardness profiles of plasma-nitrided titanium BT1-0 samples at different modes.

In turn, the smoothness of the surface is as important a parameter as its high hardness, specifically in conditions of dry friction. There is a known general tendency to increase in the surface roughness (Ra and Rz) of titanium and its alloys with increasing nitriding temperature and time [15, 16]. In work [17], it is shown that an increase in the treatment time from 10 to 24 hours at a fixed temperature of 720°C while plasma nitriding of c.p. titanium grade 2 resulted in an increase in roughness of the modified surfaces from $Ra \approx 3.30 \mu\text{m}$ (of the reference sample) up to $Ra \approx 4.59 \mu\text{m}$ – $Ra \approx 7.26 \mu\text{m}$, respectively. At the same time, the authors of work [18] have reported a sharp increase in the surface roughness of plasma-nitrided Ti–6Al–4V titanium alloy from $Ra \approx 0.1 \mu\text{m}$ (of the reference sample) up to $Ra \approx 0.21$ – $0.5 \mu\text{m}$ with increasing of nitriding temperature in the range of 600–800°C. Such a significant difference in Ra value in the works mentioned above is more likely associated with the difference in the dimensions of the treated workpieces. In this case, to provide of required nitriding temperature for the bigger samples, the energy parameters of a glow discharge (discharge current, current density and voltage drop) should be also increased. The latter results in a more roughening of a treated surface. In turn, there is no information specifically on the impact of the duty cycle on the roughening surface of plasma-nitrided titanium in pulsed GD plasma.

This paper provides the comparison results of the effect of a pulse frequency and the duty cycle on the surface roughening of nitrided titanium BT1-0 in plasma of a glow discharge, initiated both in steady and pulsed mode. The surface profiles of c.p. titanium were investigated after plasma nitriding at a temperature of 550°C for 9 hours. The research was carried out with a contact profilometer TR-200 at a distance of 15 mm. The corresponding surface profiles are given in Fig. 8.

Analysing the obtained surface profiles of c.p. titanium BT1-0 plasma-nitrided in a stationary GD at a frequency of 100 Hz, discharge current of 310 mA and voltage drop on electrodes about 380 V allowed us to classify this treatment as one that least distorts the surface morphology. Under these conditions, the surface roughness increases from $Ra = 1.2 \mu\text{m}$ for the reference sample up to $Ra = 2.1 \mu\text{m}$. Instead, nitriding in a pulsed GD at a current frequency of $f = 1 \text{ kHz}$ leads to a greater distortion of the titanium surface microrelief. It should be noted that the surface roughness increases up to $Ra = 2.8 \mu\text{m}$ and $Ra = 3.9 \mu\text{m}$ with the decrease in the duty cycle from 80% to 40%, respectively (Fig. 8). Such an effect can be described with the fact that pulsed GD operating at higher voltages compared with the stationary one at the same discharge power. Thus, while the constant current the reduction of the duty cycle leads to increasing of a cathode voltage to maintain the current.

As far as it is known, the discharge voltage, specifically, cathode

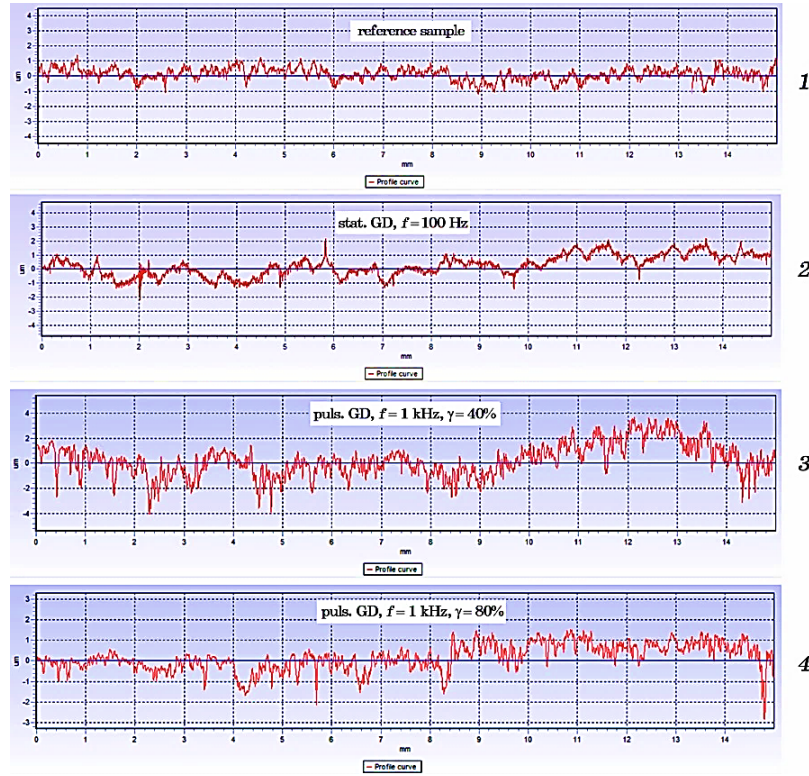


Fig. 8. Surface profiles registered with the contact profilometer of commercially pure titanium BT1-0 plasma-nitrided in a glow discharge both in steady and pulsed mode at a temperature of 550°C for 9 hours.

voltage drop (U_c), determines the ions' energy while the discharge current determines their amount in a plasma, given the fact that the pulsed GD during plasma nitriding burns at a lower average current. However, at the same time, the pulse current is 2 or even 3 times higher than the average one and those, provided by the stationary GD. Additionally, as it was mentioned above, the glow discharge voltages in a pulsed mode are higher rather than in a steady one.

With the purpose to confirm this theory, the calculation of average ion energy E_i , bombarding the cathode surface while plasma nitriding in abnormal DC glow discharge both in pulsed and steady modes was conducted. The calculations were carried out by certain transformations of the model proposed by Davis and Vanderslice [19]:

$$\frac{dN}{dE_i} = \frac{N_i}{2} \frac{L}{\lambda} \left[1 - \frac{E}{U_c} \right]^{1/2} \exp \left[-\frac{L}{\lambda} + \frac{L}{\lambda} \left(1 - \frac{E}{U_c} \right)^{1/2} \right], \quad (1)$$

where N_i is the number of ions entering the cathode dark space, E_i —ion energy, U_c —cathodic potential drop, λ —the free-path length of the ions, L —the width of the cathode dark space.

Then, the average energy of ions bombarding the cathode surface can be defined as:

$$E_i = U_c \left[2 \frac{\lambda}{L} - 2 \left(\frac{\lambda}{L} \right)^2 + 2 \left(\frac{\lambda}{L} \right)^2 \exp \left(- \frac{\lambda}{L} \right) \right]. \quad (2)$$

In turn, the dark cathode-space length is determined by the Child–Langmuir equation [20]:

$$L = \left[\frac{4\epsilon_0}{9J} \right]^{1/2} \left[\frac{4q}{M} \right]^{1/4} U_c^{3/4}, \quad (3)$$

where J is discharge current density, q —electron charge ($1.6 \cdot 10^{-19}$ C), M —ion mass (for nitrogen ions, $M = 4.66 \cdot 10^{-26}$ kg), ϵ_0 —vacuum permittivity ($8.85 \cdot 10^{-12}$ F·m⁻¹).

At the same time, the free-path length of ions in the gas medium will depend on the gas pressure in the reactor and is defined as follows:

$$\lambda = kT/(P\sigma), \quad (4)$$

where k is Boltzmann constant ($1.3 \cdot 10^{-23}$ J·K⁻¹), P —gas pressure (150 Pa or 1.125 Torr), σ —ionization cross-section ($2.5 \cdot 10^{-17}$ cm²), T —cathode temperature (723 K).

The calculations showed that the plasma nitriding in a stationary GD provides the average energy of ions (N_i^+), which bombard the cathode surface, at the level of 47 eV with the accelerating voltage on the cathode (U_c) of about 280 V. Meanwhile, during plasma nitriding in a pulsed GD, the average ions energy at a level of 97 eV for 40% duty cycle ($U_c = 400$ V), which is two times higher than E_i value, obtained in stationary GD and about 62 eV for a 80% duty cycle ($U_c = 340$ V).

In spite of the fact that the pulsed GD plasma nitriding with the frequency of 1 kHz and the 40% of duty cycle provides a higher ions' energy, it releases a more dramatic invasion on a titanium surface. Instead, pulsed plasma nitriding while 80% of the duty cycle resulted in a higher level of titanium surface hardness is mainly because of the longer acting time of glow discharge. The latter provides a higher ionization rate at the higher average discharge current.

4. CONCLUSIONS

The plasma-nitriding process of c.p. titanium BT1-0 in abnormal DC glow discharge, initiated in a stationary and pulsed mode was

investigated. It was established that increasing in nitriding temperature from 450°C to 550°C and time from 3 up to 9 hours resulted in a dramatic increase in surface hardness up to 1010 $HV_{0.05}$ and 1190 $HV_{0.05}$ for stationary and pulsed glow discharge respectively in comparison with the reference sample (228 $HV_{0.05}$).

It was also established that an increase in a duty cycle from 40% down to 80% while plasma nitriding in pulsed glow discharge at a fixed temperature of 550°C with the pulse frequency of 1 kHz provides an increase in a surface hardness by 25–30%.

The pulsed glow discharge of 1 kHz train frequency with the 80% of duty cycle provides a maximum depth of diffusion zone of plasma-nitrided c.p. titanium BT1-0 of about 20 μm . Instead, because of higher pulse voltage while pulsed GD plasma nitriding with the 40% of duty cycle, such a treatment releases as more invasive on a titanium surface with a surface roughness about $Ra \cong 3.9 \mu\text{m}$ that is two times higher rather than in stationary mode ($Ra \cong 2.1 \mu\text{m}$).

REFERENCES

1. Arr. Edrisy and K. Farokhzadeh, *Progress in Physical States and Chemical Reactions* (InTech: Apr. 20, 2016).
2. R. Sitek, J. Kamiński, and B. Adamczyk-Cieślak, *Metallogr. Microstruct. Anal.*, **11**: 852–863 (2022).
3. M. Bolotov, G. Bolotov, S. Stepenko, and P. Ihnatenko, *Appl. Sci.*, **11**, No. 4: 1765 (2021).
4. G. P. Bolotov and M. G. Bolotov, *Proc. of 2017 IEEE 37th International Conference on Electronics and Nanotechnology (ELNANO) (Kyiv, Ukraine, 2017)*, p. 365.
5. M. G. Bolotov and G. P. Bolotov, *Proc. of 2019 IEEE 39th International Conference on Electronics and Nanotechnology (ELNANO) (Kyiv, Ukraine, 2019)*, p. 578.
6. M. G. Bolotov and G. P. Bolotov, *Proc. of 2019 IEEE 2nd Ukraine Conference on Electrical and Computer Engineering (UKRCON) (Lviv, Ukraine, 2019)*, p. 497.
7. V. Efimova, V. Hoffmann, and J. Eckert, *Anal. At. Spectrom.*, **26**: 784 (2011).
8. M. G. Bolotov, G. P. Bolotov, and M. M. Rudenko, *Progr. Phys. Met.*, **25**, No. 1: 74 (2024).
9. H. Yilmazer, S. Yilmaz, and M. E. Acma, *Defect and Diffusion Forum*, **283–286**: 401 (2008).
10. A. S. Darmawan, P. I. Purboputro, B. Sugito, B. W. Febriantoko, and T. Sujitno, *AIP Conf. Proc.*, **2727**, Iss. 1: 030002 (2023).
11. M. Pilarska and T. Frączek, *Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering*, **85**, No. 1: 21 (2017).
12. T. Frączek, M. Olejnik, and A. Tokarz, *Metalurgija*, **48**, No. 2: 83 (2009).
13. M. Naeem and M. Waqas, *Surf. and Coat. Technol.*, **300**: 67 (2016).
14. C. Alves, J. Rodrigues, and A. E. Martinelli, *Surf. and Coat. Technol.*, **122**, Iss. 2–3: 112 (1999).

15. K. Szymkiewicz, J. Morgiel, Ł. Maj, M. Pomorska, M. Tarnowski, O. Tkachuk, I. Pohrelyuk, and T. Wierzchoń, *J. Alloys Compd.*, **845**: 156320 (2020).
16. O. Gul, N.Y. Sari, and T. Sinmazcelik, *Acta Phys. Pol.*, **125**, No. 2: 491 (2014).
17. J. R. Deepak, V. K. Bupesh Raja, J. S. Kumar, S. Thomas, and T. R. Vithaiyathil, *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, **197**: 012065 (2017).
18. J. Morgiel, Ł. Maj, K. Szymkiewicz, M. Pomorska, P. Ozga, D. Toboła, M. Tarnowski, and T. Wierzchoń, *Appl. Surf. Sci.*, **574**: 151639 (2022).
19. W. D. Davis and T. A. Vanderslice, *Phys. Rev.*, **131**: 219 (1963).
20. G. Miram, L. Ives, M. Read, R. Wilcox, M. Cattelino, and B. Stockwell, *Proc. of Fifth IEEE International Vacuum Electronics Conference (IEEE Cat. No.04EX786) (Monterey, CA, USA, 2004)*, p. 303.